



طراحی سیستم تولید هیدروژن با کمک کلکتور خورشیدی تراف سهموی و مخزن ذخیره سازی انرژی حرارتی

مرضیه کریمی^۱، مهدی مهرپویا^{۲*}، فتح الله پورفیاض^۲

۱-کارشناسی ارشد، مهندسی سیستم های انرژی، دانشگاه تهران، تهران

۲-دانشیار، مهندسی سیستم های انرژی، دانشگاه تهران، تهران

نویسنده مسئول: mehrpoya@ut.ac.ir

چکیده

در این مقاله، به معرفی و مدل سازی سیستمی پرداخته شده که از انرژی خورشیدی برای تولید هیدروژن از طریق فرآیند الکترولیز با درجه حرارت بالا استفاده می کند. معمولاً پنل های فوتوولتائیک برای تولید برق مورد نیاز استفاده می شود. اما بازدهی پنل های فوتوولتائیک کم است و با افزایش دمای محیط این مقدار کمتر می شود. به این منظور، از کلکتور پارابولیک در این مطالعه برای تامین انرژی حرارتی و الکتریکی برای الکترولیزر استفاده می شود. همچنین با توجه به ذات متغیر انرژی خورشیدی بایستی از یک مخزن ذخیره سازی انرژی نیز استفاده شود. در نهایت نتایج مربوط به مدلسازی سیستم پیشنهادی ارائه شده است.

واژگان کلیدی: سوخت پاک، تولید هیدروژن، الکترولیز آب، الکترولیزر اکسید جامد، نمک هیدرات، کلکتور

تراف سهموی



Design of hydrogen production system using parabolic trough solar collector and thermal energy storage tank

Marzie Karimi¹, Mehdi Mehrpooya^{2*}, Fathollah Pourfayaz²

1- MS of Energy Systems Engineering, University of Tehran, Tehran

2- Associated Professor, Energy Systems Engineering, University of Tehran, Tehran

Corresponding author * mehrpoya@ut.ac.ir

Abstract

In this paper, a system that uses solar energy to produce hydrogen through a high-temperature electrolysis process is introduced and modeled. Photovoltaic panels are commonly used to generate the required electricity. But the efficiency of PV panels is low and decreases with increasing ambient temperature. For this purpose, the parabolic trough collector is used in this study to provide thermal and electrical energy for the electrolyzer. Also, due to the intermittent nature of solar energy, an energy storage tank should be used. Finally, the results of modeling the proposed system are presented.

Keywords: Clean fuel, Hydrogen production, Water electrolysis, Solid oxide electrolyzer, Hydrate salt, Parabolic trough collector



۱- مرور ادبیات

هیدروژن یکی از بهترین جایگزین‌ها برای سوخت‌های فسیلی است. که مزایای بسیاری را نسبت به سایر حامل‌های انرژی، شامل فرم متفاوت ذخیره‌سازی، ارزش حرارتی بیشتر نسبت به سوخت‌های فسیلی، بازده تبدیل انرژی بالا [1] و انتشار نزدیک به صفر کربن در طی فرایند احتراق دارد و... همه این مزایا محققان را ترغیب میکند که بر روی سوخت هیدروژن و چالش‌های مربوط به آن تمرکز کنند.

گذار به توسعه پایدار تمدن بشری به ناچار نیازمند تغییراتی در ترکیب انرژی، توسعه و اجرای فن آوری‌های جدید انرژی از جمله سوخت‌هایی که کربن تولید نمی‌کنند به منظور کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و محدود کردن تغییرات اقلیمی ناشی از تأثیرات انسانی در محیط زیست است.

استفاده وسیع از هیدروژن، به عنوان یک حامل انرژی که از نظر زیست محیطی پاک است و منابع نامحدودی برای تولید آن وجود دارد، می‌تواند یکی از راه‌های ممکن برای توسعه انرژی آینده باشد. پیش‌بینی‌های بلندمدت توسعه جهانی انرژی نشان می‌دهد که بسته به میزان مصرف انرژی مورد انتظار و همچنین شرایط دیگر، بخصوص محدودیت‌های مربوط به انتشار گازهای گلخانه‌ای، تولید و مصرف انرژی مرتبط با هیدروژن بین سال‌های ۲۰۵۰ تا ۲۱۰۰ ممکن است از سطح فعلی تا ده‌ها یا حتی تا صدها بار افزایش یابد.

با توجه به مفهوم اقتصاد هیدروژن، هیدروژن تولید شده از آب به تدریج جایگزین سوخت‌های فسیلی می‌شود و در نیمه دوم قرن ۲۱ انرژی اصلی تبدیل می‌شود [2, 3]. برای این منظور لازم است که بسیاری از مشکلات فنی مربوط به آن حل شود، که ایمنی فن آوری‌های هیدروژن را تضمین کند و روش‌های تولید، ذخیره‌سازی و حمل و نقل هیدروژن را بهبود بخشد.

مشکل اصلی و مورد بحث در مورد استفاده از هیدروژن به عنوان حامل انرژی بازدهی کلی کم آن است. در این رابطه بوسل [4] نشان داد که راندمان کلی همه‌ی تکنولوژی‌های هیدروژن که در آنها هیدروژن از طریق الکترولیز و بر پایه منابع انرژی‌های تجدید پذیر تولید و به عنوان سوخت خودرو مصرف شود بین ۱۹٪ تا ۲۳٪ است حال آنکه بازدهی سیستم مشابه الکتریکی در حالی که باتری خودرو را شارژ کند حدود ۶۹٪ است.

