Eksperimentalno ispitivanje značajki svežnja alkalnoga elektrolizatora

Zidarić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:455847

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Marko Zidarić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentorica:
Doc. dr. sc. Ankica Kovač, MEng. AE.

Student:
Marko Zidarić

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Ankici Kovač na vođenju kroz rad, te pruženoj pomoći i savjetima. Također se zahvaljujem prof. dr. sc. Mihajlu Firaku na savjetima, te višem tehničaru Milanu Šulentiću na pomoći oko postavljanja sustava za eksperimentalna ispitivanja.

Za kraj zahvaljujem se svim profesorima i asistentima koji su me prenošenjem svojih znanja i iskustva osposobili za izradu ovog rada i općenito za buduću inženjersku karijeru.

Marko Zidarić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodostrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Marko Zidarić** Mat. br.: 0035199159

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Eksperimentalno ispitivanje značajki svežnja alkalnoga elektrolizatora**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Experimental testing of the characteristics of an alkaline electrolyzer stack**

Opis zadatka:

Proizvodnja vodika procesom elektrolize vode korištenjem čiste električne energije iz obnovljivih izvora energije zadnjih godina dolazi u prvi plan. Razvijaju se elektrolizatori sa snagom od preko 100 MW s ciljem pohrane viška proizvedene električne energije na poljima vjetroturbina i sunčevih elektrana. Zato je izuzetno važno povećati učinkovitost postojećih procesa i uređaja u kojima se odvija elektroliza. Za potrebe eksperimentalnog ispitivanja, koje će se provesti u okviru ovog diplomskog rada, u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB-a izrađen je alkalni elektrolizator s tri para elektroda.

U radu je potrebno:

1. Pripremiti eksperimentalnu stazu postavljanjem elektrolizatora u sustav za proizvodnju vodika.
2. Izraditi shemu mjernih lanaca.
3. Provesti eksperimentalno ispitivanje.
4. Na temelju dobivenih rezultata preporučiti eventualna poboljšanja u konstrukciji elektrolizatora.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan: 26. rujna 2019.

Datum predaje rada: 28. studenoga 2019.

Predviđeni datum obrane: 2. – 6. prosinca 2019.

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ankica Kovač, MEng. AE.

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ I

POPIS SLIKA III

POPIS TABLICA V

POPIS OZNAKA VI

POPIS KRATICA VIII

SAŽETAK IX

SUMMARY X

1. UVOD 1

1.1. Proces elektrolize vode [2] 1

1.2. Svrha rada 5

2. EKSPERIMENTALNI SUSTAV 6

2.1. Elektrolizator 6

2.2. Elektrolit 11

2.3. Podsustav za kruženje elektrolita 11

2.3.1. Separator 12

2.3.2. Međuspremnik elektrolita 13

2.3.3. Spremnici za pohranu vodika i kisika 13

2.3.4. Pumpe 15

2.3.5. Hvatač nečistoća 17

2.4. Podsustav za mjerenje i prikupljanje podataka 17

2.4.1. Mjerna mjesta 18

2.4.2. Mjerni osjetnici 18

2.4.3. Prikupljanje i obrada podataka 20

2.5. Shema sustava za proizvodnju vodika 21

3. OPIS EKSPERIMENTALNIH ISPITIVANJA 23

4. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISPITIVANJA I ANALIZA 24

4.1. U-I karakteristike 24

4.2. Proizvodnja vodika 26
4.2.1. Prirodno kruženje elektrolita 26
4.2.2. Prisilno kruženje elektrolita, U_p = 10 V 30
4.2.3. Prisilno kruženje elektrolita, U_p = 15 V 32
5. PRIJEDLOZI POBOLJŠANJA SUSTAVA 36
6. ZAKLJUČAK 39
LITERATURA 40
PRILOG 41

POPIS SLIKA

Slika 1. Reverzibilni i termoneutralni napon kao funkcija temperature [3] 4
Slika 2. Monopolarna i bipolarna izvedba elektrolizatora [6] 7
Slika 3. Rasklopni crtež jednoga članka elektrolizatora 9
Slika 4. Svežanj alkalnog elektrolizatora bipolarne izvedbe [5] 10
Slika 5. Laboratorijski izvor istosmjerne električne struje za pogon elektrolizatora 10
Slika 6. Priprema elektrolita 11
Slika 7. Separator 12
Slika 8. Međuspremnik elektrolita 13
Slika 9. Spremnici za pohranu vodika i kisika 14
Slika 10. Shema rada spremnika za pohranu vodika i kisika 15
Slika 11. Centrifugalna pumpa 16
Slika 12. Laboratorijski izvor istosmjerne električne struje za pogon centrifugalnih pumpi 16
Slika 13. Hvatač nečistoća 17
Slika 14. Termopar tipa K 19
Slika 15. Osjetnik diferencijalnog tlaka PX26 – 001DV [3] 19
Slika 16. Osjetnik protoka FT – 210 20
Slika 17. Mjerna centrala (dolje) s povezanim računalom (gore) [3] 21
Slika 18. Sustav za proizvodnju vodika 21
Slika 19. Shema sustava za proizvodnju vodika 22
Slika 20. Eksperimentalno dobivena usporedba U-I karakteristika svežnja elektrolizatora s prirodnim i prisilnim kruženjem elektrolita kroz sustav 24
Slika 21. Jednočlankasti elektrolizator [3] 25
Slika 22. Usporedba U-I karakteristika jednočlankastog i tročlankastog elektrolizatora 26
Slika 23. Temperature kod procesa elektrolize s prirodnim kruženjem elektrolita 27
Slika 24. Temperature kod procesa elektrolize s prisilnim kruženjem elektrolita (napon pumpi 10 V) 31
Slika 25. Temperature kod procesa elektrolize s prisilnim kruženjem elektrolita (napon pumpi 15 V) 34

Slika 26. Konstrukcijski nedostatak na primjeru jednog članka u svežnju elektrolizatora 36
Slika 27. Prijedlog izvedbe nove elektrode 37
Slika 28. Nova elektroda na primjeru jednog članka u svežnju elektrolizatora 37
Slika 29. *Lijevo:* trenutni priključak za dovod i odvod elektrolita [5]; *Desno:* predloženi priključak za dovod i odvod elektrolita s provrtom za ugradnju termopara 38

POPIS TABLICA

Tablica 1. Očitane visine stupaca u spremnicima vodika i kisika kod prirodnog kruženja elektrolita 27

Tablica 2. Količine proizvedenih plinova i njihov omjer kod prirodnog kruženja elektrolita 29

Tablica 3. Očitane visine stupaca u spremniku vodika i kisika kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 10 V) 30

Tablica 4. Količine proizvedenih plinova i njihov omjer kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 10 V) 32

Tablica 5. Očitane visine stupaca u spremnicima vodika i kisika kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 15 V) 33

Tablica 6. Količine proizvedenih plinova i njihov omjer kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 15 V) 34

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$d_{s,u}$	m	Unutarnji promjer spremnika vodika, odnosno kisika
E^0_{oks}	V	Potencijal reakcije oksidacije
E^0_{red}	V	Potencijal reakcije redukcije
F	C/mol	Faraday-eva konstanta
h	m	Očitana visina stupca proizvedenoga plina
H_{d,H_2}	J/kg	Donja ogrjevna vrijednost vodika
I_{Ely}	A	Električna struja elektrolizatora
I_{p,H_2}	A	Električna struja pumpe na strani vodika
I_{p,O_2}	A	Električna struja pumpe na strani kisika
m_{H_2}	kg	Masa proizvedenoga vodika
n	mol	Količina proizvedenoga plina
n_c	-	Broj članaka spojenih u svežanj
n_{H_2}	mol	Količina proizvedenih plinova u spremniku vodika
$\dot{n}_{H_2}$	mol/s	Brzina proizvodnje vodika
n_{O_2}	mol	Količina proizvedenih plinova u spremniku kisika
p	Pa	Tlak proizvedenoga plina
R_a	Ω	Otpor anode
R_d	Ω	Otpor membrane
R_{H_2}	Ω	Otpor proizvedenoga vodika
R_i	Ω	Otpor iona
R_k	Ω	Otpor katode
R_m	J/(mol K)	Molarna plinska konstanta
R_{O_2}	Ω	Otpor proizvedenoga kisika

Oznaka	**Jedinica**	**Opis**
R_{uk}	Ω	Ukupni otpor u procesu elektrolize
R_1	Ω	Električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi
R_2	Ω	Električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na katodi
T	K	Temperatura proizvedenoga plina
t	s	Vrijeme
U_{Ely}	V	Napon elektrolizatora
U_p	V	Napon pumpi
U_{p,H_2}	V	Napon pumpe na strani vodika
U_{p,O_2}	V	Napon pumpe na strani kisika
U_{rev}	V	Reverzibilni napon
U_{tn}	V	Termoneutralni napon
V	m^3	Volumen proizvedenoga plina
wt	%	Maseni udio (koncentracija) elektrolita
z	-	Broj elektrona koji sudjeluju u reakcijama elektrolize vode
ΔE	V	Potencijal globalne reakcije
ΔG	J/mol	Promjena Gibbs-ove slobodne energije
ΔH	J/mol	Promjena entalpije
ΔS	J/(mol K)	Promjena entropije
η_E	-	Energetska učinkovitost
η_F	-	Faraday-eva učinkovitost

POPIS KRATICA

Kratica	**Opis**
Al	Aluminij
Cr	Krom
e^-	Elektron
H^+	Ion vodika
H_2	Vodik
H_2O	Voda
KOH	Kalijev hidroksid
Mn	Mangan
Ni	Nikal
NaOH	Natrijev hidroksid
O_2	Kisik
OH^-	Hidroksidni ion
OIE	Obnovljivi izvori energije
PEM	Membrana propusna za protone (Proton Exchange Membrane)
pH	Koncentracija vodikovih iona u elektrolitu
RES	Renewable energy sources
SAC	Standardni atmosferski uvjeti (Standard atmospheric conditions)
Si	Silicij
U-I	Napon – struja
ZrO_2	Cirkonijev oksid
2D	Dvodimenzionalno
3D	Trodimenzionalno

SAŽETAK

Vodik je jedan od glavnih rješenja za pohranu električne energije, te je izvrstan link prema obnovljivim izvorima energije (OIE). Električna energija pohranjuje se u vodik na način da se vodik proizvede elektrolizom vode korištenjem OIE. Takav proces u potpunosti je bez popratnih štetnih emisija. U ovom radu naglasak je upravo stavljen na istraživanje značajki laboratorijski izvedenog svežnja elektrolizatora kojega čine tri članka. Prema tipu elektrolita to je alkalni elektrolizator, a prema tipu konstrukcije to je elektrolizator bipolarne izvedbe. Mjerenja su se provodila unutar Laboratorija za energetska postrojenja pri čemu se električna energija potrebna za pogon elektrolizatora dobivala iz laboratorijskog izvora istosmjerne struje.

Eksperimentalnim ispitivanjima svežnja elektrolizatora snimala se radna (U-I) karakteristika i koja je uspoređena s U-I karakteristikom elektrolizatora kojega čini jedan članak sličnih dimenzija. Nadalje, ispitana je brzina proizvodnje vodika, te učinkovitost elektrolizatora. Također, s obzirom na to da su ovo prva značajnija mjerenja ovoga svežnja elektrolizatora, posebna pažnja posvećena je na kvalitetu njegova rada.

Ključne riječi: vodik, elektroliza, elektrolizator, eksperimentalna ispitivanja

SUMMARY

Hydrogen is one of the major energy storage solutions, and is an excellent link to renewable energy sources (RES). Electricity is stored in hydrogen in such a way that hydrogen is produced by electrolysis of water using RES. Such a process is completely free of harmful emissions. In this thesis, the emphasis has been put on investigation of the features of a laboratory constructed electrolyzer stack consisting of three cells. According to the type of electrolyte it is an alkaline electrolyzer, and according to the type of construction it is an electrolyzer of bipolar design. Measurements were carried out within the Power Engineering Laboratory whereby the electricity required to power the electrolyzer was obtained from a laboratory direct current source.

By experimental testing of the electrolyzer stack it was recorded the operating (U-I) characteristic which was compared with a U-I characteristic of a single cell electrolyzer of similar dimensions. Furthermore, the rate of hydrogen production and the efficiency of the electrolyzer were examined. Also, since these are the first significant measurements of this electrolyzer stack, special attention has been paid to the proper operation of the electrolyzer.

Key words: hydrogen, electrolysis, electrolyzer, experimental testing

1. UVOD

Područje energetike nekada je imalo glavni fokus na termoenergetska postrojenja koja kao izvor energije koriste fosilna goriva. Zadnje desetljeće područje energetike okreće svoj fokus na OIE zbog klimatskih promjena koje bi mogle donijeti katastrofalne posljedice na ekosustav, te javljanja kolektivne svijesti da trenutni energetski sustav nije dugoročno održiv. Glavni izvori energije energetskog sustava budućnosti tako su energija Sunca, vjetra i vode. Sunce i vjetar imaju jaku intermitentnu prirodu, ali ni hidroenergija, zbog nekoliko prirodnih parametara (količina i period oborina) koje nije moguće kontrolirati, ne može biti izvor energije koji se uvijek može koristiti na zahtjev. Ove činjenice govore da za održivi energetski sustav budućnosti trebaju postojati spremnici energije koji će pohranjivati višak energije kada proizvodnja premašuje potražnju i otpuštati pohranjenu energiju kada za njom postoji potreba. Trenutno kao rješenje na pitanje pohrane energije javljaju se reverzibilne hidroelektrane, baterije i spremnici topline. Vjetroelektrane i fotonaponske (FN) elektrane trebaju spremnik energije koji može pohraniti električnu energiju i istu vratiti u sustav kada je potrebno. Baterije i reverzibilne hidroelektrane su takvi spremnici energije. Također, vodik kao spremnik energije daje dodatnu diverziju na tom području. Proizvodnja vodika na ekološki prihvatljiv način je elektrolizom vode koja bi kao izvor električne energije koristila OIE. Na taj način bi se višak električne energije pohranjivao u vodiku, a korištenjem vodika u gorivnim člancima dobivala bi se natrag električna energija. Dodatna prednost vodika je ta što može zamijeniti fosilna goriva u mnogim procesima izgaranja [1].

