

Bartosz CERAN*
Jakub DŁUGOSZ**
Halina KRUCZEK**

ANALIZA ENERGETYCZNA SYSTEMU OGNIW PALIWOWYCH Z JONOWYMIENNĄ MEMBRANĄ POLIMEROWĄ - PEMFC

W referacie przedstawiono wyniki analizy energetycznej systemu ogniw paliwowych NEXA ze stosem ogniw z jonowymienną membraną polimerową o mocy 1,2 kW. Opisano podstawy teoretyczne przeprowadzania obliczeń energetycznych stosów ogniw paliwowych. Przedstawiono zależności matematyczne opisujące sprawności wytwarzania mocy elektrycznej i cieplnej wykorzystujące wielkości stosowane w energetyce (moc elektryczna, strumień energii chemicznej, wartość opałowa i ciepło spalania paliwa) oraz wielkości stosowane w elektrochemii (siła elektromotoryczna ogniwa, potencjał termo-neutralny).

SŁOWA KLUCZOWE: systemy ogniw paliwowych, stos ogniw paliwowych, sprawność

1. WPROWADZENIE

System ogniw paliwowych stanowi zespół urządzeń do których należą:

- stos ogniw paliwowych, będący głównym elementem systemu, stos składa się z pojedynczych ogniw paliwowych zbudowanych z anody, katody i elektrolitu, ten ostatni w przypadku ogniw typu PEMFC stanowi jonowymienna membrana polimerowa,
- układ dostarczania paliwa do kanałów anodowych. W zależności od rozwiązania systemu paliwo dostarczane jest z butli lub reformera. Systemy ogniw paliwowych typu PEM oparte na reformingu paliwa wymagają czasu na uzyskanie mocy nominalnej do dwóch godzin, natomiast systemy zasilane bezpośrednio czystym wodorem wymagają kilku minut od uruchomienia, ale nie powinny pracować przy pełnym obciążeniu, aż do uzyskania znamionowej wartości temperatury pracy tj. 50 – 80 °C [2],

* Politechnika Poznańska.

** Politechnika Wrocławska.

- układ dostarczania powietrza do kanałów katodowych. Głównym elementem układu jest kompresor powietrza, który stanowi największy odbiornik potrzeb własnych systemu,
- układ chłodzenia stosu ogniwi paliwowych - ciepło wytwarzane podczas pracy stosu ogniwi paliwowych należy odbierać w sposób ciągły,
- układ elektroniczny – sterowanie, czujniki pomiarowe.

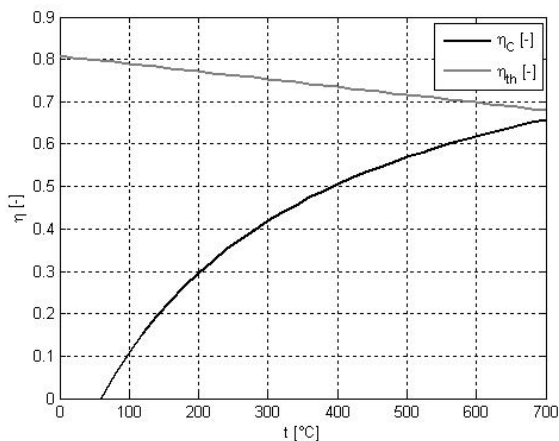
Ogniwa paliwowe są uznawane za jedną z najbardziej obiecujących i perspektywicznych technologii wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Przewiduje się ich zastosowanie zarówno dla elektrowni dużych mocy jak i małych źródeł rozproszonych.

W przeciwieństwie do obiegów cieplnych i silników spalinowych sprawność ogniwi paliwowych nie podlega ograniczeniom obiegu Carnot'a. Silniki spalinowe dobrze pracują w stałych warunkach i charakteryzują się wąskim zakresem mocy maksymalnej, poza którymi ich sprawność znacząco spada. Natomiast ogniwa paliwowe charakteryzują się wysoką sprawnością w szerokim zakresie mocy i temperatur, dlatego doskonale nadają się do pracy przy zmiennych obciążeniach. Bardzo cenną cechą ogniwi paliwowych jest ich wysoka sprawność przy niewielkim obciążeniu [5]. Sprawność przetwarzania energii zawartej w paliwie przez ogniwa, także podlega ograniczeniom wynikającym z zasad termodynamiki, ale są to całkiem inne ograniczenia niż dla silników cieplnych [3, 4].