در این ارتباط لازم است توجه شود که بازدهی همیشه نمی‌تواند به عنوان یک معیار برای مقایسه باشد. در بسیاری از موارد (و یا در بیشتر موارد) بسیار مهم است که برآوردهای اقتصادی ارائه شود. علاوه بر این، مطالعات نشان داده شده، یک پارامتر کلیدی برای حاملان انرژی یعنی مدت زمانی که لازم است انرژی ذخیره شود، در نظر گرفته نشده است. واضح است که انرژی الکتریکی را می‌توان به طور مستقیم برای تولید انرژی نهایی و خدمات انرژی با بازدهی بسیار بالا استفاده کرد. اما این وضعیت تنها در زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی نهایی در زمان تولید آن مورد نیاز باشد. با این وجود، برای ارائه خدمات مناسب به مصرف‌کننده انرژی، تولید و مصرف انرژی نباید در یک زمان باشد. این اختلاف زمانی می‌تواند ده‌ها ساعت باشد. در این‌چنین موردی بحث اصلی که مطرح می‌شود این است که برای تولید، حمل و نگهداری کدام مورد اقتصادی تر است: انرژی الکتریکی یا هیدروژن؟ حتی زمان ذخیره انرژی بیشتر می‌تواند در برخی سیستم‌های انرژی از جمله منابع انرژی تجدید پذیر با شرایط عملیاتی متغیر (نیروگاه‌های باد و خورشیدی) مورد نیاز باشد.

نتایج تحقیقات و ارزیابی‌های آقای مارچنکو نشان داد که اقتصاد برق برای ذخیره‌سازی کوتاه مدت انرژی قابل قبول است، در حالی که استفاده از هیدروژن ب ذخیره‌سازی بلند مدت مفید است [5].

چن و همکاران [6] یک سلول الکترولایز اکسید جامد جدید ارائه دادند که، با استفاده از یک بخش هیبریدی منیزیمی، با یک مخزن ذخیره هیدروژن در محل ترکیب شده است. آنالیز حساسیت تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند فشار عملیاتی، ولتاژ الکترولیز و دمای



هوای خنک کننده بر عملکرد این طرح جدید انجام شده است. گزارش ها نشان می دهد که برای کوتاه شدن زمان جذب و افزایش راندمان ذخیره هیدروژن، عملکرد الکترولیزر باید فشار بیشتری داشته باشد.

مطالعات همچنین استفاده از هیدروژن حاصل از تجزیه آب در الکترولیزر اکسید جامد را برای ترکیب با کربن دی اکسید بررسی کرده است [7]. هدف از فرآیندهای پیشنهادی، تولید گاز سنتز است. تجزیه و تحلیل انرژی انجام شده بر روی سیستم پیشنهادی نشان داد که بازده تبدیل انرژی متان و متانول می تواند به ترتیب به ۷۷ و ۵۹ درصد برسد. مطالعه مشابهی توسط مارچیز و همکاران انجام شد [8]. آنها سیستمی را برای جلوگیری از انتشار انتشار کربن دی اکسید در صنایع بالادستی ارائه دادند. نتایج نشان داد که در حضور الکترولیزر اکسید جامد، در بهترین حالت، بازده کارخانه به ۸۱٫۱ درصد می رسد.

یک مطالعه در مورد مهارت سیستم تولید هیدروژن بر اساس یک کلکتور فوتوولتائیک بررسی شده است [9]. اندازه گیری ها و ارزیابی ها برای سه میزان جریان جرم مختلف انجام شده است. نتایج افزایش خروجی دما، ولتاژ خروجی و توان خروجی را نشان می دهد. گزارش ها نشان می دهد که حداکثر بازده حرارتی و الکتریکی معادل ۳۳٫۸٪ و ۸٫۵٪ است. خانمحمادی و سعادت ترقی [10] در حضور و عدم وجود مولد ترموالکتریک (TEG)، یک مدل سازی و ارزیابی ترمودینامیکی را بر روی سیستم تولید هیدروژن انجام دادند. نتایج نشان می دهد که در حالت بدون ژنراتور ترموالکتریک، توان خالص خروجی ۶۶٫۹ کیلووات است و با بازیافت حرارت پسماند ژنراتور ترموالکتریک، این مقدار برابر ۸۰٫۹ کیلووات است. این باعث می شود بازده انرژی از ۶٫۹٪ به ۸٫۱٪ افزایش یابد. تحقیق مشابهی توسط حبیب الله زاده و همکاران پیشنهاد شد [11]. سیستمهای فرعی اعمال شده شامل کلکتورهای سهموی، چرخه رانکین، یک سلول الکترولیز کننده غشا تبادل پروتون و یک مولد ترموالکتریک هستند. یک کد در متلب به منظور کشف نقطه عملکرد بهینه سیستم ساخته شده است. نتایج نشان می دهد که بازدهی انرژی برابر با ۱۳٫۲۹٪ و کل هزینه های انرژی ۶۳٫۹۶GJ/\$ است. ترکیبی از فوتوولتائیک/حرارتی متمرکز با یک چرخه آلی رانکین و یک واحد ذخیره انرژی، توسط النیمر و همکاران پیشنهاد شده است [12]. هدف، بررسی تأثیر دمای سیال در ورودی توربین، تابش خورشید به طور متوسط و دمای محیط بر عملکرد سیستم است. آنها دریافتند که در صورت استفاده از مخزن ذخیره، بازده انرژی می تواند به ۲۱٫۹۵٪ افزایش یابد. آتیز و همکاران [13] سیستمی را با هدف تولید هیدروژن و برق با استفاده از انرژی خورشیدی طراحی کرد. سرانجام، آنها دریافتند که این سیستم توانایی تولید ۳۲۰۴ گرم هیدروژن در هر روز را دارد. آنها همچنین بازده قانون اول و دوم بازده ترمودینامیکی سیستم را به ترتیب ۵/۹۲ و ۱۸/۲۱ درصد محاسبه کردند. سیستم جدیدی برای تولید هیدروژن، خنک کننده و تولید آب گرم ارائه شده است [14]. نوآوری در این طرح استفاده از چرخه رانکین به جای سیکل گاز است. خروجی سیستم معرفی شده جریان هیدروژن با سرعت جریان جرمی نزدیک به یک کیلوگرم در ساعت و ۱۰۲۷ کیلووات برق است. مقادیر بدست آمده برای قانون اول و دوم کارایی ترمودینامیک به ترتیب ۷۱/۶ و ۲۴/۵ درصد است.

