

## Wykorzystanie ogniw paliwowych SOFC do zasilania ochrony katodowej ICCP

**Streszczenie.** Obecnie cała podziemna infrastruktura, musi być chroniona przed korozją za pomocą ochrony katodowej (CP). Ochrona katodowa realizowana jest na dwa sposoby: za pomocą anod galwanicznych (SACP) oraz z wykorzystaniem zewnętrznego źródła prądu (ICCP). Systemy aktywnej ochrony katodowej z zewnętrznym źródłem prądu stałego są stosowane, gdy chroniona struktura ma dużą powierzchnię i wymaga wyższego natężenia prądu. Gdy brak jest możliwości podłączenia zasilania sieciowego, jest ono dostarczane za pomocą różnych technologii, jak np. fotowoltaiki, mikro-silników itp. W artykule przedstawiono alternatywny system zasilania wykorzystujący ogniwa paliwowe typu SOFC.

**Abstract.** At present, all underground infrastructures must be protected against corrosion by cathodic protection (CP). Cathodic protection is implemented in two ways: with galvanic anodes (SACP) and with systems using an external power source (ICCP). ICCP systems with a DC power source are used when the protected structure has a large surface area and requires a higher current. When it is not possible to connect the power supply, it is supplied by a variety of technologies, such as photovoltaics, micro motors, etc. **The SOFC power supply system for protection against corrosion.**

**Słowa kluczowe:** korozja galwaniczna, system ICCP, ogniwa paliwowe SOFC.

**Keywords:** galvanic corrosion, ICCP system, SOFC.

### Wstęp

Powszechnie wiadomo, że wszystkie elementy metalowe znajdujące się elektrolicie – w ziemi, w wodzie, czy nawet zabetonowane (np. konstrukcje zbrojeniowe) ulegają zniszczeniu, czyli korozji. Korozja znacznie skraca żywotność konstrukcji metalowych, a koszty związane z naprawą np. infrastruktury naftowej, czy gazowej są bardzo wysokie. Aby temu zaradzić i zminimalizować skutki korozji instaluje się układy ochrony katodowej (CP) [1]. Jest ona niezbędna nawet przy wykorzystaniu ochrony biernej (izolacji), ponieważ może całkowicie zatrzymać procesy korozyjne, dzięki obniżeniu potencjału chronionej konstrukcji do wartości, w której reakcja korozji nie wystąpi. Prąd ochrony katodowej, docierając do miejsc uszkodzenia warstwy izolacyjnej, uniemożliwia przebieg procesów korozyjnych.

Trzeba również pamiętać, że powstrzymanie korozji to nie tylko aspekt ekonomiczny, ale także ekologiczny. Niebezpieczne dla środowiska ciecze, czy gazy przechowywane w podziemnych zbiornikach wskutek uszkodzenia zbiornika np. w wyniku działania korozji mogą się przedostać do gleby, czy wody wywołując ich skażenie. Dostrzegając ten problem oraz zalety ochrony katodowej amerykańska Agencja Ochrony Środowiska, spowodowała w roku 1988 wdrożenie programu przeciwdziałania skażeniu środowiska naturalnego przez uszkodzone zbiorniki paliwowe [2].

### Uwarunkowania prawne

Zasady stosowania ochrony katodowej zawarto w odpowiednich normach:

- PN-EN 12954 „Ochrona katodowa zakopanych lub zanurzonych konstrukcji metalowych – Zasady ogólne i zastosowania dotyczące rurociągów” – w normie tej zapisano m.in. kryteria i parametry oraz zasady i procedury w ochrony katodowej. Porządkuje ona także nazewnictwo i symbolikę związaną z potencjałem. Wymagania tej normy wykorzystano w normie ISO 15589-1 Petroleum and natural gas industries – Cathodic protection for pipeline transportation systems – Part 1: On land pipelines.

