



بررسی تأثیر حضور آلاینده‌های سوخت آند بر عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری

عباس مرادی بیلندی^۱، محمدجعفر کرمانی^{۲*}، هادی حیدری^۳، محمدمهدی عبدالله‌زاده سنگرودی^۴

^{۱,۲} دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۳ گروه مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

^۴ دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۱۶

بازنگری: ۱۳۹۶/۱۰/۲۹

پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۳۰

ارائه آنلاین: ۱۳۹۶/۱۲/۰۶

کلمات کلیدی:

آند پیل سوختی غشاء پلیمری

جریان دوفاز

شبیه‌سازی عددی

آلاینده‌های مونواکسید کربن

توزیع هوا

خلاصه: در این پژوهش، شبیه‌سازی جریان تک فاز و دوفاز، هم-دما، گذرا و در حالت دوبعدی برای سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری صورت گرفته است. در این تحقیق، ابتدا اثر ورود مونواکسید کربن به همراه هیدروژن ورودی به آند بر عملکرد پیل سوختی به صورت پایا مورد بررسی قرار گرفته است. سپس رفتار گذرای پیل سوختی تحت مسمومیت مونواکسید کربن و تأثیر تزریق هوا به هیدروژن بر میزان بازگشت چگالی جریان ازدست‌رفته بررسی شده است. به منظور اعتبارسنجی مدل، نتایج عددی به دست آمده با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شده‌اند و تطابق قابل قبولی مشاهده شده است. بر اساس نتایج، حتی در غلظت‌های بسیار کم مونواکسید کربن نیز چگالی جریان به شدت کاهش می‌یابد (کاهش حدود ۷۰٪ چگالی جریان در غلظت ۱۰ ppm در حدود ۳۰ دقیقه). تزریق مقدار کمی هوا به هیدروژن ورودی منجر به بازگشت سریع چگالی جریان ازدست‌رفته می‌گردد (بازگشت حدود ۸۰٪ چگالی جریان اولیه در مدت ۲ دقیقه در اثر تزریق ۵٪ هوا در غلظت ۵۳ ppm مونواکسید کربن). افزودن درصد هوای بالاتر تنها منجر به بهبود ناچیزی در عملکرد پیل سوختی می‌گردد. ر عملکرد پیل سوختی می‌گردد.

۱- مقدمه

اصلاح سوخت‌های هیدروکربنی^۱ (عمدتاً گاز طبیعی)، آلودگی سوخت هیدروژن توسط ناخالصی‌ها اجتناب‌ناپذیر است. استفاده از هیدروژن با میزان خلوص بالا به عنوان سوخت پیل‌های سوختی غشاء پلیمری محدودیت‌های فراوانی از جمله کند بودن سرعت فرایند سوخت‌گیری مجدد، سنگین بودن مخازن هیدروژن قابل حمل و غیرقابل حمل و نبود زیرساختی جهت تولید هیدروژن و غیره را به دنبال دارد؛ بنابراین معمولاً از سوخت‌های هیدروکربنی استفاده می‌شود. به منظور کاهش غلظت کلی ناخالصی‌ها، فرایندهای تمیز کردن^۲ و خلوص‌سازی^۳ (تصفیه) بعد از فرایند اصلاح هیدروکربن‌ها انجام می‌گیرد که منجر به افزایش هزینه نیز می‌شود. با این حال، وجود ناخالصی مونواکسید کربن حتی در میزان غلظت‌های خیلی پایین نیز منجر به اختلال در عملکرد پیل سوختی می‌شود [۱]. پیوند بین مونواکسید کربن و اتم‌های پلاتین روی سطح کاتالیست بسیار قوی بوده و از رسیدن هیدروژن به سطح کاتالیست جلوگیری می‌کند و لذا باعث کاهش

امروزه مصرف بیش از حد سوخت‌های فسیلی و به دنبال آن بروز آلودگی‌های زیست‌محیطی، گرم شدن کره زمین و کاهش منابع نفتی باعث شده است که تقاضا برای یافتن فناوری‌های جدید جهت تولید انرژی‌های پاک و جایگزین افزایش پیدا کند. یکی از این فناوری‌ها، پیل‌های سوختی غشاء پلیمری می‌باشند که به دلیل چگالی توان بالا و همچنین دمای عملکردی پایین این پیل‌های سوختی، استفاده از آن‌ها در کاربردهای مسکونی و صنعت حمل‌ونقل روزبه‌روز در حال گسترش می‌باشد؛ بنابراین، بهبود عملکرد و افزایش دوام و همچنین کاهش هزینه ساخت این نوع پیل‌های سوختی به منظور تجاری‌سازی آن‌ها ضرورت و اهمیت فراوانی پیدا کرده است. با این حال، موانع زیادی در مسیر رسیدن به این مهم وجود دارد. یکی از این موانع حضور ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن ورودی به آند می‌باشد. به دلیل پایین بودن دمای کاری پیل سوختی غشاء پلیمری و مسائل عملی و فنی مرتبط با روش اقتصادی تولید سوخت از طریق

1 Reforming of Hydrocarbon Fuel

2 Cleaning

3 Purification

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: mkermani@aut.ac.ir



میزان واکنش اکسایش هیدروژن می‌شود (که به این پدیده مسمومیت کاتالیست گفته می‌شود). باین‌حال، این پدیده به آهستگی در طول زمان اتفاق می‌افتد؛ بنابراین، درک رفتار گذرای مسمومیت کاتالیست ضروری و مهم می‌باشد [۲].

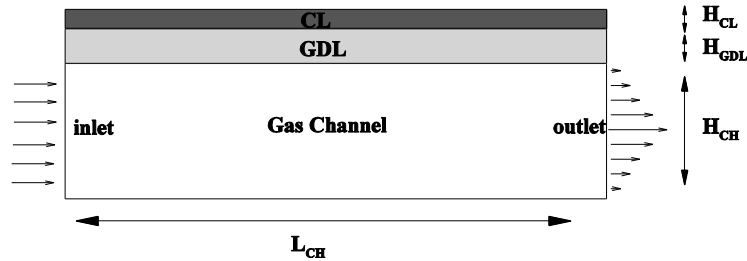
پژوهش‌های بسیار زیادی در جهت بررسی مسمومیت آند و تأثیر آن بر عملکرد پیل سوختی ارائه شده اند [۳-۵]. اشپرینگر و همکاران [۶ و ۷] مسمومیت کاتالیست آند را با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی درون پیل سوختی توسط یک مدل پایا و شبه دوبعدی بررسی کردند که این مدل جزء اولین مدل‌ها در زمینه مسمومیت آند به شمار می‌رود. بسچوک و لی [۸] یک مدل پایا و یک‌بعدی برای سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری توسعه دادند که شامل یک مدل سینتیکی جهت مدل کردن پدیده مسمومیت کاتالیست آند به همراه تأثیر تزریق هوا به‌منظور کاهش اثر مسمومیت بوده است. مدل سینتیکی استفاده‌شده توسط بسچوک و لی [۸] مشابه مدل سینتیکی اشپرینگر و همکاران [۶] می‌باشد اما پارامترهای سینتیکی مربوط به ثوابت واکنش‌ها در دو مدل متفاوت می‌باشند؛ چرا که این ثوابت از داده‌های تجربی متفاوتی حاصل شده‌اند. همچنین، مدل بسچوک و لی شامل واکنش‌های اکسیژن با هیدروژن و مونواکسید کربن جهت بررسی اثر تزریق هوا می‌باشد. ژو و لیو [۹] یک مدل پایا و سه‌بعدی بر پایه مدل ارائه‌شده توسط اشپرینگر و همکاران [۷] به‌منظور بررسی اثر مسمومیت آند توسعه دادند و نتایج حاصل را با نتایج مدل یک‌بعدی متناظر مقایسه کردند. آن‌ها همچنین یک بررسی پارامتری از طریق تغییر پارامترهای طراحی و فیزیکی پیل سوختی گزارش کردند. چو و همکاران [۱۰] یک مدل یک‌بعدی و گذرا جهت بررسی اثر مسمومیت در طول زمان بر پایه مدل توسعه داده‌شده توسط اشپرینگر و همکاران [۶] ارائه کردند. آن‌ها دریافتند که با گذشت زمان مقدار هیدروژن بر روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد و لذا عملکرد پیل سوختی نیز دچار افت می‌شود. همین گروه [۱۱] با توسعه پژوهش قبلی [۱۰] تأثیر مسمومیت آند بر میزان اشباع آب مایع درون پیل سوختی را بررسی نمودند. بر اساس نتایج مشاهده شد که افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش مقدار اشباع آب مایع می‌شود. درواقع، توزیع اشباع آب مایع وابستگی شدیدتری به غلظت مونواکسید کربن در مقایسه با رقیق شدن هیدروژن دارد. به‌طور مشابه، مطالعات تجربی زیادی در جهت درک اثر

مسمومیت بر عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری ارائه‌شدند. اوتجن و همکاران [۱۲] تأثیر مسمومیت آند را بر روی سه نوع کاتالیست مختلف به‌صورت تجربی بررسی و مقایسه نمودند. آن‌ها دریافتند که عملکرد پیل سوختی بستگی زیادی به غلظت مونواکسید کربن و نوع کاتالیست آند دارد. مورسی و همکاران [۱۳] عملکرد پیل سوختی را در غلظت‌های مختلف مونواکسید کربن به‌صورت گذرا بررسی کردند. آن‌ها همچنین دو نوع لایه نفوذ گاز را مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که نوع لایه نفوذ گاز تأثیری بسیار زیادی بر عملکرد پیل سوختی تحت اثر مسمومیت می‌گذارد. کیویی و همکاران [۱۴] با انجام آزمایشات تجربی نشان دادند که حضور مقدار کمی مونواکسید کربن در سوخت آند نه‌تنها باعث مسمومیت کاتالیست آند می‌شود بلکه مونواکسید کربن می‌تواند با عبور از قسمت غشاء به سمت کاتد رفته و بر روی سطح کاتالیست کاتد نیز جذب شود. مورسی و همکاران [۱۵] مسمومیت کاتالیست آند را در غلظت‌های نسبتاً بالای مونواکسید کربن به‌صورت تجربی بررسی و داده‌های تجربی مربوط به حالت گذرا و پایا را گزارش کردند. نتایج تجربی آن‌ها نشان داد که فشار و دمای کاری بالا میزان مسمومیت کاتالیست آند را به‌شدت کاهش می‌دهد.