Sprawność obiegu cieplnego jest uzależniona od temperatury górnego źródła ciepła T_1 i temperatury dolnego źródła ciepła T_2 zgodnie ze wzorem Carnota:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (1)$$

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie wartości sprawności teoretycznej ogniwa paliwowego ze sprawnością cyklu Carnota w funkcji temperatury pracy



Rys. 1. Porównanie sprawności teoretycznej w funkcji temperatury ogniwa paliwowego i limitu Carnot'a ($T_2 = 60^\circ\text{C}$)

Teoretyczna wartość sprawności ogniwa paliwowego jest zdefiniowana następująco [6]:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

gdzie: ΔG^1 – zmiana entalpii swobodnej (normalnej energii wymiany Gibbsa) reakcji [kJ/mol] ΔG , ΔH^2 – ciepło reakcji procesu chemicznego (zmiana entalpii) [kJ/mol], T – temperatura reakcji [K], ΔS – zmiana entropii w wyniku reakcji chemicznej [kJ/K·mol].

Wartości ΔG i ΔH dla warunków standardowych (T = 298 K, p = 10⁵ Pa), zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1.1. Porównanie wartości ΔG i ΔH w zależności od stanu skupienia wody

Reakcja chemiczna	ΔG^0 [kJ/mol]	ΔH^0 [kJ/mol]
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$	-228,57	-241,82
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(c)$	-237,13	-285,83

Zmiana entalpii reakcji ΔH energetycznie odpowiada wartości opałowej wodoru, jeśli woda jest produktem gazowym lub ciepłu spalania wodoru, jeśli produktem jest woda w stanie ciekłym:

$$-\Delta H_{H_2O(g)} = Q_{wH_2} \left[\frac{kJ}{mol} \right] \quad (3)$$

$$-\Delta H_{H_2O(c)} = Q_{cH_2} \left[\frac{kJ}{mol} \right] \quad (4)$$

Wartość teoretycznej sprawności ogniwa paliwowego obliczona na podstawie wzoru 2 dla wody w stanie ciekłym wynosi 0,83. Literatura [1] podaje także wartość teoretycznej sprawności dla wody w stanie gazowym równą 0,95. Definiowanie sprawności ogniwa paliwowego w odniesieniu do wartości opałowej pozwala na porównywanie jej wartości z innymi technologiami wytwarzania energii elektrycznej wykorzystujących energię chemiczną.

Producenci systemów ogniw paliwowych typu PEMFC w specyfikacji technicznej podają dwie wartości sprawności energetycznej:

- wartość sprawności odniesioną do wartości opałowej paliwa (ang. LHV – Low Heating Value),

¹ $\Delta G < 0$ oznacza samorzutny przebieg reakcji chemicznej.

² $\Delta H < 0$ oznacza egzotermiczny charakter procesu.

– wartość sprawności odniesioną do ciepła spalania paliwa (ang. HHV – High Heating Value).

Wartość siły elektromotorycznej E^0 idealnego ogniwa wodorowo tlenowego w warunkach izotermiczno-izobarycznych można opisać za pomocą normalnej energii wymiany Gibbsa:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} \quad (5)$$

gdzie: E^0 – SEM ogniwa przy ciśnieniu standardowym [V], F – stała Faradaya [C/mol], z^3 - liczba elektronów uczestniczących w procesie [-].

Wartość napięcia odwracalnego dla wody w stanie gazowym w warunkach standardowych wynosi $E_0 = 1,23$ V, zaś dla wody w stanie ciekłym $E_0 = 1,184$ V. Rzeczywista wartość SEM otwartego obwodu ogniwa paliwowego wodorowo-tlenowego opisana jest równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}}\right) \quad (6)$$

gdzie: E^0 – SEM ogniwa przy ciśnieniu standardowym [V], R – stała gazowa [J/mol·K], T – temperatura pracy ogniwa [K], p – wartości ciśnienia cząsteczkowego poszczególnych składników.