1.1. Proces elektrolize vode [2]

Elektroliza vode je proces pri kojemu se dovođenjem električne energije voda razdvaja na vodik i kisik. Elektroliza se odvija u elektrolizatoru čiji su osnovni dijelovi anoda, katoda, membrana i elektrolit. Elektrolizatoru je pri tome potrebno dovoditi istosmjernu struju. Elektroliza se može odvijati u kiselom ili lužnatom mediju.

Proces elektrolize na anodi (oksidacija) i katodi (redukcija) u kiselom mediju opisan je jednadžbama (1) i (2):

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0{}_{oks} = 1,23\ V \qquad (1)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^0{}_{red} = 0,00\ V \qquad (2)$$

Proces elektrolize na katodi (redukcija) i anodi (oksidacija) u lužnatom mediju opisan je jednadžbama (3) i (4):

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad E^0{}_{red} = -0,83\ V \qquad (3)$$

$$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \qquad E^0{}_{oks} = 0,40\ V \qquad (4)$$

Globalna reakcija u oba slučaja glasi:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \qquad (5)$$

Potencijal globalne reakcije (članka elektrolizatora) definiran je kao:

$$\Delta E = E_{red} - E_{oks} \qquad (6)$$

i u oba slučaja iznosi -1,23 V. To što je potencijal globalne reakcije negativan ukazuje da proces elektrolize vode nije spontan. Ovaj napon naziva se reverzibilni napon i da bi došlo do procesa elektrolize napon na elektrolizatoru mora biti veći ili jednak reverzibilnom naponu.

Kod procesa elektrolize javlja se električni otpor koji se sastoji od tri glavna dijela: otpor u strujnom krugu sustava, otpor prijenosa mase uključujući prijenos iona u elektrolitu i otpor mjehurića proizvedenih plinova koji pokrivaju površinu elektroda i membrane. Jednadžba (7) prikazuje zbroj svih električnih otpora [3]:

$$R_{uk} = R_1 + R_a + R_{O_2} + R_i + R_d + R_{H_2} + R_k + R_2 \qquad (7)$$

gdje su:

R_{uk} - ukupni otpor u procesu elektrolize
R_1 - električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi
R_a - otpor anode
R_{O_2} - otpor proizvedenoga kisika
R_i - otpor iona
R_d - otpor membrane
R_{H_2} - otpor proizvedenoga vodika
R_k - otpor katode
R_2 - električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na katodi

Opis energetske ravnoteže u reakcijama i toplinskih efekata koji se javljaju u elektrolitičkim člancima daje termodinamika, koja također daje i osnove za definiranje pokretačkih sila transporta kroz elektrolit te omogućava definiranje njegovih značajki. Termodinamika niskotemperaturnog elektrolitičkog članka opisuje se uz sljedeće pretpostavke [3]: vodik i kisik su idealni plinovi, voda je nestlačivi fluid, plinovite i kapljevite faze su odvojene.

Kod stacionarnih uvjeta, koji podrazumijevaju konstantan tlak, temperaturu i električnu struju, promjena Gibbs-ove slobodne energije, ΔG, raspada vode jednaka je promjeni kemijskih potencijala. Razlaganje vode na vodik i kisik koji su u plinovitoj fazi rezultira rastom entropije, ΔS. Gibbs-ova slobodna energija ne predstavlja potrošnju energije ove fazne promjene, već to opisuje promjena entalpije, ΔH, koja uključuje reverzibilni karakter reakcije i nereverzibilno oslobađanje latentne topline. Pri konstantnom tlaku i temperaturi, Gibbs-Helmholtzova jednadžba (8) povezuje promjenu Gibbs-ove slobodne energije, entalpije i entropije [4]:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \tag{8}$$

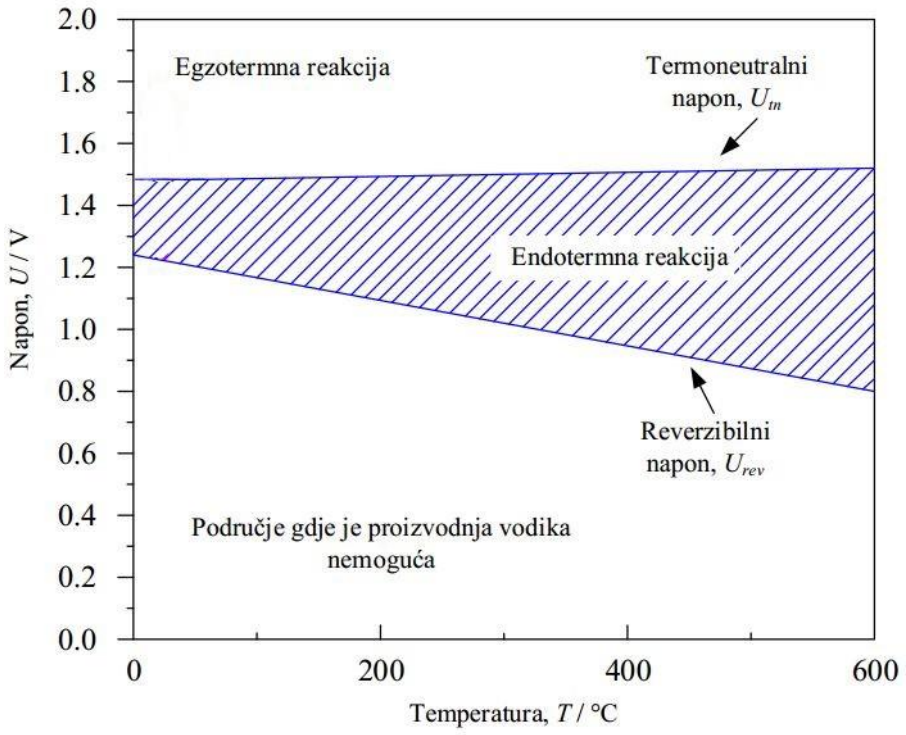
Kod standardnih atmosferskih uvjeta (SAC), gdje je temperatura 20 °C i tlak 1 bar, promjena Gibbs-ove slobodne energije razlaganja vode iznosi 237 kJ/mol, dok promjena entalpije za razlaganje vode iznosi 286 kJ/mol.

Kada se ove vrijednosti podijele s brojem elektrona koji sudjeluju u reakcijama elektrolize vode ($z = 2$) i s Faraday-evom konstantom ($F = 96485$ C/mol), dobiju se reverzibilni napon i termoneutralni napon.

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \tag{9}$$

$$U_{\text{tn}} = \frac{\Delta H}{z \cdot F} \tag{10}$$

Pri SAC reverzibilni napon iznosi $U_{\text{rev}} = 1{,}23$ V, a termoneutralni napon $U_{\text{tn}} = 1{,}482$ V. Ove vrijednosti reverzibilnog i termoneutralnog napona mijenjaju se s promjenom temperature i tlaka. Pri porastu temperature reverzibilni napon se smanjuje, dok termoneutralni ostaje gotovo konstantan. Pri porastu tlaka reverzibilni napon raste, a termoneutralni napon ostaje konstantan. **Slika 1.** prikazuje promjenu reverzibilnog i termoneutralnog napona ovisno o promjeni temperature.



Slika 1. Reverzibilni i termoneutralni napon kao funkcija temperature [3]

Iz **Slike 1**. vidi se da napon elektrolitičkog članka mora biti veći ili jednak reverzibilnom naponu, jer u suprotnom nema procesa elektrolize. Ako se elektroliza odvija u označenom području prema **Slici 1.**, području između reverzibilnog i termoneutralnog napona, proces elektrolize je endoterman, stoga je termoneutralan napon minimalni napon koji mora postojati na članku elektrolizatora.

1.2. Svrha rada

Jedan od glavnih zadataka ovog diplomskog rada je provesti eksperimentalna ispitivanja nad svežnjem alkalnog elektrolizatora. Svrha ispitivanja je odrediti U-I karakteristiku svežnja elektrolizatora, te izmjeriti brzinu proizvodnje vodika, kako bi se vidjelo ponašanje svežnja elektrolizatora u realnim radnim uvjetima. Također, ova mjerenja dat će odgovor na pitanje o kvaliteti rada svežnja elektrolizatora.

2. EKSPERIMENTALNI SUSTAV

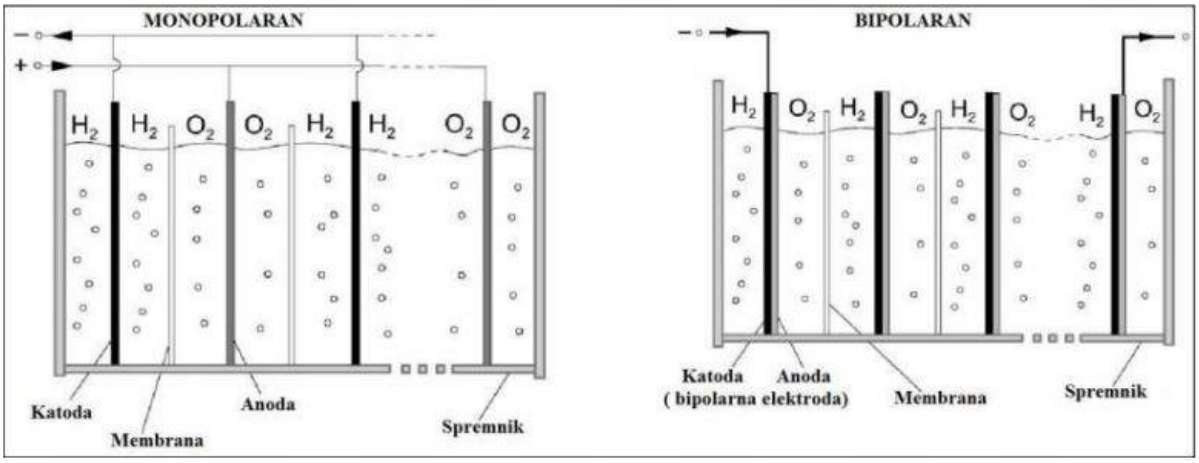
Eksperimentalni sustav za proizvodnju vodika izrađen je u Laboratoriju za energetska postrojenja. Sustav se sastoji od elektolizatora, separatora, međuspremnika elektrolita, spremnika za pohranu proizvedenih plinova vodika i kisika, dvije centrifugalne pumpe, te podsustava opremljenog mjernim osjetnicima za mjerenje i prikupljanje podataka.

2.1. Elektrolizator

Elektrolizator je uređaj u kojemu se dovođenjem istosmjerne električne struje odvija proces elektrolize vode. Na taj način ostvaruje se pohrana električne energije u formi vodika. Osnovni dijelovi elektrolizatora su katoda, anoda, elektrolit i membrana. Elektrolizatori se mogu podijeliti prema vrsti elektrolita ili prema tipu izrade.

(i) Prema vrsti elektrolita elektrolizatori se dijele na elektrolizatore s tekućim elektrolitom (alkalni), elektrolizatore s krutim elektrolitom (elektrolizator s za protone propusnom membranom – PEM) i na visoko-temperaturne keramičke elektrolizatore.

(ii) Prema tipu izrade elektrolizatori se dijele na monopolarne i bipolarne elektrolizatore. Njihova osnovna razlika je da kod monopolarnih elektrolizatora, jedna elektroda ima ulogu anode, a druga katode, dok kod bipolarne izvedbe ista elektroda s jedne strane služi kao anoda, a s druge kao katoda. Također, može se reći da je ova podjela i prema načinu spajanja u strujni krug, jer kod monopolarne izvedbe članci su povezani u paralelu u strujnom krugu, a kod bipolarne izvedbe su članci povezani serijski [5]. **Slika 2**. prikazuje monopolarnu i bipolarnu izvedbu elektrolizatora.