با بررسی پژوهش حاضر و مقایسه آن با پژوهش‌های پیشین صورت گرفته در زمینه مسمومیت کاتالیست آند و روش‌های کاهش اثر مسمومیت آند مشاهده می‌شود که برخلاف ادبیات گذشته، پژوهش حاضر یک پژوهش جامع و کامل بوده که در آن تأثیر حضور ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن ورودی به آند به دو صورت پایا و گذرا از طریق شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی جریان دوفازی سیال درون پیل سوختی به‌صورت دوبعدی مورد بررسی قرار گرفته است و همچنین در انتها اثر تزریق مقادیر مختلفی از هوا به سوخت مسموم‌شده به‌منظور کاهش اثر مخرب مسمومیت کاتالیست آند مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- مدل‌سازی ریاضی

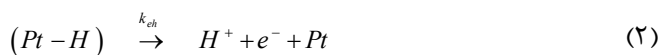
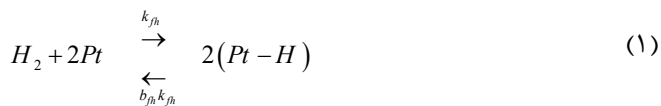
در این قسمت میدان محاسباتی مدل دوبعدی، فرضیات استفاده‌شده در شبیه‌سازی عددی، واکنش‌های سطحی صورت گرفته در قسمت لایه کاتالیستی آند بر اثر ورود ناخالصی مونواکسید کربن به سوخت هیدروژن ورودی به آند و همچنین واکنش‌های صورت گرفته



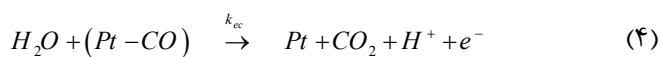
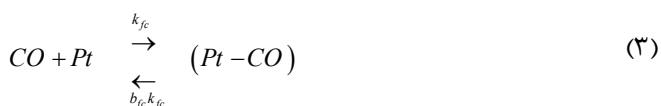
شکل ۱: شماتیک میدان محاسباتی دوبعدی پیل سوختی غشاء پلیمری
Fig. 1: A two-dimensional schematic view of the computational domain of PEMFC

- الکترودها به صورت محیط متخلخل همگن و ایزوتروپیک^۱ فرض شده‌اند و لذا خاصیت‌هایی از قبیل تخلخل و قابلیت نفوذپذیری الکترودها یکنواخت در نظر گرفته شده‌اند.
- از افت‌های اهمی درون صفحه دوقطبی (جمع کننده جریان^۲) صرف نظر شده است.
- غشاء غیرقابل نفوذ فرض شده است.
- دما در کل پیل سوختی ثابت و یکنواخت فرض شده است.

۳-۲- واکنش‌های سینتیک در سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری هنگامی که هیدروژن خالص به عنوان سوخت وارد کانال سمت آند پیل سوختی می‌شود، واکنش‌هایی که در قسمت لایه کاتالیستی اتفاق می‌افتد شامل واکنش جذب مولکول‌های هیدروژن بر روی سطح کاتالیست و واکنش اکسایش هیدروژن جذب شده خواهد بود که این واکنش‌ها به صورت روابط (۱) و (۲) می‌باشند [۸-۱۹، ۱۶-۱۹].



با حضور ناخالصی مونواکسید کربن همراه سوخت هیدروژن ورودی به آند، این ناخالصی به سرعت روی سطح کاتالیست جذب می‌شود (رابطه (۳)). مونواکسید کربن جذب شده در اضافه ولتاژهای بالا با مولکول‌های آب واکنش داده و به مولکول کربن دی‌اکسید اکسید می‌شود (رابطه (۴)) [۸-۱۹، ۱۶-۱۹].



- 1 Isotropic
- 2 Current Collector

در اثر تزریق هوا به سوخت مسموم شده ارائه می‌گردند و سپس به شرح معادلات حاکم بر جریان دوفاز، معادلات کمکی استفاده شده در مدل سازی و همچنین شرایط مرزی پرداخته می‌شود.

۲-۱- میدان محاسباتی مدل

شکل ۱ شماتیک میدان‌های محاسباتی در نظر گرفته شده جهت شبیه‌سازی سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری را در حالت دوبعدی نشان می‌دهد که شامل کانال گاز ورودی به آند، لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیستی می‌باشد.

سوخت ورودی به آند که نقش واکنش دهنده را در واکنش الکتروشیمیایی درون پیل سوختی دارد، وارد کانال آند شده و مقداری از آن با عبور از الکترودهای متخلخل در قسمت لایه کاتالیستی مصرف می‌شود و باقیمانده سوخت از خروجی کانال خارج می‌شوند. کانال‌های توزیع به شکل‌های مختلفی نظیر مارپیچی و مستقیم طراحی می‌شوند. در این تحقیق فرض شده است که کانال‌ها به صورت مستقیم بوده و به دلیل آن که عدد رینولدز جریان برحسب قطر هیدرولیکی مقطع ورودی کانال در تمامی موارد کم می‌باشد ($Re < 40$)، رژیم جریان آرام در نظر گرفته شده است. همچنین جریان سیال به صورت گذرا و غیرقابل تراکم اما با چگالی متغیر در نظر گرفته شده است. عمدتاً به دلیل تغییر ترکیب مخلوط گازی، چگالی جریان متغیر است.

۲-۲- فرضیات مدل سازی

در مدل سازی‌های عددی صورت گرفته در این پژوهش، فرضیات زیر لحاظ گردیده است:

- واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها به صورت مخلوط گاز ایده‌ال فرض شده‌اند.
- با توجه به سرعت پایین سیال درون پیل سوختی، رژیم جریان آرام در نظر گرفته شده است.

$$\rho_{Pt} \frac{\partial \theta_H}{\partial t} = k_{fh} P_{H_2} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H)^n - b_{fh} k_{fh} (\theta_H)^n - 2\theta_H k_{eh} \sinh\left(\frac{\eta_a}{b_h}\right) - k_{oh} \theta_H^n \theta_O \quad (8)$$

$$\rho_{Pt} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = k_{fc} P_{CO} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H) - b_{fc} k_{fc} \theta_{CO} - k_{ec} \theta_{CO} e^{\frac{\eta_c}{b_{co}}} - k_{oc} \theta_O \theta_{CO} \quad (9)$$

$$\rho_{Pt} \frac{\partial \theta_O}{\partial t} = k_{fo} P_{O_2} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H)^n - b_{fo} k_{fo} (\theta_O)^n - k_{oh} \theta_H^n \theta_O - k_{oc} \theta_{CO} \theta_O \quad (10)$$

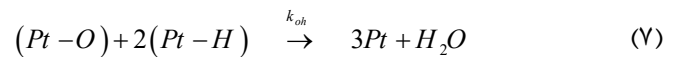
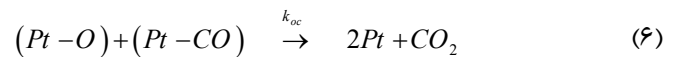
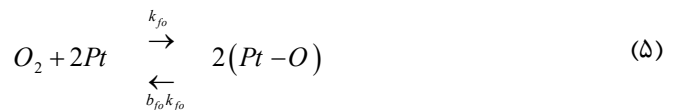
در معادلات تعادلی فوق، پارامتر n بیانگر مرتبه واکنش می‌باشد. این پارامتر از طریق انجام آزمایش‌های تجربی محاسبه می‌شود. همچنین در این معادلات، θ بیانگر کسر پوششی اجزاء (در واکنش‌های سطحی متغیری به نام کسر پوششی برای هر یک از اجزاء جذب‌شده بر روی سطح کاتالیست تعریف می‌شود که این متغیر بیانگر کسری از سطح لایه کاتالیستی است که توسط گونه جذب‌شده پوشیده شده باشد)، k ثابت نرخ واکنش و b ثابت تعادلی واکنش می‌باشد. مقادیر فشار جزئی اجزاء موجود در روابط تعادلی فوق از طریق حل معادلات انتقال اجزاء گازی برای پیل سوختی مسموم‌شده با مونواکسید کربن به دست می‌آید که این معادلات در بخش معادلات حاکم با جزئیات کامل تشریح می‌گردند. مقادیر b_{CO} و b_H برابر $\frac{RT}{\alpha_{co} F}$ و $\frac{RT}{\alpha_H F}$ می‌باشند که α_{CO} و α_H به ترتیب شیب تافل^۱ برای واکنش‌های اکسایش هیدروژن و مونواکسید کربن می‌باشد. همچنین در روابط (۸) و (۹)، مقادیر k_{fh} و b_{fc} در حالت کلی به دو صورت مقدار ثابت و یا تابعی از کسر پوششی کربن مونوکسید به شکل روابط زیر بیان می‌شوند [۶].

$$b_{fc} = b_{fc0} \exp\left[\frac{\delta(\Delta G_{CO})}{RT} \theta_{CO}\right] \quad (11)$$

$$k_{fh} = k_{fh0} \exp\left[-\frac{\delta(\Delta E_H)}{RT} \left(1 - \exp\left(\frac{-p\theta_{CO}}{1 - \theta_{CO}}\right)\right)\right] \quad (12)$$

در روابط (۱۱) و (۱۲)، k_{fh0} و b_{fc0} مقادیر k_{fh} و b_{fc} در حالت $\theta_{CO} = 0$ ، تغییرات انرژی آزاد جذب مونواکسید کربن در حالت تغییر θ_{CO} از صفر تا بیشترین مقدار پوشش سطح و $\delta(\Delta E_H)$ تغییرات انرژی فعال‌سازی واکنش جذب هیدروژن نزدیک به مکان‌های تجمع مونواکسید کربن می‌باشد [۶].

واکنش جذب مولکول مونواکسید کربن بر روی سطح کاتالیست (که اصطلاحاً به آن مسمومیت لایه کاتالیستی گفته می‌شود) منجر به کاهش سطح در دسترس کاتالیست جهت انجام واکنش اکسایش هیدروژن شده و لذا چگالی جریان خروجی پیل سوختی کاهش می‌یابد. با افزودن درصد بسیار کمی اکسیژن یا هوا به سوخت مسموم‌شده با مونواکسید کربن، اثر مخرب مسمومیت آند به میزان قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. با تزریق اکسیژن یا هوا به سوخت مسموم‌شده، مولکول‌های اکسیژن مطابق واکنش (۵) روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند. مولکول اکسیژن جذب‌شده ممکن است با مونواکسید کربن جذب‌شده واکنش داده و کربن دی‌اکسید تولید شود (واکنش (۶)) و یا ممکن است با اتم هیدروژن جذب‌شده واکنش دهد که منجر به تولید مولکول آب شود (واکنش (۷)). این واکنش‌ها به صورت زیر می‌باشند [۸، ۱۷ و ۱۸].



واکنش اکسیژن جذب‌شده با مونواکسید کربن جذب‌شده (واکنش (۶)) باعث حذف مونواکسید کربن جذب‌شده از سطح کاتالیست می‌شود که منجر به افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی کاتالیست جهت انجام واکنش اکسایش هیدروژن و بازیابی توان از دست‌رفته در اثر مسمومیت خواهد شد. شایان ذکر است که در این پژوهش فرض شده است معادلات سینتیک تحت تأثیر حضور N_2 ، جز در مقدار فشار جزئی H_2 و CO قرار نمی‌گیرند. به عبارت دیگر، هرگونه جزء ورودی از قبیل N_2 که رقیق‌کننده جریان ورودی به آند است، در واکنش‌های جذب سطحی شرکت نمی‌کند.

۲-۴- معادلات سینتیکی اجزاء

جهت مدل کردن واکنش‌های (۱) تا (۷) از معادلات سینتیکی اجزاء استفاده شده است. معادلات سینتیکی اجزاء برای پیل سوختی مسموم‌شده با مونواکسید کربن پس از تزریق اکسیژن به سوخت به صورت زیر می‌باشند [۸، ۱۷ و ۱۸].

در رابطه (۱۳)، چگالی مخلوط گازی، S_m عبارت چشمه و \bar{u}_g بردار سرعت ظاهری مخلوط گازی می‌باشد که توسط رابطه (۱۴) با بردار سرعت ذاتی سیال \bar{U} ، متناسب می‌باشد [۲۱].

$$\bar{u}_g = \varepsilon(1-s)\bar{U} \quad (14)$$

در رابطه (۱۴)، ε ضریب تخلخل الکترودهای متخلخل و S اشباع آب مایع می‌باشد که نشان‌دهنده کسری از حجم فضای خالی حجم کنترل می‌باشد که توسط فاز مایع در قسمت الکتروده اشغال شده است. در داخل کانال به دلیل وجود سیال خالص مقدار ε برابر واحد و مقدار S برابر صفر بوده و بنابراین بردار سرعت ظاهری و واقعی درون کانال برابر می‌باشند، اما این دو پارامتر در داخل الکترودها مقداری بین صفر و یک دارند [۲۱].

