

Proračun i konstrukcija svežnja PEM elektrolizatora

Brezak, Dinko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:934498>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Dinko Brezak

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. Ankica Kovač, dipl. ing.

Student:

Dinko Brezak

Zagreb, 2021.

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

Zahvaljujem se prvenstveno svojoj mentorici docentici Ankici Kovač na ukazanom povjerenju, zalaganju i usmjeravanju tijekom izrade rada, kao i profesoru Mihajlu Firaku koji je pripomogao svojim savjetima u boljem koncipiranju ovog rada.

Posebna hvala kolegi Pavli Pavičiću na pruženoj pomoći pri korištenju Matlab programa i na stoičkom trpljenju mog elaboriranja i propitkivanja o temi koja ga nimalo ne zanima.

Konačna ali ne i manje vrijedna, zahvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj, katkada uvjetnoj, financijskoj i moralnoj potpori tijekom studija, a posebno ovih zadnjih nekoliko tjedana kada su od mene mogli čuti samo: daj me ostavi, moram ići pisat diplomski!

Dinko Brezak



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment.
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	602 - 04 / 21 - 6 / 1
Ur. broj:	15 - 1703 - 21 -

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DINKO BREZAK** Mat. br.: 0035188223

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Proračun i konstrukcija svežnja PEM elektrolizatora**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Calculation and construction of PEM electrolyzer stack**

Opis zadatka:

U sprezi s obnovljivim izvorima energije poput sunčeve energije i vjetra proces proizvodnje vodika u elektrolizatoru odvija se bez popratnih štetnih emisija stakleničkih plinova. Zbog svoje visoke učinkovitosti i kompaktne strukture jedan od najčešće korištenih tipova elektrolizatora danas je elektrolizator sa za protone propusnom membranom (PEM). U ovom zadatku istražiti će se problematika građe i dimenzioniranja svežnja PEM elektrolizatora te je potrebno:

1. Dati pregled i analizu dostupne literature o problematici proračuna i konstrukcije svežnja PEM elektrolizatora za izlazni tlak vodika od 10 bar do 20 bar (od 1 MPa do 2 MPa).

2. Proračunati i konstruirati PEM elektrolizator ulazne električne snage od 4 kW. Postaviti matematički model dinamike elektrolizatora (postaviti potrebne pretpostavke i aproksimacije, diferencijalne jednadžbe s vremenom kao nezavisnom varijablom, početne i rubne uvjete, definirati poremećajne varijable i odzive).

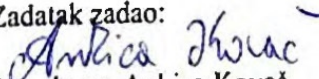
3. Simulirati dinamičko ponašanje matematičkog modela u MATLAB/Simulink paketu. Za tu svrhu pretpostaviti da se elektrolizator napaja konstantnom strujom snage 1 kW. Elektrolizator proizvodi vodik i kisik, kisik se otpušta u atmosferu, a vodik pohranjuje u spremnik zadanog volumena 0,5 m³ s početnim apsolutnim tlakom vodika 1 bar (100 kPa) i završnim tlakom 20 bar (2 MPa). Pretpostaviti da je ulazni dotok vode u elektrolizator ostvaren rotacijskom klipnom pumpom. Kapacitet i dobavnu količinu pumpe odrediti tako da se može postići tlak vodika u spremniku od 20 bar (2 MPa). Za potrebe odvajanja i recirkulacije vode sustavu je potrebno predvidjeti separatore kisika i vodika.

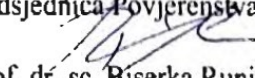
U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
12. studenog 2020.

Rok predaje rada:
14. siječnja 2021.

Predvideni datum obrane:
18. siječnja do 22. siječnja 2021.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Ankica Kovač

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	VI
POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE	VII
POPIS OZNAKA	VIII
SAŽETAK	XII
SUMMARY	XIII
1. UVOD	1
1.1. Elektroliza	2
2. PROBLEMATIKA PRORAČUNA PEM ELEKTROLIZATORA	5
2.1. Termodinamika	5
2.1.1. Reverzibilni i termoneutralni potencijal	5
2.1.2. Učinkovitost elektrolizatora	8
2.2. Elektrokemija	10
2.2.1. Brzina reakcije	10
2.2.2. Gubici uslijed otpora u procesu elektrolize	15
2.2.2.1. Ohmski otpor	16
2.2.2.2. Aktivacijski otpor	16
2.2.2.3. Otpor uslijed transporta	16
3. PROBLEMATIKA KONSTRUKCIJE PEM ELEKTROLIZATORA	18
3.1. Konstrukcija članka	18
3.1.1. Membrana	19
3.1.2. Elektrode	20
3.1.3. Difuzijski sloj	21
3.1.4. Bipolarne ploče	22
3.2. Konstrukcija svežnja	24
3.2.1. Jednolika raspodjela reaktanata	25
3.2.2. Prijenos topline svežnja	25
3.2.3. Pritezanje svežnja	26
3.3. Sustav PEM elektrolizatora	27
3.3.1. Podsustav opskrbe električnom energijom	28
3.3.2. Podsustav hlađenja	28
3.3.3. Podsustav upravljanja	28
3.3.4. Upravljanje vodom	28
3.3.5. Upravljanje vodikom	29
4. PRORAČUN PEM ELEKTROLIZATORA	30
4.1. Matematički model	30
4.1.1. Pretpostavke	30
4.1.2. Parametri sustava	31
4.1.3. Realni ili idealni plin	32

4.1.4.	Prolazak vode kroz membranu.....	35
4.1.5.	Gubici unutar elektrolizatora	40
4.1.6.	Ovisnost tlaka anode i katode o vremenu	44
4.1.7.	Proizvodnja vodika	48
4.1.8.	Ovisnost temperature o vremenu	48
4.1.9.	Protoci vode	49
5.	KONSTRUKCIJA PEM ELEKTROLIZATORA.....	51
5.1.	Separator	51
5.2.	Spremnik vodika	53
5.3.	Spremnik kisika.....	54
5.4.	Pumpa.....	54
5.5.	Elektrolizator.....	55
5.5.1.	Membrana	56
5.5.2.	Elektrode	57
5.5.3.	Bipolarne ploče	58
5.5.4.	Kolektorske ploče	59
5.5.5.	Rubne ploče	60
5.5.6.	Brtvljenje.....	61
5.5.7.	Dodatni dijelovi elektrolizatora	62
5.5.8.	3D model konstrukcije elektrolizatora.....	64
6.	SIMULACIJA PEM ELEKTROLIZATORA	66
6.1.	Parametri simulacije.....	66
6.2.	Repliciranje tržišno dostupnih elektrolizatora simulacijom.....	71
6.3.	Dijagramski prikazi rezultata simulacije matematičkog modela	74
6.3.1.	Dijagramski prikazi rezultata u ovisnosti o vremenu.....	74
6.3.2.	Dijagramski prikazi rezultata u ovisnosti o gustoći struje	78
6.3.3.	Upravljanje PEM elektrolizatorom	84
7.	ZAKLJUČAK.....	91
	LITERATURA.....	92
	PRILOZI.....	95

POPIS SLIKA

Slika 1.	Gospodarstvo zasnovano na vodiku	2
Slika 2.	Elektroliza vode	3
Slika 3.	Termodinamički potencijali	5
Slika 4.	Ovisnost reverzibilnog i termoneutralnog napona o tlaku i temperaturi	7
Slika 5.	Ovisnost potencijala elektrode o prijenosu elektrona	11
Slika 6.	Aktivacijska energija	11
Slika 7.	Dijagramski prikaz Tafelove jednadžbe	14
Slika 8.	Prikaz gubitaka PEM elektrolizatora polarizacijskom krivuljom	15
Slika 9.	Konstrukcija članka PEM elektrolizatora	19
Slika 10.	Značajke nekih membrana kod PEM elektrolizatora	20
Slika 11.	Značajke nekih vrsta katalizatora	21
Slika 12.	Najčešći materijali izrade difuzijskih slojeva	22
Slika 13.	Bipolarne ploče	23
Slika 14.	Paralelni raspored kanala	23
Slika 15.	Klinasti oblik presjeka kanala	23
Slika 16.	Presjek svežnja PEM elektrolizatora	24
Slika 17.	Konfiguracija toka reaktanata i produkata unutar svežnja	25
Slika 18.	Pritezanje članka šipkama provučenim kroz rubne ploče	26
Slika 19.	Sustav PEM elektrolizatora	27
Slika 20.	Pretvarač izmjeničnog u istosmjerni napon	28
Slika 21.	Faktor kompresibilnosti Z	33
Slika 22.	Uvećani dijagram faktora kompresibilnosti Z	34
Slika 23.	Tlak p_s u spremniku u ovisnosti o vremenu punjenja t_s	34
Slika 24.	Uvećan dijagram za tlak p_s u spremniku u ovisnosti o vremenu punjenja t_s	35
Slika 25.	Prolazak vode kroz membranu uslijed difuzije i elektroosmoze	36
Slika 26.	Dijagrami protoka vode u ovisnosti o temperaturi i gustoći struje	38
Slika 27.	Temperaturna promjena elektrolizatora	49
Slika 28.	Vodoravni gravitacijski separator	51
Slika 29.	Mehanizmi koalescencije	52
Slika 30.	Raspodjelnik s krilcima	52
Slika 31.	Spremnik vodika	53
Slika 32.	Spremnik kisika	54

Slika 33.	Pumpa za dovod vode u elektrolizator	55
Slika 34.	Model membrane.....	56
Slika 35.	Model učvršćivača MEA-e.....	57
Slika 36.	Model elektrode.....	57
Slika 37.	Prikaz mikrostrukture difuzijskog sloja i PTFE prevlake	58
Slika 38.	Modeli bipolarne ploče s hlađenjem (a) i bipolarne ploče bez hlađenja (b)	59
Slika 39.	Skošeni kanali pod kutom od 10 °	59
Slika 40.	Model kolektorske ploče	60
Slika 41.	Model rubne ploče.....	60
Slika 42.	Modeli brtve za MEA (a) i brtve na strani hlađenja (b)	61
Slika 43.	Model brtve kolektorske ploče	61
Slika 44.	Modeli vijka (a), matice (b) i podloške (c).....	62
Slika 45.	Model uloška za vijke.....	63
Slika 46.	Model priključka za vodu ili plin	63
Slika 47.	3D model elektrolizatora	64
Slika 48.	Model 3D elektrolizatora u rastavljenom pogledu	65
Slika 49.	Simulink blokovi temperature, snage i parametara promjenjivih s temperaturom	67
Slika 50.	Simulink blokovi separatora i spremnika kisika	68
Slika 51.	Simulink blokovi separatora i spremnika vodika	69
Slika 52.	Simulink blok model pumpe	70
Slika 53.	Simulink blok svežnja elektrolizatora	70
Slika 54.	Promjena napona elektrolizatora u vremenu	73
Slika 55.	Promjena proizvodnje vodika elektrolizatora u vremenu.....	74
Slika 56.	Promjena napona i struje svežnja u ovisnosti o vremenu.....	75
Slika 57.	Gubici napona u ovisnosti o vremenu	75
Slika 58.	Proizvodnja vodika i kisika u ovisnosti o vremenu.....	76
Slika 59.	Promjene tlakova plinova u ovisnosti o vremenu	77
Slika 60.	Volumenski protoci vode na ulazu i izlazu iz svežnja u ovisnosti o vremenu.....	77
Slika 61.	Polarizacijske krivulje elektrolizatora za različite.....	79
Slika 62.	3D dijagram ovisnosti napona, gustoće struje i temperature.....	80
Slika 63.	Gubici napona u ovisnosti o gustoći struje.....	80
Slika 64.	Promjene nekih naponskih gubitaka u ovisnosti o gustoći struje.....	81
Slika 65.	Energetska učinkovitost u ovisnosti o gustoći struje pri različitim.....	82
Slika 66.	Proizvodnja vodika ovisna o gustoći struje	83

Slika 67.	Proizvodnja vodika u ovisnosti o snazi napajanja elektrolizatora.....	84
Slika 68.	Shematski prikaz sustava PEM elektrolizatora	85
Slika 69.	Prvi dio koda	88
Slika 70.	Drugi dio koda.....	89

POPIS TABLICA

Tablica 1. Usporedba i značajke elektrolizatora	4
Tablica 2. Parametri difuzijskog sloja PEM elektrolizatora.....	22
Tablica 3. Parametri zadanog elektrolizatora	31
Tablica 4. Parametri za proračun spremnika	32
Tablica 5. Parametri elektrolizatora iz literature	38
Tablica 6. Maseni protoci vode u ovisnosti o temperaturi i gustoći struje.....	39
Tablica 7. Parametri za izračunavanje difuzijskog otpora	43
Tablica 8. Parametri Antoineove jednadžbe.....	46
Tablica 9. Značajke spremnika vodika.....	54
Tablica 10. Značajke pumpe	55
Tablica 11. Parametri membrane	57
Tablica 12. Konstantne vrijednosti parametara simulacije	71
Tablica 13. Podaci tržišno dostupnih elektrolizatora	72
Tablica 14. Parametri simulacije za elektrolizatore proizvođača.....	72
Tablica 15. Rezultati simulacije za elektrolizatore proizvođača.....	73
Tablica 16. Ulazni i izlazni signali Arduina.....	86
Tablica 17. Granične vrijednosti parametara u ovisnosti o UAS.....	87

POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE

01.013 Elektrolizator

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A, B, C	-	Parametri Antoineove jednadžbe
A	m^2	Aktivna površina članka
A_{ohm}	m^2	Površine poprečnog presjeka vodiča
a, b	-	Empirijski koeficijenti
a_T	-	Tafelov odsječak
$a_{\text{RK}}, b_{\text{RK}}$	-	Parametri Redlich-Kwongove jednadžbe
b_T	-	Tafelov nagib
$C_{\text{H}_2}^{\text{m}}, C_{\text{O}_2}^{\text{m}}, C_{\text{H}_2}^{\text{m},0}, C_{\text{O}_2}^{\text{m},0}$	mol/m^3	Koncentracije vodika i kisika na elektrodama
$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}}, C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{K}}$	mol/m^3	Koncentracije vode na anodi i katodi
$C_{\text{Ox}}, C_{\text{Rd}}$	mol/m^2	Površinska koncentracija reaktanata
D	-	Difuzijski koeficijent membrane
$D_{\text{A}}, D_{\text{K}}$	-	Difuzijski koeficijenti poroznih elektroda
$D_{1-2}^{\text{A}}, D_{1-2}^{\text{K}}$	-	Difuzijski koeficijenti mješavine
E	V	Električni potencijal
E_{Ely}	J	Utrošena električna energija
E_{H_2}	J	Energija proizvedenog vodika
F	Coulombs/mol	Faradayeva konstanta
$g_{\text{m}_{\text{H}_2}}, g_{\text{m}_{\text{H}_2\text{O}}}, g_{\text{m}_{\text{O}_2}}$	kg/s	Maseni protoci vodika, vode i kisika
$g_{\text{m}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{K-rt}}, g_{\text{m}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{Kd}}, g_{\text{m}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{Keo}}$	g/s	Maseni protoci vode kroz membranu
$g_{\text{n}_{\text{H}_2}}, g_{\text{n}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{ul}}, g_{\text{n}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{A}}, g_{\text{n}_{\text{H}_2\text{O}}}^{\text{K}}, g_{\text{n}_{\text{O}_2}}$	mol/s	Količinski protoci vodika, kisika i vode na anodi i katodi
$g_{\text{H}_2}^{\text{p}}$	mol/s	Brzina proizvodnje vodika
$g_{\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}}$	m^3/s	Volumenski protok vode
$H_{\text{md}_{\text{H}_2}}$	J/kg	Donja ogrjevna vrijednost vodika
$H_{\text{mg}_{\text{H}_2}}$	J/mol	Gornja ogrjevna vrijednost vodika
I_{Ely}	A	Struja elektrolizatora
i	A/cm^2	Ukupna gustoća struje
i_0	A/cm^2	Gustoća struje izmjene
i_1, i_2	A/cm^2	Gustoće struje napredne i nazadne reakcije
$i_{\text{A},0}, i_{\text{C},0}$	A/cm^2	Gustoće struje izmjene na anodi i katodi
l_{ohm}	m	Duljina vodiča
K_{darcy}	-	Propusnost membrane
$k_{\text{O},b}$	-	Koeficijent brzine nazadne reakcije

$k_{O,f}$	-	Koeficijent brzine napredne reakcije
$M_{H_2}, M_{H_2O}, M_{O_2}$	kg/kmol	Molarne mase vodika, vode i kisika
m_{H_2}, m_{O_2}	kg	Mase proizvedenog vodika i kisika
N_{Avg}	molekula/mol	Avogadrova konstanta
$N_{\check{c}}$	-	Broj članaka u svežnju
n	-	Broj elektrona po molekuli vodika
$n_{H_2}, n_{H_2O}, n_{O_2}$	mol	Količine vodika, vode i kisika
$n_{H_2}^0$	mol	Količina vodika u početnom trenutku
$n_{H_2}^t$	mol	Količina vodika u vremenu t
P_{Ely}	W	Snaga elektrolizatora
$P_{H_2}^d$	W	Snaga proizvedenog vodika izražena preko H_{md,H_2}
$P_{H_2}^g$	W	Snaga proizvedenog vodika izražena preko H_{mg,H_2}
$P_{H_2}^N, P_{O_2}^N$	Nm/h	Volumenska proizvodnja vodika i kisika
p_A, p_K	Pa	Tlakovi na anodi i katodi
$p_{C_{H_2}}, p_{C_{H_2O}}, p_{C_{O_2}}$	Pa	Kritični tlakovi vodika, vode i kisika
p_{H_2}, p_{O_2}	Pa	Parcijalni tlakovi vodika i kisika
$p_{H_2}^0, p_{O_2}^0$	Pa	Početni tlak vodika na katodi i kisika na anodi
$p_{H_2}^1$	Pa	Konačni tlak vodika u spremniku
p_{H_2O}	Pa	Tlak kapljevite vode
$p_{H_2O}^{Azas}, p_{H_2O}^{Kzas}$	Pa	Parcijalni tlakovi zasićene vodene pare na anodi i katodi
p_S	Pa	Tlak u spremniku
q	Coulombs/mol	Naboj
q_{el}	Coulombs/elektron	Naboj jednog elektrona
q_n	mol/s	Količinski protok vodika
$q_{n_{H_2}}^{eo}$	mol/m ² s	Gustoća količinskog toka proizvedenog vodika
$q_{n_{H_2O}}^K, q_{n_{H_2O}}^{Kd}, q_{n_{H_2O}}^{Keo}, q_{n_{H_2O}}^{Krt}$	mol/m ² s	Gustoće količinskog toka vode kroz membranu
R	J/molK	Opća plinska konstanta
R_1, R_2	Ω	Otpori anode i katode prolasku elektrona
R_a, R_k	Ω	Otpori pokretanja elektrokemijske reakcije na anodi i katodi
R_{akt}	Ω	Aktivacijski otpor
R_{ele}	Ω	Otpor vodiča prolasku elektrona
R_{H_2}, R_{O_2}	Ω	Otpori proizvedenog vodika i kisika
R_i	Ω	Otpor prijenosa protona vodika

R_{mem}	Ω/m^2	Gustoća otpora membrane prolasku protona vodika
R_{memb}	Ω	Otpor membrane prolasku protona vodika
R_{ohm}	Ω	Ohmski otpor
R_{tran}	Ω	Otpor uslijed transporta
R_{UK}	Ω	Ukupan otpor
S_{h}	-	Stehiometrijski faktor
T	K	Temperatura elektrolizatora
T_0	K	Temperatura od 0°C
T_1	K	Početna radna temperatura elektrolizatora
T_2	K	Konačna radna temperatura elektrolizatora
$T_{\text{C}_{\text{H}_2}}, T_{\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}}, T_{\text{C}_{\text{O}_2}}$	K	Kritične temperature vodika, vode i kisika
T_{ref}	K	Referentna temperatura
t	s	Vrijeme rada elektrolizatora
t_1, t_2	s	Vremena eksponencijalne funkcije
t_{S}	s	Vrijeme punjenja spremnika
U	V	Napon
$U_{\text{Aakt}}, U_{\text{Kakt}}$	V	Promjena napona uslijed aktivacijskih gubitaka na anodi i katodi
$U_{\text{Adif}}, U_{\text{Kdif}}$	V	Promjena napona uslijed difuzijskih gubitaka na anodi i katodi
U_{Ely}	V	Napon na članku elektrolizatora
U_{ohm}	V	Promjena napona uslijed otpora membrane i vodiča
U_{rev}	V	Reverzibilni napon
U_{tlak}	V	Promjena napona uslijed promjene tlaka
U_{tn}	V	Termoneutralni napon
$V_{\text{H}_2}, V_{\text{O}_2}$	m^3	Volumeni spremnika vodika i kisika
$V_{\text{H}_2(\text{proizvedeno})}$	m^3	Volumen proizvedenog vodika
$V_{\text{H}_2(\text{proračunato})}$	m^3	Volumen proračunatog vodika
V_{S}	m^3	Volumen spremnika
W_{el}	J/mol	Električni rad
Z	-	Faktor kompresibilnosti
α	-	Koeficijent prijenosa
$\alpha_{\text{A}}, \alpha_{\text{C}}$	-	Koeficijenti prijenosa anode i katode
α_{Ox}	-	Koeficijent prijenosa oksidacijske reakcije
α_{Rd}	-	Koeficijent prijenosa redukcijske reakcije
ΔG	J/mol	Promjena Gibbsove energije

ΔG^0	J/mol	Standardna Gibbsova energija
ΔH	J/mol	Promjena entalpije
ΔH^0	J/mol	Standardna entalpije
ΔS	J/molK	Promjena entropije
ε	-	Poroznost elektrode
ε_p	-	Prag perkolacije
η	-	Energetska učinkovitost
η_{el}	V	Prenapon na elektrodi
η_F	-	Faradayeva učinkovitost
η_{otpor}	-	Koeficijent otpora elektroosmoze
κ	-	Empirijska konstanta
λ	-	Omjer vlažnosti membrane
μ_{H_2O}	g/cms	Viskoznost vode
$\rho_{H_2}, \rho_{H_2O}, \rho_{O_2}$	kg/m ³	Gustoće vodika, vode i kisika
ρ_{ohm}	Ωm	Električna otpornost vodiča
σ	S/m	Provodljivost membrane
φ	m	Debljina suhe membrane
φ_A, φ_K	m	Debljine anode i katode

SAŽETAK

Proizvodnja vodika putem obnovljivih izvora energije predstavlja ključan iskorak u ostvarivanju ciljeva vodikove ekonomije i uspješnog implementiranja vodika kao alternativnog goriva budućnosti. Njegova učinkovita proizvodnja je nužna kako bi mogao konkurirati tržištu fosilnih goriva, kojima ističe „rok trajnosti“. Jedan od mogućih, učinkovitih načina proizvodnje vodika je elektroliza vode PEM elektrolizatorom.

U uvodnom dijelu ovog rada dan je kratak opis procesa elektrolize te su prikazani osnovni termodinamički zakoni kojima se opisuju promjene stanja reakcijskih tvari u procesu elektrolize. Dan je kraći uvod u elektrokemiju, gdje se opisuju fizikalni procesi na mikro razini unutar elektrokemijske reakcije i pojašnjava se utjecaj tih procesa na potrebnu aktivacijsku energiju za uspješno odvijanje kemijske reakcije.

U trećem poglavlju opisana je konstrukcija elektrolizatora, potrebne komponente i njihove karakteristike kao i cjelokupni sustav kojim se omogućava rad elektrolizatora i pravilna pohrana produkata.

Nadalje, za elektrolizator zadan zadatkom izveden je matematički model kojim se nastoji što bolje opisati i predvidjeti ponašanje sustava i njegovih izlaznih parametara. Dan je kratak osvrt na neke od uvedenih pretpostavki u cilju pojednostavljenja proračuna i njihov utjecaj na proračun. U petom poglavlju je modelirano jedno od mogućih konstrukcijskih rješenja elektrolizatora, sa tehničkom dokumentacijom i prikazanim 3D modelom izrađenom u softverskom paketu Solidworks.

Konačno, za projektirani elektrolizator izrađena je simulacija u softverskom paketu Matlab kojom se, uz zadane parametre, izračunavaju i dijagramski prikazuju željeni izlazni parametri te se ti dobiveni rezultati uspoređuju sa podacima elektrolizatora danih od strane nekoliko proizvođača.

Ključne riječi: PEM elektrolizator, proračun elektrolizatora, konstrukcija elektrolizatora, elektroliza, vodik

SUMMARY

Utilizing renewable energy sources for hydrogen production represents a key step forward in achieving the goals of the hydrogen economy and the successful implementation of hydrogen as an alternative fuel for the future. Its efficient production is necessary in order to be able to compete with the fossil fuel market, whose reserves are slowly running out. One possible, efficient way to produce hydrogen is with water electrolysis using a PEM electrolyzer.

In the introductory part of this paper, a brief description of the electrolysis process is given and the basic thermodynamic laws are described, which we use to define changes in the state of substances in the electrolysis process. A brief introduction to electrochemistry is given, where physical micro processes within the electrochemical reaction are described as is their influence on the required activation energy for the successful conduct of a chemical reaction.

The third chapter describes the design of the electrolyzer, the necessary components and their characteristics, as well as the entire system needed for a proper electrolyzer operation and storing of products, hydrogen and oxygen.

Furthermore, for the given electrolyzer, a mathematical model was derived whose purpose is to better describe and predict the behavior of the system and its output parameters. A brief overview of some of the assumptions introduced is given in order to simplify the model. The influence of some of these assumptions on the overall error in the mathematical model is also described. In the fifth chapter, one of the possible designs of the electrolyzer is modeled, with technical drawings and a 3D model made in the Solidworks software package.

Finally, a simulation was made for the designed electrolyzer in the Matlab software package, which, with given parameters, is used to calculate and plot the desired output parameters and compare these results with the data obtained from several manufacturers.

Keywords: PEM electrolyzer, electrolyzer calculation, electrolyzer construction, electrolysis, hydrogen

1. UVOD

Pronalaskom fosilnih goriva i načina njihove uporabe, čovječanstvo je otvorilo Pandorinu kutiju i krenulo u rapidan tehnološki napredak ostavljajući trajne i teške posljedice na okoliš i ugrožavajući vlastitu egzistenciju. Kao što to uvijek biva, čovjek počinje brinuti i mijenjati svoj način života tek kada spozna da ga takav način življenja egzistencijalno ugrožava. Vrijeme spoznaje je sve bliže što se i jasno može vidjeti, kako iz naglih vremenskih promjena tako i iz medijskih i znanstvenih članaka. Sve se više priča o ugljikovom dioksidu (CO_2), globalnom zatopljenju, otapanju leda, sve se više istražuju i primjenjuju učinkoviti načini dobivanja električne energije iz obnovljivih izvora energije (OIE) poput sunca, vjetra, vode itd...

Električna energija je danas najčešći početni oblik energije iz koje čovjek zadovoljava svoje energetske potrebe, stoga je njena učinkovita proizvodnja iz OIE jedna od najvažnijih zadataka znanstvene zajednice. Problem nastaje kada se tu električnu energiju želi pohraniti ili iskoristiti za uređaje i strojeve koji se kreću, njih se ne može jednostavno prikopčati na strujnu mrežu, potrebno je imati nekakav prijenosnik, odnosno nositelj energije, koji će pohraniti tu električnu energiju u sebe i ispustiti ju onda kada je potrebna i gdje je potrebna. Već se može zaključiti da taj prijenosnik energije mora zadovoljiti neke uvjete kao što su laka i količinski velika dostupnost, visoka ogrjevna vrijednost i specifična energija, bezopasnost za okoliš kako prije primjene, tako i tijekom i nakon. Kao najperspektivniji element za tu zadaću se pokazao vodik. Široko je rasprostranjen u prirodi, nažalost samo u spojevima (voda, metan, amonijak), ima visoku ogrjevnju vrijednost, nije otrovan i toksičan te se elektrokemijskim izgaranjem spaja s kisikom i tvori molekulu vode. Da ne bi bilo sve savršeno, pobrinuo se da je izuzetno lagan, sitan i eksplozivan. Zbog svoje niske gustoće, izuzetno ga je teško pohraniti u spremnik u nekom konkretnijem masenom udjelu. Zbog veličine atoma (najmanji atom od svih elemenata) ima veliku difuzivnost kroz druge materijale i još k tome kod nekih metala uzrokuje vodikovu bolest. Uz sve te nedostatke postoje i problemi izgradnje infrastrukture, nedostatak plemenitih metala potrebnih u gorivnim člancima itd...



Slika 1. Gospodarstvo zasnovano na vodik [1]

Najveći konkurent vodik pri pohrani električne energije su baterije, koje poput njega, nailaze na mnogo problema i ograničenja, a neka od najvažnijih su njihova mala specifična energija i visoka cijena.

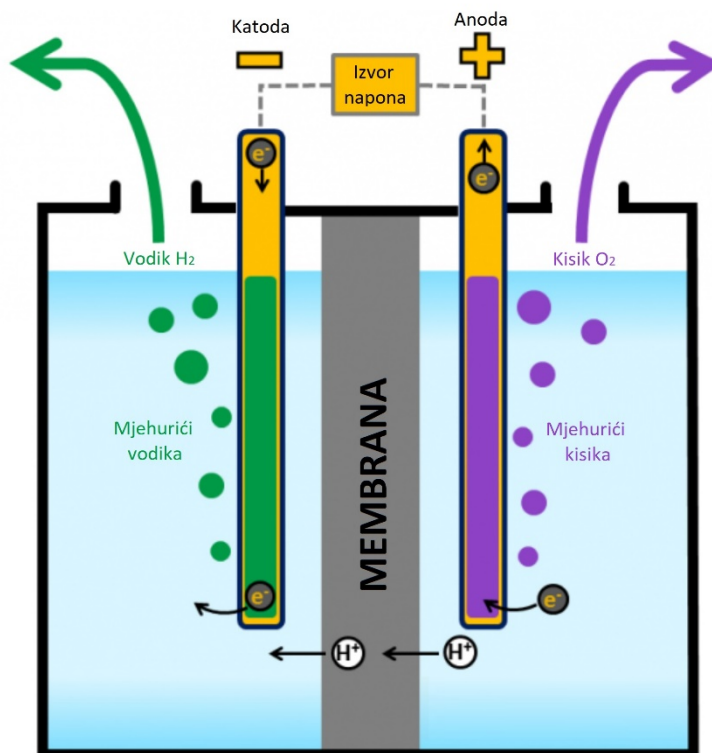
U ovom radu bit će razrađen jedan od načina proizvodnje vodika, odnosno projektirat će se elektrolizator s protonski propusnom membranom (PEM) čija je zadaća da uz prisustvo gibajućih elektrona razdvaja molekule vode na molekule vodika i kisika.

Treba naglasiti da se električnu energiju za elektrolizu treba proizvesti iz OIE (zeleni vodik), jer je poanta u tome da se smanji emisija CO₂, stoga proces proizvodnje vodika reformiranjem iz fosilnih goriva, iako ekonomski isplativiji, ne smije biti način na koji se dobiva vodik (sivi vodik) [2], [3], [4], [5], [6].