Slika 2. Monopolarna i bipolarna izvedba elektrolizatora [6]

Kada se govori o učinkovitosti elektrolizatora, postoje dva tipa učinkovitosti: prvi je omjer stvarne količine proizvedenog vodika i teorijski maksimalne moguće količine proizvedenog vodika, koja se još naziva Faraday-eva učinkovitost [3] i definirana je jednadžbom (11):

$$\eta_F = \frac{\dot{n}_{\mathrm{H_2}} \cdot z \cdot F}{n_{\mathrm{c}} \cdot I_{\mathrm{Ely}}} \tag{11}$$

gdje su:

η_{F} - Faraday-eva učinkovitost
$\dot{n}_{\mathrm{H_2}}$ - brzina proizvodnje vodika $\left[\mathrm{mol/s}\right]$
n_{c} - broj članaka spojenih u svežanj
I_{Ely} - električna struja elektrolizatora $\left[\mathrm{A}\right]$

Drugi tip učinkovitosti prikazuje se kao omjer dobivene i uložene energije i naziva se energetska učinkovitost. Definirana je jednadžbama (12) i (13) [3]:

$$\eta_{\mathrm{E}} = \frac{U_{\mathrm{tn}}}{U_{\mathrm{Ely}}} \tag{12}$$

$$\eta_{\mathrm{E}} = \frac{m_{\mathrm{H_2}} \cdot H_{\mathrm{d,H_2}}}{\int_{t_1}^{t_2} U_{\mathrm{Ely}}(t) \cdot I_{\mathrm{Ely}}(t)\,\mathrm{dt}} \tag{13}$$

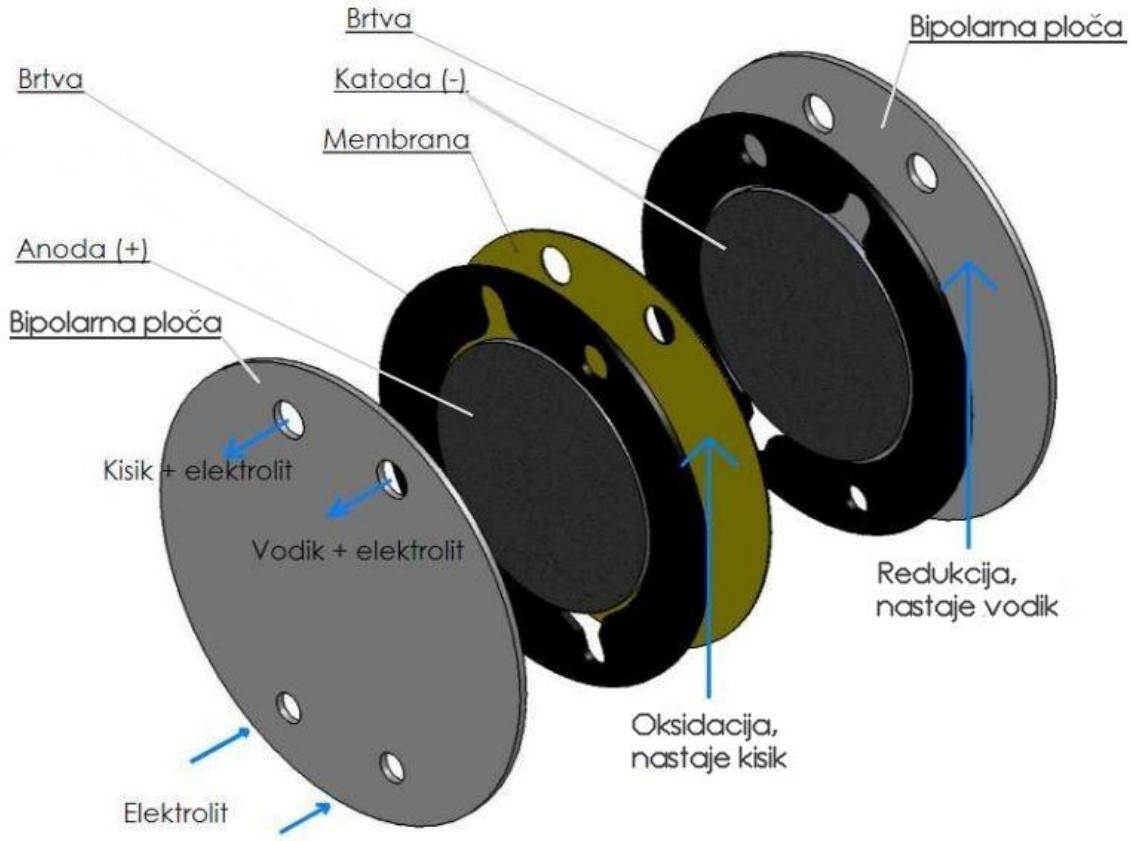
gdje su:

η_{E} - energetska učinkovitost
U_{Ely} - napon na elektrolizatoru $\left[\mathrm{V}\right]$
$m_{\mathrm{H_2}}$ - masa proizvedenog vodika $\left[\mathrm{kg}\right]$
$H_{\mathrm{d,H_2}} = 120\ 000\ 000$ J/kg - donja ogrjevna vrijednost vodika

Povećanje proizvodnje vodika zahtjeva povećanje napona, što rezultira smanjenjem energetske učinkovitosti elektrolizatora. Za zadanu električnu struju, odnosno gustoću električne struje, energetska učinkovitost se povećava s povećanjem temperature [3].

Elektrolizator čije su se značajke ispitivale ovim radom je alkalni elektrolizator bipolarne izvedbe, odnosno svežanj od tri članka. Posebnost ovog elektrolizatora je ta što ima porozne elektrode izrađene od niklene (Ni) pjene. Za razliku od klasično izrađenih elektroda na kojima se odvija dvodimenzionalno (2D) strujanje elektrolita, Ni pjena omogućava trodimenzionalno (3D) strujanje elektrolita. Uvođenjem poroznog materijala i 3D strujanja povećava se aktivna površina na kojoj se odvajaju proizvedeni plinovi, čime se povećava proizvodnja vodika.

Membrana je izrađena od materijala Zirfon®. Zirfon® je kompozitni materijal simetrično obložen polisulfonskom mrežom i cirkonijevim oksidom (ZrO_2) kao anorganskom ispunom. Osnovne značajke Zirfona® su: trajna vlažnost u vodi i elektrolitu, dimenzionalno je stabilan što znači bez efekta skupljanja, zatim vrlo je robustan, odnosno ojačan tkaninom, stabilan je u jako lužnatom radnom mediju, dostupan je za različite temperature te ima niski ionski otpor [3]. Membrana mora biti propusna za ione, ali ne smije dopustiti miješanje proizvedenih plinova vodika i kisika. **Slika 3.** prikazuje rasklopni crtež jednog članka elektrolizatora na kojoj su vidljivi položaji i elektroda i membrane.



Slika 3. Rasklopni crtež jednoga članka elektrolizatora

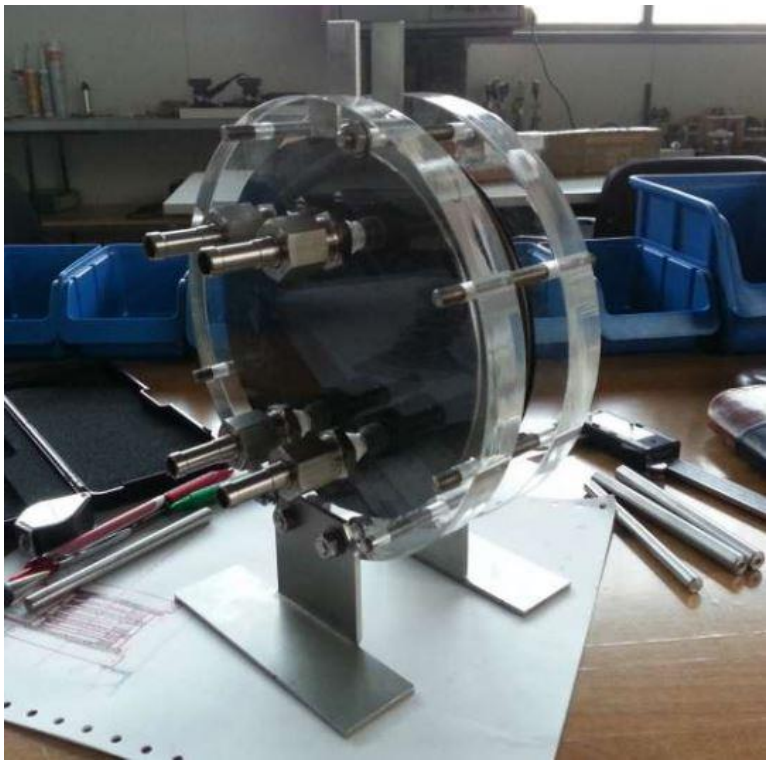
Na **Slici 4.** prikazan je sklopljeni svežanj alkalnoga elektrolizatora.

(i) Rubne ploče, koje čine kućište elektrolizatora, izrađene su od pleksiglasa. Na prednjoj ploči nalaze se provrti za konektore na koje se spajaju cijevi za ulaze elektrolita na vodikovoj i kisikovoj strani, te cijevi za izlaze proizvedenih plinova vodika i kisika.

(ii) Elektrode su spojene serijski preko pločica za dovod struje, koje su zavarene za monopolarne ploče.

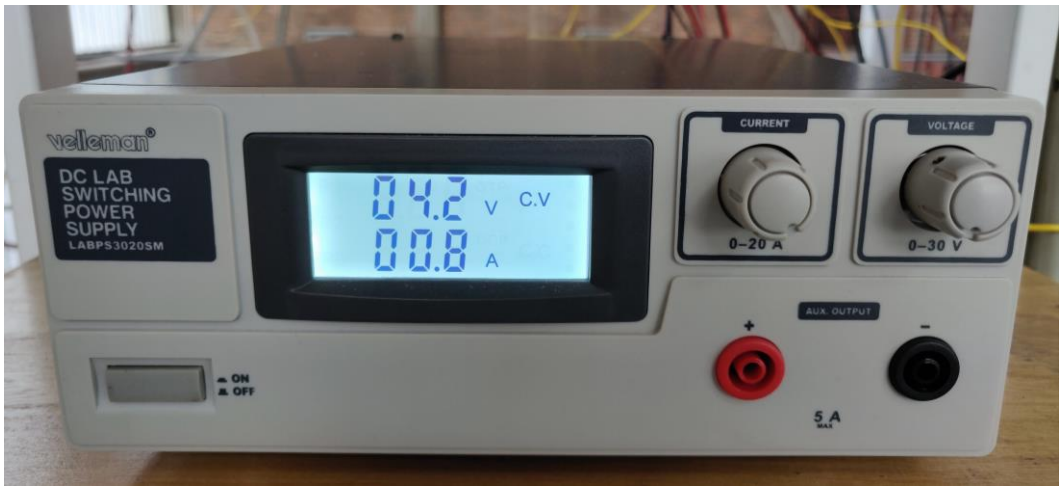
(iii) Monopolarne ploče tako poprimaju značajke anode ili katode, ovisno o polu na koji su priključeni.

(iv) Prstenovi od pleksiglasa, smješteni između bipolarnih ploča, odnosno monopolarne i bipolarne ploče, osiguravaju konstrukcijsku stabilnost svežnja elektrolizatora kako ne bi došlo do prezatezanja vijaka, što bi za posljedicu imalo preveliko tlačenje i zatvaranje pora elektroda.



Slika 4. Svežanj alkalnog elektrolizatora bipolarne izvedbe [5]

Slika 5. prikazuje laboratorijski izvor istosmjerne električne struje Velleman LABPS3020SM koji osigurava električnu energiju potrebnu za rad svežnja elektrolizatora. Maksimalni napon ovog izvora je 30 V, a maksimalna struja 20 A.

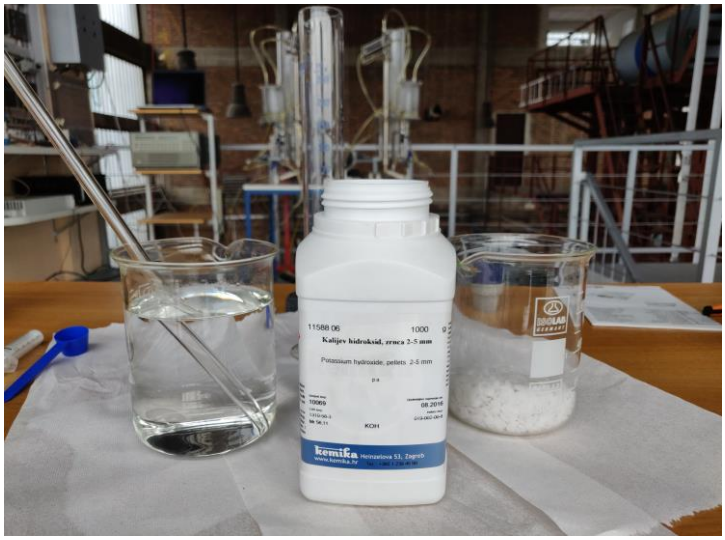


Slika 5. Laboratorijski izvor istosmjerne električne struje za pogon elektrolizatora

2.2. Elektrolit

Danas najčešće korišteni elektroliti u alkalnoj elektrolizi vode su otopina kalijevog hidroksida (KOH) u vodi i otopina natrijevog hidroksida (NaOH) u vodi, jer su oba elektrolita visokog stupnja koncentracije hidroksidnih iona (pH = 13…14). Najčešće koncentracije navedenih elektrolita kreću se od *wt* 25% do *wt* 30% [3].

Elektrolit korišten u ovom radu je *wt* 25% otopina KOH u vodi. Elektrolit je dobiven otapanjem zrnaca KOH u destiliranoj vodu u masenom omjeru KOH-a i vode 1:3 na strani vode, što rezultira koncentracijom KOH-a u otopini od 25%. **Slika 6.** prikazuje postupak pripreme elektrolita.