- PN-EN 13636 „Ochrona katodowa zakopanych zbiorników metalowych i skojarzonych rurociągów” – obejmuje ona zbiorniki wykorzystywane na stacjach benzynowych i posesjach, zawierające substancje

łatwopalne lub mogące zanieczyścić środowisko oraz przemysłowe zbiorniki magazynowe;

- PN-EN 12696 „Ochrona katodowa stali w betonie”;
- EN 12473 „Ogólne zasady ochrony katodowej w wodzie morskiej”;
- i inne dotyczące ochrony konstrukcji złożonych, uruowań odwiertów, konstrukcji portowych i przybrzeżnych, rurociągów podmorskich itp.

### Ochrona katodowa

Systemy ochrony katodowej wykorzystują elektrochemiczny charakter procesów korozji i starają się ograniczyć jej stopień. Podstawowe systemy ochrony katodowej realizowane są na dwa sposoby: SCAP i ICCP. Najważniejsza różnica pomiędzy nimi polega na tym, że SACP wykorzystuje anody galwaniczne (m.in. magnezowe, cynkowe), które są elektrochemicznie bardziej elektroujemne niż chroniona konstrukcja. W większości przypadków potencjał anod jest jednak niewystarczający i wówczas stosuje się metodę ICCP, która korzysta z zewnętrznego źródła zasilania z anodami obojętnymi (grafit, stopy żelaza z krzemem itp.) i jest stosowany w przypadku konstrukcji o większej powierzchni lub gdy rezystywność elektrolitu jest wysoka (gdy anody galwaniczne nie zapewniają odpowiedniego poziomu prądu do ochrony). Typowymi anodami w ICCP są anody tytanowe pokryte tlenkami metalu (MMO), platynowe, grafitowe itp.

Moc konieczna do zasilania ochrony ze źródłem zewnętrznym może być dostarczona z sieci użytkowej, jeśli jest do niej dostęp. Inną alternatywą jest wspomniany powyżej generator. Ale system ten wymaga częstej konserwacji. W [3] przedstawiono możliwość wykorzystania ogniw fotowoltaicznych, które mogą pracować bezobsługowo, jednak i one mają pewne ograniczenia, jak np. konieczność stosowania akumulatorów.

Ogniwo paliwowe, które mogłoby być wykorzystane do zasilania systemu ICCP, jest źródłem prądowym, wytwarzającym energię elektryczną w wyniku reakcji elektrochemicznego utleniania paliwa dostarczanego z zewnątrz w sposób ciągły [4].

### Ochrona ICCP

Wiele systemów ICCP opiera się na ekspertyzie projektanta, a nie analitycznej ocenie interakcji źródeł, rozkładu pola elektrycznego i geometrii konstrukcji, przez co

mogą być nieskuteczne. Utworzenie systemu ICCP, osiągającego optymalny poziom, przy zapewnieniu maksymalnej ochrony dla minimalnego możliwego poboru mocy jest złożonym zadaniem. Aby całkowicie wyeliminować korozję, system ten musi być zasilany prądem stałym określonym przez rodzaj metalu, z którego zbudowano chronioną strukturę, jej powierzchnię oraz środowisko, w którym się znajduje (od bardzo suchego do wilgotnego). Odpowiednie rozmieszczenie poszczególnych elementów ma doprowadzić do powstania skutecznego systemu ochrony.

Typowym źródłem dla ICCP jest zasilanie z sieci prądu przemiennego konwertowanego na prąd stały dzięki wykorzystaniu prostownika o napięciu wyjściowym 50 V dla układów znajdujących się w ziemi i 24 V dla struktur wodnych oraz prądzie wyjściowym od kilku do kilkunastu amperów. Jednak zasilanie sieciowe nie jest dostępne w wielu miejscach, w których istnieje potrzeba stosowania systemu ochrony dla takich struktur, jak rurociągi gazowe i naftowe, położonych w odległych regionach. W takich lokalizacjach zasilanie dostarczane jest przez wiele kosztownych technologii [5]:

- termoelektryczne (ciężkie, duże rozmiary, bardzo niska efektywność),
- mikro-silniki (stosunkowo ciężkie, hałaśliwe, o niskiej sprawności),
- fotowoltaika (duża powierzchnia, zależna od promieniowania słonecznego) [3].