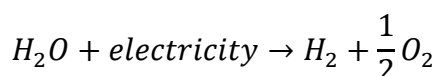
در این مطالعه، یک سیستم نوین توسعه یافته برای تولید هیدروژن معرفی و تحلیل می شود. سیستم پیشنهادی شامل کلکتورهای خورشیدی سهموی، با یک مخزن ذخیره انرژی حرارتی شیمیایی، سلول های الکترولیز کننده اکسید جامد و یک چرخه رانکین است. تجزیه و تحلیل انرژی و اکسرژی در این سیستم ارائه خواهد شد. اگرچه مطالعات متعددی در مورد ادغام کلکتورهای مختلف خورشیدی و الکترولیزرها انجام شده است، اما تلاش برای انجام مطالعه ای در مورد ترکیب کلکتور خورشیدی سهموی با یک مخزن ذخیره انرژی ترموشیمیایی انجام نشده است. هدف اصلی از طراحی این سیستم تولید هیدروژن با دبی ثابت با استفاده از انرژی خورشیدی است. به منظور بررسی تأثیر وجود مخزن ذخیره انرژی گرمایی و عملکرد آن در سیستم، بر عملکرد کلی سیستم، از یک آنالیز حساسیت استفاده می شود.

۲- روش تحقیق

الکترولیز یا برقکافت در شیمی و صنعت به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن از جریان برق مستقیم برای جداسازی عناصر و ترکیب‌هایی که با پیوند شیمیایی به یکدیگر متصلند استفاده می‌شود.

در مورد تجزیه آب، به این واکنش آبکافت نیز گفته می‌شود که طی آن در اثر عبور انرژی الکتریکی از روی آب در اثر وقوع یک واکنش غیرخودبخودی ملکول‌های آب به ملکول‌های هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌شوند.

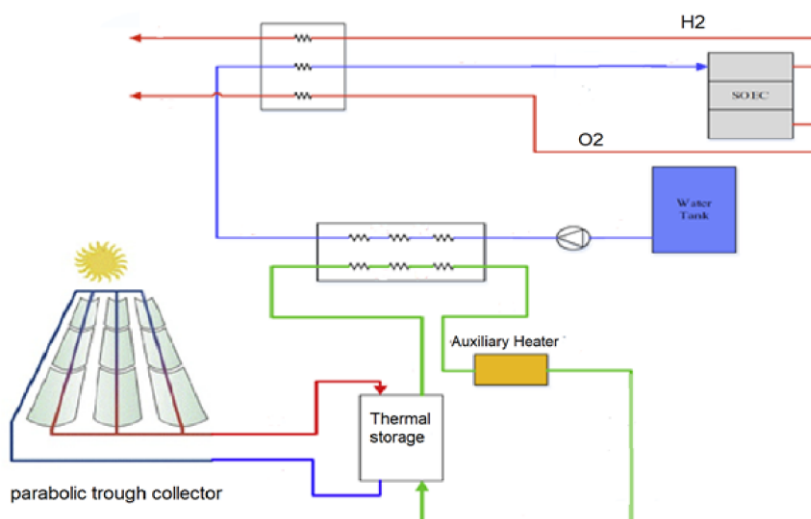
در فرآیند الکترولیز در اثر تجزیه هر مول آب، یک مول هیدروژن و نیم مول اکسیژن حاصل می‌شود.



اجزای اصلی سیستم پیشنهادی عبارتند از: کلکتور تراف سهموی، سیستم ذخیره سازی حرارتی، شبکه مبدل حرارتی و الکترولیز اکسید جامد.

انرژی خورشیدی منبع اصلی انرژی این سیستم است. عملکرد کلی به این صورت است که کلکتور خورشیدی گرما را از خورشید دریافت می‌کند تا دمای سیال جاذب افزایش یابد. بخشی از این انرژی در یک مخزن ذخیره سازی حرارتی ذخیره می‌شود و سیستم را قادر می‌سازد تا به طور مداوم کار کند. جریان خروجی ذخیره سازی حرارتی به سیستم این امکان را می‌دهد تا انرژی حرارتی مورد نیاز برای الکترولیز را به طور مداوم فراهم کند. استفاده از الکترولیزر دما بالا باعث کاهش مصرف برق در بخش الکترولیز می‌شود. انرژی الکتریکی مورد نیاز برای الکترولیزر می‌تواند توسط انرژی خورشیدی و یا از شبکه برق تامین شود. به منظور تامین حرارت کافی برای جریان ورودی به الکترولیزر ممکن است نیاز به استفاده از یک هیتر کمکی هم باشد.

شکل زیر شماتیکی از سیستم را ارائه می‌دهد:



شکل (۱۱) شماتیک سیستم مورد نظر



۲-۱-۱/جزا سیستم

در این بخش به معرفی و بیان لزوم هریک از اجزا در سیستم پیشنهادی پرداخته می‌شود.

۲-۱-۱-۱ کلکتور خورشیدی

منبع اصلی تامین انرژی مورد نیاز برای سیستم، انرژی خورشیدی است. انرژی حرارتی مصرفی توسط الکترولایزر اکسید جامد توسط یک کلکتور تراف سهموی تامین می‌شود.

کلکتور تراف سهموی^۴ نوعی کلکتور حرارتی خورشیدی است که یک سهموی از جنس فلز جلا داده شده اطراف آن را در بر می‌گیرد. نور خورشید که به آینه تابیده شود به طور متمرکز در کانون سهمی، جایی که جسم جاذب قرار گرفته است جمع می‌شود. یک لوله حاوی یک روغن، در طول لوله در خط کانونی آن تعبیه می‌شود.

نور خورشید بر روی لوله متمرکز شده و مایع به وسیله انرژی نور خورشید تا دمایی بالاتر گرم می‌شود. این کلکتور خورشیدی رایج ترین و شناخته شده ترین نوع تراف است.

۲-۱-۲/الکترولایزر

در سیستم پیشنهادی از الکترولایزر اکسید جامد استفاده می‌شود. دلیل انتخاب این نوع الکترولایزر دمای بالای کارکرد آن است که باعث می‌شود بخش زیادی از انرژی مورد نیاز به صورت انرژی حرارتی تامین شود و میزان انرژی الکتریکی مصرفی کاهش یابد.

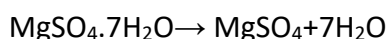
در این الکترولایزر جریان‌های جرمی شامل دو بخش ورودی و خروجی‌اند. بخش ورودی شامل جریان آب و بخش خروجی شامل جریان اکسیژن و هیدروژن حاصل از تجزیه الکتریکی و حرارتی آب است.