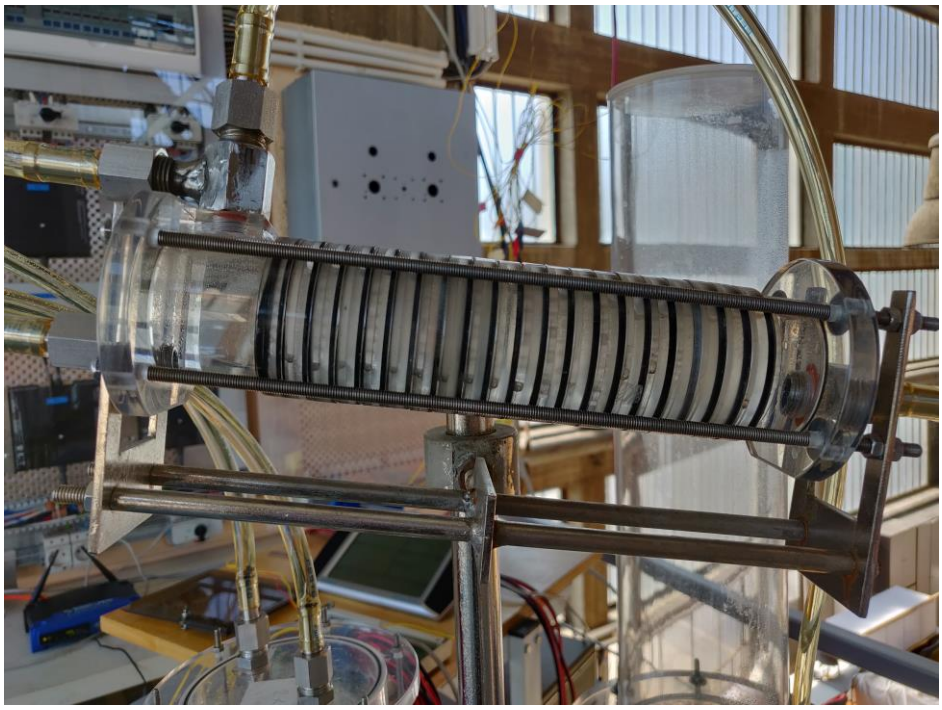
Slika 6. Priprema elektrolita

2.3. Podsustav za kruženje elektrolita

U svežanj elektrolizatora ulazi elektrolit, a izlaze mješavina elektrolita i vodika, te mješavina elektrolita i kisika, kao što je to prikazano na **Slici 3.** Iz tih mješavina elektrolita i proizvedenih plinova, plin (vodik ili kisik) se odvaja, a elektrolit se preko međuspremnika vraća natrag u svežanj. Kako bi se omogućilo kruženje elektrolita potrebne su dodatne komponente u sustavu. Ovdje su te komponente zajedničkim imenom nazvane podsustav za kruženje elektrolita, a čine ga separatori, međuspremnici elektrolita, spremnici za pohranu vodika i kisika, pumpe i hvatači nečistoća.

2.3.1. Separator

Separator ima ulogu odvojiti kapljevitu i plinovitu fazu nakon njihovog izlaska iz svežnja elektrolizatora. Odvajanje se ostvaruje preko separatora koji su konstruirani na način da osiguravaju dovoljno vremena kako bi se mjehurići proizvedenih plinova mogli odvojiti iz kapljevite faze. U sustavu se nalaze dva jednaka separatora, jedan za odvajanje vodika i jedan za odvajanje kisika. Separatori su izrađeni od pleksiglasa. Unutar separatora postavljena je 21 pregrada visine ¾ promjera separatora, kako bi se odvajanje mjehurića plina iz elektrolita odvijalo po cijeloj dužini separatora. Između pregrada postavljene su gumene brtve kako bi se spriječilo potencijalno curenje elektrolita. Izvedba je relativno jednostavna uz mogućnost nadogradnje dodatnih segmenata [3]. Separatori se u sustav postavljaju horizontalno uz blagi nagib, tako da je izlaz podignut u odnosu na ulaz u separator, kao što to prikazuje **Slika 7.**



Slika 7. Separator

2.3.2. Međuspremnik elektrolita

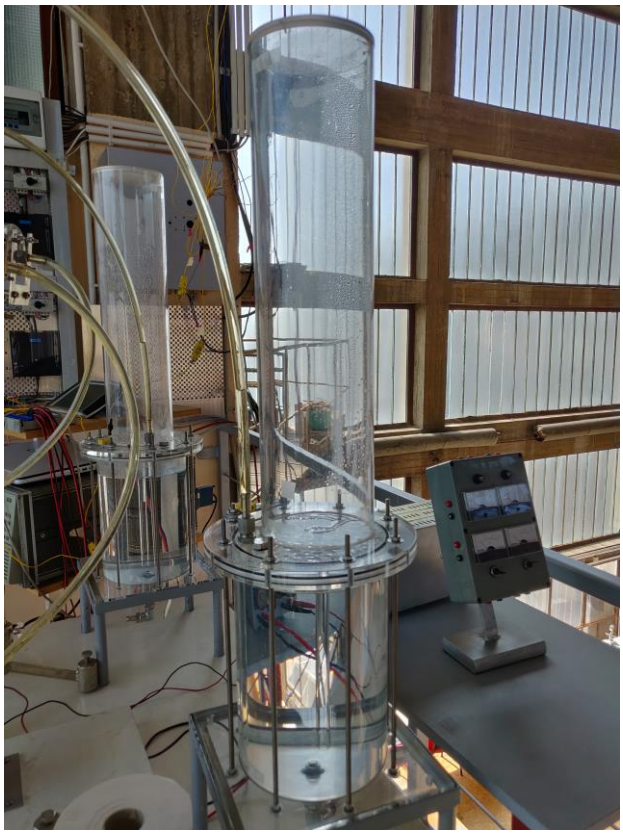
Osim separatora u podsustav za kruženje elektrolita ugrađena su i dva međuspremnika elektrolita izrađena od pleksiglasa. Osim pohrane elektrolita, funkcija im je i odvajanje mjehurića vodika, odnosno kisika, pa bi se moglo reći da su oni dodatni stupanj odvajanja. Međuspremnik elektrolita prikazan je na **Slici 8.**



Slika 8. Međuspremnik elektrolita

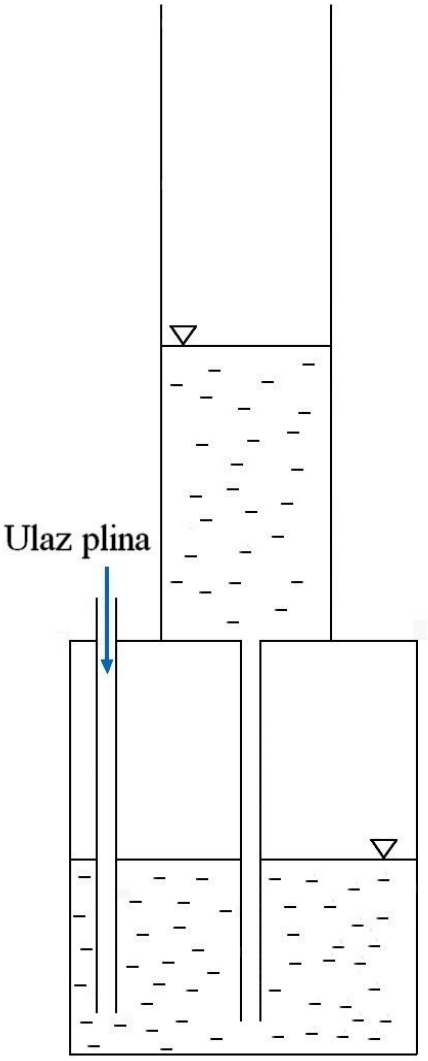
2.3.3. Spremnici za pohranu vodika i kisika

Spremnici za pohranu vodika i kisika izrađeni su iz pleksiglasa, a sastoje se od dva dijela cilindarskog oblika: gornji spremnik, vanjskog promjera 134 mm i unutarnjeg promjera 128 mm, i donji spremnik, vanjskog promjera 185 mm i unutarnjeg promjera 179 mm. Gornji spremnik postavljen je ekscentrično u odnosu na donji, kako bi se olakšao pristup otvorima i cjevčicama spremnika [3]. Izgled spremnika prikazan je na **Slici 9.**



Slika 9. Spremnici za pohranu vodika i kisika

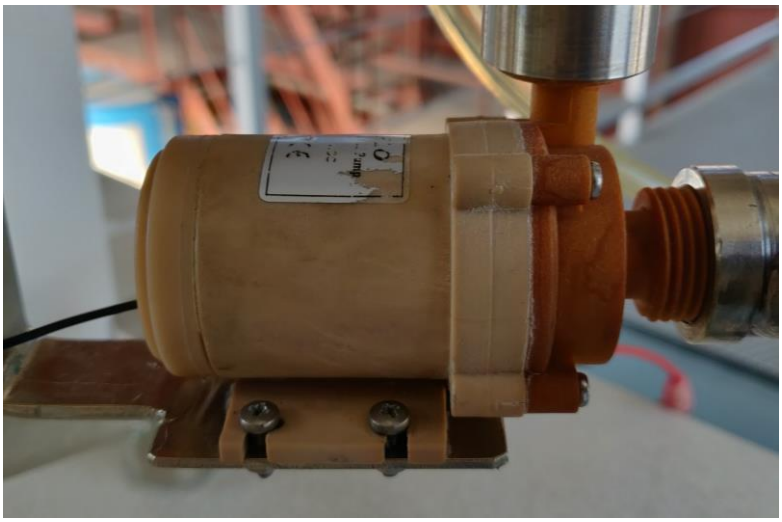
Spremnici rade na način da odvojeni vodik, odnosno kisik ulazi pod tlakom u donji spremnik, koji je ranije do vrha napunjen destiliranom vodom, te istiskuju vodu u gornji spremnik kroz cjevčicu koja je u cijelosti potopljena. Kako raste količina proizvedenih plinova, nivo vode u donjem spremniku pada, a u gornjem spremniku raste. Na temelju razlike nivoa vodenog stupca proračunava se količina proizvedenoga vodika, odnosno kisika. Mjerenjem visine stupca plina u donjem spremniku dobiva se volumen proizvedenoga vodika, odnosno kisika, dok se mjerenjem visine stupca vode gornjeg spremnika dobiva tlak proizvedenoga vodika, odnosno kisika. Obzirom da su na spremnicima postavljeni i osjetnici tlaka, proračunom preko nivoa vodenoga stupca osigurava se dvostruka kontrola dobivenih vrijednosti tlaka. **Slika 10.** prikazuje shemu rada spremnika za pohranu vodika i kisika.



Slika 10. Shema rada spremnika za pohranu vodika i kisika

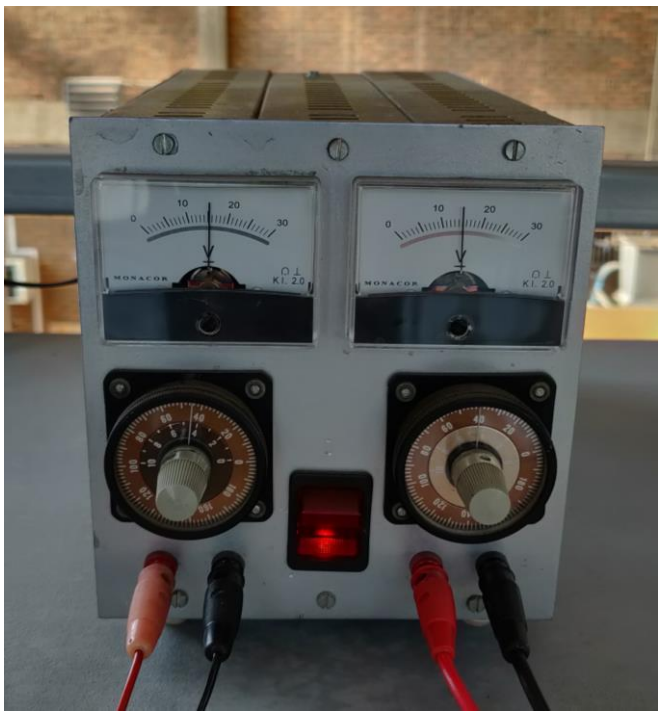
2.3.4. Pumpe

Kruženje elektrolita u sustavu može biti prirodno ili prisilno. Prisilno kruženje elektrolita postiže se pumpama, pa su tako u sustavu postavljene dvije centrifugalne pumpe. Pumpe mogu mijenjati brzinu vrtnje, mijenjajući tako brzinu strujanja elektrolita kroz sustav. Dobiveni rezultati pokazuju kakve učinke brzina strujanja elektrolita kroz sustav ima na proizvodnju vodika. Tijekom eksperimenata mjeri se i snaga svake pumpe kako bi se mogla pravilno izračunati energetska učinkovitost procesa elektrolize s prisilnim kruženjem elektrolita. Pumpe su priključene na laboratorijski izvor istosmjerne struje koji je neovisan od laboratorijskog izvora koji napaja svežanj elektrolizatora. **Slika 11.** prikazuje centrifugalnu pumpu instaliranu u sustav za proizvodnju vodika.



Slika 11. Centrifugalna pumpa

Na **Slici 12.** prikazan je laboratorijski izvor istosmjerne struje koji služi za napajanje dvije centrifugalne pumpe. Ovaj laboratorijski izvor opremljen je voltmetrima na kojima se regulira željeni napon na pumpama. Maksimalni napon ovog laboratorijskog izvora je 30 V.



Slika 12. Laboratorijski izvor istosmjerne električne struje za pogon centrifugalnih pumpi

2.3.5. Hvatač nečistoća

Kod rada svežnja alkalnoga elektrolizatora vrlo je važna čistoća elektrolita. Da bi se konstantno tijekom rada sustava elektrolit održavao čistim ugrađena su dva hvatača nečistoća, jedan na vodikovoj i jedan na kisikovoj strani, a postavljeni su na pumpe. Da bi se poboljšala funkcija hvatača nečistoća, na mjesto mrežice postavljena je Ni pjena, jer je promjer pora pjene manji od promjera pora mrežice originalno ugrađene u njih [3]. **Slika 13.** prikazuje hvatač nečistoće.



Slika 13. Hvatač nečistoća

2.4. Podsustav za mjerenje i prikupljanje podataka

Podsustav za mjerenje i prikupljanje podataka sastoji se od mjernih mjesta, mjernih osjetnika, mjerne centrale i računala. Na mjernim mjestima postavljeni su mjerni osjetnici, koji šalju signale izmjerenih vrijednosti u mjernu centralu. Računalo služi za praćenje i pohranjivanje snimljenih mjerenja. Ovaj podsustav omogućava kvalitetno prikupljanje podataka i njihovu kasniju obradu.