Do celów obliczeniowych w analizie elektrochemicznych źródeł energii wprowadzono pojęcie napięcia termoneutralnego (ang. thermoneutral voltage) zdefiniowanego jako:

$$E_t^0 = -\frac{\Delta H^0}{zF} \quad (7)$$

Jest to wartość napięcia wyjściowego jakie osiągnie ogniwo paliwowe przy teoretycznym założeniu, że 100 % energii chemicznej zostanie przekształcone w energię elektryczną. Wartość napięcia termoneutralnego dla wody w stanie gazowym w warunkach standardowych wynosi $E_t = 1,253$ V, a dla wody w stanie ciekłym $E_t = 1,481$ V.

2. ANALIZA ENERGETYCZNA SYSTEMU OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEMFC

Sprawność sytemu ogniw paliwowych jest zdefiniowana jako:

$$\eta_{SOP} = \eta_{stosu} \eta_{pal} (1 - \varepsilon) \quad (8)$$

gdzie: η_{SOP} – sprawność systemu ogniw paliwowych, η_{stosu} – sprawność energetyczna stosu ogniw paliwowych, η_{pal} – sprawność paliwowa (ang. fuel efficiency), ε – wskaźnik potrzeb własnych systemu.

³ Dla wodoru $z = 2$, dla tlenu $z = 4$.

2.1. Sprawność stosu ogniw paliwowych

Sprawność energetyczną stosu ogniw paliwowych wyraża zależność:

$$\eta_{stosu} = \eta_{elstosu} + \eta_{qstosu} \quad (9)$$

gdzie: $\eta_{elstosu}$ – sprawność wytwarzania mocy elektrycznej, η_{qstosu} – sprawność wytwarzania mocy cieplnej.

Sprawność wytwarzania mocy elektrycznej definiujemy jako:

$$\eta_{elstosu} = \frac{P_{el}}{Q_{ch}} = \frac{U \cdot I}{Q_{wH_2} \cdot n_{H_2}} \quad (10)$$

gdzie: P_{el} – moc elektryczna generowana przez stos [W], Q_{ch} – strumień energii chemicznej dostarczany do stosu [W], U – napięcie generowane przez stos [V], I – natężenie prądu elektrycznego [A], Q_{wH_2} – wartość opałowa wodoru [J/mol], n_{H_2} – molowy przepływ wodoru [mol/s].

Wykorzystując zależność (11) wiążącą molowe natężenie przepływu paliwa z natężeniem prądu elektrycznego oraz fakt że zmiana entalpii tworzenia wody jest równa co do wartości bezwzględnej wartości opałowej wodoru, sprawność wytwarzania mocy elektrycznej przez stos można obliczyć za pomocą stosunku wartości średniej napięcia stosu do wartości napięcia termo-neutranego:

$$n_{H_2} = \frac{I \cdot n_{ogniw}}{z \cdot F} \left[\frac{mol}{s} \right] \quad (11)$$

gdzie: n_{ogniw} – liczba pojedynczych ogniw paliwowych stosu.

$$\eta_{elstosu} = \frac{U \cdot I}{Q_{wH_2} \cdot n_{H_2}} = \frac{U \cdot I \cdot z \cdot F}{Q_{wH_2} \cdot I \cdot n_{ogniw}} = \frac{\frac{U}{n_{ogniw}}}{\frac{-\Delta H_{H_2O(g)}}{2F}} = \frac{U_{\dot{s}r}}{E_t} \quad (12)$$

gdzie: $U_{\dot{s}r}$ – wartość średnia napięcia pojedynczego ogniwa.

Sprawność elektryczna stosu można także wyznaczyć za pomocą iloczynu sprawności teoretycznej i sprawności napięciowej stosu.

$$\eta_{ustosu} = \frac{U_{\dot{s}r}}{E_0} \quad (13)$$

$$\eta_{elstosu} = \eta_{th} \eta_{ustosu} \quad (14)$$

Moc cieplną produkowaną przez stos ogniw paliwowych definiujemy jako różnicę między strumieniem energii chemicznej dostarczanego paliwa a wartością oddawanej mocy elektrycznej.

$$Q_c = Q_{ch} - P_{el} \quad (15)$$

gdzie: Q_c – całkowita moc cieplna generowana przez stos.