1.1. Elektroliza

Elektroliza vode je elektrokemijski proces u kojem uslijed prolaska istosmjerne električne struje kroz elektrolit dolazi do raspada molekule vode na elektrodama na plinove kisika i vodika. Jakost električne struje ovisi o razlici potencijala, odnosno naponu, između dvije elektrode, anode i katode, na kojima se odvijaju procesi oksidacije (anoda) i redukcije (katoda). Minimalni potrebni napon za početak procesa elektrolize vode pri standardnom atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi iznosi 1,23V te se naziva reverzibilni napon [2], [3], [7], [8].

Sustav prema slici 2 odgovara prikazu pojednostavljenog PEM elektrolizatora, kao i elektrokemijske jednačbe reakcija na elektrodama.



Slika 2. Elektroliza vode [9]

Na pozitivnoj elektrodi, u ovom slučaju anodi, odvija se proces oksidacije, odnosno molekula vode se, dolaskom na površinu elektrode, raspada na molekulu kisika i protone vodika te se oslobađaju četiri elektrona i prolaze kroz anodu prema izrazu:



Potom protoni vodika prolaze kroz PEM membranu i dolaze na negativno nabijenu elektrodu, katodu, od koje preuzimaju elektrone te stvaraju molekule vodika:



Tri osnovna tipa elektrolizatora su:

- Alkalni elektrolizatori (AE) – koriste otopinu kalijevog hidroksida (KOH) u vodi kao elektrolit (lužnata otopina), trenutačno najzastupljenija i najstarija komercijalno dostupna tehnologija za elektrolizu vode što ju čini najrazvijenijom i ekonomski najisplativijom, koristi se za proizvodnju vodika u većim razmjerima.
- PEM elektrolizatori (PEME) – koriste krutu za PEM membranu kao elektrolit. General Motors je krenuo s istraživanjem PEM elektrolizatora kako bi pokušali svladati nedostatke alkalnih elektrolizatora poput osjetljivosti na promjenjiv izvor električne energije, malu gustoću struje i niske radne tlakove.
- Visoko-temperaturni keramički elektrolizatori (Solid Oxide Electrolyzer - SOE) – najnovija tehnologija koja koristi krutu protonski vodljivu keramiku kao elektrolit [10].

Tablica 1. Usporedba i značajke elektrolizatora [10]

	AE	PEME	SOE
Materijal katalizatora	Ni, Ni-Mo, Ni-Co	Pt, Pt-Pd, RuO ₂ , IrO ₂	Ni/YSZ, LSM/YSZ
Gustoća struje (A/cm ²)	0,2 – 0,4	0,6 - 2	0,3 - 2
Napon članka (V)	1,8 – 2,4	1,8 – 2,2	0,7 – 1,5
Energetska učinkovitost (%)	62 - 82	67 - 82	<110
Površina članka (m ²)	<4	<0,3	<0,01
Radna temperatura (°C)	60 - 80	50 - 80	650 - 1000
Radni tlak (MPa)	<3	<20	<2,5
Brzina odziva	Sekunde	Milisekunde	Sekunde
Vrijeme hladnog pokretanja (min.)	<60	<20	<60
Životni vijek (sati)	60 000 – 90 000	20 000 – 60 000	<10 000
Kapitalni trošak (kn/kW _{el.})	7500 - 9000	14 000 – 17 500	>15 000

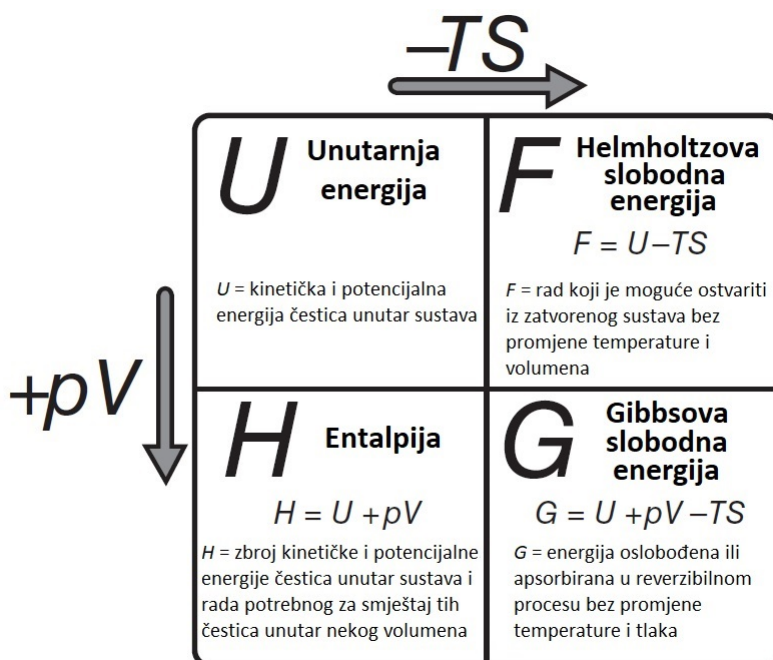
2. PROBLEMATIKA PRORAČUNA PEM ELEKTROLIZATORA

Kako je već spomenuto, u ovom radu projektirat će se višečlankasti PEM elektrolizator za izlazni tlak vodika od 1 do 2 MPa. U ovom poglavlju obradit će se osnovni fizikalni zakoni i jednačbe za proračunavanje jednog članka elektrolizatora. Opisat će se njihova ovisnost o tlaku i temperaturi i opisat će se kinetika elektrokemijske reakcije i otpori koji se javljaju unutar članka.

2.1. Termodinamika

Termodinamika je znanost koja proučava promjenu energije iz jednog oblika u drugi stoga, s obzirom da je elektrolizator elektrokemijski pretvarač energije koji uz pomoć električne energije iz vode proizvodi vodik koji u sebi sadrži kemijsku energiju, mora poštivati zakone termodinamike. Osnovni termodinamički zakoni omogućavaju da se predvidi stanje sustava i shodno tome projektira sustav željenih značajki.

Pravila prema kojima energija prelazi iz jednog oblika u drugi nazivaju se termodinamički potencijali i njihova međusobna zavisnost prikazana je slikom 3 [5], [6], [7], [11].



Slika 3. Termodinamički potencijali [6]

2.1.1. Reverzibilni i termoneutralni potencijal

Gibbsova energija pokazuje koliko električne energije je potrebno za razlaganje jednog mola vode. Njenim izračunavanjem pomoću jed. (2.1) može se dobiti potreban reverzibilni napon,

odnosno minimalno potrebna elektromotorna sila za pokretanje reakcije razlaganja vode. Pretpostavka je da se reakcija odvija izotermno (konstantna temperatura) i da se odvija u standardnim atmosferskim uvjetima (SAU), što podrazumijeva temperaturu od 298,15 K i tlak jednak atmosferskom od 0.1 MPa [2], [3].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.1)$$

Gdje su :

ΔG [kJ · mol⁻¹] - promjena Gibbsove energije.

ΔH [kJ · mol⁻¹] - promjena entalpije.

ΔS [J · K⁻¹ · mol⁻¹] - promjena entropije.

T [K] - temperatura reaktanta.

Standardna Gibbsova energija (pri SAU) za razlaganje vode iznosi $\Delta G^0 = 237$ [kJ · mol⁻¹], dok standardna entalpija iznosi $\Delta H^0 = 286$ [kJ · mol⁻¹]. Član $T \Delta S$ predstavlja toplinsku ireverzibilnost i u slučaju elektrolizatora ona može biti nadoknađena iz okoliša. Stoga se definiraju dva važna potencijala za elektrolizu: reverzibilni koji ju uzima u obzir (jed. 2.4) i termoneutralni (jed. 2.5) koji ju zanemaruje. Iz toga slijedi da će reverzibilni napon biti definiran Gibbsovom energijom, a termoneutralni entalpijom [6].

Električni rad W_{el} [J · mol⁻¹] obavljen uslijed kretanja naboja q [Coulombs · mol⁻¹] kroz razliku električnog potencijala E [Volts] je dan jed. (2.2)[5]:

$$W_{el} = q \cdot E = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \cdot E = n \cdot F \cdot E \quad (2.2)$$

Gdje su:

$n = 2$ - broj elektrona po molekuli vodika.

$N_{Avg} = 6,022 \cdot 10^{23}$ [molekula · mol⁻¹] - Avogadrova konstanta.

$q_{el} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ [Coulombs · elektron⁻¹] - naboj jednog elektrona.

$F = 96485$ [Coulombs · mol⁻¹] - Faradayeva konstanta.

Važno je naglasiti da jed. (2.2) vrijedi za bilo koju temperaturu i tlak, dok god njihova vrijednost ostaje nepromijenjena tijekom odvijanja reakcije [6].

Kako je i prije spomenuto, električna energija potrebna za pokretanje reakcije razlaganja vode odgovara Gibbsovoj slobodnoj energiji prema jed. (2.3):

$$W_{\text{el}} = -\Delta G \quad (2.3)$$

Iz toga proizlazi izraz za reverzibilni napon U_{rev} :

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.4)$$

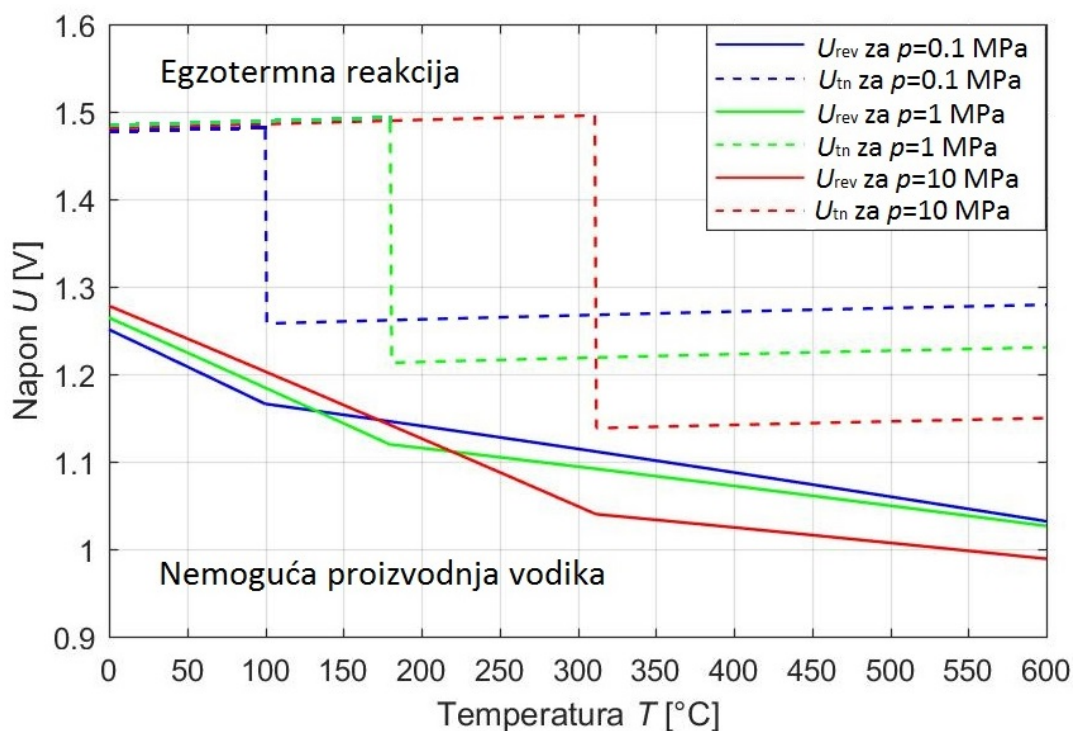
i pri SAU iznosi 1,23 V.

Zanemarivanjem toplinske ireverzibilnosti $T \Delta S$ slijedi izraz za termoneutralni napon U_{tn} :

$$U_{\text{tn}} = \frac{\Delta H}{n \cdot F} \quad (2.5)$$

i pri SAC iznosi 1,48 V.

Reverzibilni i termoneutralni napon ovise o promjeni temperature i tlaka, kako je prikazano slikom 4. Slika 4 je dijagramski prikaz dobiven softverskim programom MATLAB [12].



Slika 4. Ovisnost reverzibilnog i termoneutralnog napona o tlaku i temperaturi

S porastom temperature reverzibilni napon linearno opada dok termoneutralni neznatno raste. S porastom tlaka reverzibilni napon polagano raste dok termoneutralni ostaje konstantan. Iznad linija termoneutralnog napona za pripadajući tlak odvija se egzotermna reakcija elektrolize (toplina izlazi iz sustava), a ispod termoneutralnog i iznad reverzibilnog napona odvija se

endotermna reakcija elektrolize (sustavu se treba dovesti toplina). Ispod linije reverzibilnog napona za pripadajući tlak pokretanje procesa elektrolize nije moguće. Nagli pad termoneutralnog napona se javlja na istoj temperaturi gdje i reverzibilni pravac mijenja nagib i toj temperaturi odgovara promjena agregatnog stanja vode, odnosno nagla promjena entalpije. Pravci promjene napona dobiveni su pomoću jednadžbi promjene entalpije i entropije u ovisnosti o temperaturi [5] i Nernstove jednadžbe (2.6) koja uzima u obzir promjenu napona u ovisnosti o tlaku:

$$U_{\text{rev}} = \frac{1}{n \cdot F} \left(\Delta H - T \cdot \Delta S + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} \right] \right) \quad (2.6)$$

Gdje su:

$R=8314$ [kJ/mol·K] - opća plinska konstanta.

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa] - tlak reaktanta.

p_{H_2} i p_{O_2} [Pa] - parcijalni tlakovi produkata.

PEM elektrolizator radi na temperaturama od 50 - 80 °C jer kod viših temperatura dolazi do isparavanja vode i isušivanja membrane što dovodi do znatno lošijeg provođenja protona, također iznad 110 °C dolazi do raspada membrane stoga je područje interesa na apscisi prema slici 4, ograničeno do 80 °C. Čak i u slučaju viših tlakova gdje je isparavanje vode na višim temperaturama, problem nastaje kod termički osjetljive membrane [5].

2.1.2. Učinkovitost elektrolizatora

Učinkovitost bilo kojeg sustava pretvorbe energije zadovoljava zakon termodinamike o očuvanju energije i definira se kao omjer dovedene i dobivene energije, pritom uzimajući u obzir i akumuliranu energiju. Za elektrolizator dovedena energija odgovara električnoj energiji koja je potrebna za proizvodnju vodika elektrolizom vode, a dobivena energija od elektrolizatora je akumulirana u proizvedenom vodik u njegovoj ogrjevnoj vrijednosti i stlačivosti [2], [3], [13].

Uzimajući u obzir višu ogrjevnu vrijednost vodika i vodu koja se dovodi elektrolizatoru u tekućem stanju, može se izraziti energetska učinkovitost prema sljedećem izrazu:

$$\eta = \frac{U_{\text{tn}}}{U_{\text{Ely}}} \quad (2.7)$$

Gdje su:

U_{tn} - termoneutralni napon.

U_{Ely} - napon članka elektrolizatora.

Prema jed.(2.7) učinkovitost može biti veća od 100% ako je napon članka manji od termoneutralnog napona. To je i razumljivo, jer u tom slučaju se elektroliza odvija u endotermnom području te je moguće iskorištavanje toplinske energije iz okoline za izvođenje procesa.

Jedna od kvantitativnih analiza korisnih za određivanje učinkovitosti proizvodnje vodika jest Faradayeva učinkovitost koja predstavlja omjer proizvedene i proračunate količine vodika prema jed. (2.8):

$$\eta_F = \frac{V_{\text{H}_2(\text{proizvedeno})}}{V_{\text{H}_2(\text{proračunato})}} \quad (2.8)$$

Gdje su:

$V_{\text{H}_2(\text{proizvedeno})} [\text{m}^3]$ - volumen proizvedenog vodika

$V_{\text{H}_2(\text{proračunato})} [\text{m}^3]$ - volumen proračunatog vodika [13].

Faradayev zakon govori kako je električna struja proporcionalna brzini proizvodnje vodika, odnosno brzina proizvodnje vodika razmjerna je brzini prijenosa elektrona na elektrodama pa se prema tome piše:

$$g_{\text{H}_2}^p = \eta_F \frac{N_{\check{c}} \cdot I_{\text{Ely}}}{n \cdot F} \quad (2.9)$$

Gdje su:

$g_{\text{H}_2}^p [\text{mol/s}]$ - brzina proizvodnje vodika.

$N_{\check{c}}$ - broj članaka elektrolizatora spojenih u svežanj.

$I_{\text{Ely}} [\text{A}]$ - jakost struje elektrolizatora [2].

Energetska učinkovitost elektrolizatora predstavlja omjer energije proizvedenog vodika $E_{\text{H}_2} [\text{J}]$ i utrošene električne energije $E_{\text{Ely}} [\text{J}]$ za tu količinu proizvedenog vodika prema jed. (2.10):

$$\eta_E = \frac{E_{\text{H}_2}}{E_{\text{Ely}}} = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{md}_{\text{H}_2}}}{U_{\text{Ely}} \cdot I_{\text{Ely}} \cdot t} \quad (2.10)$$

Gdje su:

m_{H_2} [kg] - masa proizvedenog vodika.

H_{mdH_2} [J/kg] - donja ogrjevna vrijednost vodika.

t [s] - vrijeme rada elektrolizatora.

Isti izraz iz praktičnih razloga zapisan u obliku odnosa snaga glasi:

$$\eta_E = \frac{P_{\text{H}_2}^d}{P_{\text{Ely}}} = \frac{g_{\text{mH}_2} \cdot H_{\text{mdH}_2}}{U_{\text{Ely}} \cdot I_{\text{Ely}}} \quad (2.11)$$

Gdje su:

g_{mH_2} [kg/s] - maseni tok proizvedenog vodika.

$P_{\text{H}_2}^d$ [W] - snaga proizvedenog vodika izražena preko donje ogrjevne vrijednosti vodika

P_{Ely} [W] - snaga elektrolizatora [3].

Povećavanjem napona elektrolizatora, a time neizbježno i električne struje, povećava se količina proizvedenog vodika i smanjuje se učinkovitost elektrolizatora. Stoga se pri biranju radnih parametara elektrolizatora mora naći „zlatna sredina“.

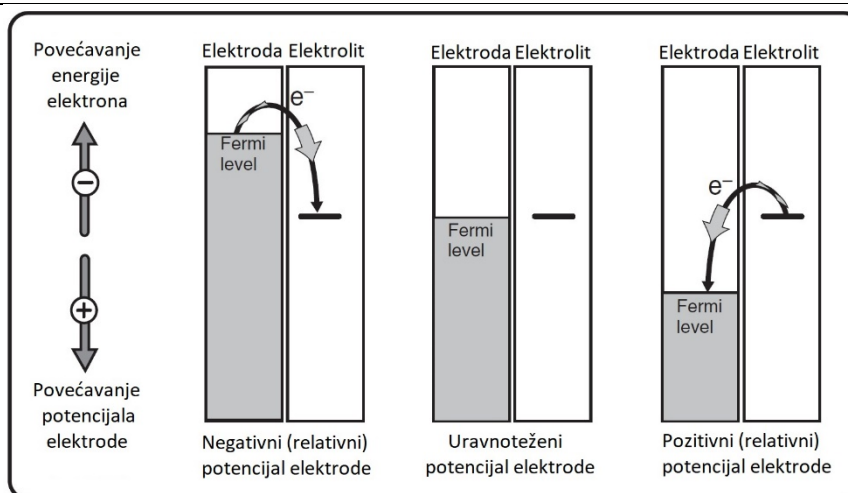
2.2. Elektrokemija

Elektrokemijske reakcije odvijaju se na granici PEM membrane i električki vodljivih elektroda te određuju brzinu proizvodnje vodika i uzrokuju aktivacijske gubitke. Razumijevanje ponašanja kompleksne kinetike anode i katode ključno je za uspješno modeliranje elektrolitičkog članka [5], [6].

2.2.1. Brzina reakcije

Brzina elektrokemijske reakcije određena je brzinom kojom se elektroni oslobađaju ili pohranjuju, što predstavlja električnu struju.

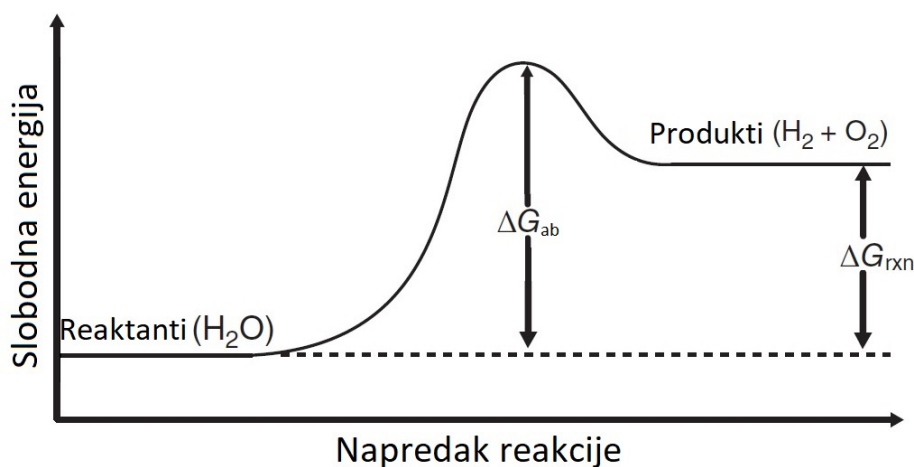
Potencijal je mjera energije elektrona. Kontrolirajući potencijal elektrode ujedno se kontrolira i energija elektrona (Fermi level) u elektrokemijskom sustavu, odnosno utječe se na smjer i brzinu reakcija oksidacije ili redukcije (Slika 5).



Slika 5. Ovisnost potencijala elektrode o prijenosu elektrona [6]

Za negativan potencijal elektrode reakcija je redukcijska, odnosno elektroda se želi riješiti viška elektrona kako bi se postiglo uravnoteženo stanje. Isto tako kada je potencijal pozitivan, reakcija je oksidacijska, odnosno elektroda preuzima elektrone kako bi se ostvarilo uravnoteženo stanje [6].

Svaka brzina odvijanja reakcije je ograničena jer pretvorbu reaktanata u produkte ometa otpor aktivacijske energije ΔG_{ab} prikazan slikom 6.



Slika 6. Aktivacijska energija [6]

Vjerojatnost da reaktant može prijeći preko ovog aktivacijskog „brda“ određuje brzinu reakcije. Aktivacijska energija je prisutna jer se pretvorba reaktanata u produkte odvija u više koraka, te svaki od koraka pridonosi određenom udjelu aktivacijske energije koja se mora prebroditi kako bi se održala reakcija:

1. Prijenos molekule vode do elektrode
2. Adsorbiranje molekule vode na površinu elektrode
3. Razdvajanje molekule vode na dva atoma vodika i atom kisika

4. Prijenos elektrona, ispuštenih od atoma vodika, kroz elektrodu te otpuštanje protona vodika i atoma kisika u elektrolit

5. Prijenos protona vodika i atoma kisika (u nastavku $2H^+O$) od elektrode

Četvrti korak je presudan jer se on najsporije odvija stoga on limitira brzinu reakcije. Razlaganje molekule vode na $2H^+O$ može otići u dva smjera Prvi je da se, $2H^+O$ može pretvoriti nazad u molekulu vode te se taj smjer reakcije naziva nazadna. Drugi smjer reakcije naziva se napredna jer se kod tog smjera $2H^+O$ uspješno odvoji od površine elektrode i ulazi u elektrolit. Nazadna reakcija ima puno veću aktivacijsku energiju u odnosu na naprednu stoga je njeno održavanje vrlo male vjerojatnosti, no kako se odvija napredna reakcija, dolazi do nakupljanja $2H^+O$ na površini elektrode i sporog udaljavanja u elektrolit. U tim uvjetima visoke koncentracije $2H^+O$ na površini elektrode nazadna reakcija postaje sve učestalija, do te mjere da se odvija koliko i napredna jer im se aktivacijske energije izjednače. Kada se napredna i nazadna reakcija odvijaju u jednakom broju i s istom vjerojatnošću znači da su brzine reakcija u ravnoteži. Treba naglasiti da nije prisutan potencijal na elektrodama, a time niti struja izmjene između dvije elektrode kada su reakcije na svakoj zasebnoj elektrodi u ravnoteži [6].

S obzirom da je u interesu vidjeti kolika struja je potrebna za pokretanje elektrokemijske reakcije, želi se ove brzine reakcije matematički definirati preko gustoće struje, pa se piše:

$$i_1 = n \cdot F \cdot k_{O,f} \cdot C_{Ox} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Rd} \cdot F \cdot E_r}{R \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

$$i_2 = n \cdot F \cdot k_{O,b} \cdot C_{Rd} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_{Ox} \cdot F \cdot E_r}{R \cdot T}\right) \quad (2.13)$$

$$i_0 = i_1 = i_2 \text{ (u termodinamičkoj ravnoteži)} \quad (2.14)$$

Gdje su:

i_1 [A/cm²]- gustoća struje napredne reakcije.

i_2 [A/cm²]- gustoća struje nazadne reakcije.

i_0 [A/cm²]- gustoća struje izmjene.

$k_{O,f}$ - koeficijent brzine napredne reakcije.

$k_{O,b}$ - koeficijent brzine nazadne reakcije.

C_{Ox} i C_{Rd} - površinska koncentracija reaktanata.

α_{Ox} - koeficijent prijenosa oksidacijske reakcije.

α_{Rd} - koeficijent prijenosa redukcijske reakcije [5].

Koeficijenti prijenosa predstavljaju ravnotežu između oksidacijskih i redukcijskih struja. Za pojednostavljenje daljnjeg izvođenja pretpostavlja se odnos:

$$\alpha_{Ox} + \alpha_{Rd} = 1 \quad (2.15)$$

No treba razumjeti da to uglavnom nije tako, već njihov zbroj ovisi o omjeru prenesenih elektrona u ukupnoj reakciji i koliko se puta zbio korak koji određuje brzinu reakcije [14].

Iako je ukupna brzina reakcija jednaka nuli, i napredna i nazadna reakcija se odvijaju jednakim brzinama koje karakterizira gustoća struje izmjene; to se naziva dinamička ravnoteža. Drugim riječima, gustoća struje izmjene je brzina izmjene naboja na elektrodi u stanju ravnoteže, kada nema izmjene ukupne struje između dvije elektrode. Naizmjenični i uravnotežen prijenos naboja između elektrode i iona u elektrolitu odvija se određenom brzinom i upravo tu brzinu predstavlja gustoća struje izmjene. Gustoća struje izmjene govori o tromosti, odnosno kinetici reakcije koja se odvija na elektrodama i predstavlja vrlo važnu veličinu s kojom se može ocijeniti brzina elektrokemijskog procesa i odabir materijala elektrode, te osim i nekih drugih faktora, bitno utječe na njen iznos [15].

Svaka kemijska reakcija je fizikalno definirana preko količine reaktanata koji reagiraju na površini elektroda. Stoga se uvodi gustoća struje (jakost struje po jediničnoj površini) kako bi se pojednostavio proračun i ostvarila mogućnost usporedbe reaktivnosti različitih vrsta površina.

Kako bi se izračunala ukupna gustoća struje i [A/cm²] koja teče kroz elektrode uslijed vanjski nametnutog prenapona η_{el} [V] (razlika stvarnog napona između dvije elektrode i reverzibilnog/uravnoteženog napona), koristi se Butler-Volmerova jednadžba:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_{el}}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_{el}}{R \cdot T}\right) \right] \quad (2.16)$$

Ovakav oblik Butler-Volmerove jednadžbe vrijedi pod pretpostavkom da je prijenos mase reaktanata puno brži od brzine elektrokemijske reakcije te se koncentracije reaktanata na površini ne trebaju uzimati u obzir gdje je ukupna gustoća struje funkcija samo prenapona [6].

Lijevi član u uglatoj zagradi $\left[\exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right]$ predstavlja doprinos oksidacijskoj struji, a desni $\left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right]$ doprinos redukcijskoj struji. Za malo veći prenapon

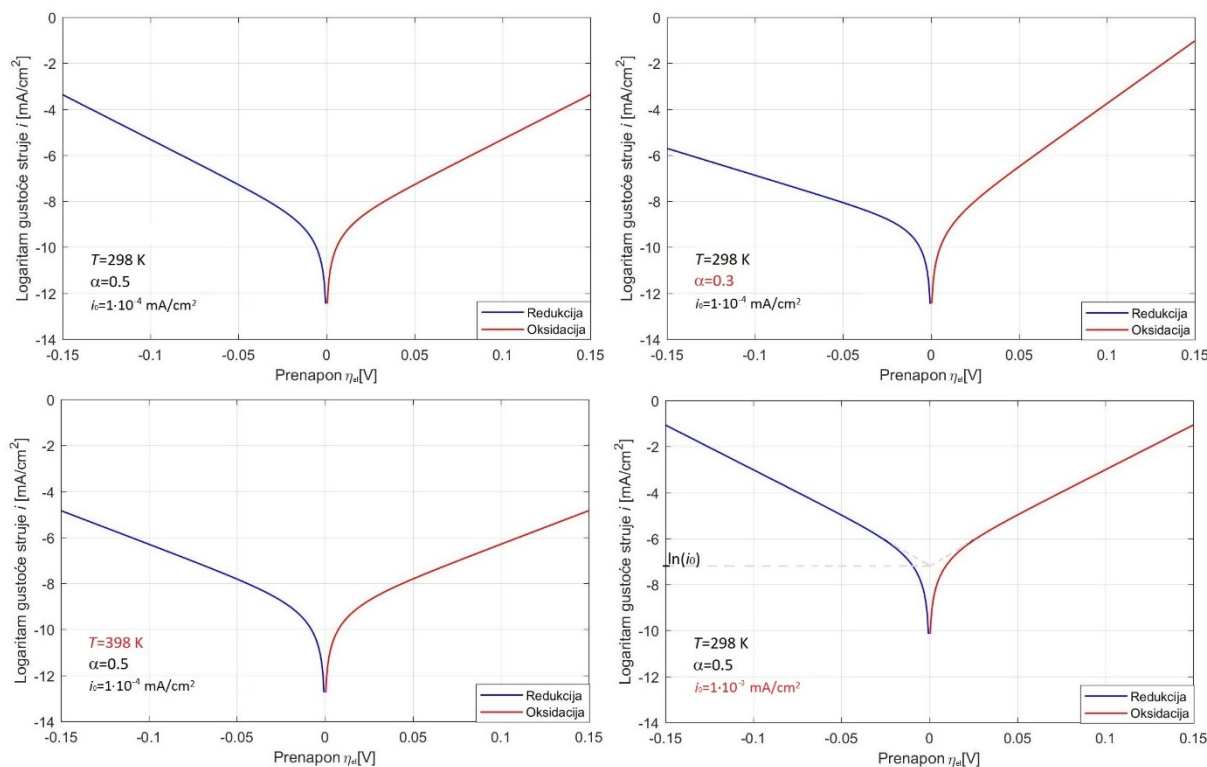
može se vidjeti kako počinje uvelike prevladavati jedan od članova, ovisno o tome mijenja li se prenapon u negativnom ili pozitivnom smjeru. Ako se pretpostavi veći prenapon i prevladavanje jednog od članova, jed. (2.16) može se preurediti, logaritmirati i zapisati u kraćem obliku:

$$\text{Za anodu: } \eta_{el} = \frac{-2.3 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} \cdot \log i_0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} \cdot \log i \quad (2.17)$$

$$\text{Za katodu: } \eta_{el} = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log i_0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log i \quad (2.18)$$

$$\eta_{el} = a_T + b_T \cdot \log i \quad (2.19)$$

Jed. (2.19) predstavlja Tafelovu jednadžbu, a njeni parametri a_T – Tafelov odsječak i b_T – Tafelov nagib. Dijagramski prikaz Tafelove jednadžbe (slika 7.) omogućava lako iščitavanje iznosa gustoće struje izmjene i koeficijente prijenosa [2], [5], [6], [15].