۲-۱-۳ مخزن ذخیره انرژی

با توجه به ذات ناپایدار و متغییر انرژی خورشیدی به این معنا که شدت تابش همواره ثابت نبوده و در زمان شب این میزان به صفر می‌رسد همچنین یک سیستم ایده‌آل سیستمی است که بتواند به طور مداوم و ثابت انرژی مورد نیاز را تامین کند. به همین منظور بایستی از یک مخزن ذخیره سازی انرژی حرارتی بهره گرفته شود تا سیستم متضمن تامین مداوم انرژی به الکترولایزر باشد.

نمک‌های هیدراته در نرخ بالای انتقال حرارت ذوب می‌شوند و ساختار کریستالی آنها تخریب می‌شود با این وجود انرژی ذخیره شده توسط آنها برای بازه‌های طولانی قابل دسترسی است. برای مثال با استفاده از انرژی خورشیدی برای بی آب کردن نمک های هیدراته و ذخیره آب و نمک بی آب به صورت جداگانه می توان انرژی را تا زمستان ذخیره کرد، در آن زمان دوباره نمک بی‌آب و بخار آب را با هم ترکیب می‌کنند تا انرژی ذخیره شده آزاد گردد.

در سیستم مورد بررسی ذخیره سازی انرژی حرارتی توسط نمک هیدراته منیزیم سولفات ذخیره می‌شود که واکنش بی‌آب شدن آن به شرح زیر است:



۲-۲-۲ مدل سازی الکترولایزر اکسید جامد

ولتاژ مورد نیاز اعمالی بر الکترولایزر برای تجزیه آب از رابطه زیر بدست می‌آید [10]:

⁴ Parabolic Trough Collector

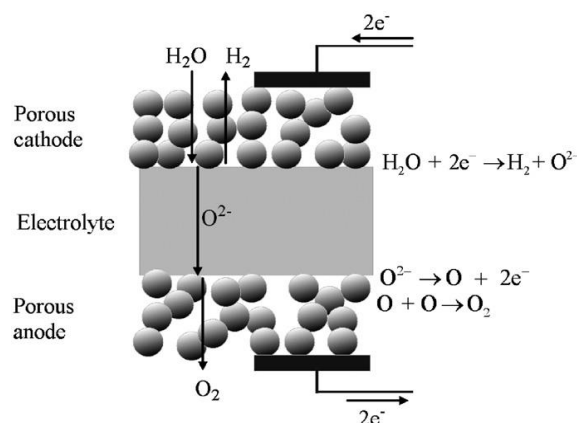
$$V = E + \eta_{conc.a} + \eta_{conc.c} + \eta_{act.a} + \eta_{act.c} + \eta_{ohmic} \quad (۱)$$

که در این رابطه E ولتاژ تعادلی^۵، $\eta_{conc.c}$ و $\eta_{conc.a}$ پتانسیل اضافه^۶ تمرکزی در کاتد و آند و η_{ohmic} پتانسیل اضافه اهمی (برای غلبه بر مقاومت‌های اهمی موجود) و $\eta_{act.c}$ و $\eta_{act.a}$ پتانسیل اضافی فعالسازی در آند و کاتد هستند. ولتاژ تعادلی مورد نیاز SOEC از رابطه نرنست^۷ قابل حصول است [10]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2}^0 (P_{O_2}^0)^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}^0} \right] \quad (۲)$$

که در آن R ثابت جهانی گاز و برابر 8.3145 J/molK و F ثابت فارادی برابر 9.6485×10⁴ C/mol است. همچنین T دما بر حسب کلوین و $P_{H_2}^0$ ، $P_{O_2}^0$ و $P_{H_2O}^0$ فشار جزئی بخار برای هیدروژن، اکسیژن و بخار آب در الکتروکود هستند. به علاوه پتانسیل استاندارد E_0 بر حسب ولت از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$E_0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (۳)$$



شکل ۲) تولید هیدروژن بوسیله الکترولایزر اکسید جامد برگرفته از منبع [10]

۱-۲-۲ Concentration overpotential

Overpotential غلظتی ناشی از مقاومت در برابر جابجایی واکنش دهنده‌ها در برابر نزدیک شدن به محل واکنش و مقاومت محصولات واکنش در برابر جابجایی و خروج از محل واکنش است. برای یک سلول اکسید جامد، پتانسیل اضافه غلظتی (تمرکزی) می‌تواند با توجه به اختلاف غلظت گاز بین سطح الکتروکود و رابط الکتروکودهای الکتریکی به شرح زیر بیان شود:

$$\eta_{conc.c} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2}^I P_{H_2O}^0}{P_{H_2}^0 P_{H_2O}^I} \right] \quad (۴)$$

$$\eta_{conc.a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{P_{O_2}^I}{P_{O_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (۵)$$

^۵ Equilibrium voltage

^۶ Overpotential (polarization)

^۷ Nernst equation

که در آن P^0 و P^I فشار جزئی در سطح الکترود و سطح تماس بین الکترود و الکترولیت است. هنگامی که واکنش در سطح تماس الکترود و الکترولیت رخ می‌دهد، جرم هر عنصر شرکت کننده در واکنش در حالت پایا ثابت باقی می‌ماند:

$$\nabla \cdot N_i = 0 \quad (6)$$

که N_i نرخ مصرف یا تولید جزء i ام در الکترود متخلخل الکترولایزر است. عامل اصلی تغییرات جرم در الکترود انتشار^۸ است که از طریق گرادیان غلظت یا گرادیان فشار جزئی رخ می‌دهد. رابطه فیک برای این مقدار به شرح زیر است:

$$N_i = -\frac{D_i^{eff}}{RT} \frac{\partial(y_i P)}{\partial x} = -\frac{D_i^{eff}}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial x} \quad i=1,2,\dots \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[-\frac{D_i^{eff}}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial x} \right] = 0 \quad (8)$$

i در کاتد، آب و برای آند اکسیژن است. که x عمق محاسبه شده از سطح الکترود است. در سطح تماس کاتد و الکترولیت ($x = d_c$) ضخامت کاتد، میزان انتشار H_2O به سطح تماس، برابر با میزان مصرف H_2O در حالت پایا، توسط چگالی جریان الکتریکی J کنترل می‌شود بنابراین نرخ انتقال جرم برابر است با:

$$N_{H_2O} = \frac{J}{2F} \quad (9)$$

با استفاده از دو رابطه (۷) و (۹)، رابطه فیک در نقاط مرزی به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$\left. \frac{\partial P_{H_2O}}{\partial x} \right|_{x=d_c} = -\frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} \quad (10)$$