Sprawność produkcji mocy cieplnej definiuje wzór:

$$\eta_{Q_{stosu}} = \frac{Q_c}{Q_{ch}} = \frac{Q_{ch} - P_{el}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{P_{el}}{Q_{ch}} \quad (16)$$

Zgodnie z zależnościami (12) stosunek mocy elektrycznej do strumienia energii chemicznej paliwa jest równy stosunkowi wartości średniej napięcia stosu do wartości potencjału termo-neutralnego, zatem:

$$\eta_{Q_{stosu}} = 1 - \frac{U_{sr}}{E_t} = \frac{E_t - U_{sr}}{E_t} \quad (17)$$

Ze względu na straty ciepła do otoczenia przez promieniowanie oraz straty ciepła związane z różnicą entalpii gazów (wodór, powietrze) doprowadzanych i odprowadzanych ze stosu ogniwi, nie można wykorzystać 100 % ciepła wytworzonego przez stos ogniwi paliwowych do celów użytecznych

W związku z powyższym ilość produkowanego ciepła przez stos należy pomniejszyć o wymienione straty. Ciepło użyteczne opisuje wzór 18:

$$Q_{cu} = Q_c - \Delta Q = D \cdot c_p \cdot \Delta t \quad (18)$$

gdzie: Q_{cu} – strumień energii cieplnej użytecznej [W], ΔQ – suma strat ciepła, D – przepływ masowy czynnika chłodzącego [kg/s], c_p – ciepło właściwe czynnika chłodzącego [kJ/kgK], Δt – różnica temperatur czynnika chłodzącego na wejściu/wyjściu stosu.

Sprawność wytwarzania ciepła użytecznego opisuje zależność:

$$\eta_{Qu} = \frac{Q_{cu}}{Q_{ch}} = \frac{Q_c - \Delta Q}{Q_{ch}} = \frac{D \cdot c_p \cdot \Delta t}{Q_{ch}} \quad (19)$$

Sprawność wytwarzania mocy cieplnej użytecznej jest równa zero w przypadku gdy stos ogniwi paliwowych jest przeznaczony tylko do wytwarzania energii elektrycznej a produkowane ciepło jest całkowicie rozpraszane do otoczenia.

2.2. Sprawność paliwowa systemu ogniwi typu PEM

Teoretyczną wartość objętościowego strumienia wodoru dostarczanego do kanałów anodowych można wyznaczyć za pomocą wzoru:

$$V_{H_2}^t = 22,42 \cdot \frac{I \cdot n_{ogniw}}{z \cdot F} \left[\frac{Ndm^3}{s} \right] \quad (20)$$

Zasilanie stosu ogniwi paliwowych gazem wymaga zastosowania współczynnika nadmiaru paliwa ($\lambda_{H_2} > 1$) w celu zagwarantowania właściwego rozprządzenia wodoru po całej powierzchni anody. Dodatkowo część dostarczonego wodoru do systemu ogniwi paliwowych jest tracona podczas pracy układu przepłukiwania kanałów anodowych [2, 4, 5] i nie bierze udziału w reakcji tworzenia wody.

$$\lambda_{H_2} = \frac{V_{H_2}^{rz}}{V_{H_2}^t} \quad (21)$$

Rzeczywistą wartość objętościowego strumienia wodoru dostarczanego do kanałów anodowych systemu ogniw paliwowych można wyznaczyć za pomocą wzoru:

$$V_{H_2}^{rz} = 22,42 \cdot \frac{I \cdot n_{ogniw} \cdot \lambda_{H_2}}{z \cdot F} \left[\frac{Ndm^3}{s} \right] \quad (22)$$

Stosunek wartości teoretycznego zapotrzebowania wodoru do wartości rzeczywistego strumienia jest nazywany sprawnością paliwową systemu ogniw paliwowych:

$$\eta_{pal} = \frac{V_{H_2}^t}{V_{H_2}^{rz}} = \frac{I}{\lambda_{H_2}} \quad (23)$$

2.3. Potrzeby własne systemu ogniw paliwowych typu PEM

Wskaźnik potrzeb własnych systemu ogniw paliwowych definiujemy jako:

$$\varepsilon = \frac{P_{pw}}{P_{elstosu}} \quad (24)$$

gdzie: P_{pw} – moc elektryczna zużyta na potrzeby własne systemu.