Slika 7. Dijagramski prikaz Tafelove jednadžbe

Prenapon između -0,03 i 0,03 V opisan je Butler-Volmerovom jednadžbom i u tom području oba člana imaju doprinos konačnoj ukupnoj struji. Iznad apsolutne vrijednosti od 0,03 V prenapona, oksidacijski ili redukcijski član postaje dominantan i počne pratiti pravac zadanog nagiba koji odgovara Tafelovom nagibu. Tafelov odsječak odgovara visini na ordinati na kojoj reakcije prelaze u pravac.

2.2.2. Gubici uslijed otpora u procesu elektrolize

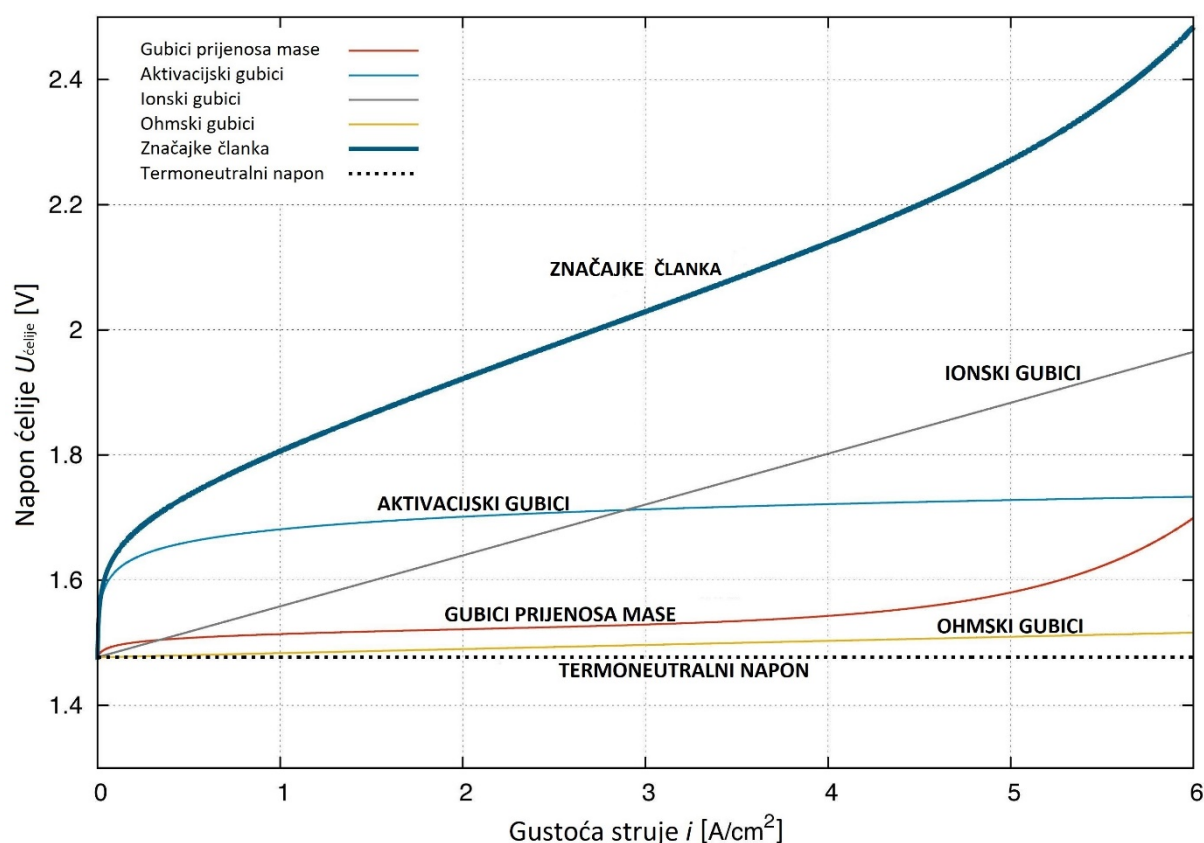
Gubici koji se javljaju uslijed procesa elektrolize predstavljaju prepreke koje je potrebno svladati da bi se mogla odvijati elektrokemijska reakcija pri željenim parametrima. Primarni otpori u PEM elektrolizatoru se mogu podijeliti u tri kategorije:

- Ohmski otpor $R_{\text{ohm}} [\Omega]$.
- Aktivacijski otpor $R_{\text{akt}} [\Omega]$.
- Otpor uslijed transporta $R_{\text{tran}} [\Omega]$.

I njihov zbroj daje ukupan otpor:

$$R_{\text{UK}} = R_{\text{akt}} + R_{\text{tran}} + R_{\text{ohm}} \quad (2.20)$$

Na slici 8 prikazan je dijagram dobiven iz istraživačkog centra Forschungszentrum Julich gdje je izvršena simulacija na jednom članku PEM elektrolizatora. Dana je ovisnost napona o gustoći struje i doprinos svake vrste otpora (definiranih kroz pad napona) za pripadajući iznos struje [16].



Slika 8. Prikaz gubitaka PEM elektrolizatora polarizacijskom krivuljom [16]

Iz dijagrama se vidi kako povećanjem gustoće struje rastu otpori, najizraženije ionski linearnom zavisnošću. Otpor prijenosa mase se počinje značajno povećavati pri većim gustoćama struje

dok je kod ohmskih i aktivacijskih otpora promjena s gustoćom struje neznatna. Aktivacijski i ionski otpori najviše doprinose ukupnom potrebnom naponu elektrolizatora za pokretanje procesa elektrolize.

Otpori unutar sustava električnu energiju pretvaraju u toplinsku, stoga se ta toplinska energija može iskoristiti za ubrzanje elektrokemijske reakcije ili za grijanje nekog vanjskog sustava neovisnog o elektrolizatoru pa se tako može smanjiti njihov negativan utjecaj i povećati učinkovitost elektrolizatora [16].

2.2.2.1. Ohmski otpor

Ohmski otpor se javlja pri prolasku elektrona kroz električki vodljive dijelove elektrolizatora i u membrani. Ima mali utjecaj na ukupni otpor elektrolizatora i raste pri porastu gustoće struje slijedeći Ohmov zakon. U sebi sadrži otpore prikazane jed. (2.21) [2], [3], [5]:

$$R_{\text{ohm}} = R_1 + R_2 + R_{\text{memb}} \quad (2.21)$$

Gdje su:

$R_1 [\Omega]$ - električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi.

$R_2 [\Omega]$ - električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na katodi.

$R_{\text{memb}} [\Omega]$ - otpor membrane prolasku protona vodika.

2.2.2.2. Aktivacijski otpor

Aktivacijski otpor se javlja zbog tromosti kinetike elektrode kada se želi pokrenuti elektrokemijska reakcija iz ravnoteže. S većom gustoćom struje aktivacijski otpor se smanjuje i dominantniji je na oksidacijskoj elektrodi jer je tu puno sporija reakcija. Aktivacijski otpor se nadalje može razdijeliti na otpor pokretanja elektrokemijske reakcije na anodi $R_a [\Omega]$ i otpor elektrokemijske reakcije na katodi $R_k [\Omega]$ prema jed. (2.22) [2], [3], [5]:

$$R_{\text{akt}} = R_a + R_k \quad (2.22)$$

2.2.2.3. Otpor uslijed transporta

Otpor uslijed transporta se javlja uslijed stvaranja mjehurića proizvedenih plinova kisika i vodika na površini elektrode i u elektrolitu, njihovog transporta izvan članka elektrolizatora, transporta iona kroz membranu i do elektroda te uzrokuje ionske gubitke i gubitke prijenosa mase. Može se definirati jed. (2.23):

$$R_{\text{tran}} = R_{\text{O}_2} + R_{\text{H}_2} + R_i \quad (2.23)$$

Gdje su:

$R_{\text{O}_2} [\Omega]$ - otpor proizvedenog kisika.

$R_{\text{H}_2} [\Omega]$ - otpor proizvedenog vodika.

$R_i [\Omega]$ - otpor prijenosa protona vodika [2], [3], [5].

Transportni gubici se uglavnom kod proračuna elektrolizatora zanemaruju jer su mali, no s porastom gustoće struje, a time i količine proizvedenih reaktanata kemijske reakcije, njihov doprinos ukupnim gubicima može biti osjetan.

3. PROBLEMATIKA KONSTRUKCIJE PEM ELEKTROLIZATORA

U ovom poglavlju obradit će se osnovna konstrukcija elektrolizatora, značajke njegovih dijelova, njegove prednosti i nedostaci te stupanj istraženosti. Opisat će se sastavljanje svežnja iz više članaka te će se obraditi problematika vezana uz višečlankastu strukturu. U konačnici analizirat će se sustav elektrolizatora i potrebne komponente za kvalitetno izvođenje procesa proizvodnje vodika elektrolizom vode.

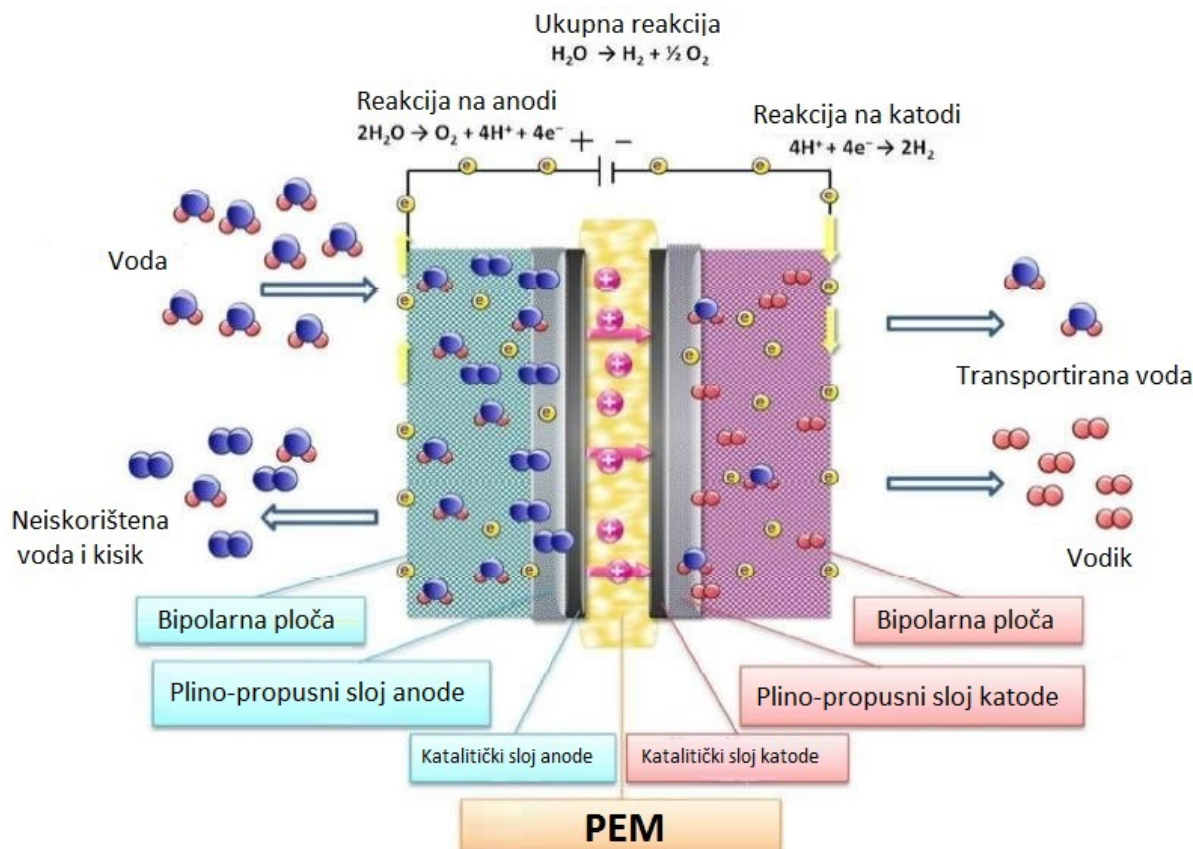
3.1. Konstrukcija članka

Osnovna razlika između PEM i alkalnog elektrolizatora je da se u PEM elektrolizatoru koristi kruti elektrolit, za razliku od alkalnog u kojem koristi tekući elektrolit što ga čini lakšim za održavanje i kompaktnijim. PEM tehnologija pospješuje gustoću struje, energetske učinkovitost, omogućava proizvodnju plinova visoke čistoće te rad pri promjenjivoj snazi koja se javlja kod iskorištavanja OIE, poput sunčeve energije i energije vjetra. Kruta membrana PEM elektrolizatora smanjuje proboj plinova što omogućava rad pri višim tlakovima. Posljedično, smanjuje se složenost sustava i potreba za kompresijom vodika [4], [8], [16], [17].

Glavna komponenta PEM elektrolizatora je protonski propusna membrana. Na svakoj strani membrane nalaze se porozne elektrode koje mogu biti višeslojne, a na njihovim granicama smješteni su tanki katalitički slojevi u kojima se odvijaju elektrokemijske reakcije. U engleskoj literaturi spomenuti skup slojeva naziva se MEA (engl. *Membrane Electrode Assembly*). MEA je sa svake strane omeđena bipolarnim pločama.

Procesi koji se odvijaju unutar PEM elektrolizatora su:

- Voda prolazi kroz kanale bipolarne ploče te kroz difuzijski sloj dolazi do katalitičkog sloja.
- Odvija se elektrokemijska reakcija razlaganja vode na anodi.
- Protoni prolaze kroz membranu, elektroni kroz anodu do katode.
- Kisik i neiskorištena voda izlaze iz članka.
- Dio vode prolazi kroz membranu uslijed elektroosmoze.
- Odvija se reakcija između elektrona i protona na katodi.
- Odlazak vodika i vode iz članka [5].

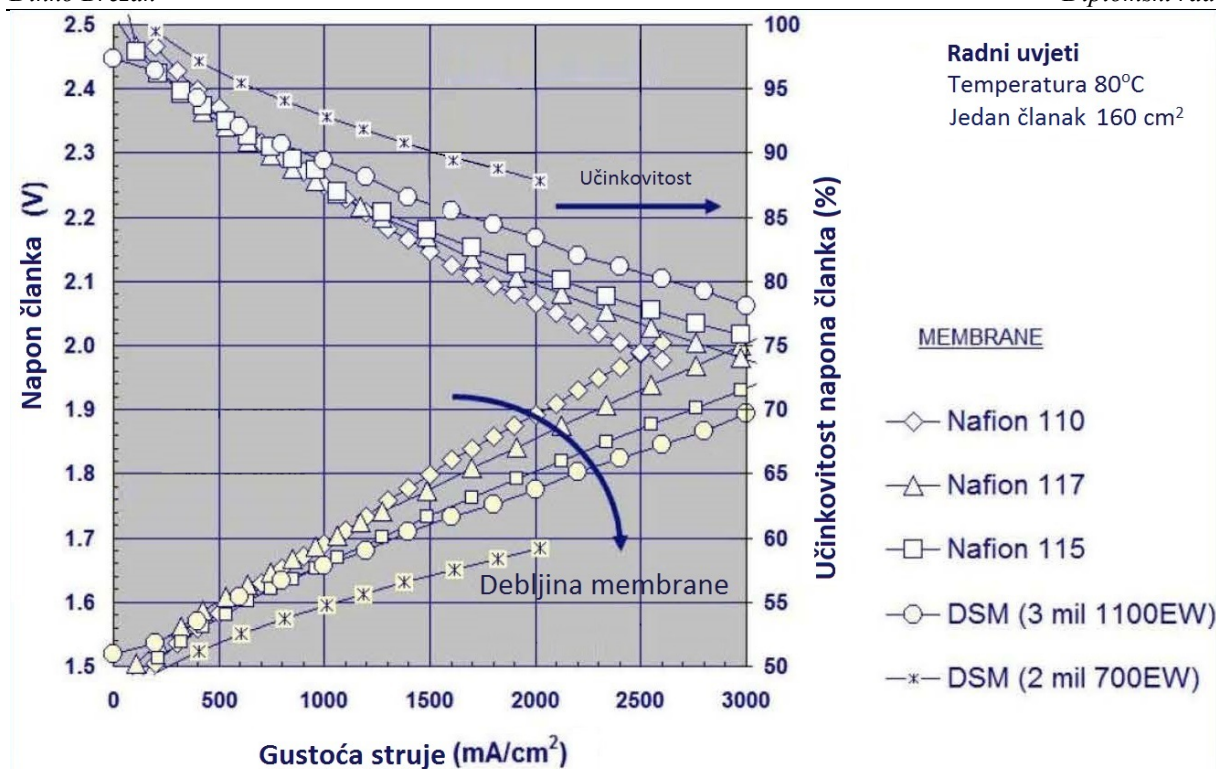


Slika 9. Konstrukcija članka PEM elektrolizatora [18]

3.1.1. Membrana

Zadaća membrane kod PEM elektrolizatora je da osigura što veću propusnost protona, da spriječi miješanje kisika i vodika (proboj vodika je izraženiji nego kisika jer ima manju molekulu), da je dobar električni izolator kako bi spriječila kratki spoj elektroda te da je kemijski, termički i mehanički stabilna. Najpoznatiji i najčešće korišteni materijal membrane jest Nafion, tvrtke Dupont, koji koristi perfluor-sulfonilfluorid-etil-propil-vinil eter (PSEPVE), a uz njega, valja spomenuti i Fumapem, Flemion i Aciplex.

Protonska propusnost membrane direktno ovisi o njenoj vlažnosti i temperaturi (maksimalna propusnost pri 80°C). Membrana upijajući vodu nabubri i mijenja dimenzije, stoga o tome treba voditi računa prilikom projektiranja.



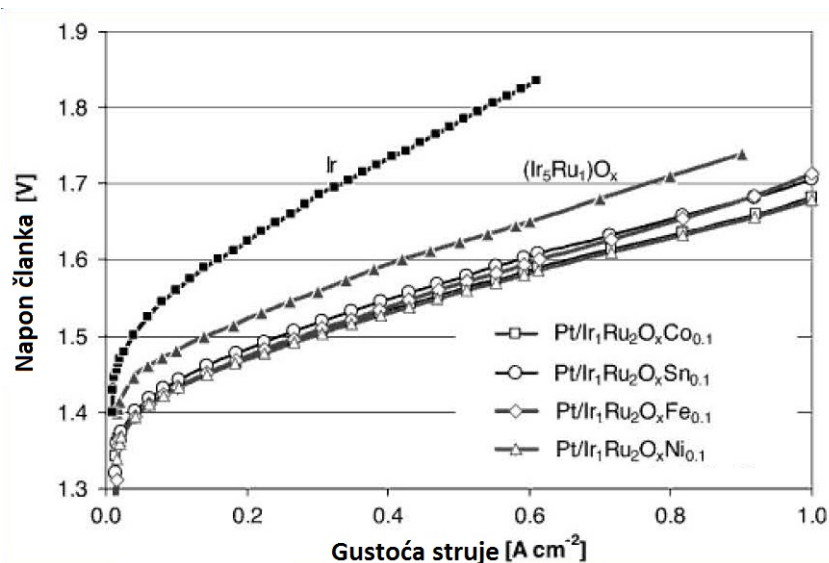
Slika 10. Značajke nekih membrana kod PEM elektrolizatora [7]

Pri radu s povišenim tlakovima dolazi do puzanja i širenja membrane što uzrokuje proboj plinova, bržu kemijsku degradaciju i kraći vijek trajanja. Tanje membrane imaju bolju provodljivost, ali pri višim tlakovima dolazi do većeg proboja plinova, dok, s druge strane, deblje membrane imaju slabiju provodljivost i manju probojnost plinova te je u interesu pronaći optimalnu debljinu za danu primjenu [7], [5], [13], [17], [19].

3.1.2. Elektrode

Elektroda elektrolizatora je, u suštini, tanki katalitički sloj, pritisnut između membrane i električki vodljive površine, u kojem se odvijaju elektrokemijske reakcije. U reakciji sudjeluju protoni, elektroni i voda, pa se reakcija može odvijati samo tamo gdje je svim tvarima omogućen dolazak, što znači da je katalitički sloj u direktnom dodiru s membranom. Katalitički sloj u dodiru s membranom omogućava prijenos protona, s električki vodljivom elektrodom prijenos elektrona, a sa šupljinama u elektrodi prijenos vode. Elektroda mora biti izrađena tako da što lakše prenese proizvedene mjehuriće plinova dalje od sebe, kako bi se oslobodio prostor za daljnje izvođenje elektrokemijskih reakcija. Stoga se trebaju naći optimalni omjeri površine katalizatora u kontaktu s površinom membrane, površine katalizatora u odnosu na površine šupljina s kojima su u „dodiru“ i površine katalizatora u kontaktu s površinom električki vodljivog materijala. Kao materijal katalizatora na anodi koriste se RuO₂/IrO₂ i na katodi Pt/Pd.

Prilikom nanošenja katalizatora u interesu je postići što veću disperziju po površini ($<1 \text{ mg/cm}^2$) i što sitnije čestice ($<4 \text{ nm}$). Zbog boljeg prijenosa proizvedenih plinova i vode katalitički sloj bi trebao biti što tanji, a njegova aktivna površina što veća [5], [13], [20].



Slika 11. Značajke nekih vrsta katalizatora [7]

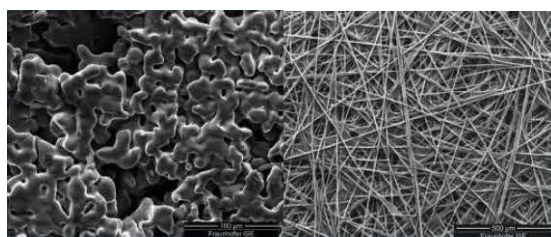
3.1.3. Difuzijski sloj

Difuzijski sloj se nalazi između elektrode i bipolarne ploče te obavlja nekoliko važnih funkcija:

- omogućava vodi i plinovima prolaz od protočnih kanala bipolarne ploče u elektrodu i obrnuto
 - mora biti porozan (70 - 80 %).
- odvodi toplinu s elektrode do bipolarne ploče
 - mora biti toplinski vodljiv.
- električki povezuje bipolarnu ploču s elektrodom
 - mora biti električki vodljiv.
- osigurava mehaničku stabilnost MEA-e
 - mora imati visoku krutost i čvrstoću.

Neki od dodatnih zahtjeva su, također, korozijska postojanost uslijed kiselog okruženja i odgovarajuća veličina pora na strani elektrode, kako ne bi došlo do blokiranja sitnih kanalića katalitičkog sloja. Materijali koji zadovoljavaju gore navedene uvjete (slika 12.) su, primjerice, ugljični papir i neke porozne strukture titana. Radni napon, pri kojemu se odvija kemijska reakcija na anodi, nije pogodan za materijale koji sadrže ugljik jer on reagira s kisikom i tvori

CO₂. Stoga se, umjesto ugljika, koristi titan. Radni napon na katodi je nula pa se kod nje može koristiti ugljični papir [7], [5], [13].



Titan u prahu

Ugljikov papir

Slika 12. Najčešći materijali izrade difuzijskih slojeva [7]

U tablici 2 prikazani su neki uobičajeni parametri difuzijskih slojeva.

Tablica 2. Parametri difuzijskog sloja PEM elektrolizatora [13]

Debljina ploča (mm)	0,8 - 2
Električna otpornost (m/Ωcm)	5 – 10
Propusnost plina (m ²)	1x10 ⁻¹³ - 1x10 ⁻¹¹
Poroznost (%)	20 - 50
Veličina pora (μm)	5 - 30
Veličina čestica (μm)	25 - 250

3.1.4. Bipolarne ploče

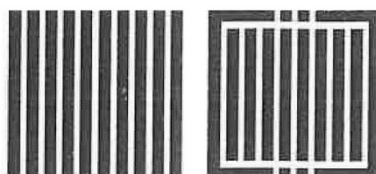
Bipolarne ploče (Slika 13.) su, pod tim nazivom, prisutne samo u višečlankastim konfiguracijama, jer tamo obavljaju dvostruku ulogu. Jedna uloga je da razdvajaju reaktante i produkte susjednih članaka, a druga da električki povežu anodu jednog članka s katodom drugog, susjednog članka. Značajke i zahtjevi bipolarnih ploča su:

- sprječavanje miješanja reaktanata i produkata između dva susjedna članka
 - moraju biti nepropusne za plinove.
- osiguravanje mehaničke stabilnosti cijelog članka
 - moraju biti čvrste, ali ujedno i lagane.
- električko spajanje susjednih članaka
 - moraju biti električki vodljive.
- odvođenje topline izvan članaka
 - moraju biti toplinski provodljive.
- korozijska postojanost i otpornost na vodikovu bolest [7], [5], [13]



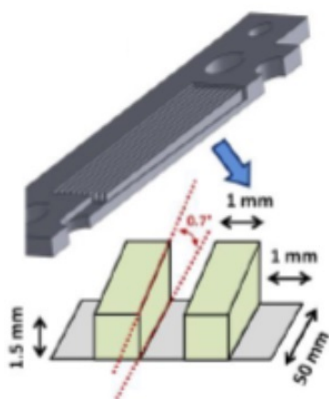
Slika 13. Bipolarne ploče [7]

Unutar bipolarnih ploča se ugrađuju protočni kanali koji osiguravaju prijenos reaktanata i produkata do difuzijskog sloja. Kod PEM elektrolizatora se paralelan raspored prikazan slikom 14 pokazao najboljim [5], [13].



Slika 14. Paralelni raspored kanala [5]

Protok kroz kanale se značajno poboljšava uporabom klinastog oblika presjeka prikazanog slikom 15 [21].

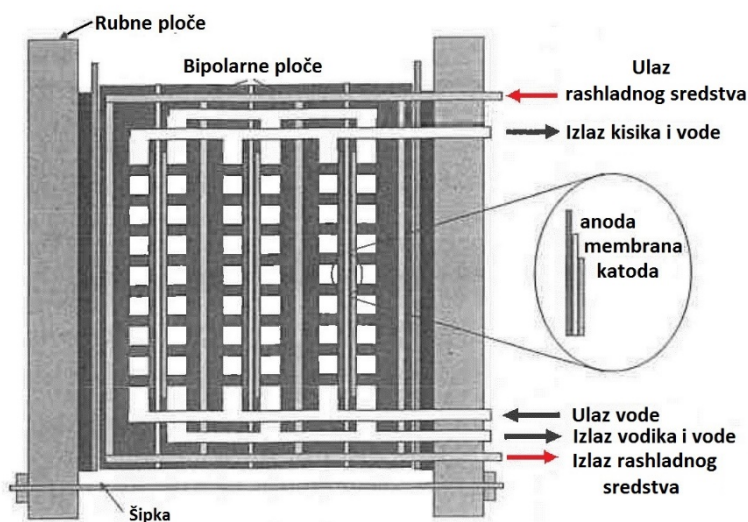


Slika 15. Klinasti oblik presjeka kanala [21]

Za materijal izrade se koristi titan prevučeni korozivski otpornijim materijalom, poput grafita jer u kiselom okruženju na anodi titan nije stabilan. Umjesto prevučenog titana mogu se koristiti i kompozitne strukture od titana i ugljika koje su nešto jeftinije [7], [5].

3.2. Konstrukcija svežnja

Svežanj se sastoji od više međusobno serijski ili paralelno povezanih članaka i prikazan je slikom 16.



Slika 16. Presjek svežnja PEM elektrolizatora [5]

Ovisno o vrsti primjene, potrebnu aktivnu površinu i broj članaka svežnja uvjetuju zahtjevi poput snage, učinkovitosti, vijeka trajanja, težine ili željene količine proizvedenog vodika. Poznavajući tri zahtjeva, moguće je proračunati jednadžbe i dobiti iznose ostalih varijabli, ključnih za uspješno projektiranje svežnja.

Većom aktivnom površinom jednog članka smanjuje se ukupan broj potrebnih članaka u svežnju, ali se teže postižu ujednačeni uvjeti na površini, poput temperature i koncentracije reaktanata. S druge strane, većim brojem članaka, s manjom aktivnom površinom, omogućavaju se ujednačeniji uvjeti, ali se ograničava sila pritezanja, smanjuje krutost konstrukcije i javlja se pad tlaka uslijed dugih kanala.

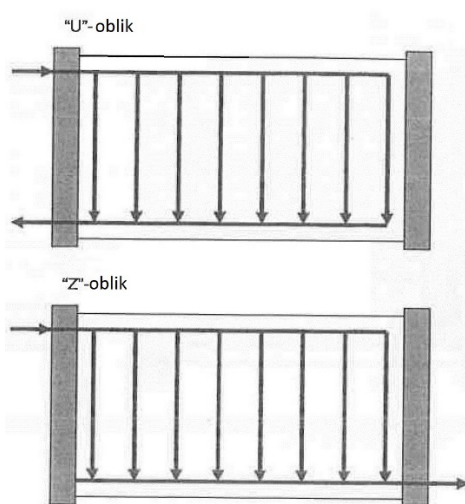
Rad članaka pri većem naponu nominalne snage imat će veću gustoću snage, ali manju učinkovitost. Rad članaka pri manjem naponu povećava učinkovitost, ali je manja gustoća snage. Radni parametri svežnja definirani su polarizacijskom krivuljom koja je ključna za projektiranje svežnja [7], [5].

Svežanj mora:

- osigurati jednoliku raspodjelu reaktanata u svaki članak.
- održavati zahtijevanu temperaturu članaka.
- osigurati da ne dođe do propuštanja plinova i vode.
- minimalni gubitci uslijed otpora.
- osigurati krutost međusobno spojenih članaka [5].

3.2.1. Jednolika raspodjela reaktanata

Razdjelnicima se postiže jednolika raspodjela reaktanata u svakom članku svežnja i konfiguracija im je najčešće U ili Z oblika prema slici 17. Značajan pad tlaka koji se javlja prilikom prolaska fluida kroz razdjelnike smanjuje se njihovim pravilnim oblikovanjem.



Slika 17. Konfiguracija toka reaktanata i produkata unutar svežnja [5]

Nakon razdjelnika produkti izlaze iz svežnja, a reaktanti ulaze u kanale bipolarne ploče pa sve do katalitičkog sloja anode gdje je ključno da se jednoliko raspodjele po aktivnoj površini za što učinkovitiju elektrokemijsku reakciju [5], [21].

3.2.2. Prijenos topline svežnja

Kako bi se osigurala željena temperatura unutar članaka, potrebno je omogućiti prijenos topline između svežnja i okoline, a to se postiže:

- Sredstvom (zrak, voda, antifriz) koje kruži između članaka.
- Sredstvom koje kruži po rubnim površinama svežnja.
- Sredstvom koje izmjenjuje toplinu s reaktantima prije njihovog ulaska u svežanj.