با اعمال شرط مرزی دیریکله بر رابطه (۸) داریم:

$$P_{H_2O}^I = P_{H_2O}^0 - \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c \quad (11)$$

از آنجایی که نرخ مولی مصرف بخار آب برابر با نرخ مولی تولید هیدروژن است، فشار کل کاتد ثابت می‌ماند بنابراین:

$$\begin{aligned} P_{H_2}^I &= P - P_{H_2O}^I = P - \left(P_{H_2O}^0 - \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c \right) \\ &= P_{H_2O}^0 + \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c \end{aligned} \quad (12)$$

از جایگذاری روابط (۱۱) و (۱۲) در رابطه (۴) مقدار پتانسیل اضافی کاتد برابر است با:

$$\eta_{conc.c} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(P_{H_2O}^0 + \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c) P_{H_2O}^0}{(P_{H_2}^0 - \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c) P_{H_2}^0} \right] = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{1 + \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c \frac{P_{H_2O}^0}{P_{H_2}^0}}{1 - \frac{J}{2F} \frac{RT}{D_{H_2O}^{eff}} d_c \frac{P_{H_2}^0}{P_{H_2O}^0}} \right] \quad (13)$$

⁸ Diffusion

انتشار در الکترودهای متخلخل عمدتاً براساس دو مکانیزم، یعنی انتشار مولکولی و انتشار Knudsen است. ضریب انتشار موثر بخار می تواند با ترکیب این دو مکانیسم انتشار با استفاده از فرمول بوسنکه بیان شود:

$$\frac{1}{D_{H_2O}^{eff}} = \frac{\xi}{n} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2O.k}} \right) \quad (14)$$

که $\frac{\xi}{n}$ نسبت انحنا به تخلخل کاتد و $\frac{\xi}{n} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} \right)$ معکوس ضریب نفوذ ملکولی متقابل برای سیستم دوتایی آب و هیدروژن و $\frac{\xi}{n} \left(\frac{1}{D_{H_2O.k}} \right)$ معکوس ضریب موثر نفوذ کوانستون برای بخار است. در سمت آند، اکسیژن تنها ماده در فاز گاز است که در لایه متخلخل الکتروود جابجا می شود. در سطح تماس آند-الکتروولیت نرخ انتشار اکسیژن از سطح تماس برابر با نرخ تولید اکسیژن در حالت پایاست.

$$N_{O_2} = -\frac{J}{4F} \quad (15)$$

متشابهات معادلات مربوط به شرایط مرزی آند به صورت زیر در می آید:

$$\left. \frac{\partial P_{O_2}}{\partial x} \right|_{x=d_a} = \frac{J}{4F} \frac{RT}{D_{O_2}^{eff}} \quad (16)$$

با اعمال شرط مرزی دیریکله در سطح آند و حل معادله (۸) با شرط مرزی (۱۵) و (۱۶) فشار جزئی اکسیژن در سطح تماس آند-الکتروولیت برابر است با:

$$P_{O_2}^I = P_{O_2}^0 + \frac{J}{4F} \frac{RT}{D_{O_2}^{eff}} d_a \quad (17)$$

در نهایت پتانسیل اضافی غلظتی از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\eta_{conc.a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[1 + \frac{J}{4F} \frac{RT}{D_{O_2}^{eff} P_{O_2}^0} d_a \right] \quad (18)$$

Activation overpotential ۲-۲-۲

Overpotential فعال سازی یک معیار از فعالیت الکتروودها است. نشان دهنده پتانسیل اضافی مورد نیاز برای واکنش الکتروشیمیایی است. رابطه بین overpotential فعال سازی الکتروود و چگالی جریان را می توان با معادله باتلر-والر بیان کرد:

$$J = J_{o.i} \left[\exp \left(\frac{\alpha z F \eta_{act.i}}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta_{act.i}}{RT} \right) \right] \quad (19)$$

که $J_{o.i}$ چگالی تبادل جریان و $\eta_{act.i}$ پتانسیل اضافی فعال سازی برای آند یا کاتد است. α فاکتور تقارن یا ضریب تبادل بار و z تعداد الکترون های تولید شده در هر واکنش است. در مورد الکتروولیز آب $\alpha = 0.5$ و $z=2$ می باشند.

نهایتاً پتانسیل اضافی فعال سازی یک الکتروود از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\eta_{act.i} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_{o.i}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{J}{2J_{o.i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{o.i}} \right)^2 + 1} \right] \quad i=a,c \quad (20)$$



در الکتروشیمی $J_{o.i}$ نشان دهنده آمادگی الکتروکاتود برای ادامه واکنش الکتروشیمیایی است. در کاتد، مراحل مهم واکنش الکتروشیمیایی شامل جذب H_2O ، انتقال بار، دفع H_2 و الحاق یونهای اکسیژن در الکترولیت است. در سمت آند، مراحل اصلی واکنش انتقال بار و دفع اکسیژن است. مراحل فوق نه تنها به پارامترهای عملیاتی، مثل فشار دما و فشار جزئی واکنش دهنده یا محصول بستگی دارد، بلکه پارامترهای ماده، یعنی طول مرز سه فاز (TPB) نیز بستگی دارد. مطالعات قبلی نشان داده است که غلظت واکنش دهنده یا محصول اثر کوچکی بر چگالی جریان مبادله دارد، در حالی که اثر دما بیشتر قابل توجه است. با توجه به اثر دما، چگالی جریان مبادله می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$J_{o.a} = \gamma_a \exp\left(-\frac{E_{act.a}}{RT}\right) \quad (21)$$

$$J_{o.c} = \gamma_c \exp\left(-\frac{E_{act.c}}{RT}\right) \quad (22)$$

که γ_a و γ_c به ترتیب ضرایب نمایی آند و کاتد هستند؛ $E_{act.a}$ و $E_{act.c}$ به ترتیب انرژی فعال سازی در آند و کاتد است. چگالی جریان مبادله چگالی جریان در پتانسیل اضافی صفر است.