• معادله بقای مومنوم [۲۱-۲۳]

$$\frac{1}{\varepsilon(1-s)} \frac{\partial(\rho_g \bar{u}_g)}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2(1-s)^2} \nabla \cdot (\rho_g \bar{u}_g \bar{u}_g) = -\nabla P_g + \frac{1}{\varepsilon(1-s)} \nabla \cdot (\mu_g \nabla \bar{u}_g) - \frac{\mu_g}{KK_{rg}} \bar{u}_g \quad (15)$$

آخرین عبارت سمت راست معادله (۱۵) نشان‌دهنده نیروی درگ داری اعمال شده توسط دیواره‌های منافذ موجود در قسمت الکترودهای متخلخل می‌باشد که منجر به یک افت فشار قابل توجه در ناحیه متخلخل پیل سوختی می‌شود که معمولاً به این عبارت، ترم ویسکوز در مقیاس میکرو یا ترم ویسکوز داری^۱ اطلاق می‌شود. همچنین، پارامتر K_{rg} در معادله فوق، نفوذپذیری نسبی برای فاز گاز و K نفوذپذیری مطلق ماده متخلخل می‌باشد که مقدار آن برای الکترودهای متخلخل بسیار کوچک و برای کانال گاز، بی‌نهایت در نظر گرفته شده است [۲۱].

• معادله انتقال اجزاء سمت آند

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon(1-s)X_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \bar{u}_g X_i) = \nabla \cdot (\rho_g D_i^{eff} \nabla X_i) + S_i, \quad i = h_2, h_{2o}, co, o_2 \quad (16)$$

مقدار کسر جرمی نیتروژن نیز به صورت رابطه (۱۷) محاسبه می‌شود.

۲-۵- معادلات حاکم بر جریان دوفاز سمت آند پیل سوختی

یک پیل سوختی در واقع یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن فازهای مختلف نظیر فاز گاز، مایع و جامد در ارتباط هستند. همچنین در چنین سیستم‌هایی حرکت سیال در یک محیط متخلخل صورت گرفته که میزان تخلخل آن متغیر است. همچنین در بخش‌هایی از پیل سوختی واکنش‌های الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد؛ بنابراین از یک دیدگاه کلی، تحلیل یک پیل سوختی نیازمند تحلیل مسائلی است که درگیر مباحثی نظیر محیط‌های متخلخل، محیط‌های چندفازی، واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و انتقال حرارت می‌شوند. برای آنکه بتوان مدل جامعی برای چنین مسئله‌ای ارائه داد، لازم است تا معادلات انتقالی حاکم بر متغیرهای فیزیکی درگیر در مسئله شناخته شده و حل شوند. در چنین سیستم‌های الکتروشیمیایی فرآیندهای الکتروشیمیایی به‌طور کلی توسط اصل‌های بقای جرم، مومنوم و گونه‌های شیمیایی در هر فاز بیان می‌گردند که در ادامه تشریح می‌شوند.

مدل دوفاز ارائه شده در این پژوهش یکی از انواع مدل‌های جریان دوفاز دو سیال محسوب می‌شود [۲۰]. در این مدل، هر فاز توسط یک دسته از معادلات بقا معرفی می‌گردند و این دو فاز با حالت اشباع کوپل می‌شوند. فرض اساسی که در مدل دو سیال در نظر گرفته شده این است که آب مایع در نواحی متخلخل بر اثر برآیند نیروهای موئینگی و یا به عبارت دیگر فشار موئینگی به حرکت درمی‌آید [۲۱]. به همین دلیل ابتدا معادلات حاکم بر مخلوط گازی به صورت کامل حل می‌شوند و سپس معادلات حرکت آب مایع در نواحی متخلخل پیل سوختی حل می‌گردند. همچنین ارتباط بین دو فاز مایع و گاز از طریق عبارت چشمه مربوط به نرخ تبدیل فازها (S_{g-l}) صورت می‌گیرد.

۲-۵-۱- معادلات حرکت فاز گازی

به‌طور کلی، انتقال مخلوط گازی درون کانال جریان و لایه‌های کاتالیست از اصول و قوانین پایستگی جرم، مومنوم و اجزاء پیروی می‌کند که این معادلات به شکل زیر می‌باشند.

• معادله بقای جرم

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon(1-s))}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \bar{u}_g) = S_m \quad (13)$$

کاتالیست می‌باشد که مقدار آن برای هر کدام از گونه‌های گازی به فرم روابط (۲۳) تا (۲۵) می‌باشد [۱، ۲، ۸ و ۱۷].

$$q_{h_2}^{ads} = k_{fh} P_{h_2} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H)^n \quad (23)$$

$$q_{co}^{ads} = k_{fc} P_{co} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H) \quad (24)$$

$$q_{o_2}^{ads} = k_{fo} P_{o_2} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H)^n \quad (25)$$

در رابطه (۲۱)، S_{g-i} نرخ انتقال جرم آب به دلیل چگالش و تبخیر می‌باشد که به صورت رابطه (۲۶) تعریف می‌شود [۲۲ و ۲۷].

$$S_{g-i} = h_{pc} (P_v - P_{sat}) \quad (26)$$

در رابطه (۲۶) پارامتر h_{pc} مطابق رابطه (۲۷) تعیین می‌گردد [۲۲ و ۲۷].

$$h_{pc} = \frac{k_e \varepsilon (1-s) Y_{h_2o}}{2RT} \left[1 + \frac{|P_v - P_{sat}|}{P_v - P_{sat}} \right] + \frac{k_e \varepsilon S \rho_l}{2M_{h_2o}} \left[1 - \frac{|P_v - P_{sat}|}{P_v - P_{sat}} \right] \quad (27)$$

در سمت راست رابطه (۲۷) اولین ترم بیانگر نرخ چگالش و دومین ترم بیانگر نرخ تبخیر می‌باشد. همچنین در این رابطه، P_v فشار جزئی بخار آب، P_{sat} فشار اشباع آب در دمای T ، k_e ضریب نرخ چگالش، k_e ضریب نرخ تبخیر و ρ_l چگالی آب مایع می‌باشد. مقدار فشار اشباع آب نیز به کمک رابطه تجربی (۲۸) محاسبه می‌شود [۲۲، ۲۵ و ۲۷].

$$\log_{10} P_{sat} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.2) - 9.183 \times 10^{-5} (T - 273.2)^2 + 1.445 \times 10^{-7} (T - 273.2)^3 \quad (28)$$

در رابطه (۲۸)، مقدار دما برحسب کلوین بوده و فشار اشباع آب برحسب اتمسفر محاسبه می‌گردد [۲۲].

۲-۵-۲ معادله انتقال اشباع آب مایع در الکترودهای متخلخل

معادلاتی که تا به اینجا ارائه شدند روابط مربوط به انتقال مخلوط گازی در کانال و الکترودهای متخلخل بودند. زمانی که فشار بخار آب از فشار اشباع تجاوز می‌کند، چگالش شروع می‌شود و بنابراین در قسمت الکترودهای متخلخل آب مایع وجود خواهد داشت. درون الکترودهای متخلخل (لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیستی) آب مایع توسط عمل مویبستگی رانده می‌شود که این عمل مویبستگی به صورت اختلاف بین فشار فاز مایع و گاز تعریف می‌شود. حال در این قسمت به بیان معادلات انتقال آب مایع درون الکترودهای متخلخل پرداخته می‌شود [۲۱].

$$X_{n2} = 1 - \sum_i X_i, \quad i = h_2, h_2o, co, o_2 \quad (17)$$

در رابطه (۱۶)، X_i ، D_i^{eff} و S_i به ترتیب بیانگر کسر جرمی، نفوذ جرمی مؤثر و عبارت چشمه مربوط به گونه i در مخلوط گازی می‌باشند. نفوذ جرمی مؤثر گونه‌ها برای جریان در نواحی متخلخل یعنی لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیستی با استفاده از رابطه براگمن^۱ به صورت زیر تعریف می‌گردد [۲۴ و ۲۵].

$$D_i^{eff} = D_i [\varepsilon(1-s)]^{1.5} \quad (18)$$

در رابطه (۱۸)، D_i ضریب نفوذ جرمی گونه i در یک سیستم غیر متخلخل می‌باشد و به صورت رابطه زیر به فشار و دمای کاری پیل سوختی مرتبط می‌گردد [۲۴-۲۶].

$$D_i = D_i^{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.5} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{-1} \quad (19)$$

در رابطه (۱۹)، T_{ref} ، p_{ref} و D_i^{ref} به ترتیب، دمای مرجع، فشار مرجع و ضریب نفوذ جرمی مرجع گونه i می‌باشد. معادلات (۱۳) تا (۱۹) برای هر دو قسمت کانال و الکترودها به کار می‌روند و بنابراین نیاز به اعمال شرایط مرزی در سطوح فصل مشترک کانال-لایه نفوذ گاز و لایه نفوذ گاز-لایه کاتالیستی نمی‌باشد. همچنین آخرین عبارت سمت راست معادلات (۱۳) و (۱۶) بیانگر ترم چشمه یا چاه به دلیل واکنش‌های الکتروشیمیایی داخل لایه کاتالیستی می‌باشد که مقدار آن در دیگر قسمت‌های میدان حل صفر می‌باشد. این عبارت‌ها برای لایه کاتالیستی سمت آند پیل سوختی به صورت روابط (۲۰) تا (۲۲) بیان می‌گردند [۲۱].

$$S_i = - \left(\frac{q_i^{ads}}{2F} \right) M_{h_2} (A_s), \quad i = h_2, co, o_2 \quad (20)$$

$$S_{h_2o} = - \left(\beta \frac{i_a}{F} \right) M_{h_2o} (A_s) - (S_{g-i}) M_{h_2o} \quad (21)$$

$$S_m = \sum_i S_i, \quad i = h_2, h_2o, co, o_2 \quad (22)$$

در روابط فوق، i_a چگالی جریان سمت آند، F ثابت فارادی، β ضریب نرخ خالص انتقال آب از طریق غشاء در ازای عبور یک پروتون، M_{H_2} جرم مولکولی هیدروژن، M_{H_2O} جرم مولکولی بخار آب و A_s سطح مخصوص الکتروشیمیایی پیل سوختی می‌باشد. همچنین در رابطه (۲۰)، بیانگر نرخ جرمی جذب گونه‌ی i بر روی سطح

• معادله پیوستگی [۲۷]

$$\frac{\partial(\rho_l \varepsilon s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \bar{u}_l) = (S_{g-l}) M_{h2o} \quad (29)$$

در معادله (۲۹)، \bar{u}_l بردار سرعت ظاهری آب مایع می‌باشد. در محیط‌های متخلخل، بر اساس قانون دارسی، سرعت آب مایع از رابطه (۳۰) به دست می‌آید [۲۱].

$$\bar{u}_l = -\frac{KK_{rl}}{\mu_l} \nabla P_l \quad (30)$$

در رابطه (۳۰)، K_{rl} نفوذپذیری نسبی برای فاز مایع و P_l فشار آب مایع می‌باشد که به صورت رابطه (۳۱) با فشار مخلوط گازی (P_g) ارتباط دارد [۲۱ و ۲۶].