Głównym urządzeniem potrzeb własnych systemu ogniw paliwowych jest kompresor powietrza. Stosowanie kompresora w systemach ogniw paliwowych ma na celu zwiększenie wartości współczynnika nadmiaru dostarczanego powietrza λ_{pow} do kanałów katodowych w celu zwiększenia dostępności tlenu w rejonach reakcji utleniania. Objętościowy strumień powietrza dostarczanego do systemu ogniw paliwowych opisuje wzór:

$$V_{pow}^{rz} = \frac{22,42}{0,21} \cdot \frac{I \cdot n_{ogniw} \cdot \lambda_{pow}}{z \cdot F} \left[\frac{Ndm^3}{s} \right] \quad (25)$$

Moc potrzebną do zasilania kompresora można opisać wzorem (26):

$$P_{komp} = m_{pow} \frac{\kappa}{\kappa - 1} p_0 v_0 \left[\left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} - 1 \right] \frac{1}{\eta_{ikomp}} [W] \quad (26)$$

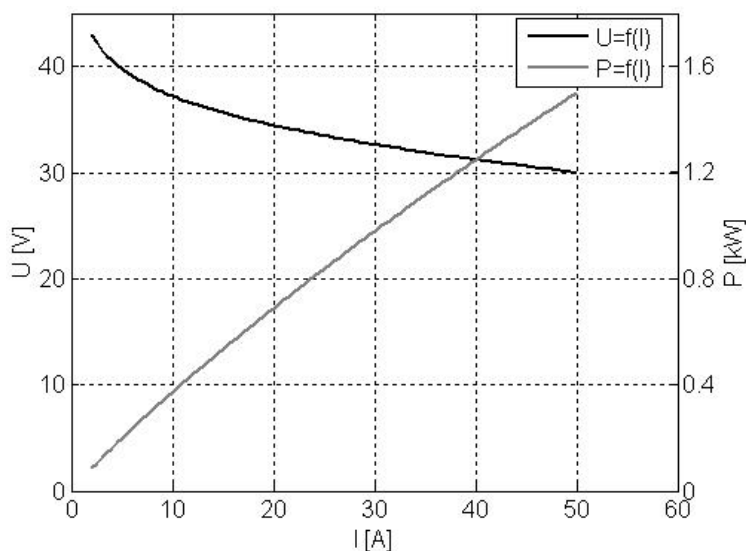
gdzie: m_{pow} – masowy przepływ powietrza [kg/s], κ – wykładnik adiabaty, p_0 – ciśnienie powietrza przed sprężeniem [Pa], v_0 [Nm³/kg] objętość właściwa powietrza, p_1 – ciśnienie powietrza po sprężeniu [Pa], η_{ikomp} – sprawność wewnętrzna kompresora.

3. ANALIZY ENERGETYCZNA SYSTEMU NEXA⁴.

System NEXA jest urządzeniem przeznaczonym do awaryjnego zasilania urządzeń stała i zmiennoprądowych. Za pomocą systemu NEXA można przećwiczyć podstawowe procedury rozruchu i odstawienia stosu ogniwo-paliwowych, przeprowadzić na podstawie pomiarów analizy energetyczne stosu i całego systemu oraz poznać podstawowe zasady eksploatacji i użytkowania instalacji wodorowych. System NEXA złożony jest ze stosu ogniwo-paliwowych o mocy znamionowej 1,2 kW i mocy maksymalnej 1,5 kW oraz następujących układów [7]:

- układ zasilania powietrznego - dmuchawa typu Roots,
- układ zasilania wodorowego – zbiorniki z wodorkami metali o ciśnieniu dopuszczalnym 17 bar, reduktor ciśnienia wodoru, regulator ciśnienia wodoru, zawór nadmiarowego ciśnienia, zawór elektromagnetyczny odcinający dopływ paliwa podczas wyłączania systemu, detektor wycieku wodoru,
- układ chłodzenia stosu – stos ogniwo w systemie NEXA jest chłodzony powietrzem za pomocą wentylatora chłodzącego,
- elektroniczny system sterowania – komputer sterujący, czujniki pomiarowe.