2.4.1. Mjerna mjesta

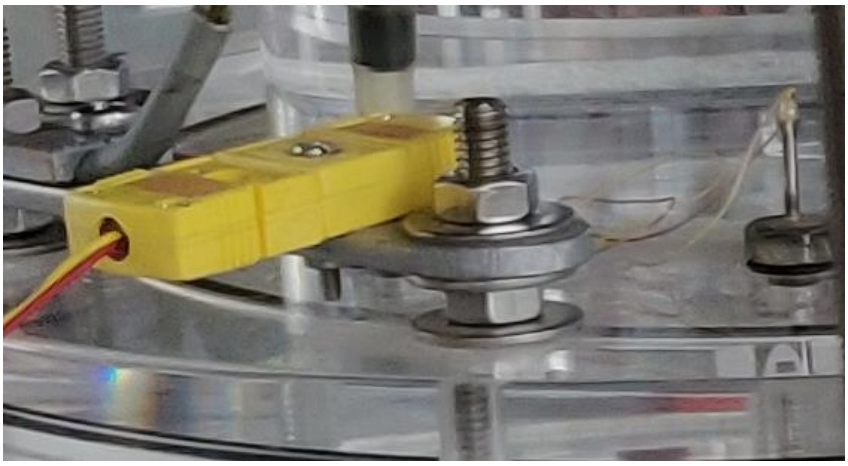
Prvi korak pri postavljanju podsustava za mjerenje i prikupljanje podataka je taj da se odredi što se želi mjeriti. Kod eksperimentalnih ispitivanja u ovom radu odabrano je 14 mjernih mjesta za sljedeće mjerne veličine: napon, električna struja, protok, tlak, temperatura.

Mjerna mjesta su:

1. Napon svežnja elektrolizatora
2. Električna struja svežnja elektrolizatora
3. Protok elektrolita na strani vodika
4. Protok elektrolita na strani kisika
5. Tlak u spremniku vodika
6. Tlak u spremniku kisika
7. Napon pumpe na strani vodika
8. Električna struja pumpe na strani vodika
9. Napon pumpe na strani kisika
10. Električna struja pumpe na strani kisika
11. Temperatura u spremniku vodika
12. Temperatura u spremniku kisika
13. Temperatura okoline
14. Temperatura kućišta elektrolizatora

2.4.2. Mjerni osjetnici

Kao osjetnik temperature korišten je termopar tipa K. Ovaj tip termopara sastoji se od pozitivnog dijela (90% Ni i 10% Cr) i negativnog dijela (95% Ni, 2% Al, 2% Mn i 1% Si). Raspon temperatura za koji se koristi je od –32 °C do 1300 °C [3]. U sustavu se nalazi 4 osjetnika temperature. Na **Slici 14.** prikazan je termopar tipa K postavljenog na spremniku vodika, odnosno kisika.



Slika 14. Termopar tipa K

Tlak je mjeren osjetnikom diferencijalnog tlaka PX26 – 001DV, što znači da osjetnik mjeri razliku tlaka u spremniku vodika, odnosno kisika i tlaka okoline. Značajke ovog osjetnika su: raspon tlaka od 0 do 0,00689476 bar, raspon radne temperature je od –40 °C do 85 °C točnost očitanja od ± 1% i vrijeme odziva od 1 ms. Membrana koja je u kontaktu s vodikom, odnosno kisikom izrađena je od silikona [3]. U sustavu se nalaze 2 osjetnika tlaka. Osjetnici tlaka zahtijevaju svoja napajanja da bi mogli funkcionirati, te su napajani iz mreže. Osjetnik tlaka prikazan je na **Slici 15.**



Slika 15. Osjetnik diferencijalnog tlaka PX26 – 001DV [3]

Protok je mjeren osjetnikom protoka FT – 210. Ovaj osjetnik radi na principu da protok uzrokuje rotaciju lopatica rotora kutnom brzinom koja je direktno proporcionalna brzini elektrolita. Značajke osjetnika su: raspon protoka od 0,1 l/min do 2,5 l/min, raspon radnih temperatura je od –20 °C do 100 °C, točnost očitanja od ± 3% [3]. U sustavu se nalaze 2 osjetnika protoka. Osjetnici protoka zahtjevaju svoja napajanja da bi mogli funkcionirati, te su napajani iz mreže. **Slika 16.** prikazuje osjetnik protoka.



Slika 16. Osjetnik protoka FT – 210

2.4.3. Prikupljanje i obrada podataka

Mjereni podaci prikupljaju se u mjernoj centrali HP 3852A i šalju na računalo preko LabView / Signal Express Software-a. Sučelje omogućava odabir tipa mjerenja, broj aktivnih kanala (najviše 20 kanala), vrijeme trajanja snimanja i opciju pohranjivanja. Podaci se pohranjuju u Microsoft Office Excel datoteke. Komunikacija između računala i mjerne centrale omogućena je preko USB/GPID sabirnice korištenjem NI drivera GPIB – USB – HS. Očitavanje se izvodi ciklički najvećom mogućom brzinom koja najvećim dijelom ovisi o vremenu izvođenju programske petlje LabView programa i o ukupnom broju kanala koji se očitavaju [3]. Mjerna centrala i računalo prikazani su na **Slici 17.**



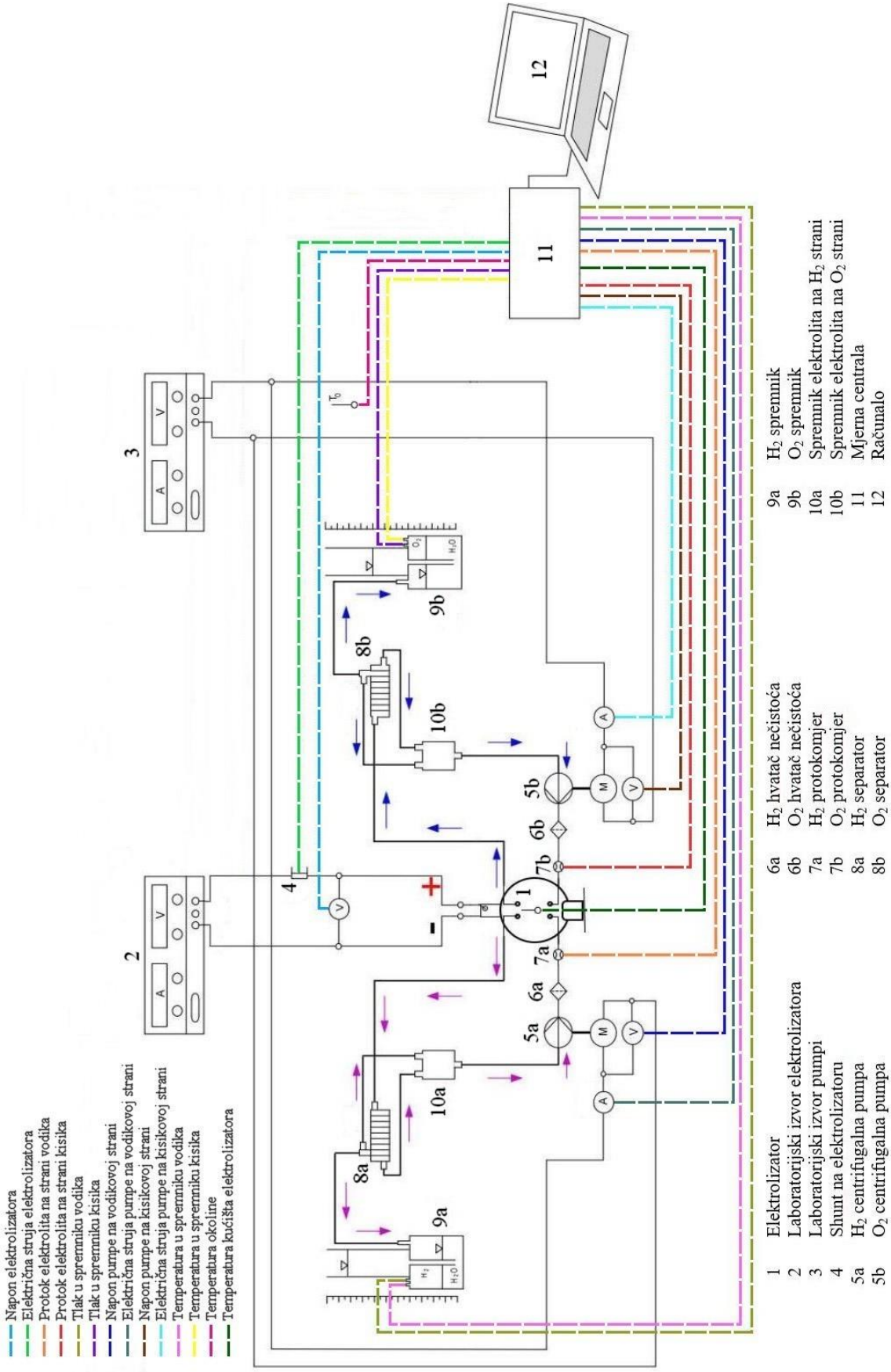
Slika 17. Mjerna centrala (dolje) s povezanim računalom (gore) [3]

2.5. Shema sustava za proizvodnju vodika

Slika 18. prikazuje prethodno opisan sustav za proizvodnju vodika, dok je na **Slici 19.** prikazana njegova shema. Shema sustava za proizvodnju vodika prikazuje način na koji su sve komponente povezane u jednu cjelinu. Također, na shemi su prikazana i mjerna mjesta. Kako je već opisano, postoje dva laboratorijska izvora električne energije, jedan za pogon elektrolizatora i jedan za pogon centrifugalnih pumpi.



Slika 18. Sustav za proizvodnju vodika



Slika 19. Shema sustava za proizvodnju vodika

3. OPIS EKSPERIMENTALNIH ISPITIVANJA

Glavni cilj eksperimentalnih ispitivanja u sklopu ovog diplomskog rada bio je dobiti U-I karakteristiku i brzinu proizvodnje vodika svežnja elektrolizatora kod prirodnog i prisilnog kruženja elektrolita.

Prirodno kruženje elektrolita podrazumijeva ugašene pumpe, a prisilno kruženje odvijalo se za dva različita protoka elektrolita. Obzirom da se brzina vrtnji pumpe regulira pomoću napona na laboratorijskom izvoru istosmjerne električne struje, jedno mjerenje prisilnog kruženja elektrolita bilo je za napon pumpi od 10 V. To je rezultiralo prosječnim protokom od 8,3 cm^3/s. Drugo mjerenje bilo je za napon pumpi od 15 V, što je rezultiralo prosječnim protokom od 15,3 cm^3/s. Viši naponi pumpi dovodili su do takozvanog potapanja separatora, što će se riješiti u idućoj iteraciji poboljšane konstrukcije separatora.

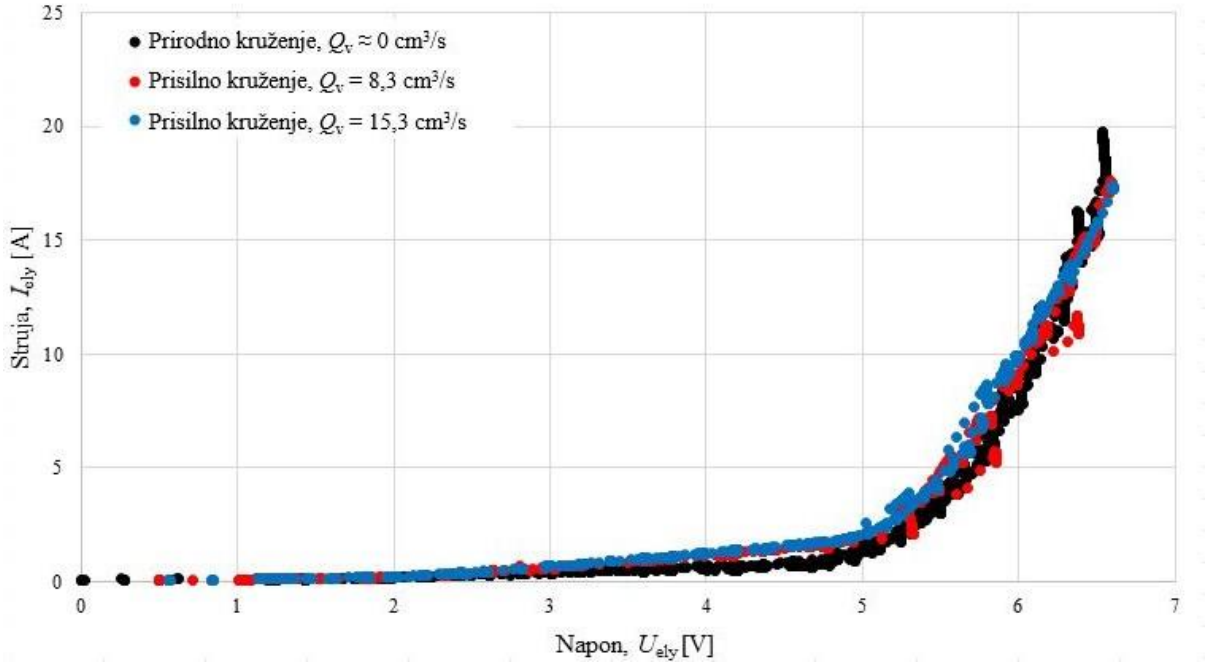
Snimanje U-I karakteristike provelo se na način da se za svaki slučaj (pumpe ugašene, pumpe na 10 V i pumpe na 15 V) napon na laboratorijskom izvoru polagano povećavao od 0 V do 6,6 V. Razlog vrijednosti od 6,6 V je taj što se za jedan članak elektrolizatora preporuča radni napon od 1,8 V do 2,2 V, a kako se ovdje ispitivani svežanj elektrolizatora sastoji od tri članka, vrijednost od 2,2 V je pomnožena s 3.

Ispitivanja brzine proizvodnje vodika za svaki slučaj rađena su na način da se elektroliza odvijala na maksimalnom naponu od 6,6 V, te je svakih 150 sekundi bilježena visina stupca vode u spremniku vodika i kisika. Iz izmjerene visine izračunala se količina vodika, a dijeljenjem s proteklim vremenom dobila se brzina proizvodnje vodika. Cijeli postupak i korištene jednadžbe opisani su u sljedećem poglavlju.