$$P_l = P_g - P_c \quad (31)$$

در رابطه (۳۱)، P_c فشار مویبندی نامیده می‌شود و تابعی از کسر حجمی اشباع مایع می‌باشد. رابطه تجربی که بین فشار مویبندی و اشباع آب مایع وجود دارد به صورت رابطه (۳۲) می‌باشد [۲۱، ۲۴، ۲۵، ۲۷ و ۲۸].

$$P_c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{K}} \sigma \cos \theta_c J(s) \quad (32)$$

در رابطه (۳۲)، σ کشش سطحی، θ_c زاویه تماس و $J(s)$ تابع معروف لورت^۱ می‌باشد که با توجه به آب‌گریز بودن و یا آب‌دوست بودن سطوح تماس ماده متخلخل الکترودها، این تابع به صورت روابط (۳۳) و (۳۴) بیان می‌شود [۲۹].

$$J(s) = 1.417s - 2.120s^2 + 1.263s^3, \theta_c > 90^\circ \quad (33)$$

$$J(s) = 1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3, \theta_c < 90^\circ \quad (34)$$

نفوذپذیری نسبی برای فاز گاز و مایع (در روابط (۱۵) و (۳۰)) به صورت روابط (۳۵) و (۳۶) تعریف می‌شود [۲۱، ۲۵ و ۲۶].

$$K_{rg} = (1-s)^3 \quad (35)$$

$$K_{rl} = s^3 \quad (36)$$

حال با ترکیب روابط (۱۵)، (۳۰) و (۳۱) و جایگذاری در معادله پیوستگی فاز مایع (رابطه (۲۹)) به معادله اشباع آب مایع در حالت گذرا (رابطه (۳۷)) می‌رسیم که با حل این معادله، مقدار اشباع آب مایع در قسمت الکترودهای متخلخل محاسبه می‌گردد [۲۱ و ۲۷].

$$\frac{\partial(\rho_l \varepsilon s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_l \frac{\mu_g}{\mu_l} \frac{K_{rl}}{K_{rg}} \bar{u}_g \right) = -\nabla \cdot \left(\rho_l \frac{KK_{rl}}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) + (S_{g-l}) M_{h2o} \quad (37)$$

۲-۶- خواص ترمودینامیکی مخلوط گازی

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مخلوط گازی نظیر چگالی مخلوط از رابطه گاز ایده‌ال به صورت زیر استفاده می‌کنیم [۳۰].

$$\rho_{mix} = \left(\frac{MP_g}{RT} \right)_{mix} \quad (38)$$

$$M_{mix} = \frac{1}{\sum_i \left(X_i / M_i \right)} \quad (39)$$

در روابط (۳۸) و (۳۹)، ρ_{mix} چگالی مخلوط گازی، M_{mix} و M_i به ترتیب، جرم مولکولی مخلوط گازی و گونه i ، R ثابت جهانی گازها، T دمای کاری پیل سوختی و P_g فشار مخلوط گازی می‌باشد. ویسکوزیته مخلوط گازی نیز از رابطه (۴۰) به دست می‌آید [۳۰].

$$\mu_{mix} = \sum_i X_i \mu_i \quad (40)$$

در رابطه (۴۰)، μ_{mix} و μ_i به ترتیب، ویسکوزیته مخلوط گازی و گونه i می‌باشند.

۲-۷- افت ولتاژهای درون پیل سوختی (مشخصات قطبیت)

افت پتانسیل پیل سوختی به دلیل اتلاف‌هایی مانند افت فعال‌سازی سمت آند و کاتد که برابر اضافه ولتاژ لازم برای راندن واکنش‌دهنده به سطح کاتالیست می‌باشد و همچنین افت ولتاژ ناشی از مقاومت الکترودها در مقابل جریان الکترون و مقاومت الکترولیت در برابر حرکت یون و سایر مقاومت‌های درونی پیل ناشی می‌شود؛ بنابراین، ولتاژ دریافتی از پیل سوختی به کمک رابطه (۴۱) که توسط مین^۲ ارائه شده است، محاسبه می‌گردد [۱۶ و ۳۱].

$$V_{cell} = V_{oc} - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohmic} \quad (41)$$

در رابطه (۴۱)، V_{oc} ولتاژ مدارباز پیل سوختی، η_a افت فعال‌سازی سمت آند، η_c افت فعال‌سازی سمت کاتد و η_{ohmic} افت ناشی از مقاومت‌های درونی پیل سوختی می‌باشد که به صورت روابط (۴۲) تا (۴۴) محاسبه می‌گردند [۱۶ تا ۱۸].

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1} \left[\left(\frac{1}{1-s} \right) \left(\frac{i_h}{2k_{eh} \theta_H} \right) \right] \quad (42)$$

$$X_i = \frac{Y_i M_i}{\sum_i (Y_i M_i)} \quad (51)$$

شرط مرزی جریان توسعه یافته در خروجی کانال به صورت زیر اعمال شده است [۲۲].

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial X_i}{\partial x} = 0, \quad p = p_{out} \quad (52)$$

بر روی دیواره‌ها نیز شرط مرزی عدم لغزش و عدم نفوذ جرم لحاظ می‌گردد [۲۲ و ۲۵].

$$\vec{V} = 0, \quad \frac{\partial X_i}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial n} = 0 \quad (53)$$

(جهت عمود بر دیواره = n)

لازم به ذکر است که لایه کاتالیستی آند به صورت حجم کنترل در نظر گرفته شده است و لذا مصرف واکنش دهنده‌ها در داخل لایه کاتالیستی به صورت عبارات چشمه مطابق روابط (۲۰) تا (۲۲) اعمال شده است و بنابراین شرط مرزی لایه کاتالیستی آند/غشاء به فرم رابطه (۵۳) اعمال می‌شود.

۳- روش عددی و الگوریتم حل

در این پژوهش، معادلات ارائه شده در بخش قبل شامل بقای جرم، مومنتوم، بقای اجزاء و اشباع آب مایع^۱ به همراه سایر معادلات کمکی به صورت هم‌زمان حل می‌شوند و میدان‌های سرعت، فشار، غلظت هر یک از اجزاء واکنش شیمیایی و اشباع آب مایع به دست می‌آیند. جهت گسسته‌سازی معادلات حاکم بر جریان پیل سوختی، از روش حجم محدود استفاده شده است. شبکه بندی فضای محاسباتی به صورت غیریکنواخت بوده و حل عددی معادلات حاکم با استفاده از کد نویسی به زبان فرترن^۲ صورت گرفته است. همچنین برای حل معادلات بقای جرم، مومنتوم و پواسون فشار، الگوریتم سیمپل^۳ به کار گرفته شده است. شبکه مورد استفاده هم‌مکان^۴ بوده و برای جلوگیری از فشار نوسانی از درون‌یابی رای-چوی^۵ استفاده شده است. معادلات به صورت ضمنی و با استفاده از الگوریتم ماتریس سه قطری^۶ حل شده‌اند. شبیه‌سازی‌های انجام شده به صورت گذرا بوده و

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[\left(\frac{1}{1-s} \right) \left(\frac{i_a}{i_{oc}} \right) \right] \quad (43)$$

$$\eta_{ohmic} = i_a R_{ohmic} \quad (44)$$

$$i_h = 2\theta_H k_{eh} \sinh \left(\frac{\eta_a}{b_h} \right) \quad (45)$$

$$i_{co} = k_{ec} \theta_{CO} e^{\frac{\eta_a}{b_{co}}} \quad (46)$$

$$i_a = i_h + i_{co} \quad (47)$$

در روابط (۴۲) تا (۴۷)، i_H چگالی جریان تولیدی از واکنش اکسایش هیدروژن، i_{CO} چگالی جریان تولیدی از واکنش اکسایش کربن مونوکسید، i_a چگالی جریان کلی سمت آند، i_{oc} چگالی جریان تبدالی سمت کاتد، R_{ohmic} مقاومت اهمی پیل سوختی، α_a ضریب انتقال بار سمت آند و α_c ضریب انتقال بار سمت کاتد می‌باشد.

۲-۸- شرایط مرزی

شرایط مرزی دیریکله برای مرز ورودی به کانال آند اعمال شده است که به صورت رابطه (۴۸) می‌باشد [۲۲، ۲۵، ۳۰، ۳۱].

$$u = u_{a.in}, v = 0, T = T_{cell}, s = 0, \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (48)$$

$$X_i = X_i^{in}, i = h2, h2o, o2, co$$

در رابطه (۴۸) مقدار سرعت ورودی به کانال، $u_{a.in}$ ، به صورت تابعی از ضریب استوکیومتری جریان ξ ، با استفاده از روابط زیر حاصل می‌شود [۳۰ و ۳۱].

$$u_{a.in} = \xi \frac{I_{ref}}{2F} \frac{A_{MEA}}{A_{ch}} \frac{M_{h2}}{\rho_{h2}^{in}} \quad or \quad u_{a.in} = \xi \frac{I_{ref}}{2F} \frac{A_{MEA}}{A_{ch}} \frac{1}{C_{h2}^{in}} \quad (49)$$

$$\rho_{h2}^{in} = \frac{P_a M_{h2}}{RT} Y_{h2}^{in} \quad (50)$$

در روابط فوق، I_{ref} چگالی جریان مرجع، A_{MEA} مساحت هندسی MEA ، A_{ch} سطح مقطع کانال و P_a فشار کاری سمت آند پیل سوختی می‌باشد. همچنین کسر جرمی اجزاء در ورودی به شکل زیر به دست می‌آید.

- 1 Saturation of Liquid Water (S)
- 2 Fortran
- 3 SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure Linked Equation)
- 4 Co-Located
- 5 Rhie-Chow Interpolation
- 6 Tri-Diagonal Matrix Algorithm (TDMA)

زیادی می‌گذارند، در نظر گرفته نشده‌اند. به همین دلیل، در چگالی جریان‌های بالا، علاوه بر تشکیل آب مایع که باعث افت ولتاژ پیل سوختی می‌گردد (افت غلظتی)، کاهش نسبتاً زیاد غلظت اکسیژن نیز منجر به افزایش افت فعال‌سازی کاتد می‌شود و ولتاژ پیل سوختی را کاهش می‌دهد که در نظر گرفته نشدن این دو مورد باعث انحراف نتایج عددی از نتایج تجربی شده است.