۳-۲-۲ Ohmic overpotential

صفحات الکتریکی و الکترودها معمولاً رسانایی الکتریکی بیشتری نسبت به الکترولیت دارند. بنابراین، تأثیر آنها بر پتانسیل اضافی مقاومتی را می توان نادیده گرفت. بر طبق قانون اهم، پتانسیل اضافه اهمی الکترولایزر اکسید جامد را می توان برحسب خواص الکترولیت به صورت زیر بیان کرد:

$$\eta_{ohmic} = 2.99 \times 10^5 J \exp\left(\frac{10300}{T}\right) \quad (23)$$

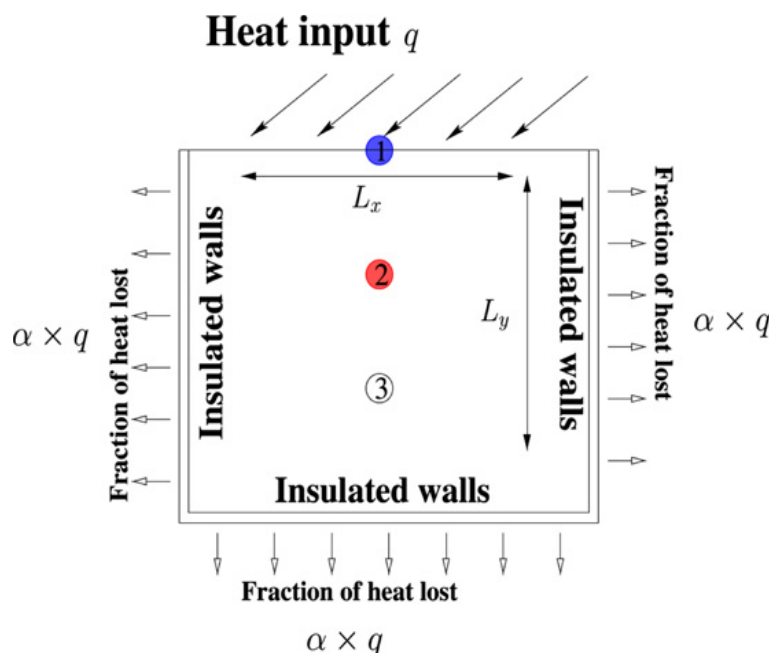
که در این رابطه L ضخامت الکترولیت بر حسب میکرون است. مقادیری که در شبیه سازی استفاده شده اند در جدول ۱ ارائه شده اند:

جدول ۱۱ مقادیر عددی استفاده شده در مدل سازی الکترولایزر

نماد	توضیح	مقدار
T	دمای عملکردی (K)	۱۲۷۳
P	فشار عملیاتی (bar)	۱
γ_a	پیش ضریب نمایی برای چگالی جریان تبدیلی آند (Am^{-2})	$2/0.51 \times 10^{-9}$
γ_c	پیش ضریب نمایی برای چگالی جریان تبدیلی کاتد (Am^{-2})	$1/344 \times 10^{-10}$
$E_{act.a}$	انرژی فعال سازی برای آند ($Jmol^{-1}$)	$1/2 \times 10^5$
$E_{act.c}$	انرژی فعال سازی برای کاتد ($Jmol^{-1}$)	$1/0 \times 10^5$
n	تخلخل الکتروکاتود	۰/۴۸
ξ	انحنای الکتروکاتود	۵/۴
r	شعاع میانگین تخلخل (μm)	۱/۰۷
L	ضخامت الکترولیت (μm)	۱۰۰۰
d_c	ضخامت کاتد (μm)	۱۰۰
d_a	ضخامت آند (μm)	۱۰۰

۲-۳- مدل سازی مخزن ذخیره

به منظور شبیه سازی واکنش درحال انجام درون مخزن ذخیره سازی با فرض دو بعدی بودن مسئله یک مربع با ابعاد L_x, L_y را که با نمک هیدراته منیزیم سولفات پر شده است در نظر می گیریم که از مرز بالایی آن حرارت مازاد ورودی از کلکتور خورشیدی با نرخ q وارد می شود درمورد سایر دیواره های مخزن (چپ و راست و پائینی) می توان کیفیت عایق بندی را با استفاده از یک پارامتر مانند α بیان کرد که این پارامتر می تواند مقادیر بین ۰ و ۱ به خود بگیرد. به این صورت که به ازای $\alpha=0$ عایق بندی کاملاً ایده آل است و هیچ حرارتی از آن به بیرون تلف نمی شود.



شکل ۳) شماتیک مخزن ذخیره انرژی حرارتی برگرفته از منبع [15].

در این مدل سازی فرض بر این است که دمای هر ترکیب شامل نمک هیدراته نمک بی آب و بخار آب در هر لحظه و در هر مکان یکسان باشد.

پیش از رسیدن به دمای دهیدراته شدن (T_r) نمک کم کم گرم می شود تا به دمای تغییر فاز برسد که در این دما نمک هیدراته شروع به آزاد کردن بخار آب می کند. انرژی شیمیایی مورد نیاز برای فرایند به سرعت واکنش و آنتالپی دهیدراته کردن بستگی دارد [15].

۲-۳-۱ قوانین بقا

قوانین حاکم بر مخزن ذخیره سازی معرفی شده شامل قانون بقای جرم و قانون بقای انرژی هستند.