U slučaju PEM elektrolizatora razlikujemo dvije vrste rada:

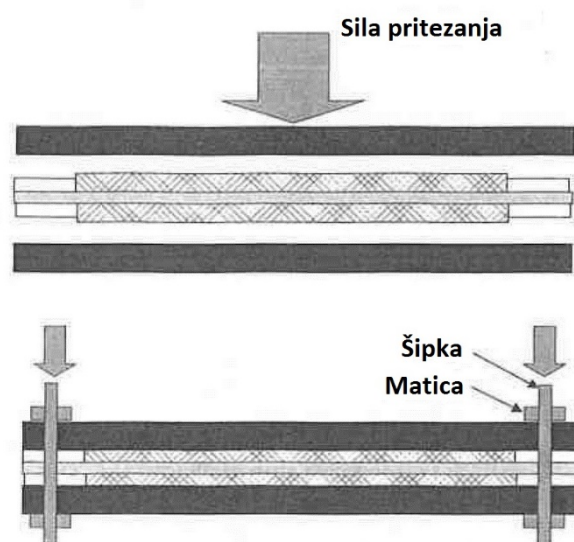
- Rad elektrolizatora pri naponu manjem od termoneutralnog
 - Elektrokemijska reakcija je endotermna i sredstvo predaje toplinu sustavu, poželjno zbog veće učinkovitosti toplinu koja je prethodno preuzeta iz okoline. Radom u endotermnom području moguća je energetska učinkovitost iznad 100% , ali je proizvodnja vodika spora stoga se ovakav način rada ne javlja u praktičnim primjenama.
- Rad elektrolizatora pri naponu iznad termoneutralnog

- Elektrokemijska reakcija je egzotermna i sredstvo preuzima toplinu iz sustava, kod svežnjeva manje nominalne snage rashladni sustav nije niti potreban, već se toplina iz svežnja odvodi prirodnom konvekcijom i zračenjem te uz pomoć izlaznih produkata

Najviše topline se unutar članka generira u katalitičkom sloju anode gdje se odvija elektrokemijska reakcija razlaganja vode, potom u membrani uslijed otpora membrane provođenju protona te konačno u električki vodljivim dijelovima članka [5], [8].

3.2.3. Pritezanje svežnja

Sve komponente članka i članci međusobno moraju biti učvršćeni s dovoljno jakim kontaktnim tlakom kako bi se spriječilo propuštanje reaktanata između slojeva i da se minimizira kontaktni otpor. Za učvršćivanje i pritezanje se koriste šipke postavljene kroz rubove svežnja ili rjeđe kroz njegovu sredinu. Slikom 18 prikazano je pritezanje jednog članka [5].



Slika 18. Pritezanje članka šipkama provučenim kroz rubne ploče [5]

Sila pritezanja (1,5 - 2 MPa) je jednaka zbroju sile potrebne za tlačenje brtvi, sile potrebne za tlačenje MEA-e i unutarnje sile koja se javlja uslijed radnog tlaka članka te ne smije biti prevelika kako ne bi došlo do savijanja rubnih ploča.

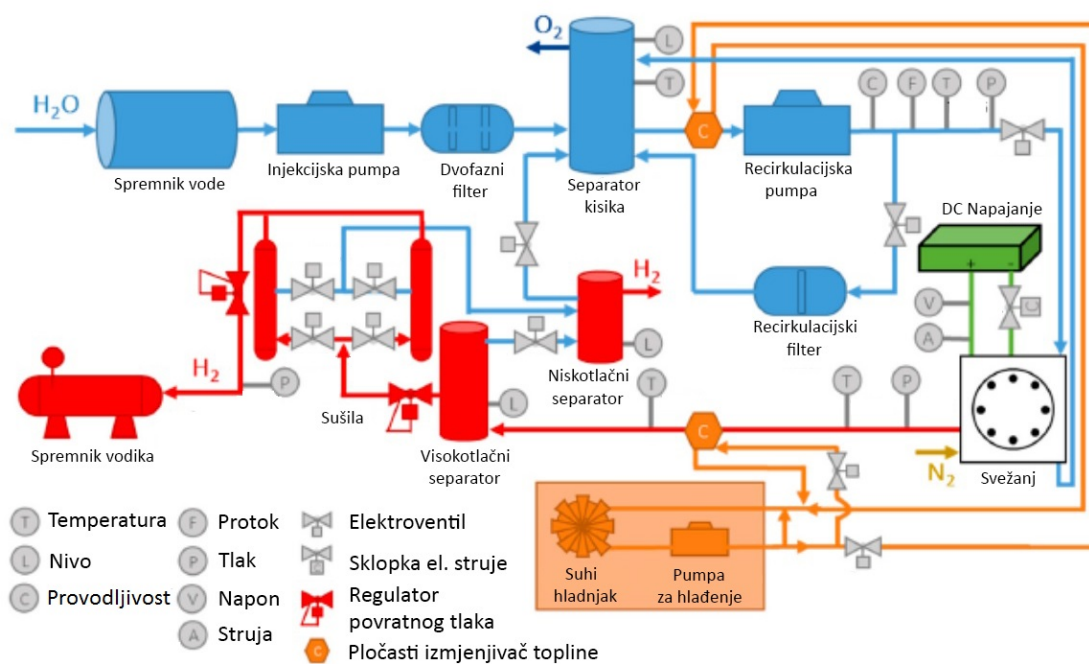
Difuzijski sloj je kompresibilan, i sa što većim pritezanjem i njegovim tlačenjem, pospješuje se rad članka jer se smanjuje kontaktni otpor na graničnim slojevima članka. No ako se pretjera može doći do loma. Stoga se optimalna sila pritezanja eksperimentalno utvrđuje. [5]

3.3. Sustav PEM elektrolizatora

Sustav se definira kao skup jedinica, objekata ili elemenata međusobno organiziranih i strukturiranih kako bi zajedno obavljali neku funkciju. Svežanj PEM elektrolizatora sam za sebe ne može ništa, potrebne su mu dodatne komponente koje će mu omogućiti obavljanje funkcije elektrolize vode. Te komponente mogu se kategorizirati u sljedeće podsustave:

- Opskrba električnom energijom.
- Hlađenje.
- Upravljanje.
- Upravljanje vodom.
- Upravljanje vodikom.
- Upravljanje kisikom [8].

Na slici 19 prikazana je jedna od mogućih konfiguracija sustava za PEM elektrolizator.



Slika 19. Sustav PEM elektrolizatora [8]

Napajanje svežnja prikazano je zelenom, podsustav upravljanja vodom plavom, sustav pročišćavanja vodika crvenom, hlađenja narančastom i konačno osjetnici i izvršni organi sivom bojom [8].

3.3.1. *Podsustav opskrbe električnom energijom*

Elektrolizator se napaja istosmjernom strujom uz pomoć pretvarača napona prikazanog slikom 20 i snaga mu ovisi o broju članaka serijski ili paralelno spojenih u svežnju. Kod serijski spojenih članaka povećava se potreban napon, dok se kod paralelno spojenih članaka povećava potrebna struja napajanja. Kako bi se moglo nadzirati i upravljati napajanjem potrebni su naponski i strujni osjetnici te sklopka u slučaju nužde [8].



Slika 20. Pretvarač izmjeničnog u istosmjerni napon [22]

3.3.2. *Podsustav hlađenja*

Podsustav hlađenja se može sastojati od više izmjenjivača topline. Prema sustavu na slici 19 jedan izmjenjivač topline izmjenjuje toplinu s vodom prije ulaska u svežanj, a drugi s vodikom koji izlazi iz svežnja. Rashladno sredstvo se hladi u hladnjaku koji pumpom osigurava potreban tlak i protok rashladnog sredstva kroz cjevovode [8].

3.3.3. *Podsustav upravljanja*

Da bi se osiguralo ispravno i željeno izvođenje procesa, potreban je sustav upravljanja sastavljen od osjetnika, izvršnih organa, mjernih instrumenata i upravljačkih jedinica. Mjerenje provodljivosti vode, temperature, tlaka, protoka, nivoa vode u spremniku, napona i struje obavlja se spomenutim osjetnicima koji šalju informacije upravljačkoj logici. Ona te informacije zaprima, procesira i shodno tome djeluje preko izvršnih organa na parametre sustava kako bi se osigurao pravilan rad sustava pri zadanim parametrima [8].

3.3.4. *Upravljanje vodom*

Elektrolizator koristi deioniziranu vodu, jer bi u suprotnom došlo do oštećenja membrane mineralima koji se nalaze u pitkoj vodi. Demineralizacija se zbog smanjenja troškova odvija u dva stupnja. U prvom stupnju se provodi kroz poroznu membranu koja nije propusna za ione u

vodi (tim postupkom se ostvaruje čistoća od 95 do 98%). U drugom stupnju voda prolazi kroz ionsku smolu u kojoj se u potpunosti pročisti od iona te se potom šalje niskotlačnom pumpom kroz dvofazni filter kojemu je zadaća smanjiti električnu provodljivost vode na još nižu razinu. Nakon filtera, voda ulazi u separator kisika koji ima trostruku ulogu. Razdvaja kisik od vode, regulira protok vode i sakuplja svu otpadnu vodu iz svežnja. Iz separatora voda nastavlja teći kroz recirkulacijsku pumpu i potom kroz dio cjevovoda u kojemu se mjeri temperatura, tlak, protok i provodljivost vode.

Ako sve vrijednosti odgovaraju željenim parametrima, voda ulazi u svežanj, u suprotnom, voda prolazi kroz još jedan recirkulacijski filter koji dodatno smanjuje provodljivost vode i potom ponovno u separator kisika. Voda koja nije sudjelovala u elektrokemijskoj reakciji izlazi s kisikom iz svežnja u separator kisika. Kisik se iz separatora ispušta u atmosferu ili pohranjuje u spremnik. S druge, katodne strane, voda uspijeva elektroosmozom proći kroz membranu gdje s proizvedenim vodikom izlazi iz svežnja u visokotlačni i potom niskotlačni separator vodika gdje se ponovno pročišćena od vodika ponovno vraća u separator kisika.

Svežanj mora prilikom napajanja električnom energijom uvijek biti ispunjen vodom jer bi u suprotnom došlo do oštećenja svežnja. Iz tog razloga se uvijek osigurava konstantan dotok vode. Osim što je neophodna za proces elektrolize, voda obavlja još jednu važnu funkciju, a ta je da odvodi toplinu iz svežnja, stoga se unosi u bitno većem stehiometrijskom omjeru nego što je potrebno za odvijanje same elektrokemijske reakcije [8].

3.3.5. Upravljanje vodikom

Podsustav upravljanja vodikom mora biti pažljivo projektiran, kako iz sigurnosnih razloga, tako i zbog osiguravanja pohrane vodika visoke čistoće. Proizvedeni vodik izlazi iz svežnja i ulazi u visokotlačni separator gdje se odvaja od vode. Manji dio vodika završava u niskotlačnom separatoru i otpušta se u atmosferu dok ostatak vodika iz visokotlačnog separatora ulazi u sušionicu gdje se dodatno pročišćava postupkom tlačno izmjenične adsorpcije i konačno pohranjuje u spremnik pod tlakom. Tijekom procesa pročišćavanja potrebni su osjetnici koji mjere temperaturu, tlak i čistoću vodika kako bi se sustav mogao nadzirati.

Bitno je spomenuti da se tlak vodika mora držati minimalno 0,007 MPa iznad tlaka vode na strani anode kako bi se, u slučaju otkazivanja membrane, mogla ustanoviti prisutnost vodika na anodnoj strani. To je bitno jer vodik miješanjem s kisikom tvori eksplozivni plin praskavac, te se to pod svaku cijenu mora spriječiti [8].

4. PRORAČUN PEM ELEKTROLIZATORA

Matematičko opisivanje fizikalnih pojava unutar PEM elektrolizatora ključno je za predviđanje ponašanje sustava u primjeni. Na temelju podataka dobivenih simulacijom matematičkog modela i podataka dobivenih mjerenjem, moguće je i kvalitetnije upravljanje procesom.

Preciznost opisivanja fizikalnih pojava matematičkog modela utvrđuje se eksperimentalnim mjerenjem parametara realnog sustava, i uspoređivanjem tih parametara s parametrima dobivenim matematičkim modelom. Što su ti parametri sličniji, to je točniji model. Svaki PEM elektrolizator ima vlastite specifične parametre, stoga se i opisuje s drugačijim modelom kojeg treba prilagoditi radnim uvjetima i željenim ulaznim varijablama i odzivima.

4.1. Matematički model

Za višestruki PEM elektrolizator potrebno je postaviti dinamički model koji će za ulazne varijable imati vrijeme, temperaturu i snagu, a za odzive napon na jednom članku u svežnju, struju kroz svežanj, protoke vode na ulazu i izlazu, protoke vodika i kisika na izlazu, tlak u spremniku vodika i proizvodnju vodika. Svi odzivi su naravno promjenjivi s vremenom.

4.1.1. Pretpostavke

Kako bi pojednostavili proračun, potrebno je uvesti pretpostavke, koje neće bitno utjecati na odstupanje modela od realnog rješenja.

Pretpostavke:

- Veza između Gibbsove energije i potencijala članka nema ireverzibilnosti i gubitaka te su direktno proporcionalni:

$$U_{\text{Ely}} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (4.1)$$

- Zanemaruju se gubici tlaka uslijed strujanja reaktanata i produkata kroz cjevovode elektrolizatora i separatora.
- Entalpija, Gibbsova energija i potencijal članaka ovise o promjeni temperature.
- Vodik i kisik se ponašaju kao idealni plinovi.
- Zanemaruje se proboj plinova kroz membranu, kisika do katode i vodika do anode.
- Vrijednosti koeficijenta prijenosa i gustoće struje izmjene na katodi i anodi se smatraju konstantnima.

- Zanemaruju se koncentracijski gubici na aktivnim površinama.
- Jednolika raspodjela temperature kroz elektrolizator i jednolika raspodjela gustoće struje i reaktanata po aktivnim površinama.
- Zanemaruju se otopljeni plinovi, posebice kisik, u deioniziranoj vodi na ulazu u elektrolizator i na izlazu iz elektrolizatora.
- Pumpa se smatra idealnom te u njoj ne dolazi do gubitaka poput curenja ili pada tlaka

4.1.2. Parametri sustava

Kako je spomenuto i u poglavlju 3.2, da bi se mogao modelirati sustav s konačnim brojem rješenja potrebno je znati minimalno tri parametra kojima se opisuje sustav. Za ovaj zadatak dana je ulazna snaga, broj članaka u svežnju i aktivna površina. Uz te parametre dani su i rubni uvjeti za tlak vodika i volumen spremnika kako bi se matematički model mogao mijenjati u ovisnosti o vremenu. Promjena temperature u ovisnosti o vremenu nije zadana, stoga se opisuje eksponencijalnom funkcijom. Tablicom 3. dani su parametri sustava:

Tablica 3. Parametri zadanog elektrolizatora

Parametri sustava	Vrijednost	Jedinica
Snaga elektrolizatora P_{Ely}	4	KW
Broj članaka u svežnju N_C	60	
Aktivna površina jednog članka A	30	cm ²
Početni tlak vodika na katodi $p_{H_2}^0 = p_K$	$1,013 \cdot 10^5$	Pa
Početni tlak na anodi p_A	$1,013 \cdot 10^5$	Pa
Konačni tlak vodika u spremniku $p_{H_2}^1$	$2 \cdot 10^6$	Pa
Debljina suhe membrane φ	$1,27 \cdot 10^{-2}$	cm
Debljina anode φ_A	$4,15 \cdot 10^{-2}$	cm
Debljina katode φ_K	$4,15 \cdot 10^{-2}$	cm
Koeficijent prijenosa na katodi α_C	0,4–0,5	
Koeficijent prijenosa na anodi α_A	0,3–0,6	
Gustoća struje izmjene na katodi $i_{C,0}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	A/cm ²
Gustoća struje izmjene na anodi $i_{A,0}$	$1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-5}$	A/cm ²
Početna radna temperatura T_1	313	K
Konačna radna temperatura T_2	343	K
Stehiometrijski faktor S_h	10	
Volumen spremnika vodika V_{H_2}	0,5	m ³
Volumen spremnika kisika V_{O_2}	5	m ³

4.1.3. Realni ili idealni plin

Prihvatanjem pretpostavke da se plinovi ponašaju idealno, uvodi se određena greška u matematički proračun te se ovim poglavljem želi utvrditi hoće li ta greška značajno utjecati na konačan proračun. S obzirom da su se Van der Walsove jednadžbe za realni plin značajno koristile u mnogobrojnim literaturama, za ovaj problem koristit će se druga vrsta modela, nešto preciznija i složenija, zvana Redlich-Kwong.

Radni tlakovi elektrolizatora su u granicama od 0,1 - 2 MPa i temperature od 295 – 350 K te je potrebno dokazati da se ne javlja značajnija razlika rješenja u jednadžbama idealnog i realnog plina pri tim uvjetima rada. Što su radni uvjeti plina bliži njegovim vrijednostima promjene agregatnog stanja ili kritičnim vrijednostima, to njegovo ponašanje značajnije odstupa od idealiziranog. Također, to odstupanje je izraženije pri nižim temperaturama i višim tlakovima.

Jednadžbe za idealni i realni plin postaviti će se tako da se opisuje fizikalna pojava punjenja spremnika zadanog volumena i uz nepromijenjenu temperaturu plina prilikom punjenja. Vrijednosti volumena, količinskog protoka i vremena punjenja spremnika će biti konstantni i odabrat će se proizvoljno kako bi omogućili dobivanje željenih vrijednosti tlaka u spremniku.

Grafički rezultati i proračun izrađeni su pomoću softverskog paketa MATLAB, i parametri korišteni u proračunu dani su tablicom 4:

Tablica 4. Parametri za proračun spremnika

<i>Parametri</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Jedinica</i>
<i>Vrijeme punjenja spremnika t_s</i>	<i>1 - 30000</i>	<i>s</i>
<i>Opća plinska konstanta R</i>	<i>8,341</i>	<i>J/mol · K</i>
<i>Gustoća vodika ρ_{H_2}</i>	<i>0,08987</i>	<i>kg/m³</i>
<i>Molarna masa vodika M_{H_2}</i>	<i>2,0156 · 10⁻³</i>	<i>kg/mol</i>
<i>Kritični tlak vodika $p_{C_{H_2}}$</i>	<i>1,3 · 10⁶</i>	<i>Pa</i>
<i>Kritična temperatura vodika $T_{C_{H_2}}$</i>	<i>33</i>	<i>K</i>
<i>Temperatura vodika T</i>	<i>73:273:293:343:473</i>	<i>K</i>
<i>Volumen spremnika V_S</i>	<i>1</i>	<i>m³</i>
<i>Količinski protok vodika q_n</i>	<i>0,3</i>	<i>mol/cm²</i>

Redlich-Kwongov model, u malo sređenijem obliku za ovaj primjer, dan je izrazom [23]:

$$p_s = \frac{R \cdot T}{\frac{V_S}{q_n \cdot t_s} - b_{RK}} - \frac{a_{RK} \cdot q_n \cdot t_s}{\sqrt{T} \cdot V_S \cdot \left(\frac{V_S}{q_n \cdot t_s} - b_{RK} \right)} \quad (4.2)$$

gdje se parametri a_{RK} i b_{RK} dobivaju prema izrazima:

$$a_{\text{RK}} = 0,4275 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^{5/2}}{p_c} \quad (4.3)$$

$$b_{\text{RK}} = 0,0866 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (4.4)$$

Da bi jasnije prepoznali devijaciju realnog ponašanja od idealiziranog, koristi se faktor kompresibilnosti Z :

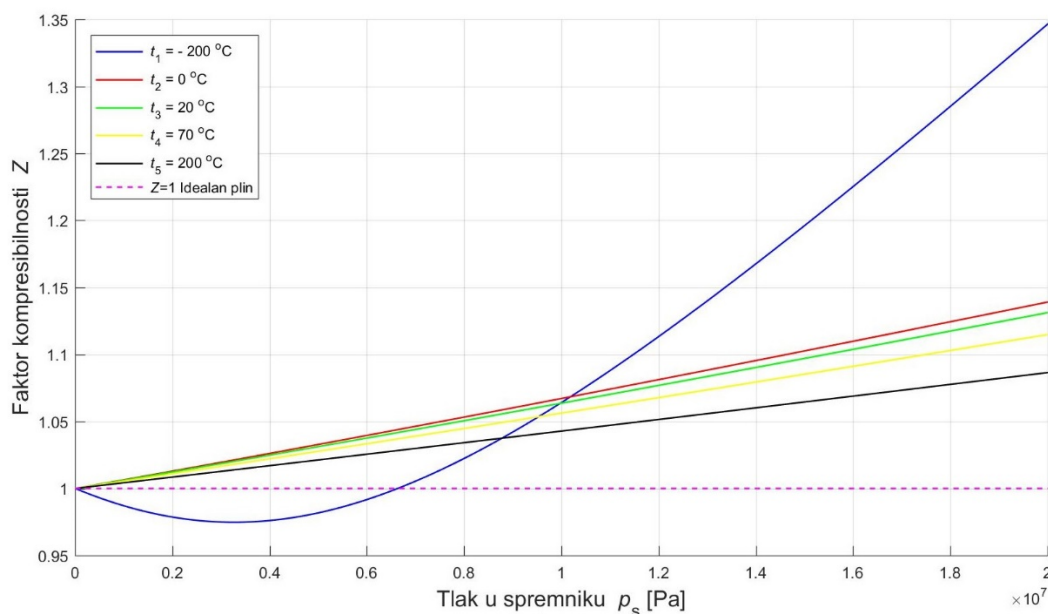
$$Z = \frac{p_s \cdot V_s}{R \cdot T \cdot q_n \cdot t_s} \quad (4.5)$$

Za realan slučaj se za tlak p uvrštava vrijednost tlaka dobivena Redlich-Kwongovim modelom. Naravno, za idealni plin se za tlak p uvrštava vrijednost tlaka dobivenog jednačbom za idealni plin [23]:

$$p_s = \frac{V_s}{R \cdot T \cdot q_n \cdot t_s} \quad (4.6)$$

Koristeći deduktivne vještine, jasno je da se uvrštavanjem jedn. (4.6) u (4.5) dobiva konstantan faktor kompresibilnosti Z jednak jedinici. On predstavlja referentnu veličinu za promatranje devijacije rješenja za realni plin.

Dobiveni rezultati za faktor kompresibilnosti Z prikazani su slikama 20 i 21.

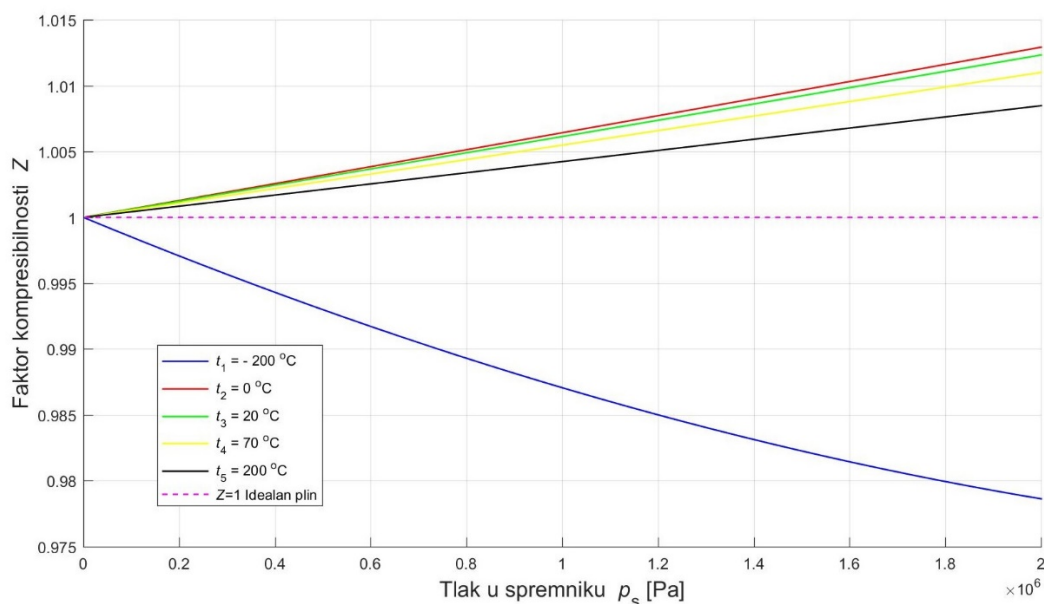


Slika 21. Faktor kompresibilnosti Z

Na slici 21 su prikazani faktori kompresibilnosti za promjenjiv tlak u spremniku pri različitim temperaturama. Iscrtkani pravac predstavlja faktor kompresibilnosti idealnog plina. Pravac žute

boje (70 °C) odgovara radnoj temperaturi elektrolizatora stoga je promatranje njene devijacije od pravca idealnog plina od najvećeg interesa.

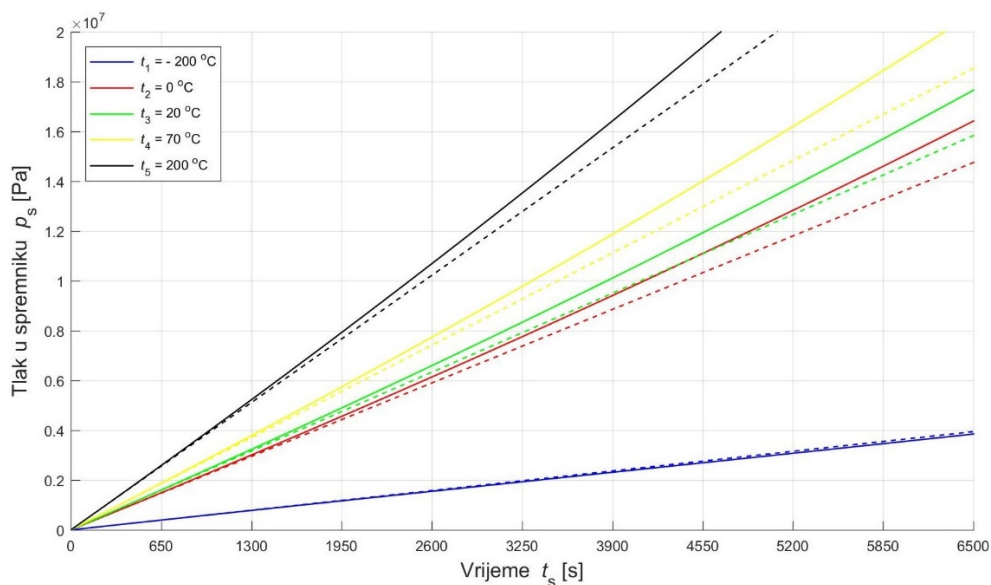
Na slici 22 dan je isti dijagram, samo uvećan, kako bi se jasnije vidjela promjena faktora kompresibilnosti za žuti pravac kod radnog tlaka elektrolizatora od dva MPa.



Slika 22. Uvećani dijagram faktora kompresibilnosti Z

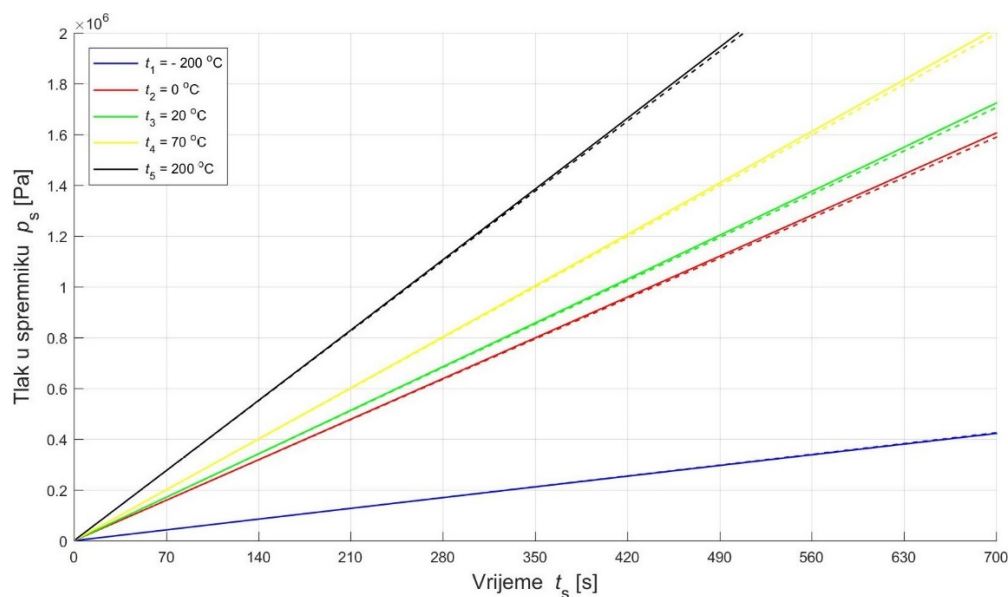
Na slici 22 je vidljivo da za maksimalni tlak u spremniku od dva MPa, žuti pravac doseže vrijednost faktora kompresibilnosti od oko 1,0125 što je približno jednako faktoru za idealni plin, te se iz toga zaključuje da je uvedena greška uslijed uvođenja pretpostavke idealnog ponašanja plinova zanemariva.

Na slici 23 prikazana je ovisnost tlaka u spremniku o vremenu punjenja:



Slika 23. Tlak p_s u spremniku u ovisnosti o vremenu punjenja t_s

Iscrtkani pravci predstavljaju promjenu tlaka idealnog plina. Vidljivo je da povećanjem temperature i porastom tlaka dolazi do veće razlike između idealnog i realnog plina. Ponovno, uvećanje slike na radnu vrijednost tlaka elektrolizatora prikazano je slikom 24.

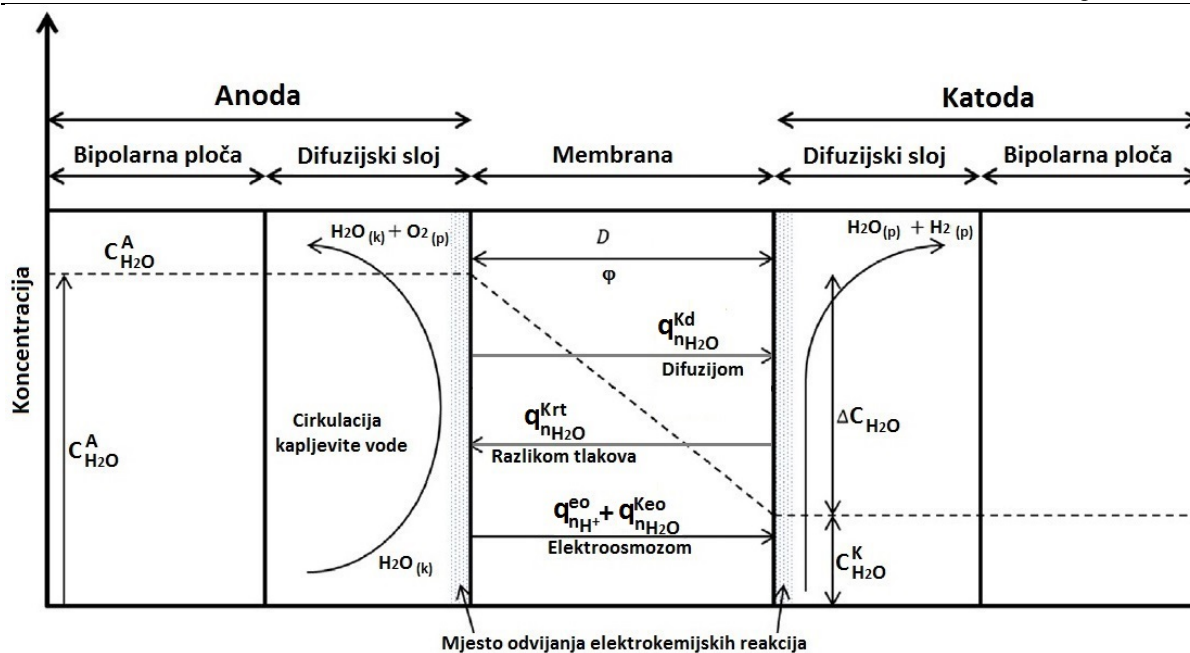


Slika 24. Uvećan dijagram za tlak p_s u spremniku u ovisnosti o vremenu punjenja t_s

Iz slike 24 je vidljivo da je za maksimalni tlak elektrolizatora razlika između tlakova realnog i idealnog plina zanemarivo mala, stoga se može sa sigurnošću zaključiti da se proizvedeni vodik, kao i kisik, mogu razmatrati kao idealni plinovi.