۴-۲- بررسی مسمومیت کاتالیست آند در حالت پایا

با حضور ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن ورودی به آند (حتی به میزان غلظت بسیار کم) عملکرد پیل سوختی به شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در این بخش تأثیر ورود ناخالصی مونواکسید کربن به درون پیل سوختی به صورت پایا مورد بررسی قرار گرفته است. در شبیه‌سازی مسمومیت کاتالیست در حالت پایا مرتبه واکنش برابر دو فرض شده است ($\Omega = 2$) و برای حل معادلات تعادلی از روابط تحلیلی موجود در مدل ارائه‌شده توسط اشپرینگر و همکاران [۶] استفاده شده است. در جدول ۲ (نمونه ۱) پارامترهای سینتیکی مورد استفاده جهت شبیه‌سازی مسمومیت کاتالیست آند در حالت پایا به همراه شرایط کاری پیل سوختی گزارش شده است و نتایج عددی حاصل به همراه نتایج عددی اشپرینگر و همکاران [۷] در شکل ۳ - الف ارائه شده است. همچنین، پارامترهای ارائه‌شده در جدول ۲ (نمونه ۲) مربوط به مدل‌سازی مسمومیت کاتالیست آند در حالت

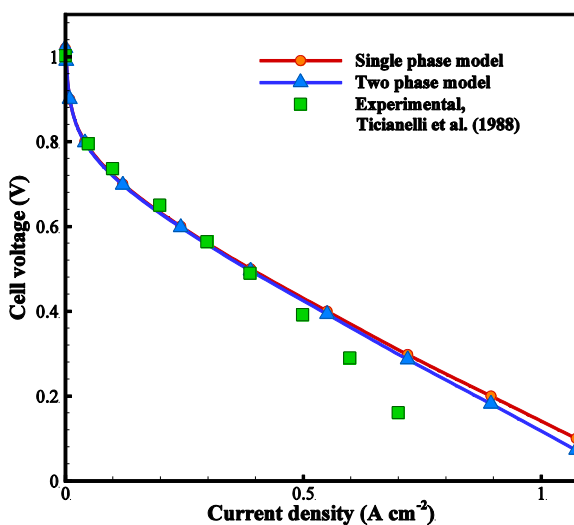
جهت بررسی همگرایی حل عددی در هر گام زمانی، در زمان‌های ابتدایی خطای نسبی به میزان 0.0001 و در سایر زمان‌ها به میزان 0.000001 در نظر گرفته شده است. به منظور بررسی استقلال حل عددی از شبکه محاسباتی، شبکه‌بندی‌های مختلف بررسی شده‌اند و بر اساس نتایج، انتخاب شبکه 63×30 انتخاب بهینه‌ای بوده و ریزتر نمودن ابعاد شبکه تأثیر چندانی بر نتایج ندارد (تعداد نقاط شبکه در جهت عمودی برای کانال جریان ۱۲، برای لایه نفوذ گاز ۱۲ و برای لایه کاتالیستی ۶ نقطه در نظر گرفته شده است).

۴- تجزیه و تحلیل نتایج

در این بخش به منظور اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیه‌سازی عددی، ابتدا نتایج عددی مربوط به منحنی عملکردی پیل سوختی برای مدل تک‌فاز و دوفاز به همراه نتایج تجربی تیسیانلی و همکاران [۳۲] ارائه شده است که در شبیه‌سازی این قسمت از هیدروژن خالص به عنوان سوخت ورودی به آند استفاده شده است. سپس نتایج مربوط به تأثیر تزریق ناخالصی مونواکسید کربن به سوخت هیدروژن ورودی به آند بر چگالی جریان خروجی پیل سوختی در دو حالت پایا و گذرا ارائه و تحلیل شده‌اند. در انتها، نتایج مربوط به تأثیر تزریق هوا به سوخت مسموم‌شده بر عملکرد خروجی پیل سوختی گزارش شده است.

۴-۱- اعتبارسنجی نتایج عددی

شکل ۲ تغییرات چگالی جریان را در ولتاژهای مختلف پیل سوختی و برای جریان تک‌فاز و دوفاز در مدل دوبعدی به همراه نتایج تجربی تیسیانلی و همکاران [۳۲] نشان می‌دهد. پارامترهای مورد استفاده در مدل‌سازی در جدول ۱ ارائه شده است. با بررسی نتایج شکل ۲ مشاهده می‌شود که نتایج عددی در چگالی جریان‌های پایین تطابق قابل قبولی با نتایج تجربی دارند؛ اما در محدوده چگالی جریان‌های بالا (بیشتر از 0.4 A cm^{-2}) بین نتایج تجربی و عددی مقداری اختلاف وجود دارد و نتایج عددی مقدار چگالی جریان بیشتری را پیش‌بینی می‌کنند. با توجه به این‌که در این پژوهش، مدل‌سازی عددی تنها برای سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری صورت گرفته است و سمت کاتد لحاظ نگردیده است، لذا تغییرات صورت گرفته در سمت کاتد از جمله کاهش کسر جرمی اکسیژن، تشکیل آب مایع (در حالت دوفاز) و موارد مشابه دیگر که بر نمودار قطبیت پیل سوختی و به‌طور کلی بر عملکرد پیل سوختی تأثیرات



شکل ۲: منحنی قطبیت پیل سوختی حاصل از مدل‌سازی عددی و مقایسه با نتایج تجربی [۳۲]

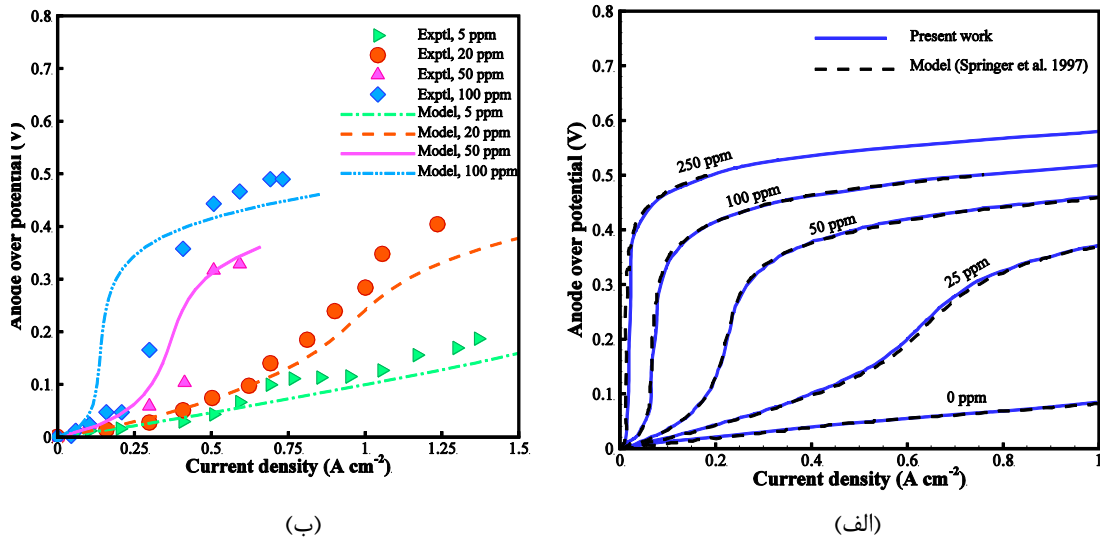
Fig. 2: The simulated polarization curve and comparison with experimental data [32]

جدول ۱: پارامترهای مورد استفاده در شبیه سازی [۳۲]
Table 1: The parameters used in simulations [32]

پارامتر	تعریف پارامتر	مقدار	واحد
L	طول کانال	۰/۰۷۱۱۲	(m)
H_{CH}	ارتفاع کانال	$۷/۶۲ \times 10^{-4}$	(m)
H_{GDL}	ضخامت لایه نفوذ گاز	$۲/۵۴ \times 10^{-4}$	(m)
H_{CL}	ضخامت لایه کاتالیستی	$۲/۸۷ \times 10^{-5}$	(m)
K_{gdl}	نفوذپذیری لایه نفوذ گاز	$۱/۷۶ \times 10^{-11}$	(m^2)
K_{cl}	نفوذپذیری لایه کاتالیستی	۱×10^{-14}	(m^2)
ε_{GDL}	ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز	۰/۴	—
ε_{CL}	ضریب تخلخل لایه کاتالیستی	۰/۲۸	—
T_{cell}	دمای کاری پیل سوختی	۳۲۳	(K)
P_a	فشار کاری آند	۳	(atm)
$D_{H_2}^{ref}$	ضریب نفوذ مرجع هیدروژن	۰/۹۱۵	($cm^2 s^{-1}$), (1atm, 307 K)
$D_{H_2O}^{ref}$	ضریب نفوذ مرجع بخار آب	۰/۲۵۶	($cm^2 s^{-1}$), (1atm, 307 K)
$\alpha_{a,c}$	ضریب انتقال بار سمت آند و کاتد	۰/۵	—
$i_{0,a}^{ref}$	چگالی جریان انتقالی آند	۱×10^5	($A m^{-2}$)
R_{ohmic}	مقاومت اهمی پیل سوختی	۰/۵	(Ωcm^2)
i_{oc}	چگالی جریان تبادل کاتد	۸	($A m^{-2}$)
V_{oc}	ولتاژ مدار باز	۱/۰۴	(V)
ξ	ضریب استوکیومتری سوخت ورودی به آند	۳	—
μ_{H_2}	ویسکوزیته دینامیکی هیدروژن	$۰/۹۹۳ \times 10^{-5}$	(Pa s)
μ_{H_2O}	ویسکوزیته دینامیکی بخار آب	$۳/۵ \times 10^{-5}$	(Pa s)
$\theta_{c, GDL}$	زاویه تماس در لایه نفوذ گاز	۱۱۰	($^\circ$)
$\theta_{c, CL}$	زاویه تماس در لایه کاتالیستی	۹۵	($^\circ$)
k_e	ثابت نرخ تیخیر	۱×10^{-4}	($Pa^{-1} s^{-1}$)
k_c	ثابت نرخ چگالش	۵۰۰۰	(s^{-1})

افزایش پیدا می کند. همان طور که مشاهده می شود نتایج مدل سازی تطابق قابل قبولی با نتایج عددی اشپیرینگر [۷] و نتایج تجربی لی و همکاران [۳۳] دارند که بیانگر درستی حل عددی می باشد. اشپیرینگر و همکاران [۷] یک چگالی جریان بحرانی را معرفی کردند که بعد از آن لایه کاتالیستی به شدت تحت تأثیر مسمومیت

پایا و مقایسه نتایج عددی حاصل با نتایج تجربی لی و همکاران [۳۳] می باشد که این نتایج در شکل ۳ - ب ارائه شده است. شکل ۳ منحنی تغییرات افت فعال سازی آند را در چگالی جریان های مختلف و در ناخالصی های مختلف مونواکسید کربن نشان می دهد که با افزایش چگالی جریان خروجی، مقدار اضافه ولتاژ آند



شکل ۳: منحنی تغییرات اضافه ولتاژ بر حسب چگالی جریان خروجی در غلظت‌های مختلف مونواکسید کربن (الف): مقایسه نتایج عددی با نتایج عددی اشپرینگر و همکاران [۷] (ب): مقایسه نتایج عددی با نتایج تجربی لی و همکاران [۳۳]

Fig. 3: Anode over potential for the various concentration of CO. (a) the comparison of present numerical results with the numerical results in Springer et al. [7]; (b) the comparison of present numerical results with the experimental data in Lee et al. [33].

سوختی تحت تأثیر کاتالیست مسموم شده قرار نمی‌گیرد که این ویژگی در نتایج شکل ۳ مشاهده می‌شود. مطابق نتایج حاصل از شبیه‌سازی، تنها زمانی که چگالی جریان از مقدار بحرانی فراتر می‌رود ولتاژ پیل سوختی به شدت افت می‌کند (افزایش شدید اضافه ولتاژ آند). این افزایش شدید اضافه ولتاژ آند باعث شتاب دادن به واکنش اکسایش مونواکسید کربن و حذف سریع مونواکسید کربن از لایه کاتالیستی می‌شود.