4. REZULTATI EKSPERIMENTALNIH ISPITIVANJA I ANALIZA

4.1. U-I karakteristike

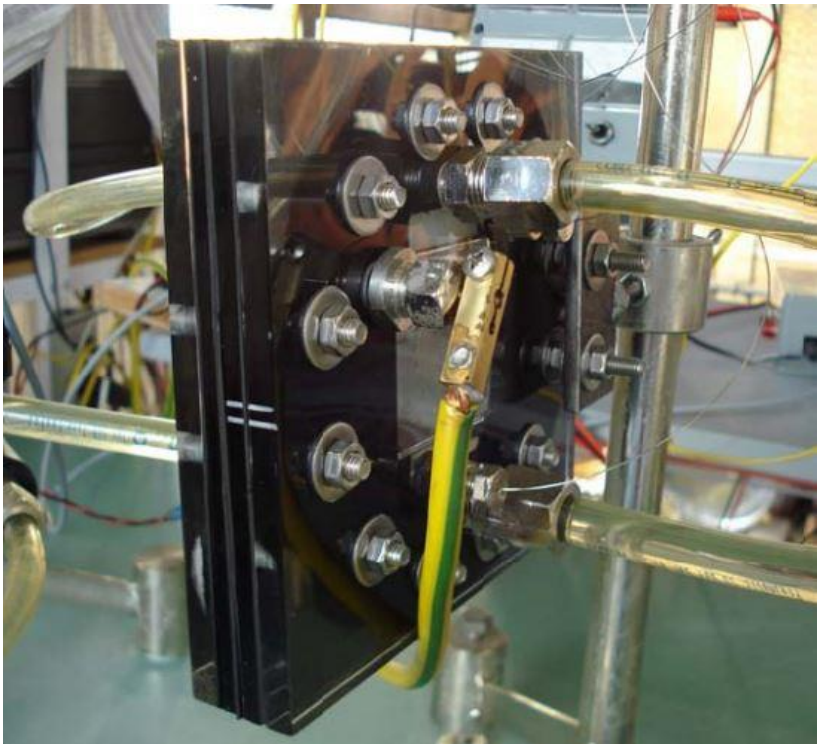
Provedena su eksperimentalna mjerenja za određivanje U-I karakteristika svežnja elektrolizatora i to za dva načina kruženja elektrolita kroz sustav: prirodno i prisilno. Kod prirodnog kruženja elektrolita centrifugalne pumpe su isključene, a kod prisilnog kruženja pumpe su uključene. Pri tome se za prisilno kruženje snimala U-I karakteristika pri nižem i višem protoku elektrolita. Niži protok elektrolita iznosio je 8,3 cm^3/s i dobiven je postavljanjem napona pumpi na 10 V, dok je viši protok elektrolita iznosio 15,3 cm^3/s i dobiven je postavljanjem napona pumpi na 15 V. **Slika 20.** prikazuje dobivene U-I karakteristike ispitivanog svežnja elektrolizatora. Iz dobivenih mjerenja vidi se da se s povećanjem brzine kruženja elektrolita poboljšava U-I karakteristika svežnja elektrolizatora, odnosno ona postaje strmija. Strmija U-I karakteristika je bolja jer se za isti napon dobije veća struja koja rezultira većom proizvodnjom vodika.



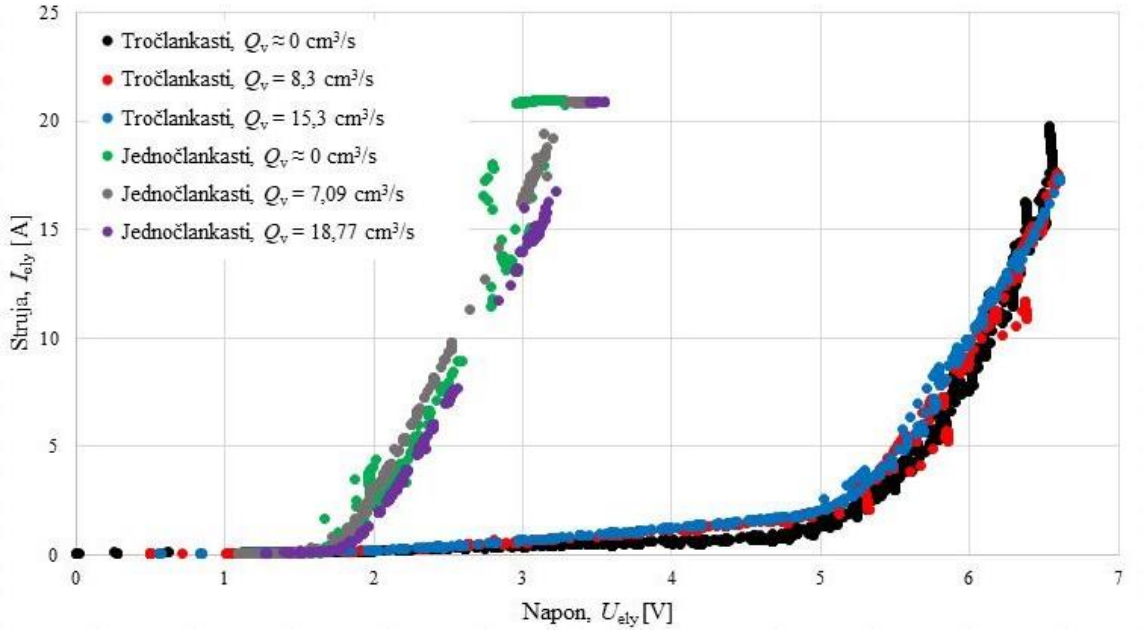
Slika 20. Eksperimentalno dobivena usporedba U-I karakteristika svežnja elektrolizatora s prirodnim i prisilnim kruženjem elektrolita kroz sustav

Dobivene U-I karakteristike uspoređene su s U-I karakteristikama jednočlankastog elektrolizatora sličnih dimenzija, prikazanog na **Slici 21.**, koji je ispitivan u [3]. **Slika 22.** prikazuje usporedbu U-I karakteristika ispitivanog tročlankastog svežnja elektrolizatora i jednočlankastog elektrolizatora iz [3]. Vidi se da su U-I karakteristike tročlankastog elektrolizatora pomaknute u desno u odnosu na jednočlankasti, što je očekivano, jer su članci kod tročlankastog elektrolizatora spojeni u seriju, te je tako napon veći za istu struju.

Očekivalo se da za istu struju napon kod tročlankastog elektrolizatora bude otprilike 3 puta veći od napona jednočlankastog elektrolizatora, ali u ovom slučaju je napon oko 2,2 puta veći kod tročlankastog u odnosu na jednočlankasti elektrolizator. Ta činjenica daje prednost tročlankastom elektrolizatoru, jer se proizvodnja vodika povećava oko 3 puta zbog postojanja 3 članka, dok se snaga povećava samo 2,2 puta u odnosu na jednočlankasti, upravo onoliko puta koliko je napon tročlankastog svežnja elektrolizatora veći od jednočlankastog elektrolizatora.



Slika 21. Jednočlankasti elektrolizator [3]



Slika 22. Usporedba U-I karakteristika jednočlankastog i tročlankastog elektrolizatora

4.2. Proizvodnja vodika

Proizvodnja vodika je ispitivana kod prirodnog i prisilnog kruženja elektrolita kroz sustav. Pri tome se napon na pumpama kod prisilnog kruženja postavio na 10 V i na 15 V, dakle sve jednako kao kod snimanja U-I karakteristika. Kod mjerenja proizvodnje vodika postavljen je konstantan napon na elektrolizatoru od 6,6 V. Kod mjerenja proizvodnje vodika morale su se periodički očitavati visine stupaca proizvedenih plinova u spremnicima vodika i kisika, te je odabran period bio 2,5 minute, odnosno 150 sekundi. Svako ispitivanje trajalo je ovisno o brzini punjenja spremnika, odnosno sve dok se jedan od spremnika nije gotovo napunio.

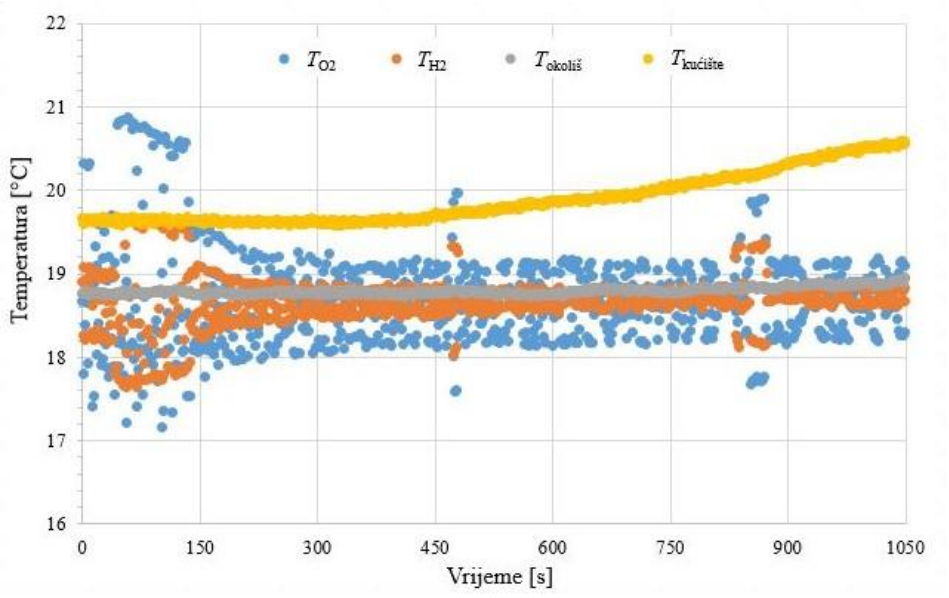
4.2.1. Prirodno kruženje elektrolita

Ispitivanje proizvodnje vodika kod prirodnog kruženja elektrolita trajalo je 17,5 min, odnosno 1050 sekundi. Dobivene visine stupaca proizvedenih plinova u spremnicima prikazane su u **Tablici 1.**, dok su na **Slici 23.** prikazane mjerene temperature u spremnicima, temperatura okoliša i temperatura kućišta svežnja elektrolizatora.

Tablica 1. Očitane visine stupaca u spremnicima vodika i kisika kod prirodnog kruženja elektrolita

Vrijeme [s]	Visina u spremniku vodika [mm]	Visina u spremniku kisika [mm]
150	49	7
300	50	60
450	105	73
600	125	114
750	160	151
900	205	166
1050	220	220

Temperatura okoliša bila je približno konstantna na 18,8 °C. Temperature u spremnicima i temperature kućišta svežnja elektrolizatora nisu se značajno razlikovale od okolišne temperature. Temperature spremnika kreću se oko temperature okoliša za ± 2,5 °C, dok je temperatura kućišta svežnja elektrolizatora blago rasla od sredine trajanja mjerenja, ali nije dostizala temperature više od 21 °C.



Slika 23. Temperature kod procesa elektrolize s prirodnim kruženjem elektrolita

Tijekom mjerenja primijetilo se naizmjenično punjenje spremnika, što se može vidjeti iz očitanih visina stupaca. Jedna od pretpostavki je miješanje proizvedenih plinova u svežnju elektrolizatora. Druga jednako jaka pretpostavka može biti propuštanje vodika u dijelu sustava izvan elektrolizatora. Moguća je i treća pretpostavka, a to je da iz separatora ne izlazi čisti tekući elektrolit nego elektrolit pomiješan s vodikom odnosno s kisikom, odnosno separatori nisu 100% učinkoviti. No, to je posebna priča koja vodi u poboljšanje separatora kao jedan od sljedećih koraka u budućem radu. Iz očitane visine stupaca proizvedenih plinova izračunat je njihov volumen u spremnicima prema jednadžbi (14).

$$V = \frac{{d_{s,u}}^2 \cdot \pi}{4} \cdot h \tag{14}$$

$$n = \frac{p \cdot V}{R_\mathrm{m} \cdot T} \tag{15}$$

gdje su:

V - volumen proizvedenoga plina $\left[\mathrm{m}^3\right]$

$d_{\mathrm{s,u}}$ - unutarnji promjer spremnika vodika, odnosno kisika $\left[\mathrm{m}\right]$

h - očitana visina stupca proizvedenoga plina $\left[\mathrm{m}\right]$

n - količina proizvedenoga plina $\left[\mathrm{mol}\right]$

p - tlak proizvedenog plina $\left[\mathrm{Pa}\right]$

$R_\mathrm{m} = 8,314\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}$ - molarna plinska konstanta

T - temperatura proizvedenoga plina $\left[\mathrm{K}\right]$

Mjerenjem tlaka i temperature u svakom spremniku, te pomoću jednadžbe stanja idealnog plina (15) izračunata je količina proizvedenih plinova. Uz pretpostavku da je u spremnicima mješavina proizvedenih plinova, odnosno mješavina vodika i kisika, izračunata količina plina vrijedi za mješavinu plinova, stoga se u **Tablicama 2.**, **4.** i **6.** ne spominje količina vodika niti kisika, već količina proizvedenih plinova u spremniku vodika, odnosno kisika. **Tablica 2.** prikazuje izračunate količine plinova u oba spremnika i njihove omjere.