4.1.4. Prolazak vode kroz membranu

Fenomen prolaska vode na katodnu stranu (Slika 25) posljedica je difuzije uslijed koncentracijskih razlika vode kroz membranu, zbog elektroosmoze, odnosno procesa koji se javlja kada se na krajevima porozne strukture pojavi razlika potencijala (najčešći primjer tog fenomena prisutan je u pojavljivanju vlage u zidovima kuća i zgrada) i konačno, zbog razlike tlakova na anodi i katodi, najčešće u suprotnom smjeru od prethodna dva fenomena jer je tlak na katodi uglavnom veći od tlaka anode. Voda se pojavljuje na katodnoj strani prilikom proizvodnje vodika te je njena količina prelaska proporcionalna gustoći struje i temperaturi. Pretpostavka je da se na strani anode u elektrolizatoru voda javlja u tekućem stanju, a na strani katode, u plinovitom kao zasićena vodena para [24].



Slika 25. Prolazak vode kroz membranu uslijed difuzije i elektroosmoze [24]

Ukupna gustoća količinskog protoka vode kroz membranu $q_{n_{H_2O}}^K$ [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] definira se kao:

$$q_{n_{H_2O}}^K = q_{n_{H_2O}}^{Kd} + q_{n_{H_2O}}^{Keo} - q_{n_{H_2O}}^{Krt} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (4.7)$$

Gdje su:

$q_{n_{H_2O}}^{Kd}$ [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] - gustoća količinskog protoka vode kroz membranu uslijed difuzije.

$q_{n_{H_2O}}^{Keo}$ [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] - gustoća količinskog protoka vode kroz membranu uslijed elektroosmoze.

$q_{n_{H_2O}}^{Krt}$ [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] - gustoća količinskog protoka vode kroz membranu uslijed razlike tlakova.

Kako je i prije spomenuto, uslijed razlike koncentracija vodenih molekula na anodi i katodi dolazi do difuzije opisane Fickovim zakonom [24]:

$$q_{n_{H_2O}}^{Kd} = -D \cdot \frac{(C_{H_2O}^A - C_{H_2O}^K)}{\varphi} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (4.8)$$

Gdje su:

D – difuzijski koeficijent membrane.

$C_{H_2O}^A$ [mol/m^3] - koncentracija vode na anodi.

$C_{H_2O}^K$ [mol/m^3] - koncentracija vode na katodi.

Voda prenesena preko membrane uslijed elektroosmoze računa se izrazom [24]:

$$q_{n_{H_2O}}^{Keo} = \eta_{otpor} \cdot \frac{q_{n_{H_2}}^{eo}}{2} = \eta_{otpor} \cdot \frac{i}{4 \cdot F} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (4.9)$$

Gdje su:

η_{otpor} – koeficijent otpora elektroosmoze.

$q_{n_{H_2}}^{eo}$ [mol/cm² · s] - gustoća količinskog protoka proizvedenih molekula vodika.

Koeficijent otpora elektroosmoze dobiva se eksperimentalno iz ukupne gustoće količinskog protoka vode na katodi i ovisi o radnim uvjetima, točnije gustoći struje i temperaturi. U suštini predstavlja omjer broja molekula vode i broja vodikovih iona koji prolaze kroz membranu.

Razlika tlakova između elektroda uzrokuje prolazak vode s elektrode većeg na elektrodu nižeg tlaka, ovisi o propusnosti membrane te se računa pomoću Darcijevog zakona [25]:

$$q_{n_{H_2O}}^{Krt} = \frac{K_{darcy} \cdot \rho_{H_2O} \cdot (p_A - p_K) \cdot 10}{\varphi \cdot \mu_{H_2O} \cdot M_{H_2O}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (4.10)$$

Gdje su:

p_A i p_K [Pa] - ukupni tlakovi na anodi i katodi.

K_{darcy} - propusnost membrane.

μ_{H_2O} [g/cm · s] - viskoznost vode.

M_{H_2O} [g/mol] - gustoća vode.

ρ_{H_2O} [g/cm³] - gustoća vode koja je promjenjiva u ovisnosti o temperaturi i njena promjena dana je lineariziranom jednadžbom:

$$\rho_{H_2O} = \frac{1143.43 - 0.4833 \cdot T}{1000} \quad (4.11)$$

Konačno, uvrštavanjem jedn. (4.8), jedn. (4.9) i jedn. (4.10) u jedn. (4.7), dobiva se izraz za ukupnu gustoću količinskog protoka vode:

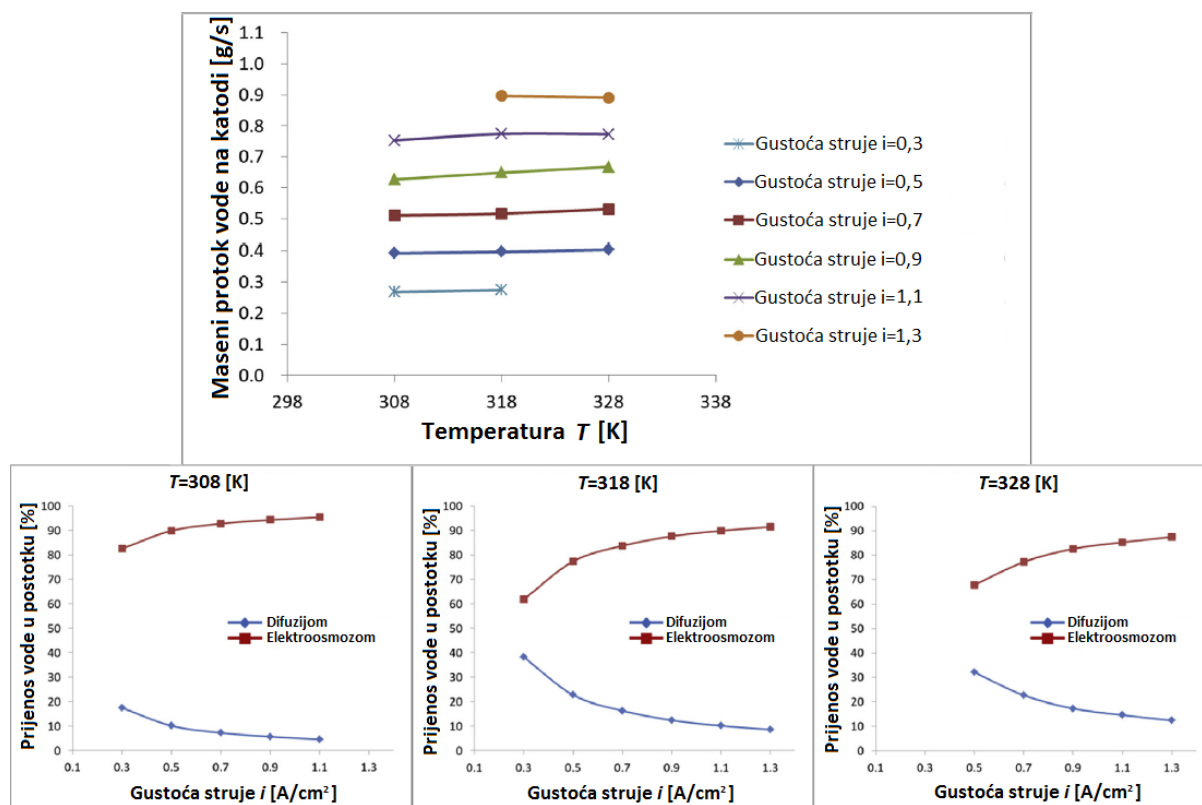
$$q_{n_{H_2O}}^K = -D \cdot \frac{(C_{H_2O}^A - C_{H_2O}^K)}{\varphi} + \eta_{otpor} \cdot \frac{i}{4 \cdot F} - \frac{K_{darcy} \cdot \rho_{H_2O} \cdot (p_A - p_K) \cdot 10}{\varphi \cdot \mu_{H_2O} \cdot M_{H_2O}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (4.12)$$

U korištenoj literaturi [24] svežanj pri kojem se eksperimentalno utvrdio koeficijent otpora elektroosmoze ima parametre dane tablicom 5. Kako u literaturi nisu dani parametri potrebni za izračunavanje ukupne gustoće količinskog protoka, cilj je uz pomoć dijagrama (Slika 26) iz

literature [24] izvesti matematički model prijenosa vode koji bi se primijenio na elektrolizator u interesu ovog diplomskog rada.

Tablica 5. Parametri elektrolizatora iz literature [24]

Parametri sustava	Vrijednost	Jedinica
Proizvodnja vodika $P_{H_2}^N$	1	[Nm/h]
Broj članaka u svežnju $N_{\check{c}}$	6	
Aktivna površina jednog članka A	314	cm ²
Debljina suhe membrane φ	$1,83 \cdot 10^{-2}$	cm
Gustoća struje i	0,3-1,3	A/cm ²
Radna temperatura T	308-328	K
Propusnost membrane K_{darcy}	$1,58 \cdot 10^{-16}$	cm ²
Viskoznost vode μ_{H_2O}	$1,1 \cdot 10^{-2}$	g/cm · s
Molarna masa vode M_{H_2O}	18	g/mol



Slika 26. Dijagrami protoka vode u ovisnosti o temperaturi i gustoći struje [24]

Iz prikazanih dijagrama se zaključuje da se pri konstantnoj temperaturi difuzijski udio prenesene vode s povećanjem gustoće struje smanjuje, dok kod konstantne gustoće struje i pri povećanju temperature taj udio raste, što znači da za elektroosmozu veći utjecaj ima gustoća struje, a za difuziju temperatura [24]. Parametri izvedeni iz dijagrama prikazani su tablicom 6.

Tablica 6. Maseni protoci vode u ovisnosti o temperaturi i gustoći struje

i [A/cm ²]	$g_{m_{H_2O}}^{Keo} \left[\frac{g}{s} \right]$			$g_{m_{H_2O}}^{Kd} \left[\frac{g}{s} \right]$			$g_{m_{H_2O}}^{K-rt} \left[\frac{g}{s} \right]$		
	$T = 308$ [K]	$T = 318$ [K]	$T = 328$ [K]	$T = 308$ [K]	$T = 318$ [K]	$T = 328$ [K]	$T = 308$ [K]	$T = 318$ [K]	$T = 328$ [K]
0,3	0,222	0,174	/	0,048	0,106	/	0,27	0,28	/
0,5	0,35	0,308	0,278	0,04	0,092	0,132	0,39	0,4	0,41
0,7	0,472	0,435	0,41	0,038	0,085	0,12	0,51	0,52	0,53
0,9	0,592	0,568	0,553	0,038	0,082	0,117	0,63	0,65	0,67
1,1	0,714	0,69	0,655	0,036	0,08	0,115	0,75	0,77	0,77
1,3	/	0,819	0,776	/	0,081	0,114	/	0,9	0,89

Gdje je $g_{m_{H_2O}}^{K-rt}$ [g/s] - maseni protok vode na katodi bez protoka uslijed razlike tlakova.

Nakon analize došlo se do zaključka da je podatke najbolje opisati linearnom interpolacijom s obzirom da imaju približno ravnomjernu linearnu promjenu. Jednadžbe izvedene interpolacijom dane su izrazima:

$$g_{m_{H_2O}}^{Keo} = \left(3,2895 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{K} + 0,4974 \cdot \frac{i}{A/cm^2} \right) \cdot \frac{g}{s} \left[\frac{g}{s} \right] \quad (4.13)$$

$$g_{m_{H_2O}}^{Kd} = \left(-7,723 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T}{K} + 0,1276 \cdot \frac{i}{A/cm^2} \right) \cdot \frac{g}{s} \left[\frac{g}{s} \right] \quad (4.14)$$

$$g_{m_{H_2O}}^{K-rt} = g_{n_{H_2O}}^{Keo} + g_{n_{H_2O}}^{Kd} \left[\frac{g}{s} \right] \quad (4.15)$$

S obzirom da maseni protoci u gore navedenim jednadžbama vrijede za parametre svežnja iz literature, potrebno ih je preurediti za elektrolizator projektiran u ovom radu, pa se piše:

$$q_{n_{H_2O}}^{Keo} = \left(9,7 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{T}{K} + 1,467 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{i}{A} \right) \cdot \frac{mol}{s} \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s} \right] \quad (4.16)$$

$$q_{n_{H_2O}}^{Kd} = \frac{\left(-4,167 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{T}{K} + 6,886 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{i}{A/cm} \right)}{\varphi} \cdot \frac{mol}{s} \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s} \right] \quad (4.17)$$

$$q_{n_{H_2O}}^K = q_{n_{H_2O}}^{Keo} + q_{n_{H_2O}}^{Kd} - q_{n_{H_2O}}^{Krt} \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s} \right] \quad (4.18)$$

Gore navedeni izrazi se mogu koristiti za predviđanje gustoće količinskog prijenosa vode kroz membranu. Ako su potrebni količinski protoci, potrebno je samo navedene formule pomnožiti s ukupnom aktivnom površinom elektrolizatora. Za razliku od većine ostalih matematičkih modela koji opisuju protok vode kroz membranu, ovaj je jedan od rijetkih koji uzima u obzir i ovisnost prijenosa vode o gustoći struje, koja se, kako je prikazano i dijagramima, ne bi trebala zanemarivati.

4.1.5. Gubici unutar elektrolizatora

Ukupan napon na jednom članku U_{Ely} [V] elektrolizatora ovisi o promjeni radne temperature, tlaka na anodi i katodi te gubitaka koji se javljaju unutar elektrolizatora uslijed otpora definiranih u poglavlju 2.2.2. Ti gubici se predstavljaju padom napona kako je prikazano jednadžbom:

$$U_{\text{Ely}} = U_{\text{rev}} + U_{\text{tlak}} + U_{\text{Akt}} + U_{\text{Kakt}} + U_{\text{Adif}} + U_{\text{Kdif}} + U_{\text{ohm}} \quad (4.19)$$

U_{rev} [V] - promjena reverzibilnog napona uslijed temperature.

U_{tlak} [V] - promjena napona uslijed tlaka.

U_{Akt} [V] - promjena napona uslijed aktivacijskih gubitaka na anodi.

U_{Kakt} [V] - promjena napona uslijed aktivacijskih gubitaka na katodi.

U_{Adif} [V] - promjena napona uslijed difuzijskih gubitaka na anodi.

U_{Kdif} [V] - promjena napona uslijed difuzijskih gubitaka na katodi.

U_{ohm} [V] - promjena napona uslijed otpora membrane i vodiča.

Izraz za reverzibilni napon dan je jednadžbom [26]:

$$U_{\text{Ely}} = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 9,84 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (4.20)$$

Promjena napona uslijed promjene tlaka reaktanata i produkata dana je izrazom [27]:

$$U_{\text{tlak}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (4.21)$$

Tlak vodika p_{H_2} i tlak kisika p_{O_2} su ovisni o vremenu, stoga su u gornjoj jednadžbi oni uzrok dinamičkog ponašanja modela.

Pad napona uslijed aktivacijskog otpora anode dan je izrazom [27]:

$$U_{\text{Akt}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha_A \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{A,0}} \right) \quad (4.22)$$

Pad napona uslijed aktivacijskog otpora katode dan je izrazom [27]:

$$U_{\text{Kakt}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha_C \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{C,0}} \right) \quad (4.23)$$

Valja naglasiti da je aktivacijski otpor katode značajno manji od onog na anodi jer je gustoća struje izmjene na katodi puno veća.

Izrazi za pad napona uslijed difuzijskog otpora elektroda su vrlo slični izrazima aktivacijskog otpora, osim što nisu prisutni koeficijenti prijenosa i unutar logaritma je omjer koncentracija plinova[28]:

$$\text{Za anodu: } U_{\text{Adif}} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_{\text{O}_2}^{\text{m}}}{C_{\text{O}_2}^{\text{m},0}} \right) \quad (4.24)$$

$$\text{Za katodu: } U_{\text{Kdif}} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_{\text{H}_2}^{\text{m}}}{C_{\text{H}_2}^{\text{m},0}} \right) \quad (4.25)$$

Gdje su:

$C_{\text{O}_2}^{\text{m},0}$ i $C_{\text{H}_2}^{\text{m},0}$ [mol/m³] - koncentracije kisika i vodika na elektrodama pri referentnim radnim uvjetima.

$C_{\text{O}_2}^{\text{m}}$ i $C_{\text{H}_2}^{\text{m}}$ [mol/m³] - koncentracije kisika i vodika na elektrodama pri radnim uvjetima.

Koncentracije se dobivaju sljedećim izrazima:

$$\text{Za anodu: } C_{\text{O}_2}^{\text{m}} = \frac{p_{\text{A}} \cdot g_{\text{nO}_2}}{R \cdot T \cdot (g_{\text{nO}_2} + g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{A}})} + \frac{\varphi_{\text{A}}}{D_{\text{A}}} \quad (4.26)$$

$$\text{Za katodu: } C_{\text{H}_2}^{\text{m}} = \frac{p_{\text{K}} \cdot g_{\text{nH}_2}}{R \cdot T \cdot (g_{\text{nH}_2} + g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{K}})} + \frac{\varphi_{\text{K}}}{D_{\text{K}}} \quad (4.27)$$

Gdje su:

g_{nH_2} i $g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{K}}$ [mol/s] - količinski protoci vodika i vode na strani katode.

g_{nO_2} i $g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{A}}$ [mol/s] - količinski protoci kisika i vode na strani anode

φ_{A} i φ_{K} [m] - debljine elektroda.

D_{A} i D_{K} [m² / mol] - difuzijski koeficijenti u poroznim elektrodama.

$C_{\text{O}_2}^{\text{m},0}$ i $C_{\text{H}_2}^{\text{m},0}$ se dobivaju istim jednadžbama, samo se koristi referentna temperatura T_{ref} .

Izrazi za D_{A} i D_{K} dani su sljedećim jednadžbama:

$$D_{\text{A}} = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{p}}}{1 - \varepsilon_{\text{p}}} \right)^{\kappa} \cdot \varepsilon \cdot D_{1-2}^{\text{A}} \quad (4.28)$$

$$D_K = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right)^\kappa \cdot \varepsilon \cdot D_{1-2}^K \quad (4.29)$$

Gdje su:

ε - poroznost elektrode.

ε_p - prag perkolacije.

κ - empirijska konstanta.

D_{1-2}^A i D_{1-2}^K [m^4 / mol] - difuzijski koeficijenti mješavine koji se dobivaju preko izraza [28]:

$$D_{1-2}^A = \frac{a \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{C_{O_2}} \cdot T_{C_{H_2O}}}} \right)^b \cdot (p_{C_{O_2}} \cdot p_{C_{H_2O}})^{\frac{1}{3}} \cdot (T_{C_{O_2}} \cdot T_{C_{H_2O}})^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}}}{P_A} \quad (4.30)$$

$$D_{1-2}^K = \frac{a \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{C_{H_2}} \cdot T_{C_{H_2O}}}} \right)^b \cdot (p_{C_{H_2}} \cdot p_{C_{H_2O}})^{\frac{1}{3}} \cdot (T_{C_{H_2}} \cdot T_{C_{H_2O}})^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}}}{P_K} \quad (4.31)$$

Gdje su:

a i b empirijski koeficijenti.

M_{H_2} , M_{O_2} i M_{H_2O} [g/mol] - molarne mase vodika, kisika i vode.

$p_{C_{H_2}}$, $p_{C_{O_2}}$ i $p_{C_{H_2O}}$ [Pa] - kritični tlakovi (u formulu se uvrštavaju u barima) vodika, kisika i vode.

$T_{C_{H_2}}$, $T_{C_{O_2}}$ i $T_{C_{H_2O}}$ [K] - kritične temperature vodika, kisika i vode.

Svi nepoznati parametri dani su tablicom 7:

Tablica 7. Parametri za izračunavanje difuzijskog otpora [28]

Parametri	Vrijednost	Jedinica
Tlak na strani anode p_A	1,013	MPa
Debljina anode φ_A	$1 \cdot 10^{-5}$	m
Debljina katode φ_K	$5 \cdot 10^{-6}$	m
Kritični tlak vodika $p_{C_{H_2}}$	1,28	MPa
Kritični tlak kisika $p_{C_{O_2}}$	4,97	MPa
Kritični tlak vodika $p_{C_{H_2O}}$	21,83	MPa
Kritična temperatura vodika $T_{C_{H_2}}$	33,3	K
Kritična temperatura kisika $T_{C_{O_2}}$	32	K
Kritična temperatura vode $T_{C_{H_2O}}$	647,3	K
Molarna masa vodika M_{H_2}	2	g/mol
Molarna masa kisika M_{O_2}	32	g/mol
Molarna masa vode M_{H_2O}	18	g/mol
Prag perkolacije ε_p	0,11	
Poroznost elektrode ε	0,3	
Empirijski koeficijent κ	0,785	
Empirijski koeficijent a	$3,64 \cdot 10^{-4}$	
Empirijski koeficijent b	2,334	

Konačno, pad napona uslijed otpora membrane dan je izrazom[29]:

$$U_{ohm} = R_{mem} \cdot i + R_{ele} \cdot A \cdot i = \frac{\varphi}{\sigma} \cdot i + \frac{\rho_{ohm} \cdot l_{ohm}}{A_{ohm}} \cdot A \cdot i \quad (4.32)$$

Gdje su:

$R_{mem} [\Omega/cm^2]$ - ionski otpor membrane.

$R_{ele} [\Omega]$ - omski otpor vodiča u elektrolizatoru.

$\rho_{ohm} [\Omega cm]$ - električna otpornost vodljivih dijelova elektrolizatora.

$l_{ohm} [cm]$ - duljina vodljivih dijelova elektrolizatora.

$A_{ohm} [cm^2]$ - površina poprečnog presjeka vodljivih dijelova elektrolizatora.

$\varphi [cm]$ - debljina suhe membrane.

$\sigma [S/cm]$ - provodljivost membrane koja ovisi o temperaturi prikazanoj jednadžbom[29]:

$$\sigma = (0,005139 \cdot \lambda + 0,00326) \cdot e^{\left(\frac{1268}{303} - \frac{1268}{T}\right)} \quad (4.33)$$

Gdje je $\lambda = 12,7$ i predstavlja omjer vlažnosti membrane.

Ohmski otpor vodiča u elektrolizatoru se, zbog teškog pronalaženja ostalih njemu bitnih parametara, pretpostavlja da iznosi $R_{\text{ele}} = 3,5 \cdot 10^{-5} [\Omega]$.

Izraz 4.32 se nešto razlikuje od navedene literature jer su autori tog članka ispustili uzeti u obzir površinu elektrolizatora koja se množi sa članom R_{ele} . Naime, u suprotnom, jednačba ne bi dimenzijski odgovarala proračunu.

Konačan izraz za ukupni napon elektrolizatora je:

$$\begin{aligned} U_{\text{Ely}} = & 1,5241 - 1,2261 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,1858 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 5,6692 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + \\ & + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha_A \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{A,0}}\right) + \frac{R \cdot T}{n \cdot \alpha_C \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{C,0}}\right) + \\ & + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C_{\text{O}_2}^m}{C_{\text{O}_2}^{m,0}}\right) + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C_{\text{H}_2}^m}{C_{\text{H}_2}^{m,0}}\right) + \frac{\varphi}{\sigma} \cdot i + R_{\text{ele}} \cdot A \cdot i \end{aligned} \quad (4.34)$$

4.1.6. Ovisnost tlaka anode i katode o vremenu

Proizvedeni vodik na katodi cjevovodom dolazi do separatora te se potom pohranjuje u spremnik zadanog volumena. U okviru ovog rada neće se uzimati fizikalne promjene vodika i vode unutar separatora, već će se separator tretirati kao idealni razdjelnik ulaznog protoka, mješavine vodika i vode, na dva zasebna izlazna protoka vode i vodika. U zadatku je zadano da se kisik otpušta u atmosferu, no ovdje će se pretpostaviti da se, kao i vodik, pohranjuje u spremnik zadanog volumena. Spremnici vodika i kisika se postupno pune izlaznim protocima vodika i kisika iz separatora te dolazi do porasta tlaka s početne vrijednosti $p_{\text{H}_2}^0$ i $p_{\text{O}_2}^0$ na tlak p_{H_2} i p_{O_2} čija vrijednost ovisi o vremenu.

Kako bi se ta ovisnost opisala, polazi se od zakona o očuvanju mase. Maseni protok koji ulazi u sustav jednak je masenom protoku koji izlazi iz njega i masenom protoku koji se u njemu akumulira (iz praktičnih razloga maseni protoci će se zamijeniti količinskim). Pretpostavlja se da se unutar elektrolizatora ne akumulira masa, pa slijedi:

$$g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{ul}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = g_{\text{nH}_2} \cdot M_{\text{H}_2} + g_{\text{nO}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + \left(g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{A}} + g_{\text{nH}_2\text{O}}^{\text{K}}\right) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.35)$$

Gdje su:

$g_{n_{H_2O}}^{ul}$ [mol/s] - količinski protok vode na ulazu.

$g_{n_{H_2O}}^A$ [mol/s] - količinski protok vode na izlazu iz anode.

$g_{n_{H_2O}}^K$ [mol/s] - količinski protok vode na izlazu iz katode.

$g_{n_{H_2}}$ [mol/s] - količinski protok vodika na izlazu.

$g_{n_{O_2}}$ [mol/s] - količinski protok kisika na izlazu.

Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodama također zadovoljava zakon o očuvanju mase, pa se raspisuje:



odnosno:

$$n_{H_2O} = n_{H_2} = 2 \cdot n_{O_2} \quad (4.37)$$

Gdje su:

n_{H_2O} [mol] - molarna količina vode.

n_{H_2} [mol] - molarna količina vodika.

n_{O_2} [mol] - molarna količina kisika.

Iz jedn. (4.37) proizlazi:

$$g_{n_{H_2O}}^{ul} - g_{n_{H_2O}}^A - g_{n_{H_2O}}^K = g_{n_{H_2}} = 2 \cdot g_{n_{O_2}} \quad (4.38)$$

Količinski protok vode na katodi dobije se množenjem jedn. (4.18) s aktivnom površinom članka i brojem članaka u elektrolizatoru:

$$g_{n_{H_2O}}^K = \left(q_{n_{H_2O}}^{Keo} + q_{n_{H_2O}}^{Kd} - q_{n_{H_2O}}^{Krt} \right) \cdot N_C \cdot A \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (4.39)$$

Kako se na katodi i anodi javlja mješavina vode i plinova, potrebno je odrediti parcijalne tlakove određenih faza. Pretpostavka je da se na anodi voda javlja isključivo u kapljevitom, a na katodi u plinovitom stanju. Parcijalni tlakovi plinova, p_{O_2} i p_{H_2} , odgovaraju razlici tlaka na pripadajućim elektrodama, p_A i p_K , i parcijalnim tlakovima zasićene vodene pare,

$p_{H_2O}^{Azas}$ i $p_{H_2O}^{Kzas}$, pri radnoj temperaturi elektrolizatora [25]:

$$\text{Za anodu: } p_{O_2} = p_A - p_{H_2O}^{Azas} \quad (4.40)$$

$$\text{Za katodu: } p_{\text{H}_2} = p_{\text{K}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Kzas}} \quad (4.41)$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Azas}}$ i $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Kzas}}$ [Pa] ovise isključivo o temperaturi, a s obzirom da se pretpostavlja jednolika raspodjela temperature u svežnju, tlakovi zasićene vodene pare anode i katode su jednaki i računaju se pomoću Antoineove jednadžbe:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Azas}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Kzas}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{zas}} = \frac{5065}{38} \cdot 10^{\left(\frac{A-B}{C-273+T}\right)} \quad (4.42)$$

gdje su A, B i C parametri Antoineove jednadžbe dani tablicom 8.

Tablica 8. Parametri Antoineove jednadžbe [25]

Parametri	Vrijednost
A	8,0713
B	1730,63
C	233,426

Sljedeći dio proračuna ispisat će se samo za tlak vodika kako bi se smanjio obujam proračuna, a na kraju će se dati i konačna promjena tlaka za kisik u vremenu.

S obzirom da je količinski protok promjenjiv tijekom vremena, potrebno je uvesti diferencijalni proračun kojim će se opisati ta promjena, pa imamo:

$$g_{\text{nH}_2} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \quad (4.43)$$

Koristeći jednadžbu za idealni plin može se definirati količina vodika u spremniku u ovisnosti o tlaku:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{R \cdot T} \quad (4.44)$$

Uvrštavanjem jedn. (4.44) u jedn. (4.43) dobivamo:

$$g_{\text{nH}_2} = \frac{d \frac{p_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{R \cdot T}}{dt} \quad (4.45)$$

S obzirom da su volumen, opća plinska konstanta i temperatura nepromjenjivi u vremenu pišemo:

$$g_{\text{nH}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} \quad (4.46)$$

Količinski protok vodika ovisi o snazi proizvedenog vodika. Ta snaga odgovara snazi napajanja, umanjenoj za snagu koja se troši na svladavanje otpora unutar elektrolizatora. Snaga napajanja elektrolizatora dana je jedn. (4.47) i drži se konstantnom za vrijeme simulacije:

$$P_{\text{Ely}} = U_{\text{Ely}} \cdot I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \quad (4.47)$$

Snaga proizvedenog vodika, definirana za gornju ogrjevnu vrijednost vodika $P_{\text{H}_2}^g$ [W], dana je izrazom:

$$P_{\text{H}_2}^g = P_{\text{Ely}} \cdot \eta \quad (4.48)$$

uvršćavanjem jedn. (2.7) u jedn. (4.48) dobiva se:

$$P_{\text{H}_2}^g = U_{\text{Ely}} \cdot I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \cdot \frac{U_{\text{tn}}}{U_{\text{Ely}}} = I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \cdot U_{\text{tn}} \quad (4.49)$$

Gdje je termoneutralni napon U_{tn} ovisan o temperaturi i definiran izrazom[27]:

$$U_{\text{tn}} = 1,4045 + 1,5784 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,8037 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (4.50)$$

Sada kada se dobila snaga proizvedenog vodika, jednostavno se može dobiti količinski protok proizvedenog vodika izrazom:

$$g_{\text{nH}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}^g}{H_{\text{mgH}_2}} = \frac{I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \cdot U_{\text{tn}}}{H_{\text{mgH}_2}} \quad (4.51)$$

Gdje je H_{mgH_2} [J/mol] - gornja ogrjevna vrijednost vodika.