قانون بقای انرژی برای این سیستم به صورت زیر حاصل می شود:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(M_h N_h C_h + M_s N_s C_s + M_g N_g C_g) T] = \nabla (K \nabla T) + r M_h N_h \Delta H \quad (24)$$

که در این رابطه:

$$r = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (25)$$

$$K = \beta_h K_h + \beta_s K_s + \beta_g K_g \quad (26)$$

$$\beta_j = M_j N_j / \rho_h \quad (27)$$

همچنین بقای جرم با توجه به بسته بودن سیستم وعدم تبادل جرم با بیرون از واکنشگاه به صورت زیر است:

$$M_h \frac{\partial N_h}{\partial t} + M_s \frac{\partial N_s}{\partial t} + M_g \frac{\partial N_g}{\partial t} = 0 \quad (28)$$

تغییرات در جرم نمک هیدراته و فرآورده های واکنش آن بر اساس سرعت واکنش و نسبت های استوکیومتری واکنش قابل حصول است:

$$\frac{\partial N_h}{\partial t} = -r N_h \quad (29)$$

حال باتوجه به ضرایب استوکیومتری بدست آمده از موازنه جرم واکنش داریم:

$$\frac{\partial N_h}{\partial t} = -\frac{\partial N_s}{\partial t} \quad (30)$$

$$\frac{\partial N_h}{\partial t} = -7 \frac{\partial N_g}{\partial t} \quad (31)$$

جدول ۲ مقادیر و ثوابت استفاده شده در مدل سازی مخزن ذخیره انرژی حرارتی

نماد	توضیح	مقدار
M_h	وزن ملکولی $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (gr/mol)	۲۴۶
M_s	وزن ملکولی MgSO_4 (gr/mol)	۱۲۰
M_g	وزن ملکولی H_2O بخار (gr/mol)	۱۸
ρ_h	چگالی $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (kg/m^3)	۱۶۸۰
ρ_s	چگالی MgSO_4 (kg/m^3)	۲۶۶۰
ρ_g	چگالی H_2O (kg/m^3)	۰/۴۶۶۴۵
C_h	گرمای ویژه $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (J/kgK)	۱۵۴۶
C_s	گرمای ویژه MgSO_4 (J/kgK)	۸۰۰
C_g	گرمای ویژه H_2O (J/kgK)	۱۹۷۵۱
ΔH	آنتالپی دهیدرات کردن (J/kg)	۸۵۳۶/۱۸
K_h	ضریب هدایت حرارتی گرمای ویژه $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (W/mK)	۰/۴۸
K_s	ضریب هدایت حرارتی گرمای ویژه MgSO_4 (W/mK)	۰/۴۸
K_g	ضریب هدایت حرارتی گرمای ویژه H_2O (W/mK)	۰/۰۲۶
A	فاکتور فرکانسی در در رابطه آرنیوس	۱/۶۷×۱۰ ^۵
E	انرژی فعال سازی در رابطه آرنیوس	۵۵
T_r	دمای دهیدراته شدن	۴۷۳
R	ثابت جهانی گاز (J/kmol)	۸/۳۱۴

۲-۳-۲ شرایط مرزی و شرایط اولیه

در زمان $t=0$ دمای کل سیستم برابر 443 کلوین و تعداد مولهای منیزیم سولفات هیدراته $6,14$ مول و مقدار نمک خشک و بخار آب در زمان اولیه برابر صفر در نظر می گیریم. همچنین در مرز فوقانی شار حرارتی ورودی با مقدار ثابت $q=1000\text{w/m}^2$ وارد می شود. سایر دیواره ها ایزوله هستند و درجه عایق بندی با ضریب α تعریف میشود بدین صورت که برای $\alpha=0$ دیواره ها کاملاً عایق هستند و هیچ حرارتی از آنها خارج نمی شود. سایر مقادیر و ثوابت استفاده شده در حل مسئله به شرح جدول ۲ است.

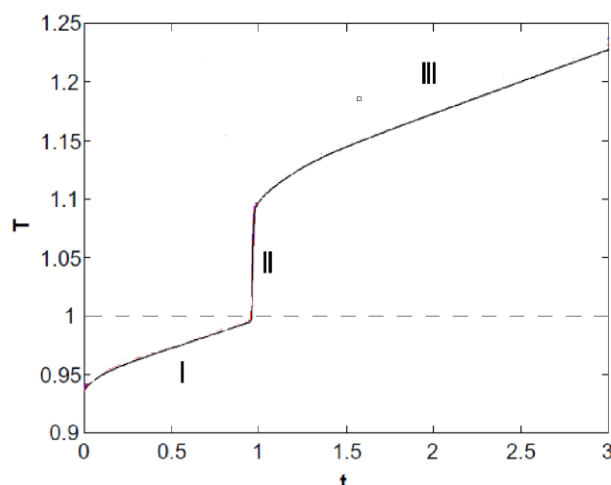
۳- یافته ها

نتایج حاصل از مدل سازی الکترولایزر در متلب شامل بازدهی الکترولایزر و مقدار دبی جرمی هیدروژن خروجی از الکترولایزر است. به ازای داده های ورودی با مقادیر ارائه شده در بخش قبل خروجی های مدل به شرح زیر است:

بازدهی الکترولایزر که برابر است با نسبت میزان انرژی قابل حصول از هیدروژن بدست آمده به کل کار و گرمای ورودی به الکترولایزر این مقدار برای الکترولایزر مدل شده برابر 62% و دبی جرمی هیدروژن تولیدی برابر 0.03 کیلوگرم بر ثانیه است.

نتایج مرتبط به مدلسازی مخزن ذخیره انرژی حرارتی با استفاده از روش تفاضل محدود با نرم افزار متلب، همراه با توضیحات مربوطه در زیر ارائه شده اند:

معادلات ارائه شده در بخش ۱-۳-۲ به صورت عددی برای به دست آوردن تغییرات دما در مکان های مختلف در دامنه حل شده اند، همانطور که در شکل زیر قابل مشاهده است، در منطقه I تا زمانی که دمای بی بعد به مقدار یک (یعنی تا زمانی که دما کمتر از دمای دهیدراته شدن است)، رفته رفته افزایش می یابد. پس از این یک انتقال ناگهانی به دمای بالاتر در طی دفع آب توسط نمک ها داریم (منطقه II). پس از آن درجه حرارت دوباره به صورت خطی افزایش می یابد (منطقه III).