Systemy te są drogie i (pierwsze dwa) ze względu na niską sprawność zużywają dużą ilość paliwa. Natomiast w przypadku korzystania z systemu słonecznego, jako głównego źródła energii należy wybrać układ PV z systemem magazynowania energii w taki sposób, aby zapewnić stały procent pokrycia zapotrzebowania na energię przez system ICCP przez cały okres eksploatacji. Dlatego system solarny PV powinien być odpowiednio „duży”, aby móc zasilać system ICCP w najbardziej niekorzystnym świetle słonecznym. Wymaga to optymalizacji panelu fotowoltaicznego pod względem jego skuteczności, jak również akumulatorów o pojemności zapewniającej działanie w okresach niekorzystnych warunków [3]. Systemy ogniwo paliwowych typu SOFC na bazie ciał stałych oferują znacznie tańsze rozwiązanie przy wykorzystaniu ich w ochrony katodowej niż pozostałe, mają również znacznie większą sprawność.

W tabeli 1 porównano parametry wspomnianych systemów.

Tabela 1. Parametry wybranych systemów zasilania [5]

	Systemy termoelektryczne	Micro-silniki	Systemy fotowoltaiczne	Systemy SOFC
Moc	500 W	2500 W (min.)	500 W*	300W
Masa	680 kg	-	-	-
Rozmiar	H = 3 m d = 1,4 m	-	5 m <sup>3</sup>	0,4x0,4x0,5m
Koszt [USD]	8000	<1000	4000	<1000
Paliwo	Metan	Diesel	-	Wszelchny
Sprawność	2,5%	~ 7%	-	> 60%

\* średnia produkcja energii w układzie fotowoltaicznym wynosi 15-30% mocy znamionowej.

### Ogniwo paliwowe SOFC

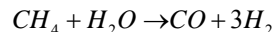
Ogniwo paliwowe to urządzenie przetwarzające, dzięki odwróceniu zjawiska elektrolizy, w sposób ciągły i czysty ekologicznie energię chemiczną paliwa na energię elektryczną oraz ciepło tak długo jak dostarczane jest paliwo i utleniacz. SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) to ogniwo paliwowe trzeciej generacji, tlenkowo-ceramiczne, gdzie

elektrolitem jest stały tlenek. W wysokotemperaturowych ogniwach tlenkowych (ogniwa o geometrii planarnej działają w zakresie temperatur 650-800 °C, natomiast tabularne 850-1000°C [4]) elektrolit ciekły zastąpiono ceramiczną membraną, będącą dobrym przewodnikiem jonów tlenu. Elektrolitem jest więc warstwa ceramiczna z tlenku cyrkonu ZrO<sub>2</sub> stabilizowanego tlenkiem itru Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o 8-10% stężeniu molowym), która w temperaturze 1000 °C jest bardzo dobrym przewodnikiem anionów tlenowych (przewodnictwo rzędu 10<sup>-2</sup> S/cm). Przewodnictwo jonowe w elektrolicie zapewnione jest dzięki jego odpowiedniej budowie, umożliwiającej przepływ tylko jonów tlenu O<sub>2</sub><sup>-</sup> [6].

Dzięki temu, że membrana jest zbudowana ze stałych materiałów, w ogniwie brak jest części ruchomych, co czyni je konkurencyjne wobec silników. Znikają zatem problemy związane z głośną pracą urządzenia, drganiami i wibracjami, jak również eliminowane jest zanieczyszczenie środowiska.

Ogniwa te charakteryzują się także różnorodnością paliw. Paliwem może być H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> i inne węglowodory (dopuszczalna zawartość CO<sub>2</sub>) [7]. Wykorzystywane mogą być paliwa ciekłe po odparowaniu i reformingu, jak również paliwa gazowe otrzymane w procesie zgazowania biomasy lub węgla [4].