Uvršćavanjem jedn. (4.46) u jedn. (4.51) dobiva se:

$$\frac{V_{\text{H}_2}}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \cdot U_{\text{tn}}}{H_{\text{mgH}_2}} \quad (4.52)$$

Konačno, sređivanjem gornje jednadžbe dobiva se ovisnost tlaka vodika o vremenu i dinamička promjena sustava prema izrazu:

$$p_{\text{H}_2} = \int \frac{I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \cdot U_{\text{tn}} \cdot R \cdot T}{H_{\text{mgH}_2} \cdot V_{\text{H}_2}} \cdot dt + p_{\text{H}_2}^0 \quad (4.53)$$

Ovisnost tlaka kisika o vremenu dana je sličnim izrazom:

$$p_{\text{O}_2} = \int \frac{I_{\text{Ely}} \cdot N_{\dot{c}} \cdot U_{\text{tn}} \cdot R \cdot T}{H_{\text{mgH}_2} \cdot V_{\text{O}_2} \cdot 2} \cdot dt + p_{\text{O}_2}^0 \quad (4.54)$$

4.1.7. *Proizvodnja vodika*

Uvriježeni prikaz proizvodnje vodika (jedn. (4.54)) se opisuje normnim kubnim metrom po satu

$P_{H_2}^N \left[\frac{Nm^3}{h} \right]$. Normni kubni metar je volumen koji idealni plin zauzima pri atmosferskom tlaku

i temperaturi od nula °C, $T_0 = 273 K$.

$$P_{H_2}^N = \frac{g_{n_{H_2}} \cdot T_0 \cdot M_{H_2} \cdot 3600}{\rho_{H_2} \cdot T} \quad (4.55)$$

Gdje su:

$M_{H_2} = 2,0156 \cdot 10^{-3} [kg/mol]$ - molarna masa vodika.

$\rho_{H_2} [kg/m^3]$ - gustoća vodika koja se mijenja u ovisnosti o temperaturi te je ta promjena linearizirana sljedećim izrazom:

$$\rho_{H_2} = 0,1473 - T \cdot 2,23 \cdot 10^{-4} \quad (4.56)$$

Proizvodnja vodika prikazana preko masenog protoka dana je izrazom:

$$g_{m_{H_2}} = g_{n_{H_2}} \cdot M_{H_2} \cdot 3600 [kg/h] \quad (4.57)$$

Dok je maseni protok proizvedenog kisika jednak polovini masenog protoka vodika:

$$g_{m_{O_2}} = g_{n_{O_2}} \cdot M_{O_2} \cdot 3600 = \frac{g_{m_{H_2}}}{2} \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (4.58)$$

Gustoća kisika također ovisi o temperaturi i njena zavisnost dana je izrazom:

$$\rho_{O_2} = 0,1473 - T \cdot 2,23 \cdot 10^{-4} \quad (4.59)$$

4.1.8. *Ovisnost temperature o vremenu*

U početnom trenutku temperatura elektrolizatora je zadana na 40 °C i kako se elektrolizator zagrijava uslijed odvijanja elektrokemijske reakcije, polako raste do konačnih 70 °C gdje sustav dolazi do termodinamičke ravnoteže (toplina generirana unutar sustava jednaka je toplini koja iz njega izlazi). Ta ovisnost temperature o vremenu izvedena je proizvoljno i opisana je eksponencijalnom funkcijom kod koje se mijenjanjem parametara može regulirati rubne temperaturene uvjete, kao i brzinu njene promjene prema izrazu:

$$T = \frac{T_2 - T_1}{e^{\frac{t_2 + 3,368 \cdot t_1 - 35,21}{28,5}} - 1} + T_1 \quad (4.60)$$

Gdje su:

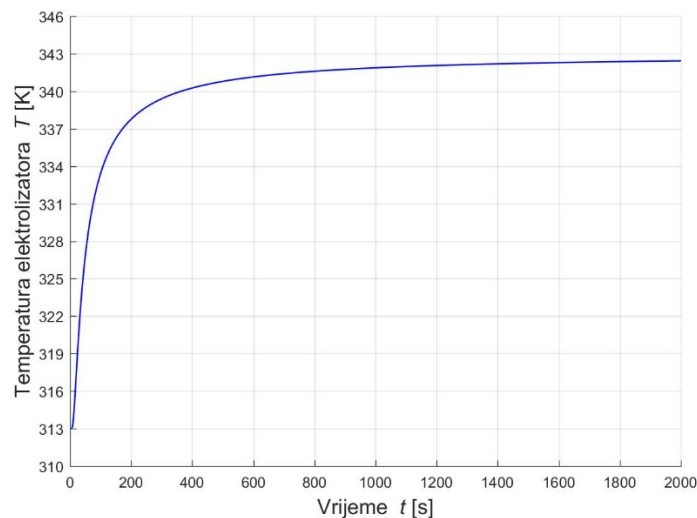
T_1 [K] - početna radna temperatura.

T_2 [K] - konačna radna temperatura.

t_1 [s] - vrijeme nakon kojeg eksponencijalna funkcija počinje rasti.

t_2 [s] - vrijeme za koje eksponencijalna funkcija konvergira u T_2 .

Njena promjena u ovisnosti o vremenu simulacije prikazana je slikom 27.



Slika 27. Temperaturna promjena elektrolizatora

Temperatura počinje rasti sa zadane početne $T_1 = 313$ [K] u vremenu $t_1 = 1$ [s], odnosno odmah. Za vrijeme $t_2 = 2000$ [s] temperatura postiže više od 95 % vrijednosti zadane konačne temperature $T_2 = 343$ [K]. Vrijeme t_2 se proizvoljno odabralo okvirno uzimajući u obzir masu i volumen elektrolizatora.

4.1.9. Protoci vode

Protok vode koju pumpa mora osigurati na ulazu u elektrolizator odgovara količinskom protoku vode koji prolazi kroz membranu i protoku vode potrošene za proizvodnju vodika i kisika (odgovara količinskom protoku proizvedenog vodika) te se konačno njihova suma množi sa stehiometrijskim koeficijentom $[S_h]$:

$$g_{n_{H_2O}}^{ul} = \left(g_{n_{H_2}} + g_{n_{H_2O}}^K \right) \cdot S_h \quad (4.61)$$

Ako se količinski protok vode želi definirati preko volumenskog protoka $g_{V_{H_2O}}$, koristi se izraz:

$$g_{V_{H_2O}} = \frac{g_{n_{H_2O}}^{ul} \cdot M_{H_2O} \cdot 60}{\rho_{H_2O}} \left[\frac{1}{\text{min.}} \right] \quad (4.62)$$

Gdje su:

$M_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ [kg/mol]}$ - molarna masa vode.

$\rho_{H_2O} \text{ [kg/dm}^3\text{]}$ - gustoća vode ovisi o temperaturi i njena ovisnost je opisana lineariziranom jednačbom:

$$\rho_{H_2O} = \frac{1143,43 - T \cdot 0,4833}{1000} \quad (4.63)$$

Ako se količinski protok vode želi definirati preko masenog protoka $g_{m_{H_2O}}$, koristi se izraz:

$$g_{m_{H_2O}} = g_{n_{H_2O}}^{ul} \cdot M_{H_2O} \cdot 60 \text{ [kg/min.]} \quad (4.64)$$

Definiranim jednačbama u ovom poglavlju nastoji se što bolje matematički opisati kompleksne fizikalne pojave unutar elektrolizatora i uspješno provesti simulaciju rada elektrolizatora u MATLAB/Simulink-u. Prilikom sastavljanja matematičkog modela koristeći dostupnu literaturu zamijećena su značajne razlike u jednačbama i parametrima jednačbi (primjerice gustoća struje izmjene, koeficijenti prijenosa itd...) za iste fizikalne pojave različitih autora što dovodi do zaključka da je još dosta neistraženih, odnosno nedovoljno precizno opisanih, procesa unutar elektrolizatora, te se dobiveni simulacijski rezultati moraju interpretirati s dozom rezerve.

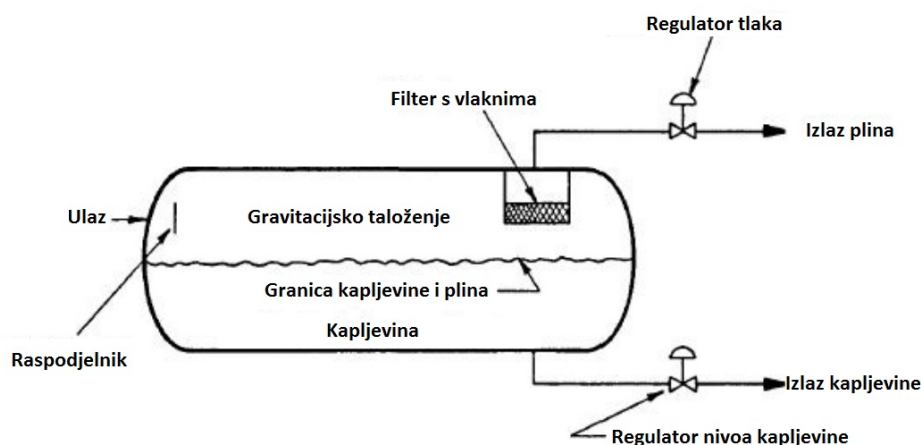
5. KONSTRUKCIJA PEM ELEKTROLIZATORA

Konstrukcija PEM elektrolizatora u ovom radu uvjetovana je danim radnim parametrima sustava. S obzirom da se radi o PEM elektrolizatoru, materijal konstrukcije mora biti pravilno odabran zbog izrazito korozivne atmosfere unutar svežnja. Također, vrlo važna stavka je i dobro brtvljenje, kako ne bi došlo do curenja plina, posebice pri višim tlakovima. Svežanj elektrolizatora je projektiran za jedan KW snage te se sastoji od 15 serijski spojenih članaka kroz koje se može očekivati maksimalna struja u iznosu i do 45 A. No, kako je i prije spomenuto elektrolizator je samo jedna od komponenti sustava i iako je najvažnija, potrebno je obraditi i ostale dodatne komponente kao što su:

- Separator vodika i kisika.
- Spremnik vodika.
- Spremnik kisika.
- Pumpa za dobavu vode.

5.1. Separator

Za potrebe razdvajanja plinova vodika i kisika od vode koriste se vodoravni gravitacijski separatori sa odvajačima kapljica prema slici 28. Valja napomenuti da se i za vodik i za kisik koristi ista vrsta separatora, no to uglavnom nije slučaj u praksi jer je mnogo važnije pročistiti vodik od vlage nego li kisik.

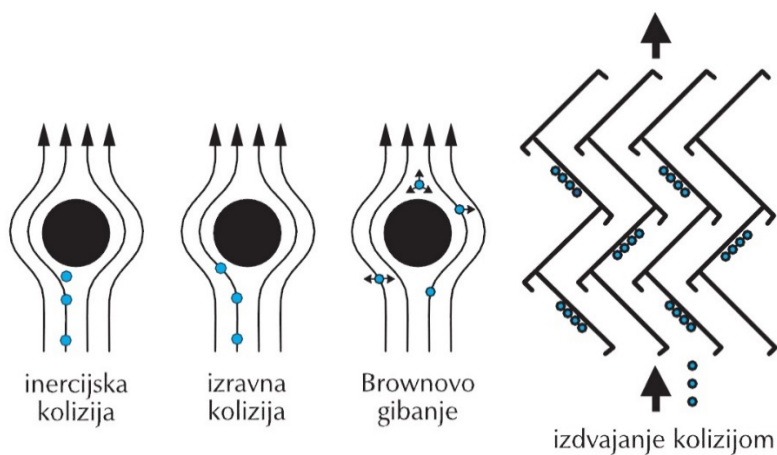


Slika 28. Vodoravni gravitacijski separator [30]

Kako se i iz imena da naslutiti, gravitacijski separator 90 % vode odvaja od plina uz pomoć gravitacije. Vodoravni separatori su u pravilu nešto jednostavniji i jeftiniji od okomitih i koriste se za veće omjere plina i kapljevine, teže se čiste i zahtijevaju veću površinu i regulaciju razine

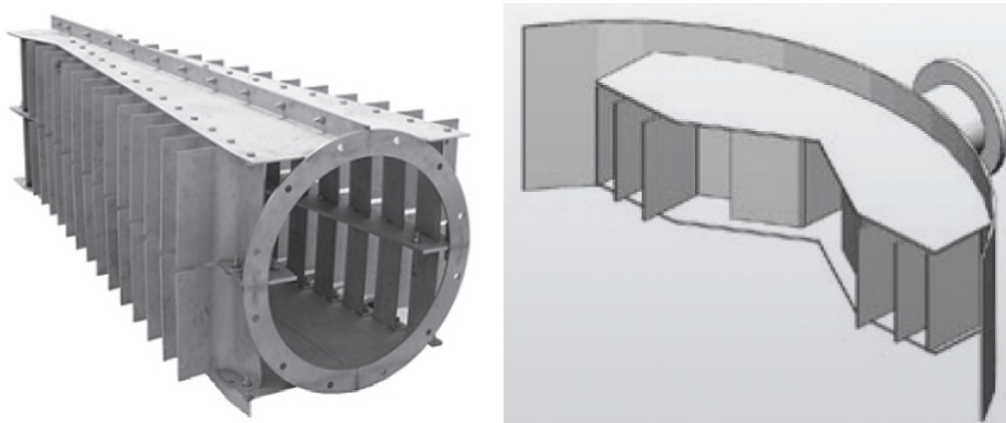
kapljevine. Za daljnje pročišćavanje koriste se odvajači kapljica koji funkcioniraju na principu koalescencije uslijed inercijske kolizije, izravne kolizije i difuzije prikazane slikom 29.

- Inercijska kolizija – kapljice su dovoljno velike da se izdvoje iz promjenjivog toka plina i zadrže na površini odvajača.
- Izravna kolizija – manje kapljice koje se zadržavaju na površini odvajača jedino ako su joj dovoljno blizu.
- Difuzija – čestice su podložne Brownovom gibanju (sudaraju se s molekulama plina) nasumičnim gibanjem završavaju na površini odvajača [30].



Slika 29. Mehanizmi koalescencije [30]

Unutar separatora se na ulazu ugrađuje raspodjelnik ulazne smjese čija je zadaća da odmah na ulazu u separator razdvoji plin i kapljevinu. Raspodjelnik s krilcima prema slici 30 dosta dobro odvaja kapljevinu (do 95 %) i sprečava odnošenje kapljevine s međufazne površine uz mali pad tlak. U vodoravni spremnik se ugrađuje samo na ulaz s vrha separatora.



Slika 30. Raspodjelnik s krilcima [30]

Odvajači kapljica su konačni stupanj odvajanja u konvencionalnim separatorima i za što učinkovitije odvajanje koriste se odvajači kapljica sa slojem vlakana. Oni su u mogućnosti

odvojiti kapljice promjera manjeg od 2 μm . S obzirom na vrlo visoku učinkovitost odvajanja javlja se znatan pad tlaka prolaskom plina, te takva vrsta odvajača nije prikladna za sustave gdje su prisutni nečisti plinovi i plinovi velikih protoka i brzina [30].

5.2. Spremnik vodika

Vodik se može pohraniti fizički u određenom agregatnom stanju:

- plinovitom (35 -70 MPa) ili
- tekućem (pri niskim tempera)

ili kemijski, gdje se kemijski veže s drugim elementom, kao npr.:

- s dušikom, tvoreći amonijak
- s ugljikom, tvoreći metan
- s kisikom, tvoreći vodikov peroksid
- s metalima (Na, Al, Li, Mg), tvoreći metalne hidride [34].

Za elektrolizator u ovom radu odabrana je fizička pohrana plinovitog vodika u spremniku tvrtke Mahytec prikazan slikom 31. Spremnik je nešto većeg kapaciteta od zadanog zadatkom, no ovdje je odabran samo kao ogledni primjerak.



Slika 31. Spremnik vodika [35]

Značajke spremnika dane su tablicom:

Tablica 9. Značajke spremnika vodika [34]

Parametri	Vrijednost
Masa pohranjenog vodika	4,2 kg
Maksimalan radni tlak	6 MPa
Unutarnji volumen	0,85 m ³
Masa praznog spremnika	215 kg
Vanjske dimenzije	φ84x187 cm
Materijal izrade	Kompozit čelika i ugljičnih vlakana

Ovaj spremnik je prikladan za rad sa elektrolizatorom bez potrebe za dodatnom kompresijom. Zahvaljujući kompozitnoj konstrukciji tri puta je lakši od čeličnog spremnika istog kapaciteta [35].

5.3. Spremnik kisika

Baš poput vodika kisik se može pohraniti fizički u plinovitom (20 MPa) ili tekućem stanju i kemijski, sa primjerice mješavinom natrijevog klorata (NaClO₃) i željeza u prahu [36]. Za pohranu kisika odabire se spremnik JSAS5 prema slici 32 tvrtke JIAN SHEN [37].



Slika 32. Spremnik kisika [37]

Ovaj spremnik volumena pet m³ projektiran je za tlak od 1,77 MPa, prazan teži oko 2200 kg i izrađen je od mekog čelika Q345R.

5.4. Pumpa

Za osiguravanje konstantnog i obilnog dotoka vode u elektrolizator, potrebna je pumpa. Za elektrolizator u ovom radu očekivani protoci vode ne premašuju jednu l/min. (pri stehiometrijskom faktoru 10), što znači da je u interesu odabrati pumpu za doziranje vrlo malog i preciznog protoka pogonjenu istosmjernom strujom, kako bi se napajala iz istog izvora kao i

elektrolizator. Uz to rečeno, odabire se pumpa s dijafragmom TF51_C proizvođača TOPSFLO (Slika 33), vođena bez četkastim istosmjernim motorom, lako upravljivim tako da je omogućena precizna regulacija protoka, što je ključno kod laboratorijskih ispitivanja. Tehničke specifikacije dane su tablicom 10 [31].



Slika 33. Pumpa za dovod vode u elektrolizator [31]

Tablica 10. Značajke pumpe [31]

Parametri	Vrijednost
Maksimalan protok vode	3 l/min.
Maksimalna visina podizanja	6 m
Radni napon	12/24 V
Vijek trajanja	10000 h
Radne temperature	5 – 70 °C
Funkcije	Može raditi na suho Samo podmazujuća

U zadatku zadana klipno – aksijalna pumpa nije odabrana jer njeni radni parametri ne odgovaraju potrebama elektrolizatora. Naime, one rade pri većim protocima i tlakovima što je za ovaj elektrolizator suvišno.

5.5. Elektrolizator

Prilikom konstruiranja elektrolizatora, osim na funkcionalnost i sklopivosti komponenata, treba voditi računa i o načinu izrade dijelova i o materijalima izrade jer to bitno utječe na cijenu konačnog proizvoda. Cijena u konačnici diktira interes javnosti za implementiranje te tehnologije, stoga je važno proizvesti proizvod uz što manji trošak (cijena materijala) na što

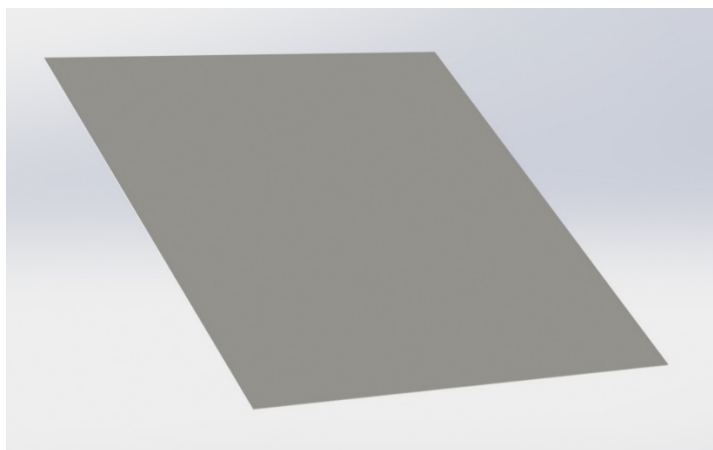
jednostavniji način (korištene tehnologije izrade) u što kraćem roku (mogućnost serijske proizvodnje, pa čak i masovne). Modelirane komponente elektrolizatora su:

- Membrana
- Učvršćivač membrane
- Elektrode, anoda i katoda
- Bipolarne ploče s hlađenjem i bez
- Kolektorske ploče
- Rubne, tlačne ploče
- Brtve za bipolarne i kolektorske ploče
- Uložak za vijke

Svi dijelovi elektrolizatora i tehnička dokumentacija izrađena je u softverskom CAD (eng. *Computer Aided Design*) programu SOLIDWORKS [32].

5.5.1. Membrana

Za membranu je odabrana Nafion™ 115 membrana tvrtke Chemours prema slici 34. Ova membrana je izrađena od tankih filmova na bazi kemijski stabilizirane kopolimerne perfluorosulfonske kiseline (PTFE).



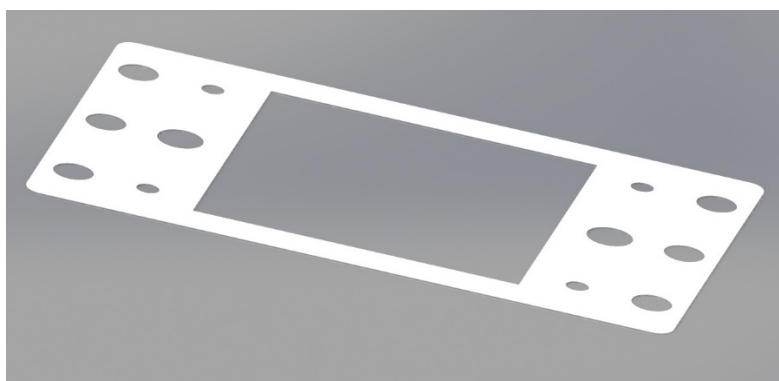
Slika 34. Model membrane

Veličina membrane odgovara zadanoj aktivnoj površini članka elektrolizatora od 30 cm², i iznosi 5,5 x 5,5 cm. Kemijski je trajna i postojana te su joj parametri dostupni od proizvođača dani tablicom 11.

Tablica 11. Parametri membrane [34]

Parametri	Vrijednost
Debljina membrane	127 μm
Masa membrane	250 g/m^2
Vlačna čvrstoća	43 MPa
Modul elastičnosti	249 MPa
Istezljivost	225 %
Sadržaj vode	5 %
Mogući maks. sadržaj vode	38 %
Provodljivost	0,1 S/cm

Membrana je sama po sebi dosta krhka stoga se učvršćuje slojem najlona (slika 35) koji ujedno služi i kao brtvilo.

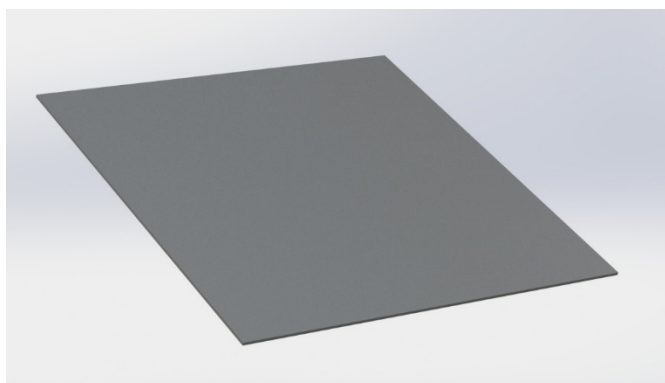


Slika 35. Model učvršćivača MEA-e

Proizvodnja perfluoriranih membrana, poput ove, vrlo je skupa i odvija se kompliciranim i toksičnim procesima uz stvaranje popratnog otrovnog otpada.

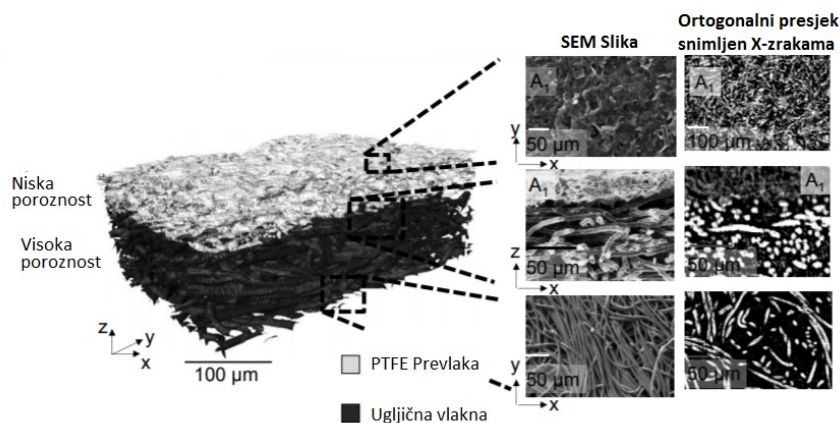
5.5.2. Elektrode

Kod konstruiranja elektrode prikazane na slici 36, pojednostavila se konstrukcija na način da se nije posebno crtao katalitički sloj već je on ukomponiran sa difuzijskim slojem na njegovoj površini. U proizvodnji se također katalitički sloj ne izrađuje posebno, već se nanosi (raspršuje) ili na površinu membrane ili, u ovom slučaju, na površinu difuzijskog sloja.



Slika 36. Model elektrode

Difuzijski slojevi su izrađeni od papira ugljičnih vlakana, koji zadovoljavaju kriterije poroznosti, mehaničke stabilnosti i korozivne otpornosti. Kako bi se spriječilo navodnjavanje unutar poroznih kanalića difuzijski slojevi se prevlače tankim hidrofobnim materijalom, najčešće PTFE-om. Papir od ugljičnih vlakana se umače u otopinu PTFE-a, te se potom suši. Također, na strani katalizatora se može nanijeti tanka prevlaka ugljičnih čestica i grafita pomiješanih sa PTFE-om kao vezivom čime se osigurava bolji električni kontakt između katalitičkog i difuzijskog sloja kao i bolji transport vode [38].

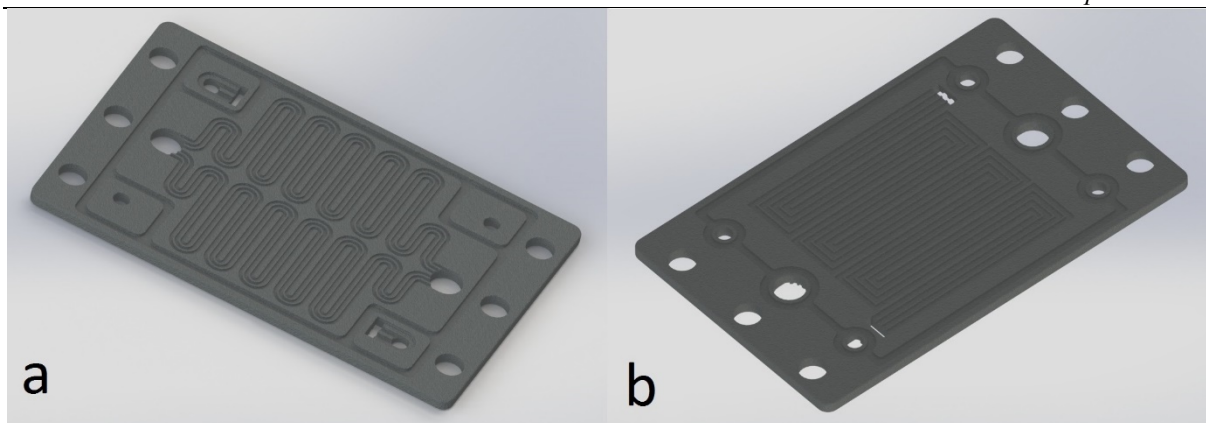


Slika 37. Prikaz mikrostrukture difuzijskog sloja i PTFE prevlake [39]

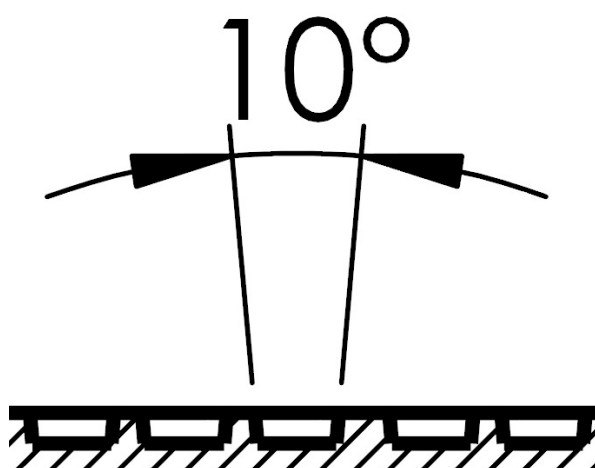
Debljina elektroda za ovaj elektrolizator iznosi 0.415 mm, što je standardna tržišno dostupna debljina i nešto je deblja s obzirom da su radni tlakovi u elektrolizatoru nešto viši čime se osigurava manji proboj plinova i vode kroz MEA. Za katalizatore anode su odabrane čestice platine i rutenija, gdje rutenij sprečava elektro oksidaciju ugljikovog monoksida (CO) i pospješuje elektrokemijsku reakciju. Količina nanošenja platine na površinu difuzijskog sloja se kreće između 0.4 - 0.8 mg/cm². Na katodi je prisutna samo platina kao katalizator s obzirom da se na njoj odvija puno brža reakcija nego na anodi pa nema potrebe koristiti iznimno skupi rutenij.

5.5.3. Bipolarne ploče

U višečlankastoj konfiguraciji koriste se bipolarne ploče koje osiguravaju dovod reaktanata do elektroda te istovremeno provode struju sa jednog članka na drugi. Izrađene su od titana prevučenog grafitom. Titan osigurava dobru vodljivost, nepropusnost i krutost svežnja, dok grafit štiti titan od korozivne atmosfere unutar članka. Za zadani elektrolizator izrađene su dvije vrste bipolarnih ploča (Slika 38), jedna sa kanalima za hlađenje, a druga bez. Temperatura elektrolizatora se može regulirati brzinom protoka i ulaznom temperaturom rashladnog medija (vode).



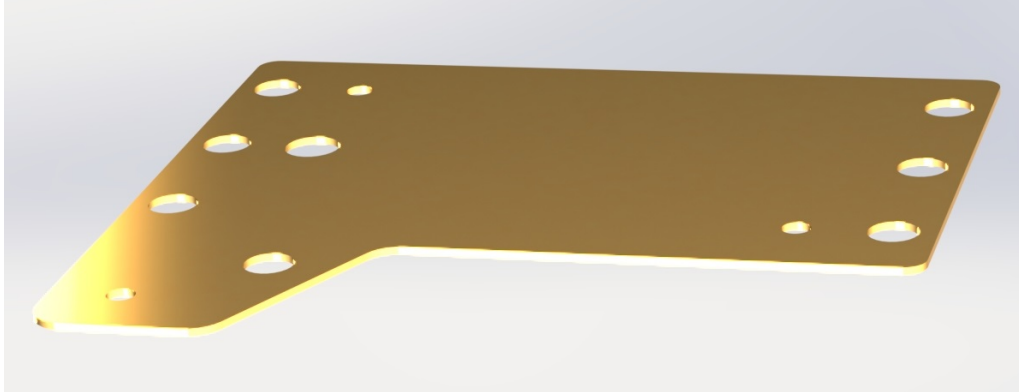
Slika 38. Modeli bipolarne ploče s hlađenjem (a) i bipolarne ploče bez hlađenja (b)
Zmijoliki raspored kanala osigurava pravilnu raspodjelu reaktanata po površini elektrode, i svaki kanal je skošen pod kutom od 10° prema slici 39, kako bi se osigurao bolji transport vode i mjehurića plinova.