با بررسی نتایج شکل ۳ - ب مشاهده می‌شود که مقدار اضافه ولتاژ آند با افزایش غلظت مونواکسید کربن موجود در سوخت هیدروژن، افزایش پیدا می‌کند. همچنین، در این نتایج سه رژیم متمایز در غلظت‌های بالای مونواکسید کربن (۵۰ ppm و ۱۰۰ ppm) قابل مشاهده است. در رژیم چگالی جریان‌های پایین (بین صفر تا ۰/۳ A cm⁻² برای ۵۰ ppm و بین صفر تا ۰/۱ A cm⁻² برای ۱۰۰ ppm) افزایش نسبتاً کمی در مقدار اضافه ولتاژ آند مشاهده می‌شود. هنگامی که چگالی جریان از ۰/۳ A cm⁻² برای ۵۰ ppm و از ۰/۱ A cm⁻² برای ۱۰۰ ppm بیشتر می‌شود، افزایش اضافه ولتاژ آند قابل توجه می‌شود که نشان می‌دهد عملکرد پیل سوختی به شدت تحت تأثیر مسمومیت مونواکسید کربن قرار می‌گیرد. هنگامی که چگالی جریان افزایش بیشتری پیدا می‌کند (بیشتر از ۰/۵ A cm⁻² برای ۵۰ ppm و بیشتر از ۰/۳ A cm⁻² برای ۱۰۰ ppm) شیب تغییرات کاهش

مونواکسید کربن قرار می‌گیرد. این چگالی جریان بحرانی زمانی اتفاق می‌افتد که مقدار مونواکسید کربن به یک نقطه اشباع می‌رسد که در آن، نرخ جذب و دفع مونواکسید کربن به تعادل رسیده و نرخ اکسایش مونواکسید کربن بسیار ناچیز و نزدیک به صفر می‌باشد. در این نقطه بحرانی، مقدار مونواکسید کربن جذب شده ماکزیمم بوده و مقدار آن از طریق رابطه (۵۴) محاسبه می‌شود. همچنین در این حالت چگالی جریان تولید شده توسط واکنش اکسایش هیدروژن کمترین مقدار خود را داراست [۷].

$$\theta_{CO} = 1 - \left[\frac{b_{fc}}{b_{fc} + P_{co}} \right] \quad (54)$$

با استفاده از معادلات تعادلی (۸) تا (۱۰) و با فرض صفر بودن k_{ec} ، مقدار چگالی جریان بحرانی به صورت رابطه زیر خواهد بود [۷].

$$i_{hl} = k_{fh} P_{H_2} \left[\frac{b_{fc}}{b_{fc} + P_{co}} \right]^n \quad (55)$$

رابطه (۵۵) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت مونواکسید کربن چگالی جریان بحرانی کاهش پیدا می‌کند که این نتیجه با بررسی نتایج مدل‌سازی شکل ۳ نیز حاصل می‌شود. به عنوان مثال در شکل ۳ - ب با افزایش غلظت مونواکسید کربن از ۵۰ ppm به ۱۰۰ ppm، چگالی جریان بحرانی از ۰/۳۸ به ۰/۱۳ A cm⁻² کاهش پیدا کرده است. برای چگالی جریان‌های کمتر از مقدار بحرانی، عملکرد پیل

جدول ۲: پارامترهای مورد استفاده در شبیه‌سازی
Table 2: The parameters used in simulations

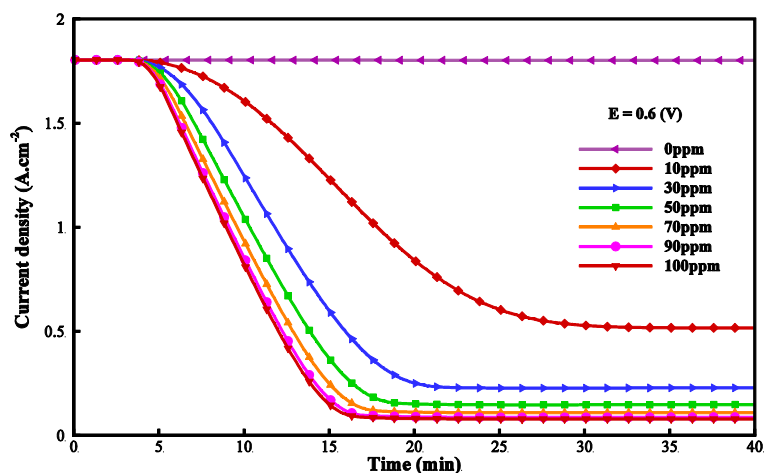
پارامتر	تعریف پارامتر	نمونه ۱ [۷]	نمونه ۲ [۳۳]	نمونه ۳ [۱۸]	نمونه ۴ [۱۶]	واحد
b_{fc}	ثابت تعادلی دفع CO	۲×10^{-۵}	$۴/۵ \times 10^{-۵}$	۱×10^{-۷}	$۲/۷۵ \times 10^{-۷}$	(atm)
b_{fh}	ثابت تعادلی دفع H ₂	۰/۵	۰/۵	۰/۰۶۲	۰/۵	(atm)
k_{fc}	ثابت نرخ جذب CO	۰/۰۶	۰/۰۶	۳۰۰	۱۰	(A cm ⁻² atm ⁻¹)
k_{fh}	ثابت نرخ جذب H ₂	۴	۳	۲۰۰	۱۰۰	(A cm ⁻² atm ⁻¹)
k_{fo}	ثابت نرخ جذب O ₂	-	-	۳/۹	-	(A cm ⁻² atm ⁻¹)
k_{ec}	ثابت نرخ الکترواکسایش CO	۱×10^{-۹}	۵×10^{-۹}	-	-	(A cm ⁻²)
k_{eh}	ثابت نرخ الکترواکسایش H ₂	۰/۵	۰/۷۵	۰/۵۴	۴	(A cm ⁻²)
k_{oh}	ثابت نرخ اکسایش H - O	-	-	۶۰۰	-	(A cm ⁻²)
k_{oc}	ثابت نرخ اکسایش CO - O	-	-	۱۰۰	-	(A cm ⁻²)
R_{ohmic}	مقاومت اهمی پیل	-	-	۰/۱	۰/۳	(Ω cm ²)
ρ_{pt}	چگالی سطح کاتالیست ضربدر ثابت فارادی	-	-	۰/۱	۰/۱	(C cm ⁻²)
i_{oc}	چگالی جریان تبدیلی سمت کاتد	-	-	$۱/۲ \times 10^{-۵}$	۷×10^{-۴}	(A cm ⁻²)
V_{oc}	ولتاژ مدار باز	-	-	۱/۲۴	۱/۲	(V)
P_a	فشار کاری سمت آند	۲	۱/۵۵	۱	۳	(atm)
T_{cell}	دمای کاری پیل سوختی	۸۰	۸۵	۶۵	۸۰	(°C)
ξ	ضریب استوکیومتری جریان	۳	۳	۱/۵	۱/۵	-
α_c	ضریب انتقال بار سمت کاتد	-	-	۱	۰/۵	-
α_a	ضریب انتقال بار سمت آند	۰/۵	۰/۵	۰/۳۶	۰/۵	-
$\alpha_{H,CO}$	شیب تافل در واکنش اکسایش هیدروژن و CO	۰/۵	۰/۵	-	-	-
RH_a	رطوبت نسبی سوخت ورودی	%۰	%۱۰۰	%۱۰۰	%۱۰۰	-
L	طول کانال	۰/۰۷۱۱۲	۰/۰۷۰۷	۰/۰۷	۰/۰۷۱۱۲ (فرض)	(m)
H_{CH}	ارتفاع کانال	$۷/۶۲ \times 10^{-۴}$	۲×10^{-۳}	۱×10^{-۳}	$۷/۶۲ \times 10^{-۴}$ (فرض)	(m)
H_{GDL}	ضخامت لایه نفوذ گاز	$۲/۵۴ \times 10^{-۴}$	$۲/۵۴ \times 10^{-۴}$	$۰/۴ \times 10^{-۳}$	$۲/۵۴ \times 10^{-۴}$ (فرض)	(m)
H_{CL}	ضخامت لایه کاتالیستی	$۲/۸۷ \times 10^{-۵}$	$۲/۰۴۶۵ \times 10^{-۵}$	$۲/۸۷ \times 10^{-۵}$ (فرض)	$۲/۸۷ \times 10^{-۵}$ (فرض)	(m)

(۸) به جای ترم اکسایش هیدروژن از i_a استفاده شده است. دلیل آن صرف نظر کردن از ترم اکسایش مونواکسید کربن می‌باشد؛ زیرا در محدوده چگالی جریان‌هایی که در این پژوهش در نظر گرفته شده است، مقدار آن در مقایسه با ترم‌های جذب و دفع نسبتاً کوچک‌تر بوده و قابل صرف نظر کردن می‌باشد. همچنین در این رابطه از ترم مربوط به واکنش هیدروژن جذب‌شده با اکسیژن جذب‌شده نیز به

پیدا کرده و اضافه ولتاژ آند با شیب ملایمی افزایش می‌یابد و مقدار ولتاژ پیل سوختی نیز به آرامی به صفر نزدیک می‌شود.

۳-۴- بررسی مسمومیت کاتالیست آند در حالت گذرا

در این قسمت جهت مدل‌سازی و بررسی مسمومیت کاتالیست در حالت گذرا، در معادلات تعادلی ارائه‌شده روابط (۸) تا (۱۰)، در رابطه



شکل ۴: تأثیر غلظت مونواکسید کربن بر چگالی جریان خروجی

Fig. 4: The effect of CO concentration on the output current density

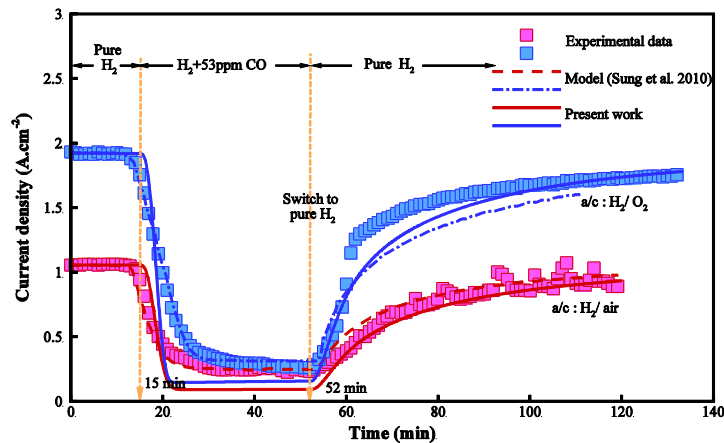
جریان پایا می‌شود، اما میزان این تغییرات با افزایش غلظت مونواکسید کربن به تدریج کاهش پیدا کرده است به طوری که تغییر مقدار چگالی جریان پایا در غلظت‌های ۹۰ ppm تا ۱۰۰ ppm بسیار ناچیز می‌باشد؛ بنابراین حساسیت چگالی جریان پایا به غلظت مونواکسید کربن در غلظت‌های پایین بسیار بیشتر می‌باشد.