Reakcja chemiczna w czasie reformingu przy zastosowaniu metanu:

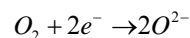


W wyniku reakcji tlenku węgla z parą wodną powstaje dwutlenek węgla oraz wodór (reakcja przesunięcia):

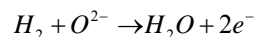


Następnie na skutek reakcji:

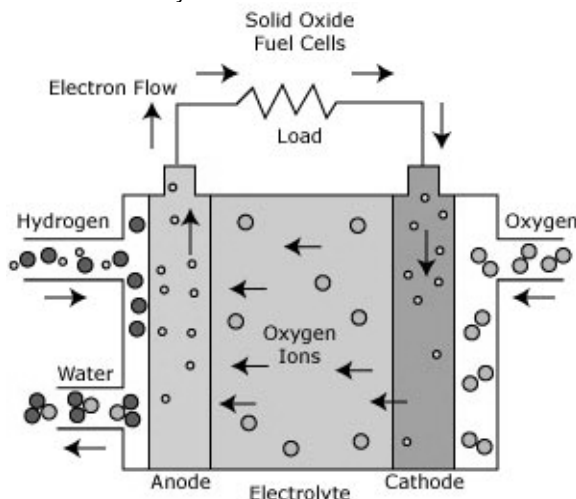
- na katodzie



- i anodzie ogniwa



powstaje energia elektryczna i ciepło [8]. Przykładowy schemat działania ogniwa paliwowego typu SOFC przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat poglądowy działania ogniwa paliwowego typu SOFC [6]

### Elektryczny opis ogniwa paliwowego

Każde ogniwo można opisać równaniem Kirchhoffa:

$$(1) \quad P = IE - I^2 R_{int}$$

gdzie:  $E$  – SEM całkowite ogniwa,  $R_{int}$  – opór wewnętrzny ogniwa (opór elektrolitu + opór kontaktów elektroda/elektrolit).

Z równania (1) otrzymujemy moc maksymalną ogniwa:

$$(2) \quad P = \frac{E^2}{4R_{int}}$$

SEM lub napięcie odwracalne ogniwa paliwowego opisane jest równaniem Nernsta:

$$(3) \quad E_r = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2}$$

gdzie:  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura,  $F$  – stała Faraday'a,  $E^0$  – napięcie odwracalne w warunkach standardowych,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{H_2}$ ,  $p_{O_2}$  – ciśnienie parcjale pary wodnej, wodoru i tlenu.

Częstkowe SEM wg równania Nernsta dla elektrod oraz produktów wynoszą [9]:

$$(4) \quad E_{O_2} = -\frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p_{katoda O_2}}{p_{anoda O_2}} \right)$$

$$E_H = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{katoda H_2}}{p_{anoda H_2}} \right)$$

$$E_{H_2O} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{katoda H_2O}}{p_{anoda H_2O}} \right)$$

Napięcie ogniwa w czasie pracy ulega zmianie w chwili podłączenia obciążenia zewnętrznego. Nadpotencjał  $\eta$  (różnica między napięciem układu nieobciążonego a napięciem układu pracującego pod obciążeniem) jest miarą polaryzacji ogniwa i jest proporcjonalny do wewnętrznego oporu powierzchniowego układu:

$$(5) \quad \eta = E_r - E = R_i j$$

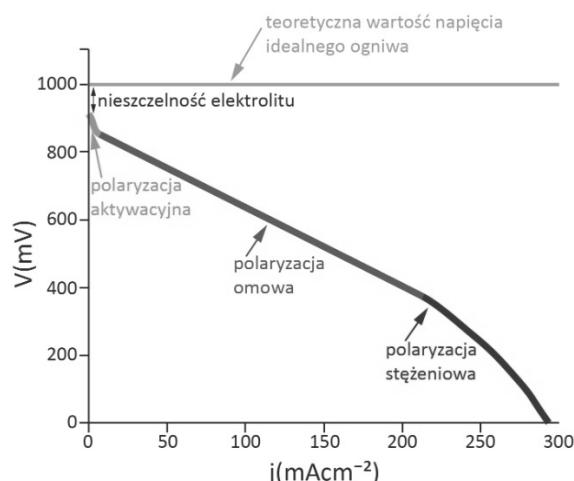
gdzie:  $R_i$  – wewnętrzny opór powierzchniowy ogniwa,  $j$  – gęstość prądu płynącego w obciążonym ogniwie.