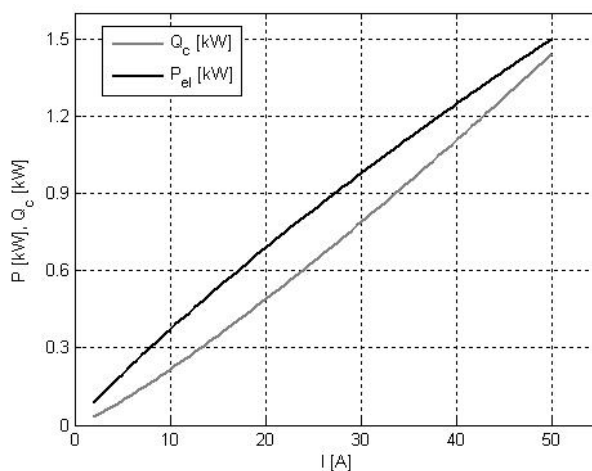
Charakterystykę zewnętrzną stosu (krzywa polaryzacji) i krzywą mocy przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Krzywa polaryzacji i krzywa mocy stosu 1,2 kW – dane fabryczne

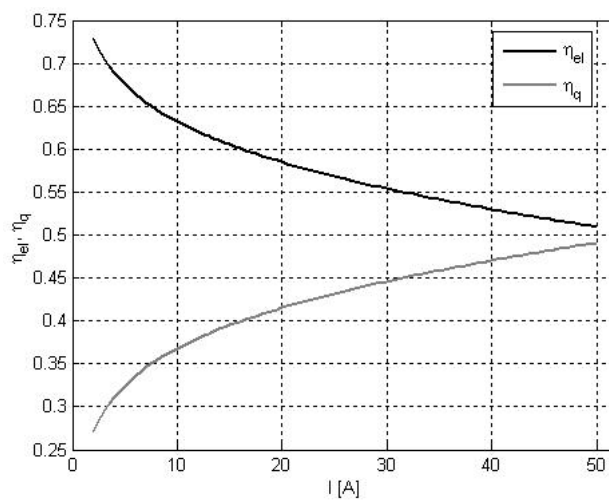
⁴ System treningowy ze stosem ogniwo-paliwowych o mocy 1,2 kW firmy Heliocentris.

Na podstawie krzywej polaryzacji oraz zależności (12) i (17) opracowano charakterystyki $P = f(I)$, $Q_c = f(I)$ przedstawione na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność mocy elektrycznej i cieplnej⁵ generowanej przez stos w funkcji obciążenia – opracowanie własne

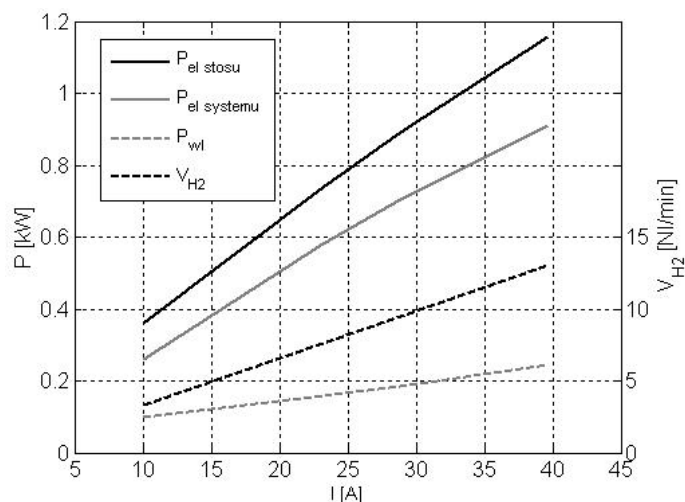
Zależność sprawności wytwarzania mocy elektrycznej i sprawności wytwarzania mocy cieplnej przez stos przedstawiono na rysunku 4.