Tablica 2. Količine proizvedenih plinova i njihov omjer kod prirodnog kruženja elektrolita

Vrijeme [s]	**Količina proizvedenih plinova u spremniku vodika, n_{H_2} [mol]**	**Količina proizvedenih plinova u spremniku kisika, n_{O_2} [mol]**	**Omjer količina n_{H_2} / n_{O_2}**
150	0,05199	0,00735	7,07322
300	0,05303	0,06377	0,83163
450	0,11315	0,07787	1,45302
600	0,13546	0,12341	1,09762
750	0,17504	0,16494	1,06125
900	0,22695	0,18221	1,24555
1050	0,22477	0,24471	1,00023

Omjeri količina proizvedenih plinova nisu ni približno jednaki 2, što ukazuje na njihovo miješanje, tako da se u oba spremnika nalaze i vodik i kisik, te je nemoguće reći kolika je brzina proizvodnje vodika, bez uvođena dodatnih pretpostavki. Ako se pretpostavi da iako izmiješani produkti, odnosno vodik i kisik međusobno ne reagiraju nakon elektrolize, te da se u spremnicima nalazi čista mješavina vodika i kisika, onda se može izračunati količina proizvedenog vodika na način da se zbroje količine plinova u oba spremnika na kraju mjerenja i ta vrijednost se pomnoži s ⅔. Ova količina podijeli se s vremenom trajanja mjerenja. Proračunata količina proizvedenog vodika iznosila je 0,32632 mola u trajanju od 1050 sekundi, što je jednako brzini proizvodnje vodika od 2,23762 g/h.

Poznavanjem količine proizvedenog vodika može se izračunati učinkovitost procesa elektrolize za vrijeme mjerenja prema jednadžbi (13), u kojoj nazivnik predstavlja potrošenu energiju koja se računala na slijedeći način:

$$\int_{t_1}^{t_2} U_{\text{ely}}(t) \cdot I_{\text{ely}}(t) dt = \sum_{n=1}^{k} \left(U_{\text{ely},n} \cdot I_{\text{ely},n} + U_{\text{p,H}_2,n} \cdot I_{\text{p,H}_2,n} + U_{\text{p,O}_2,n} \cdot I_{\text{p,O}_2,n} \right) \cdot \left(t_n - t_{n-1} \right) \qquad (16)$$

gdje *k* predstavlja ukupni broj očitanja na mjernoj centrali. Član $U_{\mathrm{p,H_2},n} \cdot I_{\mathrm{p,H_2},n} + U_{\mathrm{p,O_2},n} \cdot I_{\mathrm{p,O_2},n}$ predstavlja energiju potrošenu na pokretanje pumpi. Učinkovitost svežnja elektrolizatora kod prirodnog kruženja elektrolita iznosila je 57,96%.

4.2.2. Prisilno kruženje elektrolita, U_p = 10 V

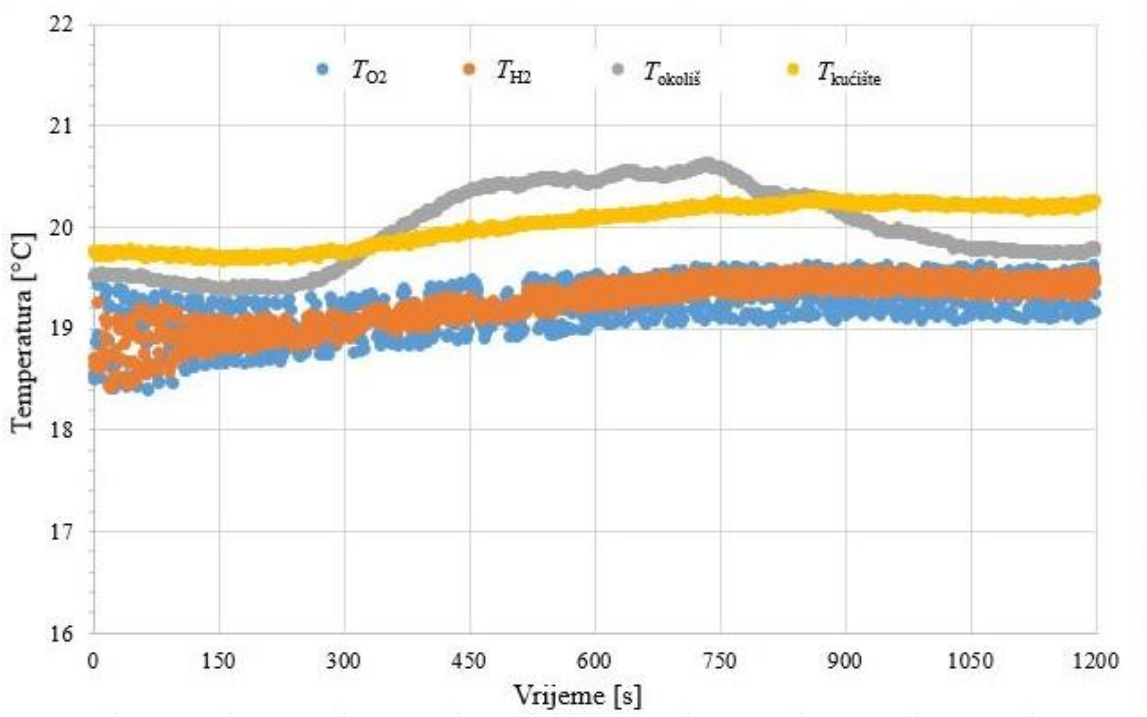
Ispitivanje proizvodnje vodika kod prisilnog kruženja elektrolita za napon pumpi od 10 V trajalo je 20 min, odnosno 1200 sekundi. Dobivene visine stupaca proizvedenih plinova u spremnicima prikazane su u **Tablici 3.**, dok **Slika 24.** prikazuje izmjerene temperature u spremnicima, temperaturu okoliša i temperaturu kućišta svežnja elektrolizatora.

Tablica 3. Očitane visine stupaca u spremniku vodika i kisika kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 10 V)

Vrijeme [s]	**Visina u spremniku vodika [mm]**	**Visina u spremniku kisika [mm]**
150	37	17
300	70	37
450	103	54
600	128	80
750	150	109
900	173	135
1050	195	160
1200	216	187

Temperatura okoliša kod ovog mjerenja nije bila konstantna, ali njena ukupna promjena iznosila je oko 1 °C. Interval u kojem se kretala bio je otprilike od 19,5 °C do 20,5 °C. Temperature u spremnicima i temperatura kućišta svežnja elektrolizatora ne razlikuju se značajno od okolišne temperature.

Temperature spremnika bile su za 1 do 2 °C niže od temperature okoliša, dok je temperatura kućišta svežnja elektrolizatora blago rasla za vrijeme mjerenja, ali nije dostizala temperature više od 20,5 °C.



Slika 24. Temperature kod procesa elektrolize s prisilnim kruženjem elektrolita (napon pumpi 10 V)

Izračunate količine proizvedenih plinova u spremnicima prikazane su u **Tablici 4.** Vidi se da su omjeri količina na početku mjerenja približno jednaki 2, ali prema kraju mjerenja sve se više približavaju jedinici. Ovo bi moglo značiti pretpostavku da na početku mjerenja nema miješanja plinova, nego se javlja kasnije kako tlak u sustavu raste. Ova pojava u ovom radu nije detaljnije istraživana obzirom da je glavni cilj bio istražiti U-I karakteristike.

Tablica 4. Količine proizvedenih plinova i njihov omjer kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 10 V)

Vrijeme [s]	**Količina proizvedenih plinova u spremniku vodika, n_{H_2} [mol]**	**Količina proizvedenih plinova u spremniku kisika, n_{O_2} [mol]**	**Omjer količina n_{H_2} / n_{O_2}**
150	0,03909	0,01786	2,18850
300	0,07465	0,03908	1,91029
450	0,11073	0,05726	1,93389
600	0,13849	0,08542	1,62123
750	0,16318	0,11741	1,38984
900	0,18932	0,14632	1,29384
1050	0,21486	0,17473	1,22967
1200	0,23919	0,20571	1,16276

Kao i kod mjerenja proizvodnje vodika s prirodnim kruženjem elektrolita, i ovdje postoji miješanje produkata elektrolize, te se uz istu pretpostavku da oni međusobno ne reagiraju izračunata je ukupna količina proizvedenog vodika i brzina proizvodnje vodika. Količina proizvedenog vodika kod prisilnog kruženja elektrolita kod napona pumpi od 10 V iznosila je 0,29660 mola u 1200 sekundi, što je jednako brzini proizvodnje vodika od 1,77959 g/h. Učinkovitost svežnja elektrolizatora kod prisilnog kruženja elektrolita kod napona pumpi od 10 V iznosila je 51,52%.

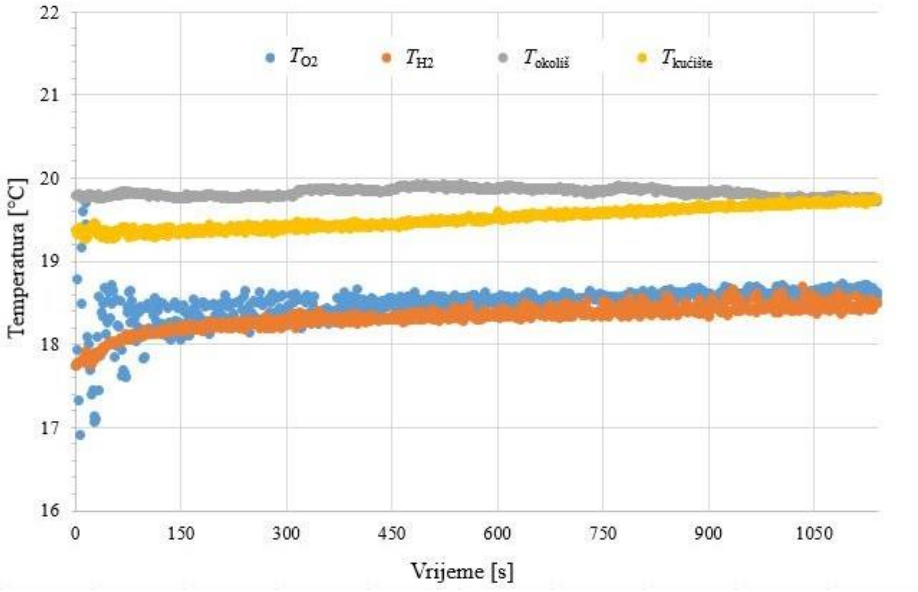
4.2.3. Prisilno kruženje elektrolita, U_p = 15 V

Ispitivanje proizvodnje vodika kod prisilnog kruženja elektrolita za napon pumpi od 15 V trajalo je 19 min, odnosno 1140 sekundi. Dobivene visine stupaca proizvedenih plinova u spremnicima prikazane su u **Tablici 5.**, dok **Slika 25.** prikazuje mjerene temperature u spremnicima, te temperaturu okoliša i temperaturu kućišta svežnja elektrolizatora.

Tablica 5. Očitane visine stupaca u spremnicima vodika i kisika kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 15 V)

Vrijeme [s]	**Visina u spremniku vodika [mm]**	**Visina u spremniku kisika [mm]**
150	36	26
300	64	53
450	94	76
600	125	99
750	156	122
900	184	144
1050	211	167
1140	226	183

Temperatura okoliša bila je otprilike konstantna i iznosila je 19,8 °C. Temperature u spremnicima i kućišta svežnja elektrolizatora ne razlikuju se značajno od okolišne temperature. Temperature spremnika bile su za 2 do 3 °C niže od temperature okoliša, temperatura kućišta svežnja elektrolizatora je konstantno blago rasla za vrijeme mjerenja, ali nije dostizala temperature više od okolišne.



Slika 25. Temperature kod procesa elektrolize s prisilnim kruženjem elektrolita (napon pumpi 15 V)

Izračunate količine proizvedenih plinova u spremnicima prikazane su u **Tablici 6**. Vidi se da se omjeri količina kroz cijelo mjerenje kreću između vrijednosti 1,2 i 1,4.

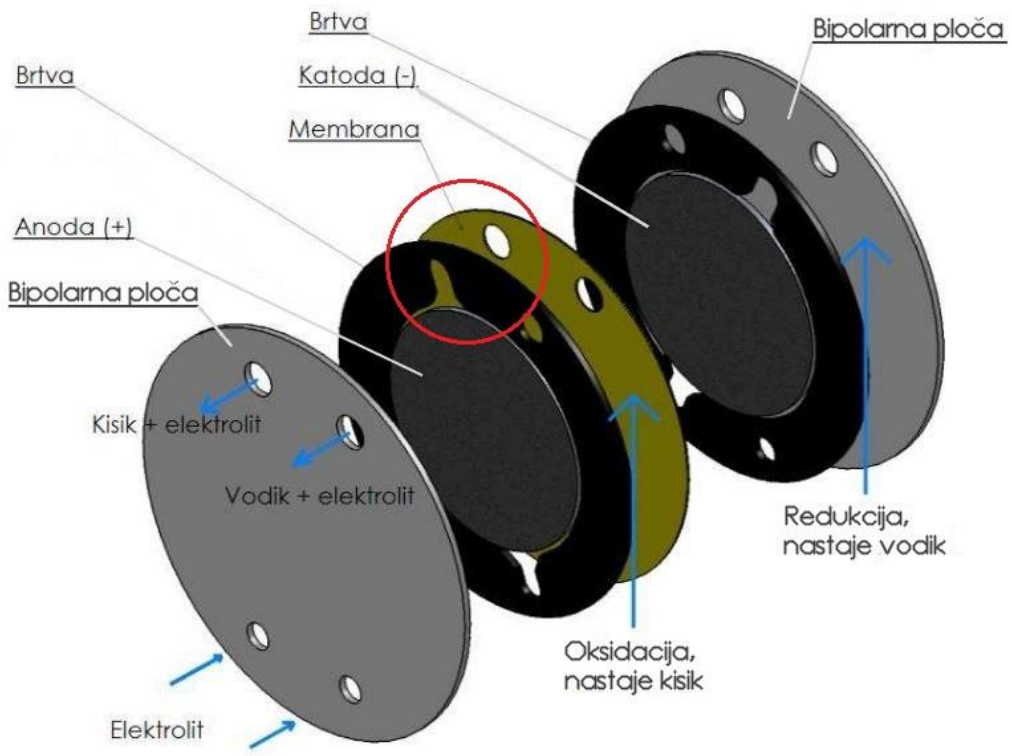
Tablica 6. Količine proizvedenih plinova i njihov omjer kod prisilnog kruženja elektrolita (napon pumpi 15 V)

Vrijeme [s]	**Količina proizvedenih plinova u spremniku vodika, n_{H_2} [mol]**	**Količina proizvedenih plinova u spremniku kisika, n_{O_2} [mol]**	**Omjer količina n_{H_2} / n_{O_2}**
150	0,03812	0,02747	1,38744
300	0,06820	0,05637	1,20973
450	0,10111	0,08128	1,24400
600	0,13559	0,10656	1,27238
750	0,17053	0,13214	1,29056
900	0,20273	0,15697	1,29153
1050	0,23423	0,18312	1,27915
1140	0,25181	0,20146	1,24995

Kao i kod prethodnih mjerenja, uz pretpostavku da vodik i kisik međusobno ne reagiraju izračunata je ukupna količina proizvedenog vodika i brzina proizvodnje vodika. Količina proizvedenog vodika kod prisilnog kruženja elektrolita kod napona pumpi od 15 V iznosila je 0,30218 mola u 1140 sekundi, što je jednako brzini proizvodnje vodika od 1,90853 g/h. Učinkovitost elektrolizatora kod prisilnog kruženja elektrolita kod napona pumpi od 15 V iznosila je 50,27%.