Maksymalne napięcie możliwe do uzyskania w ogniwie wynosi

$$(6) \quad U_{max} = \frac{t_H (1 - p_{H_2min}) E_H + t_O E_O}{1 - t_H p_{H_2min}}$$

Dla pojedynczego ogniwa uzyskuje się napięcie rzędu 1,1–1,2 V, kiedy dołączony zostaje odbiornik wówczas napięcie spada do poziomu ok. 0,6–0,9 V, natomiast gęstość prądu wynosi ok. 0,8 A/cm<sup>2</sup>. Pozostała część energii chemicznej może być odebrana w postaci ciepła i wykorzystana w dołączonej turbinie parowej/gazowej. Odpowiednią moc układu uzyskuje się łącząc ogniwa równolegle w stosy, otrzymując w ten sposób oczekiwane napięcie i gęstość prądu.

Na rysunku 2 przedstawiono zależność napięcia ogniwa w funkcji gęstości prądu. Straty występujące podczas pracy ogniwa można podzielić na polaryzację aktywacyjną, omową i stężeniową. Polaryzacja aktywacji zmienia się liniowo z logarytmem gęstości prądu i jest przyczyną strat energii związanych z szybkością reakcji elektrodowych. Polaryzacja omowa, dominująca w środkowym obszarze wykresu, jest proporcjonalna do gęstości prądu. Natomiast polaryzacja stężeniowa występuje przy najwyższych gęstościach prądu.



Rys. 2. Schematyczna zależność napięcia ogniwa SOFC w funkcji gęstości prądu [10]

Sprawność ogniwa wynosi:

$$(7) \quad \eta = \eta_f \frac{U}{U_{th}}$$

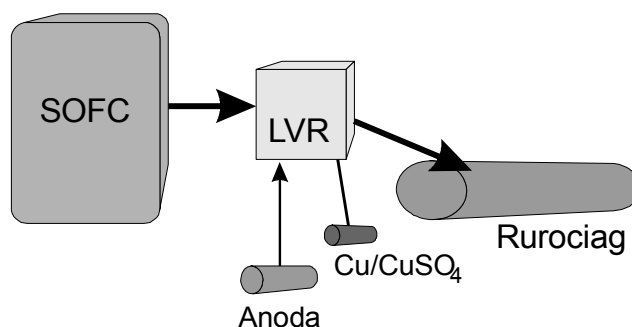
gdzie:  $U_{th}$  – napięcie termiczne zależne od temperatury.

Sprawność układu rośnie razem ze wzrostem generowanej mocy [3]. Przy zasilaniu metanem sprawność elektryczna modułu o mocy 3-10 kW kształtuje się na poziomie 40%, natomiast przy mocach rzędu 250 kW w układach skojarzonych z turbinami gazowymi wzrasta teoretycznie nawet do 70% (SOFC-GC) [4].

Aktualnie najszerzej badane są ogniwa o topografii płaszczyzny, które są obecnie najtańszymi w produkcji i najlepiej nadają się do zastosowań komercyjnych [11].

### Schemat systemu

Zaproponowany schemat systemu ICCP zasilany ogniwem paliwowym przedstawiono na rysunku 3. Podstawowymi elementami są ogniwo paliwowe typu SOFC, regulator napięcia obciążenia (LVR), w skład którego wchodzi stacja ochrony katodowej – pomocnicza anoda i elektroda odniesienia potrzebna do kontroli skuteczności działania ochrony katodowej (określenie wartości potencjału chronionej konstrukcji względem elektrody odniesienia).



Rys. 3. Schemat poglądowy podłączenia ogniwa paliwowego typu SOFC do systemu ochrony katodowej.

### Podsumowanie

Przyjęcie odpowiedniego kryterium ochrony katodowej wpływa nie tylko na zapewnienie bezawaryjnej pracy struktur podziemnych (zahamowanie procesu korozji), ale także na poważne znaczenie przy ekonomicznej stronie eksploatacji.

Ogniwa paliwowe stanowią ogromny potencjał dla produkcji energii elektrycznej. Charakteryzują się znikomą emisją zanieczyszczeń, możliwością pracy ciągłej i łączenia pojedynczych modułów w stopy umożliwiające zwiększenie mocy układu, a także produkcją prądu stałego, co przy systemach ochrony katodowej ICCP jest pozytywną cechą.