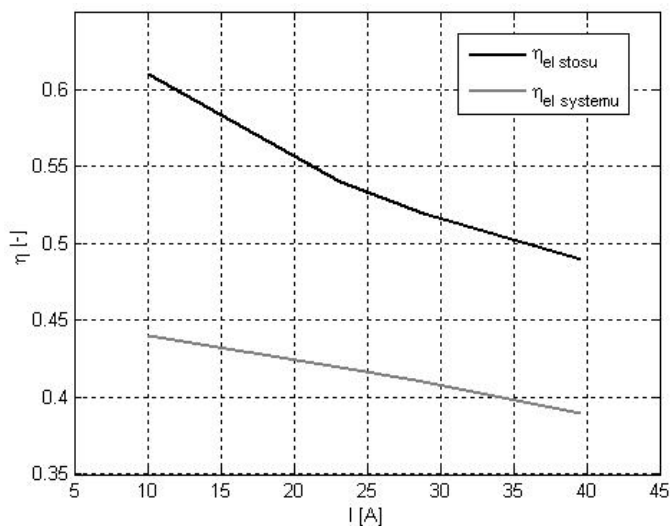
Rys. 4. Sprawność wytwarzania mocy elektrycznej i cieplnej przez stos w funkcji obciążenia – opracowanie własne

⁵ Charakterystyki opracowano w odniesieniu do wartości opałowej wodoru.

W celu określenia sprawności wytwarzania mocy elektrycznej stosu i całego systemu dokonano pomiarów natężenia przepływu wodoru, wartości generowanego prądu i napięcia przez stos oraz przez system w obszarze roboczym charakterystyki zewnętrznej stosu $U = f(I)$. Wyniki pomiarów i obliczeń przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Moc elektryczna systemu NEXA, moc elektryczna stosu ogniw paliwowych oraz moc potrzeb własnych systemu w funkcji obciążenia



Rys. 6. Porównanie sprawności wytwarzania mocy elektrycznej stosu ogniw paliwowych oraz sprawności wytwarzania mocy elektrycznej systemu NEXA w funkcji obciążenia

4. WNIOSKI

Przeprowadzone pomiary na systemie NEXA pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- ze wzrostem obciążenia stosu ogniw paliwowych wzrasta moc potrzeb własnych systemu NEXA,
- sprawność wytwarzania mocy elektrycznej stosu w obszarze roboczym charakterystyki, odniesiona do wartości opalowej paliwa zawiera się w przedziale od 61 % do 49 %,
- sprawność wytwarzania energii elektrycznej systemu NEXA, odniesiona do wartości opalowej paliwa zawiera się w przedziale od 44 % do 39 %.

LITERATURA

- [1] Barbir F., PEM fuel Cells: Theory and Practice, Academic Press, 2012.
- [2] Ceran B., Bernstein Paul A., Operational characteristics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells, Przegląd elektrotechniczny 10/2014 Str. 102.
- [3] Tomczyk P., Clean Coal Technologies for Fuel Cell Applications w Proceedings of the Faculty of Fuels and Energy, AGH University of Science and Technology in Krakow and Department of Chemistry and Technology of Fuels, VSB – Technical Univ. of Ostrava. 2008.
- [4] Tomczyk P., Podstawy termodynamiczne ogniw paliwowych, Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, 2, (2007) 41.
- [5] Ceran B., Sroka K., Performance Analysis of a Hybrid Generation System of Wind Turbines, Photovoltaic Modules, and a Fuel Cell, ACTA ENERGETICA numer 2/23 (2015) s.36-42.
- [6] Kabza A., Fuel Cell Formulary, www.kabza.de,
- [7] Małek A., Wendeker M., Ogniwa paliwowe typu PEM – teoria i praktyka, Politechnika Lubelska, Lublin 2010.

ENERGY ANALYSIS OF FUEL CELL SYSTEM WITH PROTON EXCHANGE MEMBRANE - PEMFC

The paper presents results of energy analysis of NEXA fuel cell system with a 1.2 kW proton exchange membrane fuel cell stack. Theoretical basis of calculations of energy fuel cell stacks were described. Mathematical formulas describing fuel cell electric and heat efficiency based on physical quantities used in power engineering (electrical power, chemical energy, low heating value, high heating value) and in electrochemistry (electromotive force, thermoneutral voltage) were presented.

(Received: 26. 01. 2016, revised: 27. 02. 2016)