۳-۳-۲- بررسی تأثیر حذف مونواکسید کربن از سوخت مسموم‌شده
 نتایج عددی شکل ۵ مربوط به تغییرات چگالی جریان پیل سوختی در طول زمان در ولتاژ ۰/۶ ولت و در غلظت ۵۳ ppm در دو حالت استفاده از هوا و اکسیژن به‌عنوان سوخت ورودی به کاتد می‌باشد. این نمودار پاسخ دینامیکی چگالی جریان پیل سوختی را برحسب زمان نشان می‌دهد. در زمان ۱۵ دقیقه، ناخالصی مونواکسید کربن به میزان ۵۳ ppm وارد سوخت هیدروژن ورودی می‌شود که باعث افت شدید چگالی جریان در مدت زمان ۸ دقیقه ($t = 23 \text{ min}$) می‌شود. هنگامی که از اکسیژن به‌عنوان سوخت ورودی به کاتد استفاده می‌شود، چگالی جریان حدود ۹۲٪ افت می‌کند (کاهش چگالی جریان از ۱۹۰۰ به 150 mA cm^{-2}) که نرخ کاهش جریان برابر $250 \text{ mA cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ می‌باشد. هنگامی که از هوا به‌عنوان سوخت ورودی به کاتد استفاده می‌شود، چگالی جریان حدود ۹۰٪ افت می‌کند (کاهش چگالی جریان از ۱۰۵۰ به 100 mA cm^{-2}) که نرخ کاهش جریان برابر $118 \text{ mA cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ می‌باشد. علی‌رغم این که مقدار غلظت مونواکسید کربن موجود در سوخت بسیار کم (۵۳ ppm) می‌باشد، اما این میزان آلاینده‌گی کم نیز سریعاً کاتالیست آند را مسموم می‌کند و لذا تأثیر تعیین‌کننده‌ای

دلیل ناچیز بودن صرف‌نظر شده است. در رابطه (۱۰) نیز از ترم دفع اکسیژن به دلیل کوچک‌تر بودن نسبت به سایر ترم‌ها صرف‌نظر شده است. همچنین در مدل‌سازی‌های حالت گذرا مرتبه واکنش به‌صورت درجه یک فرض شده است ($n=1$).

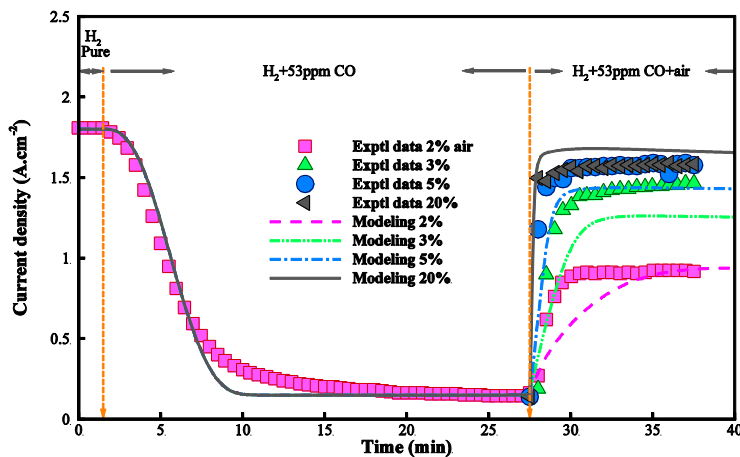
۳-۳-۴- بررسی تأثیر غلظت مونواکسید کربن بر چگالی جریان خروجی
 در شکل ۴ تأثیر غلظت مونواکسید کربن بر پاسخ دینامیکی مقدار چگالی جریان خروجی پیل سوختی نشان داده شده است. پارامترهای به‌کاررفته در مدل‌سازی این بخش در جدول ۲ (نمونه ۳) ارائه شده است.

هنگامی که مونواکسید کربن به سوخت تزریق می‌شود مقدار چگالی جریان به شدت کاهش پیدا می‌کند و پس از گذشت زمان طولانی درنهایت به مقدار ثابتی میل می‌کند. با افزایش غلظت مونواکسید کربن زمان لازم برای رسیدن به پاسخ پایا کاهش پیدا می‌کند. به‌عنوان مثال، در حالتی که غلظت مونواکسید کربن برابر ۱۰ ppm است، زمان پایا شدن تقریباً ۳۳ دقیقه بوده درحالی که در غلظت ۱۰۰ ppm این زمان به ۱۷ دقیقه کاهش پیدا کرده است. غلظت مونواکسید کربن بر مقدار چگالی جریان پایا نیز تأثیرگذار می‌باشد. به طوری که افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش مقدار چگالی جریان پایا شده است. مثلاً در غلظت ۱۰ ppm چگالی جریان پایا برابر 0.51 A cm^{-2} بوده که با افزایش غلظت مونواکسید کربن تا ۱۰۰ ppm این مقدار به 0.06 A cm^{-2} رسیده است. باوجود این که افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش چگالی



شکل ۵: تأثیر حذف مونواکسید کربن از سوخت مسموم‌شده بر چگالی جریان خروجی و مقایسه با نتایج عددی و تجربی [۱۸]

Fig. 5: The effect of removing CO from the contaminated fuel on the output current density and comparing the results with the numerical and experimental results in Ref. [18]



شکل ۶: تأثیر تزریق هوا به سوخت مسموم‌شده ورودی بر چگالی جریان خروجی و مقایسه نتایج با نتایج تجربی [۱۸]

Fig. 6: The effect of anode air bleeding on the output current density and comparing the results with experimental data in Ref. [18]

اولیه می‌رسد که این موضوع نشان می‌دهد اثر مسمومیت کاتالیست کاملاً از بین نرفته است.

به دلیل اینکه مقداری از ناخالصی مونواکسید کربن بر روی سطح کاتالیست جذب شده است، با حذف مونواکسید کربن از سوخت ورودی به آند این میزان مونواکسید کربن جذب شده روی سطح کاتالیست باقی می‌ماند و باعث می‌شود که اثر مسمومیت به کلی از بین نرود و بعد از گذشت زمان طولانی نیز همچنان اثر مخرب آن باقی بماند. روش‌های مختلفی جهت از بین بردن اثر مخرب مسمومیت باقیمانده بر روی سطح کاتالیست وجود دارد که در این پژوهش از روش تزریق هوا به سوخت مسموم‌شده استفاده شده است که نتایج آن در بخش بعدی ارائه می‌گردد.

بر عملکرد پیل سوختی می‌گذارد. بعد از گذشت حدود ۱۵ دقیقه از لحظه شروع آلودگی (t = 30 min) چگالی جریان به یک مقدار پایا می‌رسد که در حالت استفاده از سوخت اکسیژن مقدار چگالی جریان پایا برابر 147 mA cm^{-2} و در حالتی که هوا وارد کاتد می‌شود این مقدار برابر 92 mA cm^{-2} می‌باشد که این شرایط پایا نمایانگر تعادل بین جذب و دفع مونواکسید کربن می‌باشد. وقتی که سوخت ورودی به آند از H_2/CO به هیدروژن خالص تغییر پیدا می‌کند (t = 52 min)، چگالی جریان خروجی پیل سوختی به تدریج افزایش می‌یابد. نرخ بازگشت^۱ چگالی جریان کم می‌باشد، به طوری که بعد از گذشت مدت زمان طولانی (حدود ۶۰ دقیقه) چگالی جریان به ۹۰٪ مقدار

1 Recovery Rate

۴-۳-۳- بررسی تأثیر تزریق هوا به سوخت مسموم‌شده

همان‌طور که قبلاً بیان شد، یکی از روش‌های کاهش اثر مخرب مسمومیت آند توسط مونواکسید کربن استفاده از هوا یا اکسیژن همراه سوخت ورودی می‌باشد که در واقع، با افزودن مقدار کمی اکسیژن به سوخت، مقدار چگالی جریان خروجی پیل سوختی افزایش می‌یابد و این امر باعث جبران افت چگالی جریان ناشی از مسمومیت آند و یا به عبارتی باعث خنثی کردن اثر مسمومیت می‌شود.

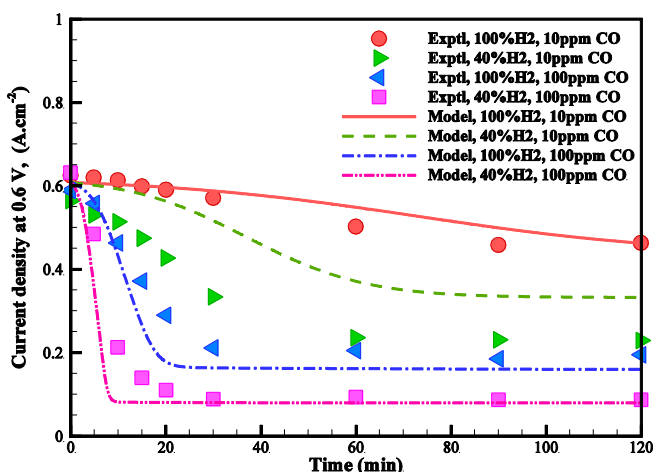
شکل ۶ نمودار تغییرات چگالی جریان پیل سوختی در ولتاژ ۰/۶ ولت در طول زمان را نشان می‌دهد. در این نمودار مقایسه‌ای بین نتایج تجربی [۱۸] و نتایج حاصل از مدل‌سازی عددی صورت گرفته است. در زمان‌های ابتدایی جریان سوخت هیدروژن خالص وارد کانال آند می‌شود. بعد از گذشت ۱/۵ دقیقه، ناخالصی مونواکسید کربن به میزان ۵۳ ppm به سوخت تزریق می‌شود که باعث کاهش مقدار چگالی جریان تولیدی (از ۱۸۰۰ به 150 mA cm^{-2}) در مدت زمان ۸/۵ دقیقه می‌شود. جهت بررسی تأثیر اضافه کردن هوا یا اکسیژن به سوخت دارای ناخالصی مونواکسید کربن، مقادیر مختلف هوا به سوخت ورودی در زمان ۲۷/۵ دقیقه تزریق می‌شوند و همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند این امر سبب افزایش سریع مقدار چگالی جریان خروجی می‌شود. دلیل این افزایش چگالی جریان این است که اکسیژن موجود در هوا مونواکسید کربن جذب‌شده بر روی سطح کاتالیست را اکسید کرده که منجر به حذف مونواکسید کربن و تولید کربن دی‌اکسید می‌گردد. با حذف مونواکسید کربن، کاتالیست دوباره فعال شده و هیدروژن بیشتری اکسید می‌شود و لذا چگالی جریان تولیدی افزایش می‌یابد.

هنگامی که ۲٪ هوا به سوخت هیدروژن تزریق می‌شود، چگالی جریان خروجی سریعاً از 150 به 937 mA cm^{-2} افزایش پیدا می‌کند (حدود ۳۰٪ چگالی جریان بازیابی می‌شود). هنگامی که ۳٪ هوا تزریق شود، چگالی جریان به 1260 mA cm^{-2} افزایش پیدا می‌کند (حدود ۶۸٪ چگالی جریان بازیابی می‌شود)، هنگامی که ۵٪ هوا تزریق شود، چگالی جریان به 1435 mA cm^{-2} افزایش می‌یابد (حدود ۷۸٪ چگالی جریان بازیابی می‌شود) و هنگامی که ۲۰٪ هوا تزریق شود، چگالی جریان به 1675 mA cm^{-2} می‌رسد (حدود ۹۲٪ چگالی جریان بازیابی می‌شود). علی‌رغم این که افزایش درصد هوای تزریق‌شده به سوخت باعث بیشتر شدن چگالی جریان می‌شود اما میزان این افزایش با

بیشتر شدن درصد هوای تزریق‌شده به تدریج کاهش می‌یابد، به طوری که تزریق بیش از ۲۰٪ هوا به سوخت، بهبود بسیار ناچیزی را به همراه خواهد داشت که علت آن به این واقعیت ارتباط داده می‌شود که تزریق مقدار زیاد هوا به سوخت آند منجر به رقیق شدن غلظت هیدروژن می‌شود و همچنین ممکن است مقداری از هیدروژن توسط اکسیژن موجود در هوا اکسید شود.