Slika 39. Skošeni kanali pod kutom od 10°

5.5.4. Kolektorske ploče

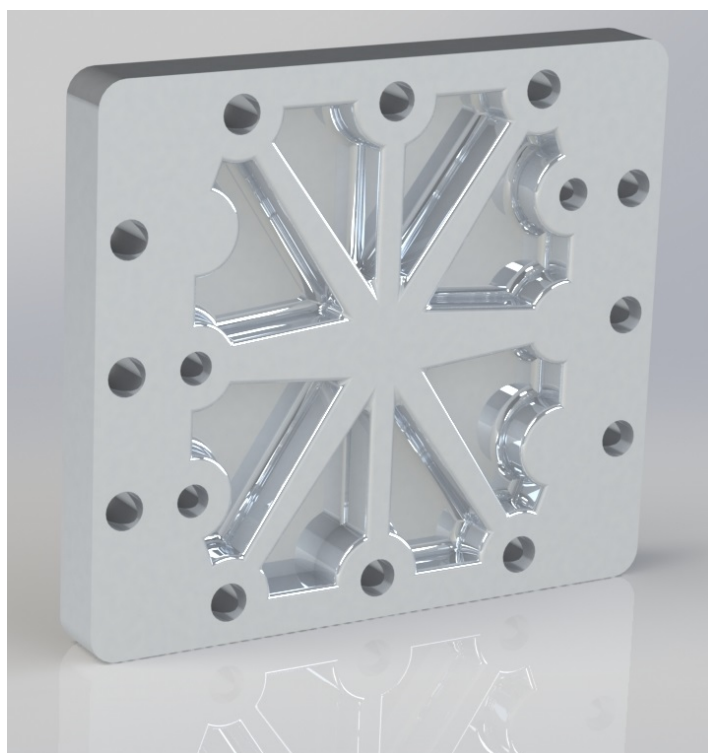
Kolektorske ploče (Slika 40) imaju ulogu provođenja struje od napajanja do bipolarnih ploča te također pridonose krutosti svežnja i jednolike raspodjele sile pritezanja na bipolarnu ploču. Izrađene su od bakra i prevučene zlatom kako bi se zaštitile od korozije.



Slika 40. Model kolektorske ploče

5.5.5. Rubne ploče

Konačna ploča koja učvršćuje i sabija članke unutar svežnja elektrolizatora te osigurava njegovu krutost i mehaničku stabilnost naziva se rubna ili tlačna ploča i prikazana je slikom 41.

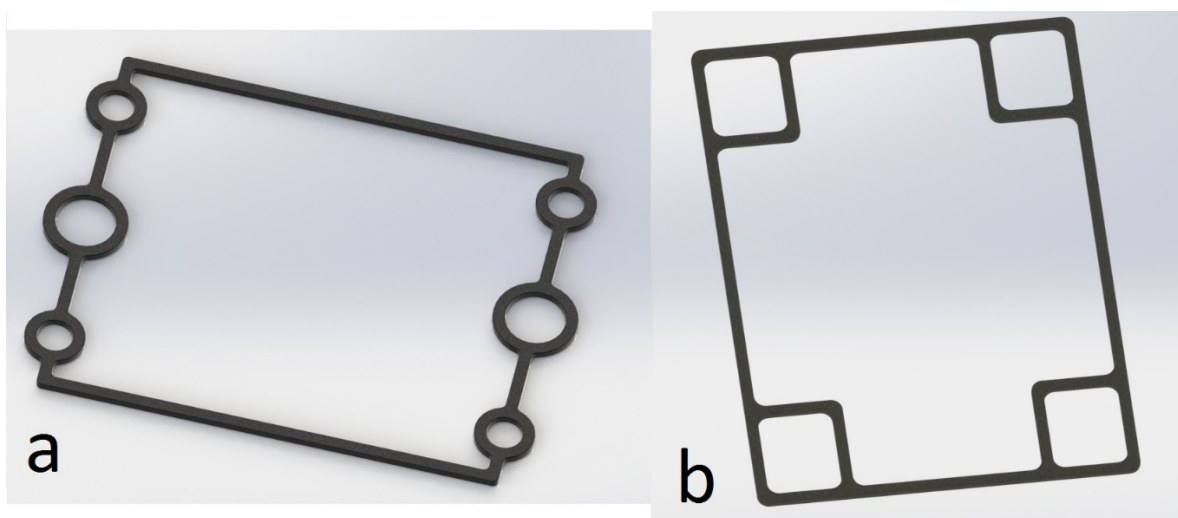


Slika 41. Model rubne ploče

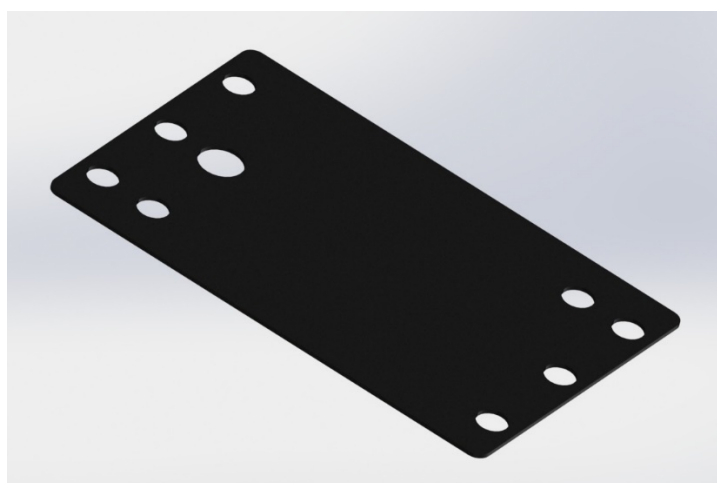
Materijal izrade rubne ploče je aluminij legiran bakrom i manganom u svrhu povećanja krutosti, čvrstoće, otpornosti na dinamička opterećenja i korozivne otpornosti. U ploči su izbušeni provrti za prolazak M6 vijaka kojima se ostvaruje sila pritezanja te provrti u kojima je urezan navoj M8 za spajanje standardnih priključaka za vodu i plinove.

5.5.6. Brtvljenje

Dobro brtvljenje elektrolizatora je iznimno bitno kako sa proizvodnog, tako i sa sigurnosnog aspekta. Produkti kisika i vodika moraju u svim dijelovima elektrolizatora biti odvojeni kako ne bi došlo do njihovog miješanja ili curenja izvan elektrolizatora. Brtve moraju biti otporne na izrazito jaku korozivnu atmosferu, visoke tlačne pritiske prilikom stezanja svežnja i moraju biti dobri električni izolatori. Postavljaju se između bipolarnih ploča, osiguravajući brtvljenje između anode i katode (Slika 42), između bipolarnih ploča na strani hlađenja (Slika 42), osiguravajući brtvljenje rashladnog sustava od ostalih medija i između kolektorske i rubne ploče (Slika 43), osiguravajući električnu izoliranost između dvije spomenute ploče.



Slika 42. Modeli brtve za MEA (a) i brtve na strani hlađenja (b)



Slika 43. Model brtve kolektorske ploče

Materijal brtvi je guma, primjerice tržišno dostupna guma trgovačkog naziva Viton Fluorelastomer guma zadovoljava potrebne gore navedene kriterije te je i cjenovno prihvatljiva.

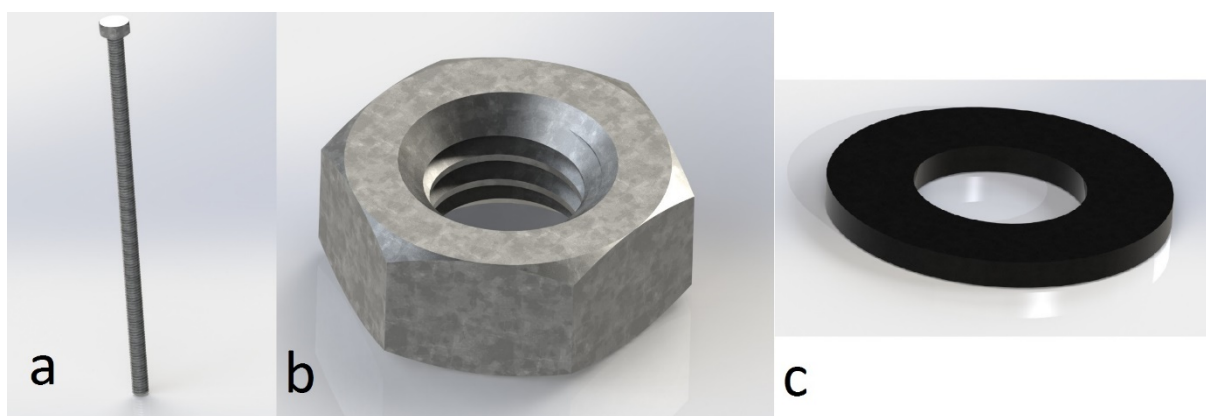
Dostupna je u debljinama od 0,38 – 6,3 mm i prodaju se u roli dimenzija 30x30 cm od koje se onda samostalno izrezuje željen oblik [33].

5.5.7. Dodatni dijelovi elektrolizatora

Popratni dijelovi elektrolizatora uključuju:

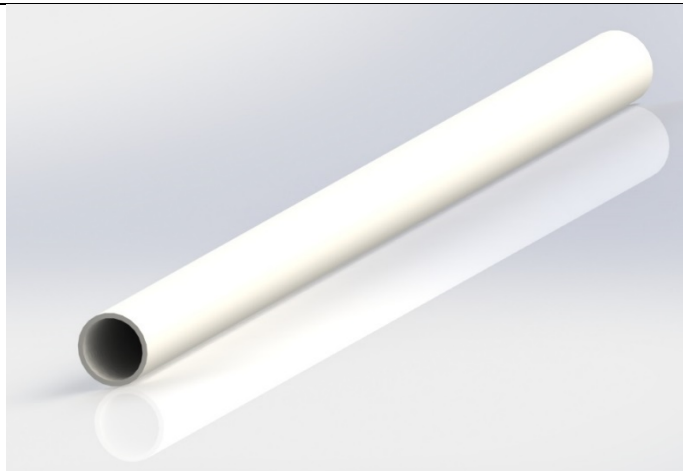
- Vijke.
- Matice.
- Podloške.
- priključke za vodu i plinove.
- uloške za vijke.

Vijak i matica su standardizirani dijelovi konstrukcije, imaju normalan desni navoj M6, a kvaliteta vijka iznosi 8,8. Matica ima kvalitetu čelika 6, koja je nešto manja jer vijak ima manju poprečnu površinu pa kod njega prvo dolazi do loma u slučaju jednake kvalitete čelika matice i vijka. Podlošci su izrađeni od gume i prigušuju vibracije, a matice i vijci su prevučeni (galvanizirani čelik) u svrhu zaštite od korozije (Slika 44).



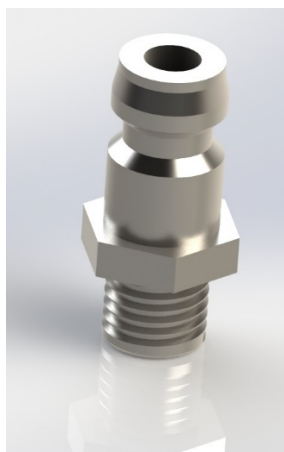
Slika 44. Modeli vijka (a), matice (b) i podloške (c)

S obzirom da vijci prolaze kroz bipolarne i kolektorske ploče kroz koje teče struja, potrebno ih je izolirati uloškom izrađenom od polietilena visoke gustoće prikazanom na slici 45.



Slika 45. Model uloška za vijke

Na slici 46 prikazan je standardizirani priključak za vodu ili plin norme ISO 14246. Navoj priključka odgovara urezanom navoju rubne ploče M8 i materijal izrade priključka je od nehrđajućeg čelika zbog visokih radnih tlakova i korozivne okoline.

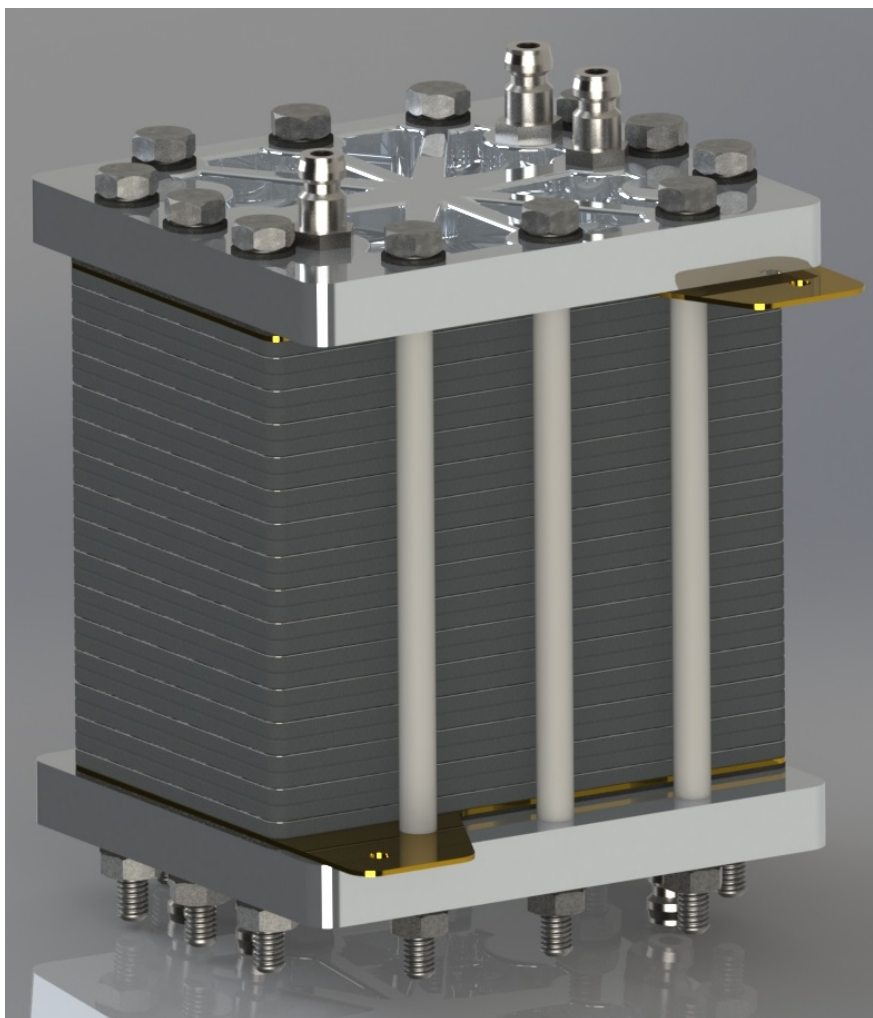


Slika 46. Model priključka za vodu ili plin [40]

3D model preuzet je iz online kataloga tvrtke Meusburger [40].

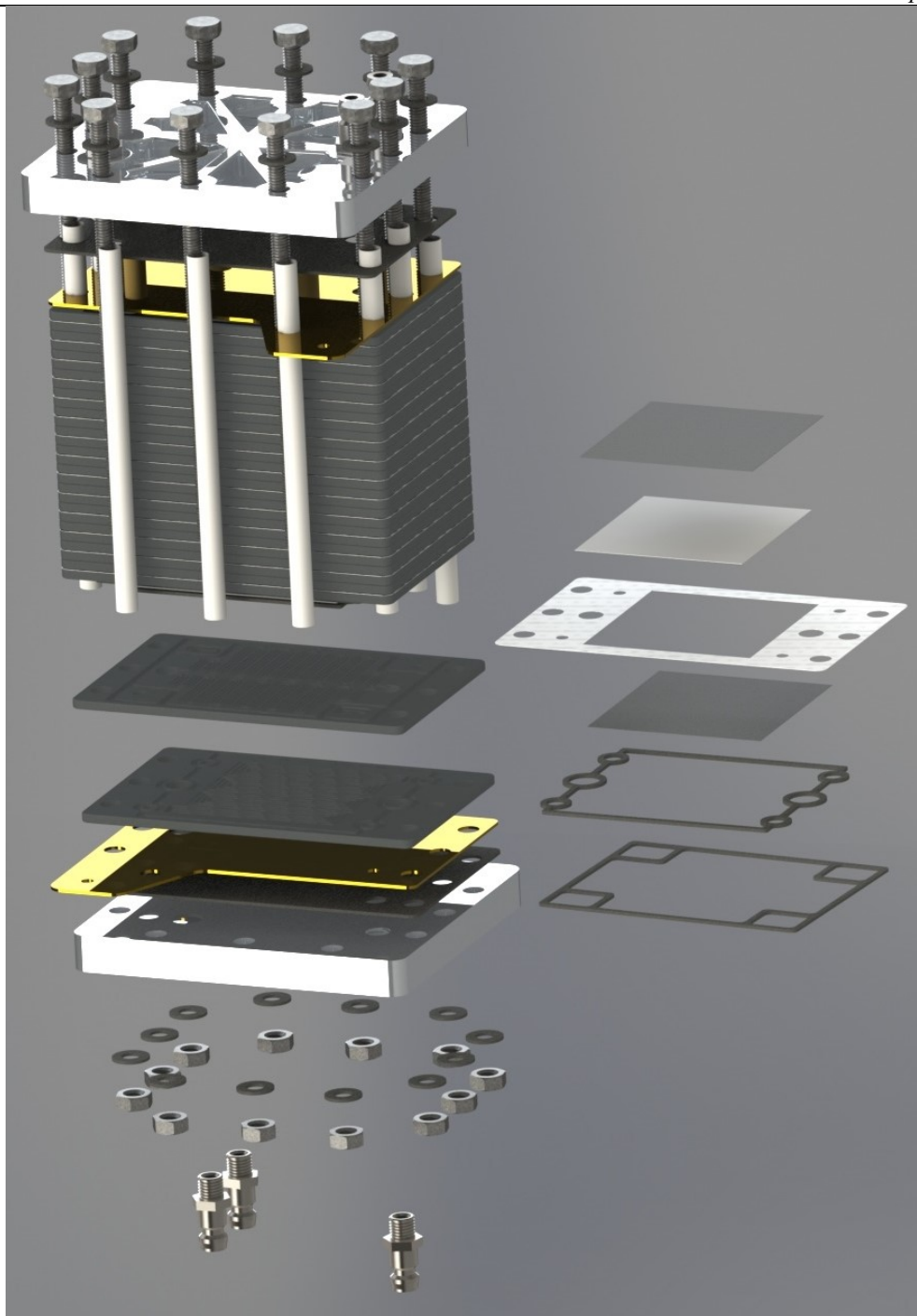
5.5.8. 3D model konstrukcije elektrolizatora

Konačan sklopni 3D model elektrolizatora prikazan je na slici 47. Svežanj broji 15 članaka, 12 vijaka i matica, 24 podloška te 6 priključaka, od kojih dva za vodu za hlađenje, dva za izlaz proizvedenog vodika, jedan za ulaz vode i jedan za izlaz neiskorištene vode i proizvedenog kisika.



Slika 47. 3D model elektrolizatora

Za jasniju predodžbu o sastavljanju elektrolizatora izrađen je rastavljeni pogled prema slici 48.



Slika 48. Model 3D elektrolizatora u rastavljenom pogledu

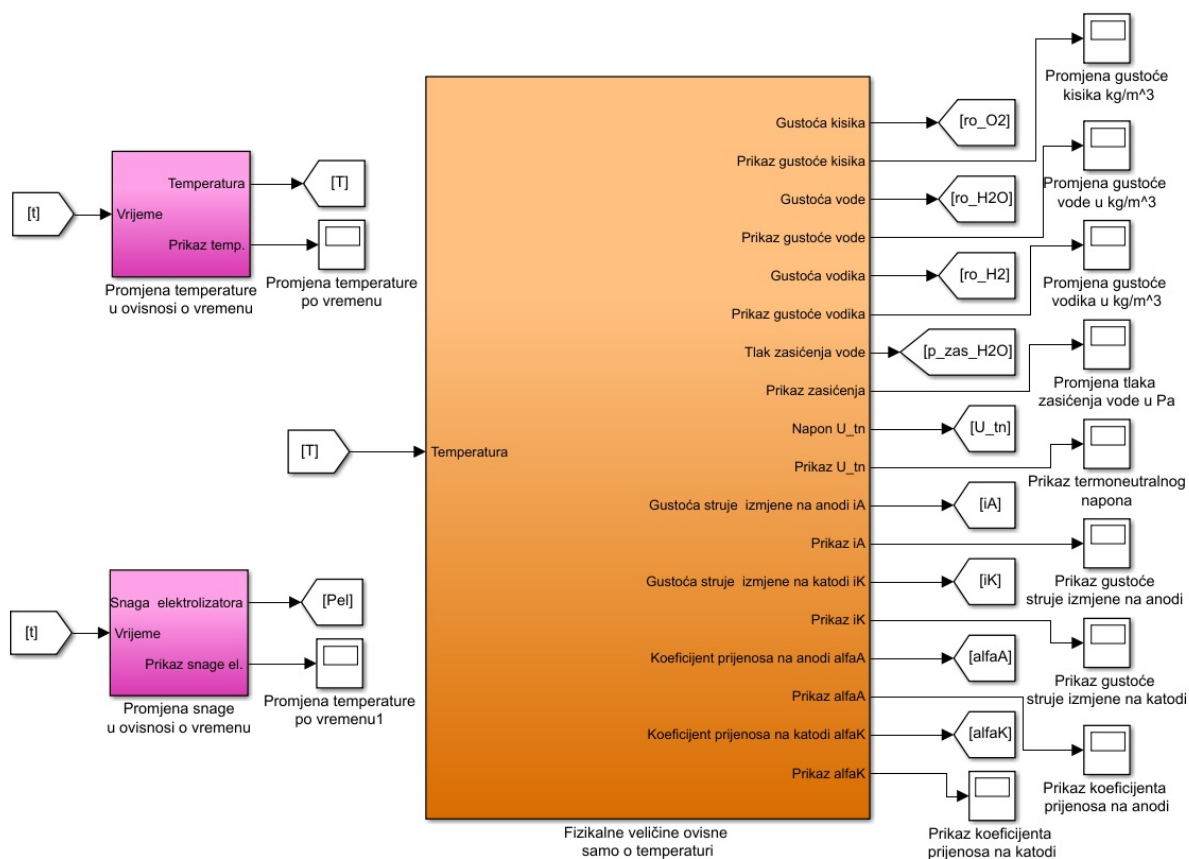
Na slici 48, s desne strane je prikazano sastavljanje MEA-e koja se sastoji od anode, membrane, učvršćivača membrane i katode. Također zbog preglednosti izvadene su i dvije brtve na desnu stranu crteža, jedna brtva sa strane hlađenja, a druga koja brtvi MEA.

6. SIMULACIJA PEM ELEKTROLIZATORA

Simulacija PEM elektrolizatora izrađena je u softverskom programu MATLAB/Simulink, prema matematičkom modelu prethodno opisanom u 4. poglavlju. Kako bi simulacija bila što prilagodljivija uvedena je, za neke ulazne parametre sustava (temperatura, snaga, itd...), mogućnost izmjene funkcijskog oblika tog parametra (konstantna, linearna promjena, itd...). Time se omogućava dobivanje raznovrsnijih rezultata i dijagrama te bolje razumijevanje ponašanja sustava i otkrivanje može bitnih pogrešaka u proračunu.

6.1. Parametri simulacije

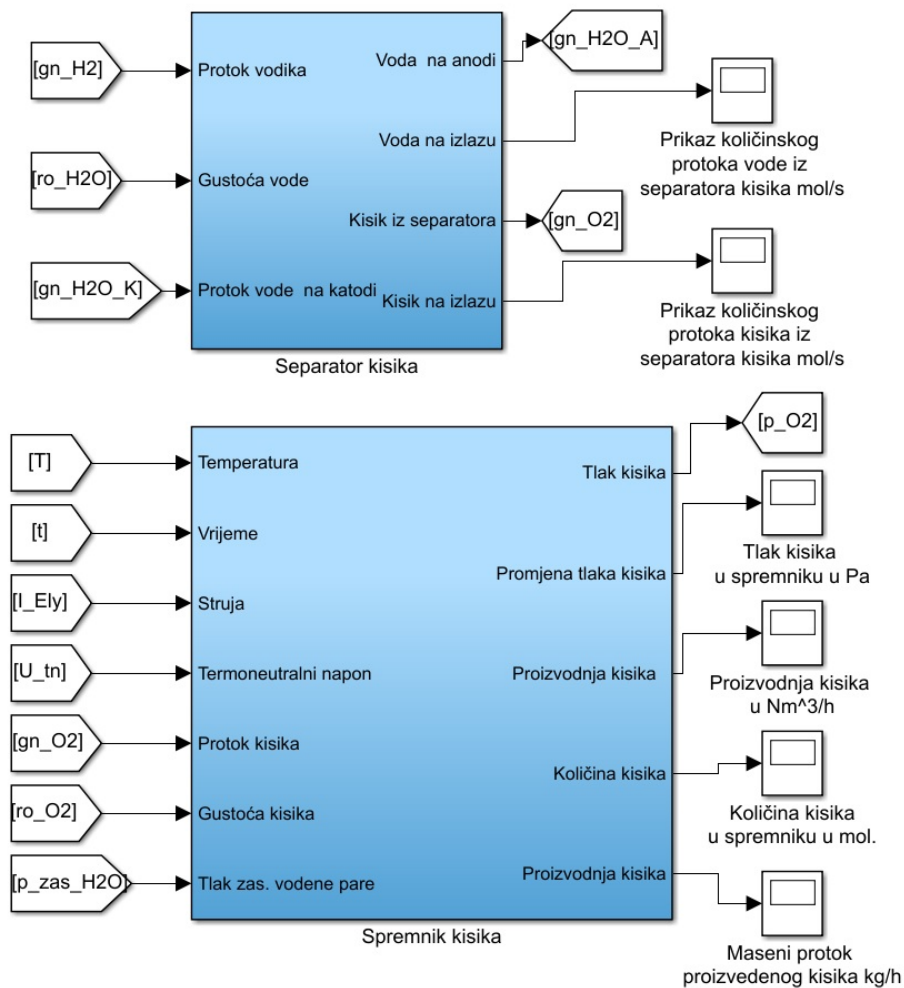
U svrhu pojednostavljenja i rasterećenja blokovskog prikaza, uz Simulink model se koristi i skripta u kojoj su definirani svi konstantni parametri nužni za proračunavanje modela te je unutar nje zadano i vrijeme simulacije. Važno je da vrijeme simulacije počinje od jedan, a nipošto ne od nula, jer se u nekim jednadžbama vrijeme javlja kao varijabla u nazivniku stoga dolazi do kritične pogreške uslijed dijeljenja s nulom. Vrijeme simulacije se zaustavlja kada tlak vodika u spremniku dosegne zadanu željenu vrijednost. Temperatura elektrolizatora je ovisna o vremenu prema jedn. (4.60) i njen Simulink blok prikazan je slikom 49. Uz blok promjenjive temperature dan je i blok promjenjive snage te blok promjenjivih parametara u ovisnosti o temperaturi.



Slika 49. Simulink blokovi temperature, snage i parametara promjenjivih s temperaturom

Unutar blokova snage i temperature dane su dvije mogućnosti, da su konstantne ili promjenjive s vremenom. U slučaju da se odabire konstantna vrijednost, njen iznos dan je skriptom. U bloku fizikalnih veličina definirane su promjene ovisno o temperaturi, poput gustoća, termoneutralnog napona itd...

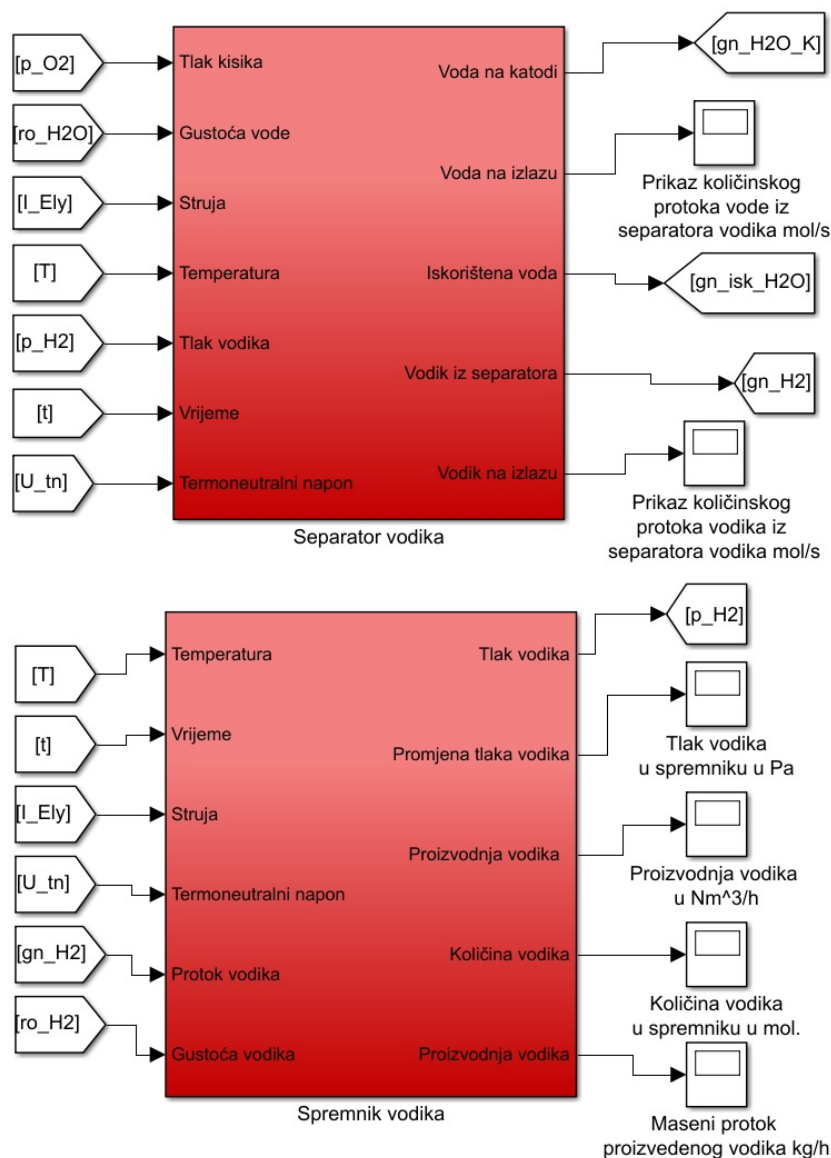
Dodatne komponente elektrolizatora su, kako je i prije rečeno, separatori i spremnici vodika i kisika te pumpa za dovod vode elektrolizatoru. Na slici 50 prikazani su blokovi separatora i spremnika kisika.