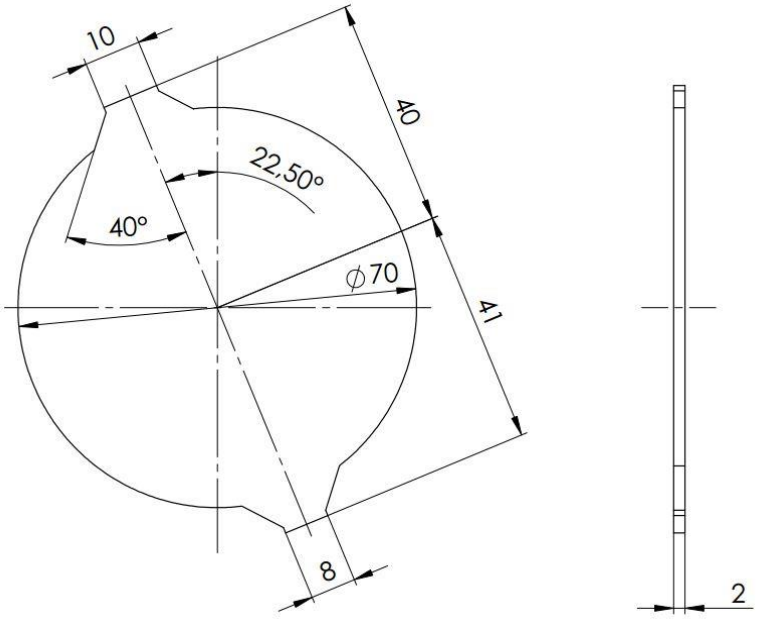
5. PRIJEDLOZI POBOLJŠANJA SUSTAVA

Dobiveni rezultati vezani na proračun količine proizvedenog vodika, odnosno kisika, doveli su do pretpostavke da se vodik i kisik miješaju u svežnju elektrolizatora. Pretpostavka je da bi tome mogla biti uzrok sama konstrukcija svežnja elektrolizatora. Svaka brtva ima izreze koji usmjeravaju elektrolit i omogućavaju njegov prolaz kroz članke. No, pretpostavlja se da upravo zbog njih i nastaje navedeni problem. Naime, membrana koja se nalazi između dvije brtve mora biti dovoljno čvrsta da se ne deformira pri radu elektrolizatora ili poduprta s obje strane kako se ne bi deformirala. Zirfon® od kojeg je izrađena membrana nije dovoljno čvrst da izdrži razliku tlaka koja se javlja prilikom rada, te se zato deformira na onoj strani na kojoj nije poduprta brtvom (**Slika 26.**, zaokruženo).



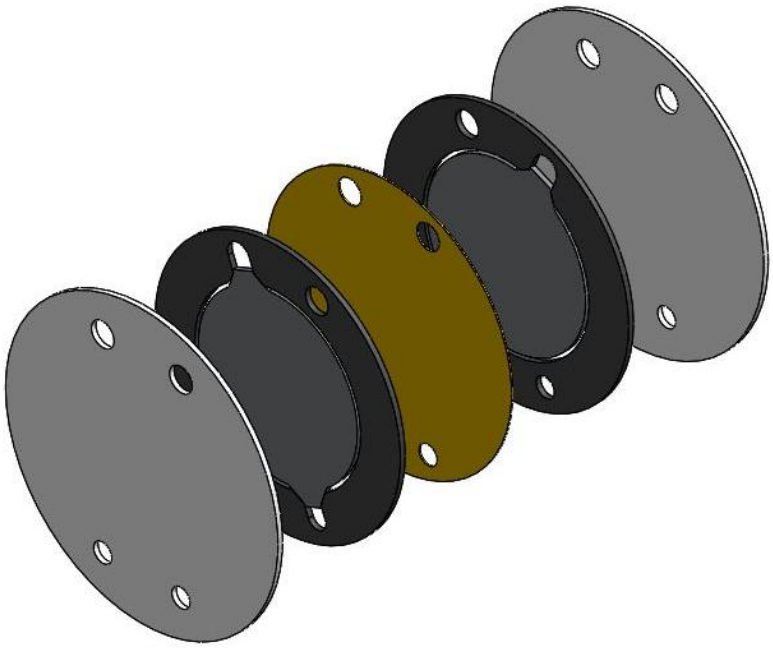
Slika 26. Konstrukcijski nedostatak na primjeru jednog članka u svežnju elektrolizatora

Elektrode izrađene od metalne Ni pjene, koje se nalaze unutar brtve, također podupiru membranu sa svake strane, stoga je predložena izrada novih elektroda (**Slika 27.**) koje će podupirati membranu ondje gdje brtve ne mogu zbog omogućavanja strujanja elektrolita. Pošto su elektrode porozne ne blokiraju u potpunosti prolaz za strujanje elektrolita.



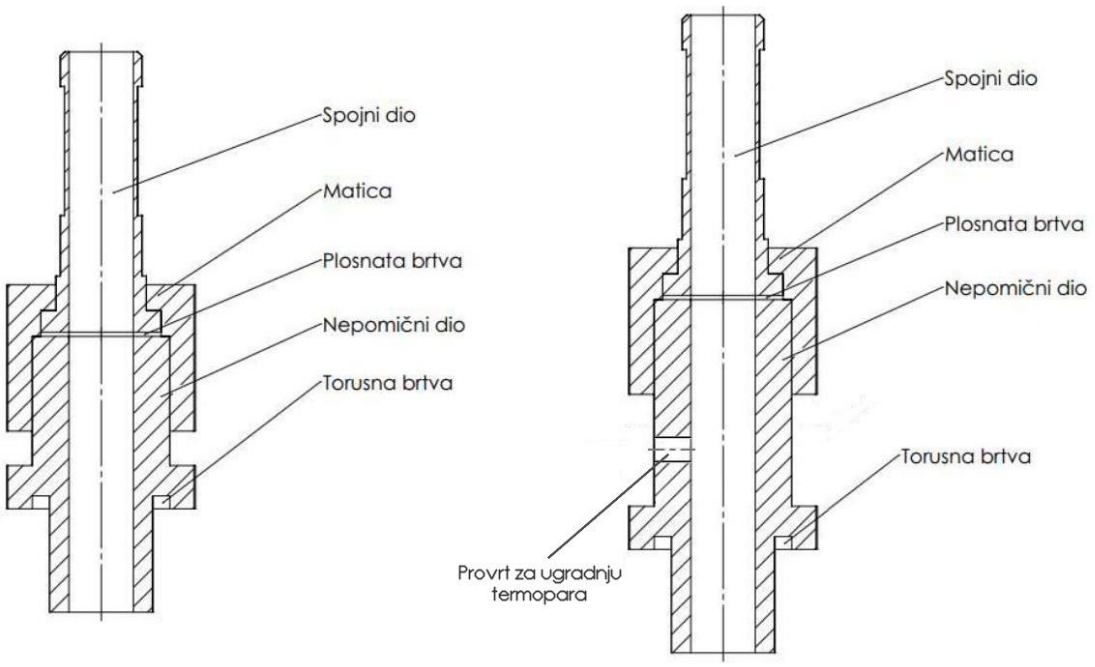
Slika 27. Prijedlog izvedbe nove elektrode

Na **Slici 28.** prikazan je položaj predložene nove izvedbe elektrode na primjeru jednog članaka svežnja elektrolizatora. Predlagana nova elektroda nalazila bi se na istom mjestu gdje se i sada nalazi elektroda, samo bi se kod ugradnje trebalo paziti da se izbočine predlagane nove elektrode postave u odgovarajuće izreze brtve.



Slika 28. Nova elektroda na primjeru jednog članka u svežnju elektrolizatora

Kao drugo poboljšanje sustava predložena je izrada mjernih mjesta za mjerenje ulaznih i izlaznih temperatura elektrolita. Ovime će se moći ispitati koje se temperature javljaju u procesu elektrolize, jednako kako je to napravljeno i na jednočlankastom elektrolizatoru [3]. Predlaže se izrada novih priključaka za dovod i odvod elektrolita, prikazanih na **Slici 29.**, koji će imati provrt za ugradnju termopara, na način da je termopar u direktnom dodiru s elektrolitom koji ulazi ili izlazi iz elektrolizatora.



Slika 29. *Lijevo:* trenutni priključak za dovod i odvod elektrolita [5]; *Desno:* predloženi priključak za dovod i odvod elektrolita s provrtom za ugradnju termopara

Treće poboljšanje sustava odnosi se na korištenje proizvedenoga vodika na način da se izradi takav odvod koji bi se povezao s kompresorom kako bi se proizvedeni vodik mogao tlačiti na potreban tlak za primjenu ili za pohranu u nekom drugom spremniku.

6. ZAKLJUČAK

(i) Eksperimentalnim ispitivanjima svežnja elektrolizatora dobile su se U-I karakteristike za prirodno i prisilno kruženje elektrolita. Pokazano je da povećanje brzine kruženja elektrolita poboljšava U-I karakteristiku elektrolizatora, odnosno čini ju strmijom.

(ii) Mjerenjem proizvodnje vodika došlo se do pretpostavke o mogućnosti miješanja proizvedenih vodika i kisika. Neovisno o tome, izračunata je brzina proizvodnje vodika, uz pretpostavku da proizvedeni plinovi, iako pomiješani, međusobno ne reagiraju. Tako je najveća brzina proizvodnje vodika bila je kod prirodnog kruženja elektrolita i iznosila je 2,23762 g/h, druga po redu brzina proizvodnje vodika bila je kod prisilnog kruženja elektrolita gdje je napon pumpi postavljen na 15 V u iznosu od 1,90853 g/h, te je najmanja brzina od 1,77959 g/h bila kod prisilnog kruženja elektrolita gdje je napon pumpi postavljen na 10 V.

(iii) Temperature u spremnicima, kao i temperatura kućišta svežnja elektrolizatora za vrijeme njegova rada nisu se bitno razlikovale od temperature okoliša. Bilo bi zanimljivo vidjeti još temperature elektrolita na ulazu i izlazu iz elektrolizatora za vrijeme rada, kako bi se vidjele koje su maksimalne temperature koje se postižu u sustavu.

(iv) Učinkovitost elektrolizatora najviša je kod prirodnog kruženja elektrolita i iznosila je 57,96%. Slijedi učinkovitost kod prisilnog kruženja elektrolita gdje je napon pumpi bio postavljen na 10 V i iznosila je 51,52%, dok je najniža učinkovitost bila kod prisilnog kruženja elektrolita gdje je napon pumpi postavljen na 15 V, a iznosila je 50,27%. Kako je brzina proizvodnje vodika najveća kod prirodnog kruženja elektrolita, očekivano je i učinkovitost najveća. Uspoređujući brzinu proizvodnje vodika i učinkovitost kod prisilnih kruženja elektrolita, vidi se da je brzina proizvodnje vodika veća kod pogona pumpi na većem naponu (15 V), ali je učinkovitost veća kod pogona pumpi na manjem naponu (10 V). To znači da iako se proizvede više vodika pri većem naponu pumpi, kemijska energija pohranjena u njemu nije veća od električne energije koja se utroši na pokretanje pumpi na većem naponu.

LITERATURA

[1] P. Breeze: *Power System Energy Storage Technologies*, Academic Press, 2018., https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/hydrogen-energy-storage

[2] Y. Naimi, A. Antar: *Hydrogen Generation by Water Electrolysis*, IntechOpen, 2018., http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76814

[3] A. Đukić: *Proizvodnja vodika elektrolizom vode pomoću sunčeve energije i fotonaponskoga modula*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.

[4] M. Schalenbach, A. R. Zeradjanin, O. Kasian, S. Cherevko, K. J. J. Mayhofer: *A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology*, International Journal of Electrochemical Science, 2017., http://www.electrochemsci.org/papers/vol13/130201173.pdf

[5] T. Maruševac: *Priprema ispitivanja značajki eksperimentalnog svežnja alkalnog elektrolizatora*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016. Završni rad

[6] I. Vedrina: *Konstrukcija elektrolizatora kapaciteta 0,1 kg$_{H2}$/h*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.

PRILOG

I. CD-R disk