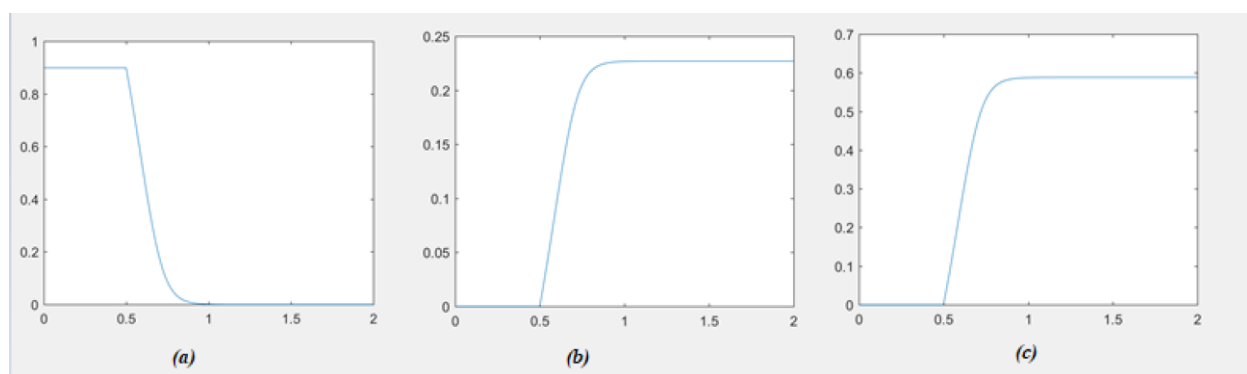
شکل ۴) تغییرات دمای بدون بعد درون مخزن ذخیره سازی با گذشت زمان با فلاکس حرارتی ثابت

سه شکل زیر تغییرات زمانی غلظت اجزای شیمیایی را در زمانهای مختلف نشان می دهد. غلظت نمک هیدراته به دلیل افزایش درجه حرارت رفته رفته کاهش می یابد و فرم بدون آب آن تولید می شود در نتیجه غلظت آن افزایش می یابد. در مورد بخار آب نیز همزمان با افزایش دما و تجزیه نمک هیدراته به نمک بی آب، غلظت بخار آب رفته رفته افزایش می یابد. این افزایش با توجه به نسبت های استوکیومتری، از نظر مولی هفت برابر افزایش غلظت در نمک بی آب است.

در شکل‌های زیر نیز مانند پروفایل دمایی، سه بخش توضیح داده شده قابل ملاحظه اند. در بخش اول و تا زمانی که دمای مخزن به دمای دهیدراته شدن برسد، غلظت همه مواد ثابت می‌ماند.

در بخش دوم یعنی زمانی که دما به دمای دهیدراته شدن رسیده است، غلظت نمک هیدرات دفعه‌تاً شروع به کاهش می‌کند و متعاقباً با تولید نمک بی‌آب و بخار آب غلظت آنها رو به افزایش می‌رود.

در بخش سوم، پس از آنکه همه نمک‌های هیدراته تجزیه شدند، واکنش پایان یافته و دیگر تغییر در غلظت مواد شیمیایی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۵) تغییرات غلظت بدون بعد شده مواد در زمان بی بعد (a): منیزیم سولفات هفت آبه (b): منیزیم سولفات (c): بخار آب

۴- بحث و نتیجه‌گیری

در این مقاله، یک سیستم تولید هیدروژن طراحی و تحلیل شد. برای مدل سازی زیر سیستم ها از نرم افزار MATLAB و aspen HYSYS استفاده شد. بازدهی انرژی الکترولایزر مدل شده برابر ۶۲٪ و دبی جرمی هیدروژن تولیدی برابر ۰/۰۰۳ کیلوگرم بر ثانیه است.

نمودار تغییرات غلظت برای مواد موجود در مخزن ذخیره سازی انرژی حرارتی، در زمان شارژ و دشارژ ارائه شده‌اند. همچنین پروفیل دمایی مخزن ذخیره حرارتی در زمان ترسیم شده است. نتایج کارکرد مناسب سیستم ارائه شده را نمایان ساخته است.



منابع

- [1] C. Acar and I. Dincer, "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources," *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.060.
- [2] N. Z. Muradov and T. N. Veziroğlu, "'Green' path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.054.
- [3] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan, "The hydrogen economy," *Physics Today*. 2004, doi: 10.1063/1.1878333.
- [4] U. Bossel, "Does a hydrogen economy make sense?," *Proc. IEEE*, 2006, doi: 10.1109/JPROC.2006.883715.
- [5] O. V. Marchenko and S. V. Solomin, "The future energy: Hydrogen versus electricity," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.132.
- [6] B. Chen, H. Xu, H. Zhang, P. Tan, W. Cai, and M. Ni, "A novel design of solid oxide electrolyser integrated with magnesium hydride bed for hydrogen generation and storage – A dynamic simulation study," *Appl. Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.089.
- [7] M. Marchese, E. Giglio, M. Santarelli, and A. Lanzini, "Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies," *Energy Convers. Manag.* X, 2020, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100041.
- [8] D. Parigi, E. Giglio, A. Soto, and M. Santarelli, "Power-to-fuels through carbon dioxide Re-Utilization and high-temperature electrolysis: A technical and economical comparison between synthetic methanol and methane," *J. Clean. Prod.*, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.087.
- [9] S. Senthilraja, R. Gangadevi, R. Marimuthu, and M. Baskaran, "Performance evaluation of water and air based PVT solar collector for hydrogen production application," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.223.
- [10] S. khanmohammadi and M. Saadat-Targhi, "Performance enhancement of an integrated system with solar flat plate collector for hydrogen production using waste heat recovery," *Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.01.096.
- [11] A. Habibollahzade, E. Gholamian, P. Ahmadi, and A. Behzadi, "Multi-criteria optimization of an integrated energy system with thermoelectric generator, parabolic trough solar collector and electrolysis for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.143.
- [12] M. A. Al-Nimr, M. Bukhari, and M. Mansour, "A combined CPV/T and ORC solar power generation system integrated with geothermal cooling and electrolyser/fuel cell storage unit," *Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.05.142.
- [13] A. Atiz, H. Karakilcik, M. Erden, and M. Karakilcik, "Assessment of electricity and hydrogen production performance of evacuated tube solar collectors," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.100.
- [14] O. Bamisile, Q. Huang, W. Hu, M. Dagbasi, and A. D. Kemena, "Performance analysis of a novel solar PTC integrated system for multi-generation with hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.234.
- [15] G. Balasubramanian, M. Ghommam, M. R. Hajj, W. P. Wong, J. A. Tomlin, and I. K. Puri, "Modeling of thermochemical energy storage by salt hydrates," *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2010, doi: 10.1016/j.jheatmasstransfer.2010.08.012.