Zaletami systemów ICCP opartych na SOFC mogą być znacznie niższe koszty eksploatacji w porównaniu z innymi systemami. Ogniwa SOFC są praktycznie bezobsługowe, odporne na zniszczenia oraz bardziej odporne na obecność siarki w paliwie. Można je skalibrować do wymaganej mocy wyjściowej. Mogą być także zasilane różnymi paliwami (np. gazem propan-butan, nie musi to być wodór), pracować na metanie z rurociągu lub na innych powszechnie dostępnych paliwach. Systemy bazujące na SOFC są znacznie lżejsze i mniej nieporęczne niż inne systemy, co ułatwia transport. Z prostej konstrukcji ogniwa i mniejszej liczby konwersji energii zachodzących w poszczególnych modułach wynika wysoka sprawność produkcji energii [8]. Ogniwo ma także długi czas życia rzędu 40 000 h [6]. Ogniwa te, dzięki temu, iż nie posiadają ciekłego elektrolitu, nie generują problemów związanych z korozją oraz ewentualnym wyciekami elektrolitu.

Wadą wciąż jeszcze jest wysoka temperatura pracy ok. 650 - 1000 °C. Niemniej należy oczekiwać upowszechnienia tego typu instalacji do zasilania systemów ochrony katodowej. Podobne systemy zasilające, oparte o ogniwa typu SOFC, badane są pod kątem zasilania m.in. stacji telekomunikacyjnych [12].

**Autorka:** dr inż. Agnieszka Wantuch, e-mail: [awantuch@agh.edu.pl](mailto:awantuch@agh.edu.pl), AGH, Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Elektrotechniki i Elektroenergetyki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

#### LITERATURA

- [1] Wantuch A., Kurgan E., Gas P., Numerical analysis on cathodic protection of underground structures, 13th Selected Issues of Electrical Engineering and Electronics, Rzeszów, 2016
- [2] Sokółski W., Ochrona katodowa podziemnych zbiorników paliwowych – aktualne wymagania, zastosowania praktyczne, [WWW.corrpol.pl/teksty/antykorozyja-202.pdf](http://WWW.corrpol.pl/teksty/antykorozyja-202.pdf), 24.07.2017
- [3] Janowski M., Wantuch A., ICCP cathodic protection of tanks with photovoltaic power supply, SEED 2016, 1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development, Kraków (2016)
- [4] Jewulski J., Ogniwa paliwowe – postępy rozwoju i komercjalizacji, Polska Energetyka słoneczna, kwiecień-czerwiec 2009
- [5] <http://solidcell.com/techcathodicprotection.htm>, 20.04.2017
- [6] <http://www.ogniwa-paliwowe.info/sofc.php>, 21.04.2017
- [7] Domagała S., Ogniwa galwaniczne i paliwowe, Akademia ciekawej chemii, Uniwersytet Łódzki,
- [8] Ochodek T., Michalski M., Mikrobiogazownia z ogniwem paliwowym typu SOFC do wysokosprawnościowej produkcji energii elektrycznej i ciepła, Instal 3/2014
- [9] Miruszewski T., Ogniwa paliwowe tlenkowe (SOFC), [sofcmirusz.prv.pl/sofc.ppt](http://sofcmirusz.prv.pl/sofc.ppt), 20.04.2017
- [10] Karczewski J., Badanie modyfikowanych struktur SrTiO<sub>3</sub> pod względem możliwości wykorzystania jako anody w tlenkowych ogniwach paliwowych, Politechnika Gdańska, 2011
- [11] <http://www.pg.gda.pl/mech/kim/ziel/6%20MATERIALY%20W%20BUDOWIE%20OGNIW%20PALIWOWYCH.pdf>, 22.04.2017
- [12] Kupecki J., Motylinski K., Ferraro M., Sergi F., Zanon N., Use of NaNiCl battery for mitigation of SOFC stack cycling In base-load telecommunication Power system – a preliminary evaluation, *Journal of Power Technologies*, Vol. 96, No 1 (2016)