۴-۳-۴- بررسی اثر رقیق‌شوندگی سوخت مسموم‌شده

با تزریق هوا به سوخت مسموم‌شده (جهت کاهش اثر مسمومیت) مقداری نیتروژن نیز به سوخت تزریق می‌شود که با توجه به این فرض که نیتروژن در واکنش‌های سطحی شرکت نمی‌کند، نیتروژن تزریق‌شده باعث رقیق‌تر شدن سوخت هیدروژن می‌شود. بر این اساس، در این قسمت تأثیر رقیق‌شوندگی سوخت مسموم‌شده بر مقدار چگالی جریان خروجی به صورت گذرا بررسی شده و نتایج عددی حاصل با نتایج تجربی بهیوتا و همکاران [۱۶] مقایسه و اعتبارسنجی شده است. نتایج عددی شکل ۷ مربوط به تغییرات چگالی جریان پیل سوختی در طول زمان در ولتاژ ۰/۶ ولت و در غلظت‌های مختلف مونواکسید کربن و همچنین در حالت استفاده و یا عدم استفاده از رقیق‌کننده همراه سوخت هیدروژن ورودی می‌باشد و همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج عددی تطابق قابل قبولی با نتایج تجربی دارند. پارامترهای به‌کاررفته در شبیه‌سازی این بخش در جدول ۲ (نمونه ۴) ارائه شده است.



شکل ۷: بررسی تأثیر رقیق‌شوندگی سوخت مسموم‌شده بر عملکرد پیل و مقایسه نتایج با نتایج تجربی [۱۶]

Fig. 7: The effect of diluting the contaminated fuel on cell performance and comparing the results with the experimental data in Ref. [16]

• رقیق کردن سوخت هیدروژن مسموم شده توسط نیتروژن باعث تشدید افت چگالی جریان خروجی می شود (افزایش افت چگالی جریان از ۰.۷۳٪ به ۰.۸۶٪ در اثر رقیق شدن سوخت در غلظت ۱۰۰ ppm).

فهرست علائم

علائم انگلیسی

ثابت تعادلی دفع (atm)	b
غلظت مولی (mol m^{-3})	C
ضریب پخش ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D
چگالی جریان (A cm^{-2})	i
ضریب نفوذپذیری (m^2)	K
فشار (Pa)	P
اشباع آب مایع	s
دما (K)	T
ولتاژ (V)	V
کسر جرمی (kg kg^{-1})	X
کسر مولی (mol mol^{-1})	Y

علائم یونانی

ضریب انتقال بار	α
نرخ انتقال آب از غشاء در ازای عبور یک پروتون	β
تخلخل (بدون بعد)	ε
لزجت دینامیکی ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ
زاویه تماس سطح ($^\circ$)، کسر پوششی اجزاء در لایه کاتالیستی	θ
ضریب استوکیومتری	ξ
چگالی (kg m^{-3})	ρ
کشش سطحی (N m^{-1})	σ

بالانویس ها

واکنش جذب سطحی	ads
ضریب مؤثر	eff

زیرنویس ها

فعال سازی	act
میعان	cond

با توجه به نتایج، هنگامی که غلظت مونواکسید کربن از ۱۰ ppm به ۱۰۰ ppm می یابد، مقدار افت چگالی جریان نیز از 0.13 A cm^{-2} به 0.44 A cm^{-2} افزایش پیدا می کند. لذا (همان گونه که قبلاً این نتیجه حاصل شد) افزایش غلظت ناخالصی مونواکسید کربن منجر به افزایش افت چگالی جریان می شود. همچنین استفاده از رقیق کننده همراه سوخت ورودی نیز باعث افزایش افت چگالی جریان شده است. به عنوان مثال، هنگامی که غلظت مونواکسید کربن برابر ۱۰۰ ppm است، افت چگالی جریان بدون استفاده از رقیق کننده برابر A cm^{-2} بوده (حدود ۰.۷۳٪ چگالی جریان اولیه افت کرده است) و در حالت استفاده از رقیق کننده برابر 0.52 A cm^{-2} می باشد (حدود ۰.۸۶٪ چگالی جریان اولیه افت کرده است). استفاده از رقیق کننده جریان باعث می شود که هیدروژن کمتری به سطح کاتالیست برسد و واکنش اکسید شدن هیدروژن کاهش یابد و لذا جریان خروجی کمتری تولید خواهد شد.

۵- نتیجه گیری و جمع بندی

در این پژوهش به شبیه سازی تک فاز و دوفازی سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری پرداخته شد. همچنین، تأثیر آلاینده گی سوخت هیدروژن بر عملکرد پیل سوختی و روش های کاهش اثر مخرب آلاینده گی نیز بررسی شد. نتایج حاصل شده از این پژوهش به شرح زیر می باشند:

- حضور مقدار بسیار کم ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن منجر به افت شدید عملکرد پیل سوختی می گردد (کاهش حدود ۷۰٪ چگالی جریان در غلظت ۱۰ ppm در حدود ۳۰ دقیقه).
- افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش چگالی جریان بحرانی می شود و لذا پیل سوختی در چگالی جریان های کمتری دچار افت شدید عملکرد خواهد شد.
- افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث افزایش اضافه ولتاژ سمت آند پیل سوختی و کاهش بیشتر چگالی جریان خروجی می گردد.
- حساسیت چگالی جریان حالت پایا به غلظت های کم مونواکسید کربن نسبت به غلظت های بالا بیشتر است.
- تزریق هوا به سوخت مسموم شده باعث بازیابی سریع چگالی جریان از دست رفته می گردد (بازگشت حدود ۸۰٪ چگالی جریان اولیه در مدت ۲ دقیقه در اثر تزریق ۵٪ هوا در غلظت ۵۳ ppm).

Journal of Energy Research, 27(12) (2003) 1095-1116.

[9] T. Zhou, H. Liu, A 3D model for PEM fuel cells operated on reformat, Journal of Power Sources, 138(1) (2004) 101-110.

[10] H. Chu, C. Wang, W. Liao, W. Yan, Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 159(2) (2006) 1071-1077.

[11] C.-P. Wang, H.-S. Chu, Transient analysis of multicomponent transport with carbon monoxide poisoning effect of a PEM fuel cell, Journal of power sources, 159(2) (2006) 1025-1033.

[12] U. Stimming, H. Oetjen, V. Schmidt, F. Trila, Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel, J. Electrochem. Soc, 143(12) (1996) 3838-3842.

[13] M. Murthy, M. Esayian, A. Hobson, S. MacKenzie, W.-k. Lee, J. Van Zee, Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations, Journal of The Electrochemical Society, 148(10) (2001) A1141-A1147.

[14] Z. Qi, C. He, A. Kaufman, Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode, Journal of Power Sources, 111(2) (2002) 239-247.

[15] M. Murthy, M. Esayian, W.-k. Lee, J. Van Zee, The effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC exposed to transient CO concentrations, Journal of The Electrochemical Society, 150(1) (2003) A29-A34.

[16] K.K. Bhatia, C.-Y. Wang, Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed, Electrochimica Acta, 49(14) (2004) 2333-2341.

[17] M. Hafttananian, A. Ramiar, A. Ranjbar, Novel techniques of oxygen bleeding for polymer electrolyte fuel cells under impure anode feeding and poisoning condition: A computational study using OpenFOAM®, Energy Conversion and Management, 122 (2016) 564-579.

[18] L.-Y. Sung, B.-J. Hwang, K.-L. Hsueh, F.-H. Tsau, Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources, 195(6) (2010) 1630-1639.

مایع	lq
مخلوط	mix
مداریاز	oc
شرایط مرجع	ref
(نفوذپذیری) نسبی گاز	rg
(نفوذپذیری) نسبی مایع	rl
زاویه تماس سطح (°)، کسر پوششی اجزاء در لایه کاتالیستی	q
ضریب استوکیومتری	ξ

مراجع

[1] N. Zamel, X. Li, Effect of ntaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells, Progress in Energy and Combustion Science, 37(3) (2011) 292-329.

[2] N. Zamel, X. Li, Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer, International Journal of Hydrogen Energy, 33(4) (2008) 1335-1344.

[3] J. Baschuk, X. Li, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Energy Research, 25(8) (2001) 695-713.

[4] R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D.T. Buckley, Analysis of reaction kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation, Industrial & engineering chemistry research, 35(4) (1996) 1235-1242.

[5] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. Schmidt, U. Stimming, Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels, Electrochimica Acta, 43(24) (1998) 3811-3815.

[6] T. Springer, T. Rockward, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed: effects of CO, H₂ dilution, and high fuel utilization, Journal of the Electrochemical Society, 148(1) (2001) A11-A23.

[7] T. Springer, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Modeling of polymer electrolyte fuel cell performance with reformat fuel feed streams, Los Alamos National Lab., NM (United States), 1997.

[8] J. Baschuk, X. Li, Modelling CO poisoning and O₂ bleeding in a PEM fuel cell anode, International

- on performance of proton exchange membrane fuel cell with interdigitated gas distributors, *Energy*, 94 (2016) 206-217.
- [27] H. Meng, Numerical investigation of transient responses of a PEM fuel cell using a two-phase non-isothermal mixed-domain model, *Journal of Power Sources*, 171(2) (2007) 738-746.
- [28] N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, K. Fushinobu, K. Okazaki, Three-dimensional transient two-phase study of the cathode side of a PEM fuel cell, *international journal of hydrogen energy*, 35(9) (2010) 4234-4246.
- [29] U. Pasaogullari, C. Wang, Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(3) (2004) A399-A406.
- [30] X. Liu, W. Tao, Z. Li, Y. He, Three-dimensional transport model of PEM fuel cell with straight flow channels, *Journal of power sources*, 158(1) (2006) 25-35.
- [31] C.-H. Min, A novel three-dimensional, two-phase and non-isothermal numerical model for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195(7) (2010) 1880-1887.
- [32] E. Ticianelli, C. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 135(9) (1988) 2209-2214.
- [33] S. Lee, S. Mukerjee, E. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, 44(19) (1999) 3283-3293.
- [19] P. Ribeirinha, M. Abdollahzadeh, J. Sousa, M. Boaventura, A. Mendes, Modelling of a high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell integrated with a methanol steam reformer cell, *Applied Energy*, 202 (2017) 6-19.
- [20] M. Ishii, K. Mishima, Two-fluid model and hydrodynamic constitutive relations, *Nuclear Engineering and design*, 82(2-3) (1984) 107-126.
- [21] X. Liu, G. Lou, Z. Wen, Three-dimensional two-phase flow model of proton exchange membrane fuel cell with parallel gas distributors, *Journal of Power Sources*, 195(9) (2010) 2764-2773.
- [22] H. Meng, A two-phase non-isothermal mixed-domain PEM fuel cell model and its application to two-dimensional simulations, *Journal of Power Sources*, 168(1) (2007) 218-228.
- [23] H. Meng, Multi-dimensional liquid water transport in the cathode of a PEM fuel cell with consideration of the micro-porous layer (MPL), *international journal of hydrogen energy*, 34(13) (2009) 5488-5497.
- [24] T. Berning, D.M. Lu, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, *Journal of power sources*, 106(1) (2002) 284-294.
- [25] M.K. Baboli, M. Kermani, A two-dimensional, transient, compressible isothermal and two-phase model for the air-side electrode of PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, 53(26) (2008) 7644-7654.
- [26] A. Ramiar, A. Mahmoudi, Q. Esmaili, M. Abdollahzadeh, Influence of cathode flow pulsation