Slika 50. Simulink blokovi separatora i spremnika kisika

Unutar bloka spremnika moguće je namjestiti da se kisik otpušta u atmosferu, odnosno da mu se zada konstantna vrijednost, ili da se pohranjuje u spremnik volumena zadanog skriptom. Proizvodnja kisika dana je u masenom, količinskom i volumenskom protoku. Unutar separatora se proračunava i prikazuje količinski protok vode koja izlazi iz elektrolizatora sa strane anode te se odvaja od kisika.

Slikom 51 prikazani su blokovi separatora i spremnika vodika.

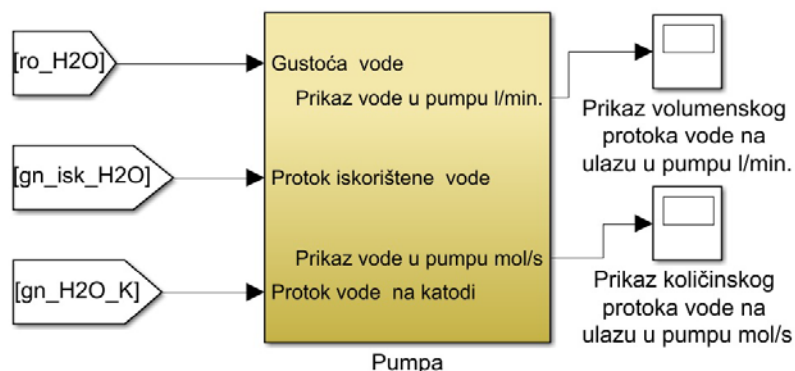


Slika 51. Simulink blokovi separatora i spremnika vodika

Separatorom se izračunava i prikazuje količinski protok vodika te količinski protok vode kroz membranu koja se konačno u separatoru odvaja od vodika i vraća nazad u sustav.

Slično kao i kod kisika, u spremniku je dana mogućnost spremanja vodika ili ispuštanja u atmosferu, odnosno držanja konstantne vrijednosti tlaka. Naravno da se proizvedeni vodik neće nikada ispuštati u atmosferu, ali u svrhu boljeg razumijevanja sustava poželjno je kod određenih simulacija držati tlak vodika u spremniku konstantnim.

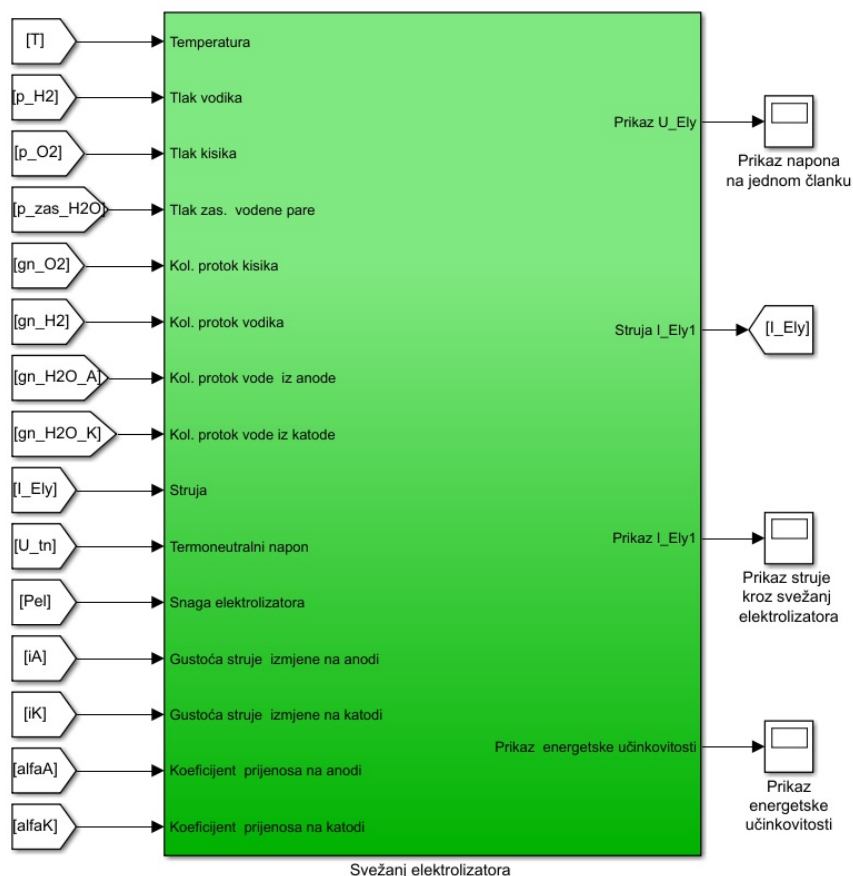
Blok model pumpe koja osigurava protok vode u elektrolizator dana je slikom.



Slika 52. Simulink blok model pumpe

Blok modelom pumpe dan je dijagramski prikaz volumenskog i količinskog protoka vode.

Konačno, slikom 53 dan je blok svežnja elektrolizatora koji u sebi sadržava sve padove napona za jedan članak, definirane jedn. (4.34).



Slika 53. Simulink blok svežnja elektrolizatora

Za simulaciju u kojoj je definirana konstantna snaga, struja elektrolizatora se izračunava iteracijskim postupkom. Također, unutar bloka dana je mogućnost definiranja struje elektrolizatora po linearnoj promjeni u ovisnosti o vremenu ili kao konstante.

Popis konstantnih parametara u skripti dan je tablicom 12.

Tablica 12. Konstantne vrijednosti parametara simulacije

Parametri sustava	Vrijednost	Jedinica
Snaga elektrolizatora P_{Ely}	1	KW
Broj članaka u svežnju $N_{\check{c}}$	15	
Aktivna površina jednog članka A	30	cm ²
Početni tlak vodika na katodi $p_{H_2}^0 = p_K$	$1,013 \cdot 10^5$	Pa
Početni tlak na anodi p_A	$1,013 \cdot 10^5$	Pa
Konačni tlak vodika u spremniku $p_{H_2}^1$	$2 \cdot 10^6$	Pa
Viskoznost vode μ	0,011	g/cm · s
Debljina suhe membrane φ	$1,27 \cdot 10^{-2}$	cm
Omjer vlažnosti membrane λ	12,7	
Otpor provođenju R_{ele}	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Ω
Debljina anode φ_A	$4,15 \cdot 10^{-2}$	cm
Debljina katode φ_K	$4,15 \cdot 10^{-2}$	cm
Koeficijent prijenosa na katodi α_C	0,4 – 0,5	
Koeficijent prijenosa na anodi α_A	0,3 – 0,6	
Gustoća struje izmjene na katodi $i_{C,0}$	$10^{-4} - 10^{-2}$	A/cm ²
Gustoća struje izmjene na anodi $i_{A,0}$	$10^{-11} - 3 \cdot 10^{-5}$	A/cm ²
Početna radna temperatura T_1	313	K
Konačna radna temperatura T_2	343	K
Stehiometrijski faktor S_h	10	
Volumen spremnika vodika V_{H_2}	0,5	m ³
Volumen spremnika kisika V_{O_2}	5	m ³
Vrijeme simulacije t	120000	s

Vrijeme simulacije odabrano je tako da je veće od vremena potrebnog da se spremnik vodika napuni do zadanog tlaka od dva MPa.

6.2. Repliciranje tržišno dostupnih elektrolizatora simulacijom

Kvaliteta izrađenog matematičkog modela provjerava se usporedbom sa već dostupnim podacima tržišno dostupnih elektrolizatora. Cilj je raspoložive parametre (radne tlakove, temperature itd...) elektrolizatora dane od proizvođača koristiti u simulaciji, te dobivene podatke (poput proizvodnje vodika) usporediti sa podacima od proizvođača.

Modeli elektrolizatora proizvođača i njima pripadajući podaci dani su tablicom 13 [33], [41], [42], [43].

Tablica 13. Podaci tržišno dostupnih elektrolizatora [33], [41], [42], [43]

	1. h2planet HY PEM XP 3300	2. h2agentur G5	3. HIAT Purifier	4. H – TEC Series – S S 30/10
Snaga elektrolizatora P_{Ely}	816 W	500 W	1500W	1000 W
Napajanje	24 V	-	-	25 V
Proizvodnja vodika	0,2 Nm ³ /h	0,1 Nm ³ /h	0,3 Nm ³ /h	0,22 Nm ³ /h
Broj članaka u svežnju N_c	-	-	10	-
Aktivna površina jednog članka A	-	-	28,27 cm ²	-
Tlak anode p_A	1,013·10 ⁵ Pa	1,013·10 ⁵ Pa	1,5·10 ⁵ Pa	1,013·10 ⁵ Pa
Tlak katode p_K	1,6·10 ⁶ Pa	2·10 ⁶ Pa	4·10 ⁶ Pa	2·10 ⁶ Pa
Početna radna temperatura T_1	-	313 K	-	303 K
Konačna radna temperatura T_2	-	313 K	-	343 K

Prema tablici 13 vidljivo je da su podaci podosta oskudni. U svrhu preslike danih elektrolizatora za odvijanje simulacije, parametri koji nisu pruženi tablicom će se pretpostaviti. Tablica 14 prikazuje parametre koji su korišteni u simulaciji i kojima se nastoji što bolje replicirati stvarne parametre elektrolizatora proizvođača.

Tablica 14. Parametri simulacije za elektrolizatore proizvođača

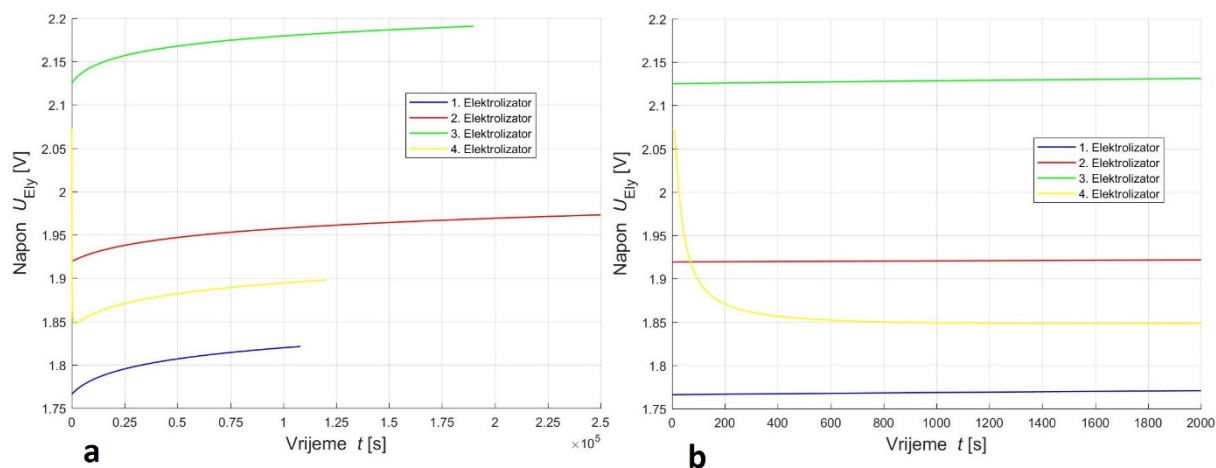
	Za 1. h2planet HY PEM XP 3300	Za 2. h2agentur G5	Za 3. HIAT Purifier	Za 4. H – TEC Series – S S 30/10
Snaga elektrolizatora P_{Ely}	816 W	500 W	1500W	1000 W
Broj članaka u svežnju N_c	13	7	10	15
Aktivna površina jednog članka A	30 cm ²	30 cm ²	28,27 cm ²	30 cm ²
Početni tlak katode p_K^0	1,013·10 ⁵ Pa	1,013·10 ⁵ Pa	1,013·10 ⁵ Pa	1,013·10 ⁵ Pa
Početni tlak anode p_A	1,013·10 ⁵ Pa	1,013·10 ⁵ Pa	1,5·10 ⁵	1,013·10 ⁵ Pa
Konačni tlak katode p_K^1	1,6·10 ⁶ Pa	2·10 ⁶ Pa	4·10 ⁶ Pa	2·10 ⁶ Pa
Debljina suhe membrane φ	127 μm	127 μm	183 μm	127 μm
Početna radna temperatura T_1	353 K	313 K	343 K	303 K
Konačna radna temperatura T_2	353 K	313 K	343 K	343 K
Vrijeme simulacije t	113000 s	250000 s	190000 s	120000 s

Rezultati simulacije su prikazani tablicom 14.

Tablica 15. Rezultati simulacije za elektrolizatore proizvođača

	Za 1. h2planet HY PEM XP 3300	Za 2. h2agentur G5	Za 3. HIAT Purifier	Za 4. H – TEC Series – S S 30/10
Napajanje	24 V	14 V	23 V	25 V
Proizvodnja vodika	0,192 Nm ³ /h	0,107 Nm ³ /h	0,292 Nm ³ /h	0,224 Nm ³ /h
Vrijeme simulacije <i>t</i>	110000 s	265000 s	190000 s	120000 s

Vrijeme simulacije za svaki od elektrolizatora odgovara vremenu potrebnom da se spremnik vodika volumena 0,5 m³ napuni tlakom jednakim konačnom tlaku katode za pripadajući elektrolizator. Za drugi elektrolizator je potrebno najviše vremena jer ima najmanju radnu snagu, a time i proizvodnju vodika. Uvidom u rezultate simulacije vidljivo je da se rješenja poklapaju dosta dobro sa podacima iz kataloga proizvođača, no treba uzeti u obzir činjenicu da mnogo podataka nedostaje pa se parametri unutar simulacije mogu namjestiti tako da se ostvaruju precizniji rezultati. Primjerice temperatura za 1. elektrolizator je (zbog nedostatka podataka) namještena na 80 °C, no to nije realna radna temperatura jer bi pri toj temperaturi vijek trajanja membrane bio uvelike skraćen. Na slici 54 prikazana je promjena napona u vremenu za pojedine elektrolizatore.

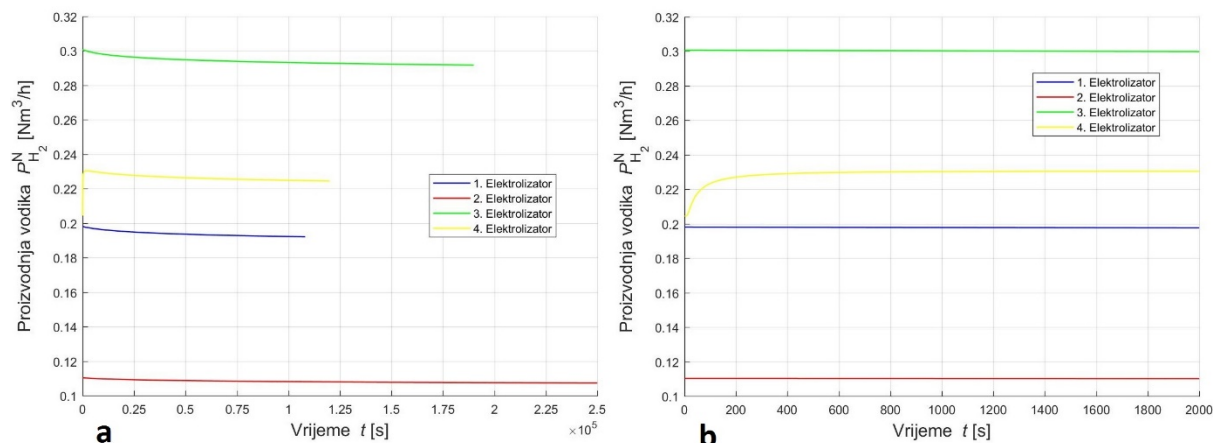


Slika 54. Promjena napona elektrolizatora u vremenu,

a- cjelokupna simulacija, b- prvih 2000 s

4. Elektrolizator ima naglu promjenu napona jer on jedini počinje od temperature od 30°C koja raste i doseže vrijednost od 70 °C u vremenu od oko 2000 sekundi (dugo aproksimira u konačnu vrijednost). 1. elektrolizator ima najmanji napon na članku jer ima najmanju gustoću struje koja je proporcionalna snazi i aktivnoj površini membrane, a obrnuto proporcionalna broju članaka u svežnju. Iz istog razloga je 3. Elektrolizator zauzeo najvišu poziciju (mali broj članaka, visoka

snaga), čime se da zaključiti da on radi pri najmanjoj učinkovitosti. Na slici 55. prikazana je promjena proizvodnje vodika u ovisnosti o vremenu.



Slika 55. Promjena proizvodnje vodika elektrolizatora u vremenu,
a – cjelokupna simulacija, b – prvih 2000 s

Blagi pad proizvodnje vodika posljedica je postepenog punjenja spremnika i time povećavanja tlaka na katodi koji usporava odvijanje elektrokemijske reakcije. Taj pad je najviše naglašen kod 3. Elektrolizatora jer njemu na katodi pri kraju simulacije tlak dostiže vrijednost od 4 MPa, što je dvostruko više od ostalih. 2. Elektrolizator ima najmanju proizvodnju vodika i najduže vrijeme simulacije zbog najmanje snage (500 W).

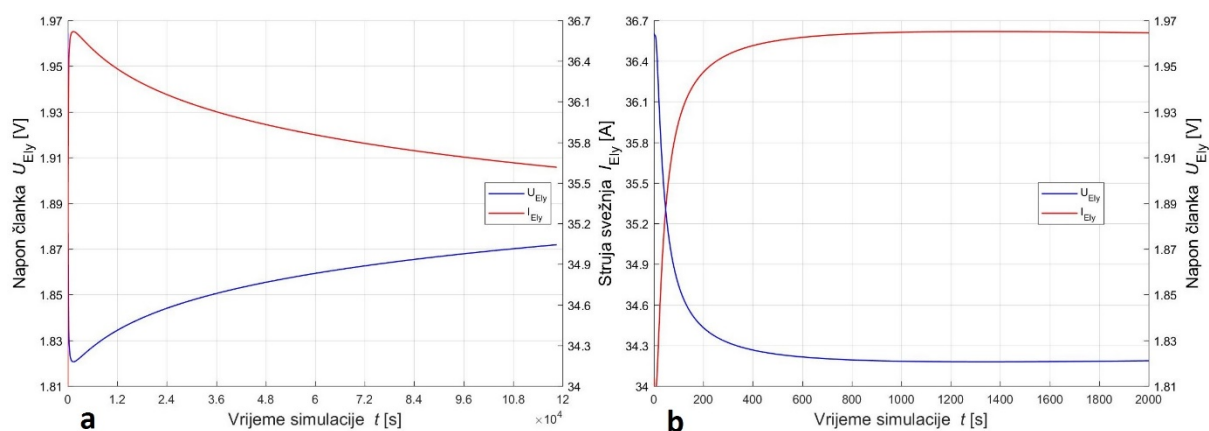
6.3. Dijagramski prikazi rezultata simulacije matematičkog modela

U prvom dijelu pod poglavlja će se dati prikaz odziva izlaznih varijabli (struja elektrolizatora, napon na članku, tlak u spremniku vodika itd..) matematičkog modela u ovisnosti o vremenu. U drugom dijelu pod poglavlja neki od ulaznih parametara će se držati konstantnima (prethodno varijabilni), a neki će se linearno mijenjati u ovisnosti o vremenu (prethodno konstantni) kako bi se provjerilo ponašanje sustava pri različitim radnim uvjetima.

6.3.1. Dijagramski prikazi rezultata u ovisnosti o vremenu

Za ovu simulaciju, elektrolizator će u početnom trenutku raditi pri atmosferskom tlaku na anodi i katodi, pri temperaturi od 40 °C koja će se postepeno povisiti (unutar 2000 sekundi) na konačnu radnu temperaturu od 70 °C. Kao i temperatura, tlak na katodi, uslijed proizvodnje i pohrane vodika u spremnik, će postepeno rasti dok ne dostigne zadanu konačnu vrijednost od 2 MPa čime će se simulacija prekinuti. Snaga elektrolizatora je definirana kao konstantna vrijednost, stoga će se struja kroz svežanj računati iteracijskim postupkom. Proizvedeni kisik

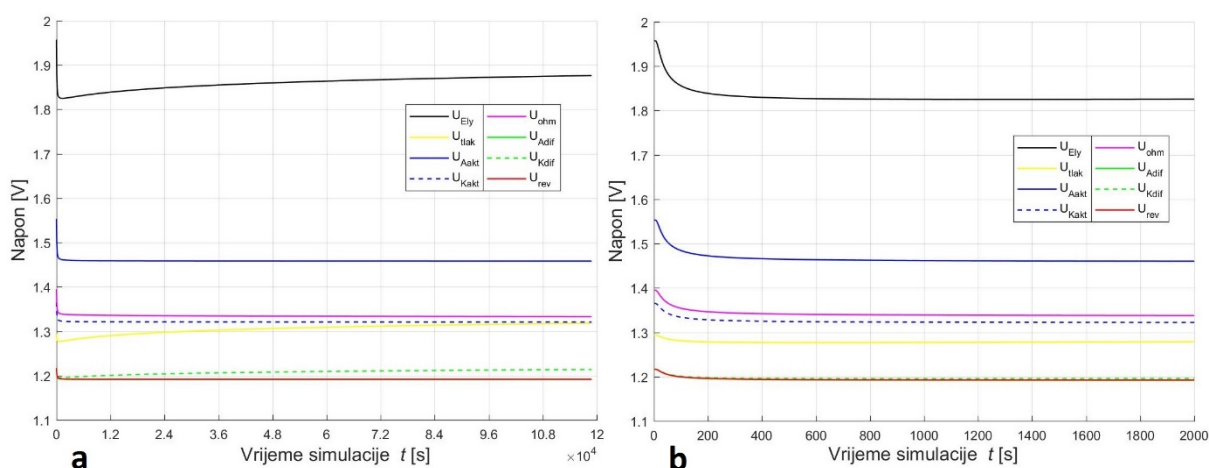
se otpušta u atmosferu i tlak na strani anode je tijekom čitave simulacije konstantan i jednak atmosferskom. Nakon provedene simulacije u trajanju od 120000 sekundi promjena napona i struje elektrolizatora dana je slikom 56.



Slika 56. Promjena napona i struje svežnja u ovisnosti o vremenu,
a – cjelokupna simulacija, b – prvih 2000 s

S obzirom da je uvjet simulacije konstantna snaga, nužno je da je umnožak struje i napona u svakom trenutku simulacije konstantan. Stoga se prema slici 56 vidi obrnuto proporcionalna promjena napona u odnosu na struju. Nagla promjena spomenutih veličina u početku simulacije uvjetovana je promjenom temperature (povišenjem) te dolazi do smanjenja potrebnog napona za odvijanje elektrokemijske reakcije i povećanja struje. Kako vrijeme simulacije odmiče (prema dijagramu a) primjećuje se lagani porast napona uslijed povećanja tlaka na katodi.

Slikom 57. dana je ovisnost naponskih gubitaka unutar elektrolizatora u ovisnosti o vremenu.

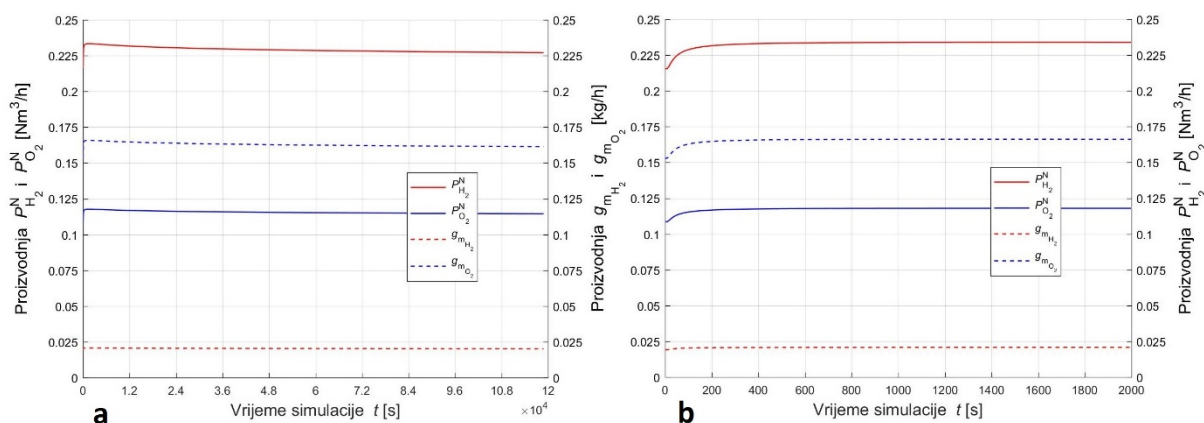


Slika 57. Gubici napona u ovisnosti o vremenu,
a – cjelokupna simulacija, b – prvih 2000 s

Osim reverzibilnog napona i napona članka, svi ostali naponi su prikazani kao zbroj sa reverzibilnim naponom, zbog bolje preglednosti. Drugim riječima, primjerice u vremenu

simulacije od 24000 s, napon uslijed promjene tlaka (žuta krivulja) dostiže vrijednost 1,3 V umanjenu za vrijednost reverzibilnog tlaka (crvena krivulja) 1,2 V u tom istom vremenu. Prema slici 57 vidljivi su padovi aktivacijskih napona (plave krivulje), napona uslijed tlaka i ohmskog napona (roza krivulja) u početku simulacije uslijed povećanja temperature. Difuzijski naponi (zelene krivulje) ostaju nepromijenjeni jer nisu previše osjetljivi na promjenu temperature, njihova promjena postaje zamjetna kod promjene tlaka. S obzirom da tlak raste samo na strani katode (za uvjete dane simulacijom, to ne mora biti slučaj), difuzijski napon anode ostaje nepromijenjen tijekom čitave simulacije i jednak je reverzibilnom (stoga nije vidljiv na dijagramu jer je prekriven krivuljom reverzibilnog napona). Difuzijski tlak na katodi vrlo polako raste, čime se dolazi do zaključka da se zanemarivanjem promjene difuzijskih napona u modelu PEM elektrolizatora ne uvodi prevelika pogreška. S druge strane, napon uslijed promjene tlaka ima osjetniju promjenu tijekom promjene tlaka na strani katode i njega se ne smije zanemariti. Ohmski i aktivacijski naponi ostaju nepromijenjeni (nakon temperaturne promjene) tijekom ostatka simulacije i neovisni su o promjeni tlaka.

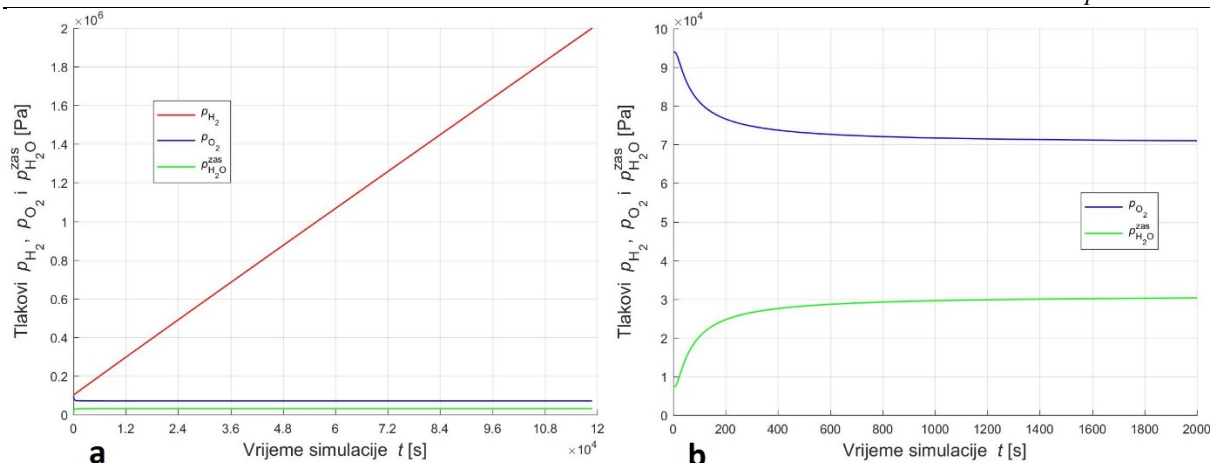
Slikom 58. dana proizvodnja kisika i vodika.



**Slika 58. Proizvodnja vodika i kisika u ovisnosti o vremenu,
a – cjelokupna simulacija, b – prvih 2000 s**

Volumenska proizvodnja vodika $P_{H_2}^N$ je dvostruko veća od proizvodnje kisika $P_{O_2}^N$, ali uslijed mnogo veće gustoće kisika, masena proizvodnja kisika $g_{m_{O_2}}$ je šesterostruko veća od vodika $g_{m_{H_2}}$. Promjena proizvodnje uslijed povećanja temperature je pozitivna (manji napon, veća struja, veća proizvodnja).

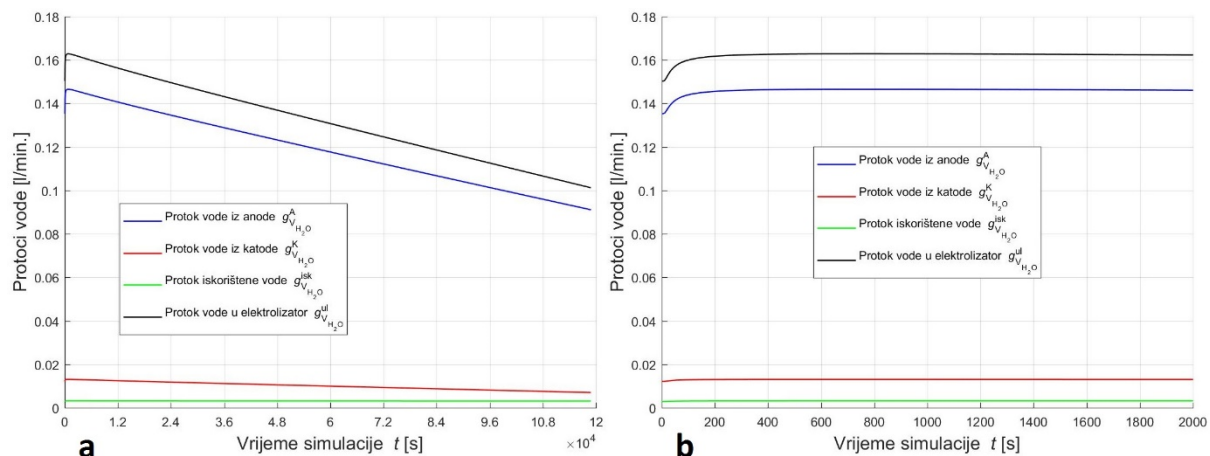
Slikom 59 dane su promjene tlakova plinova unutar elektrolizatora.



Slika 59. Promjene tlakova plinova u ovisnosti o vremenu,
a – cjelokupna simulacija, b – prvih 2000 s

Tijekom cjelokupne simulacije tlak vodika (crvena linija) linearno raste, dok je tlak kisika (plava linija) i zasićene vodene pare (zeleno linija) nepromijenjen. Uvidom u dijagram b, primjećuje se znatan porast tlaka zasićene vodene pare uslijed promjene radne temperature. Kako zbroj parcijalnog tlaka kisika i zasićene vodene pare mora dati ukupan (atmosferski) tlak anode, promjena tlaka kisika je obrnuto proporcionalna promjeni tlaka zasićene vodene pare.

Konačno, slikom 60 dani su protoci vode na ulazu i izlazu iz elektrolizatora.



Slika 60. Volumenski protoci vode na ulazu i izlazu iz svežnja u ovisnosti o vremenu,
a – cjelokupna simulacija, b - prvih 2000 s

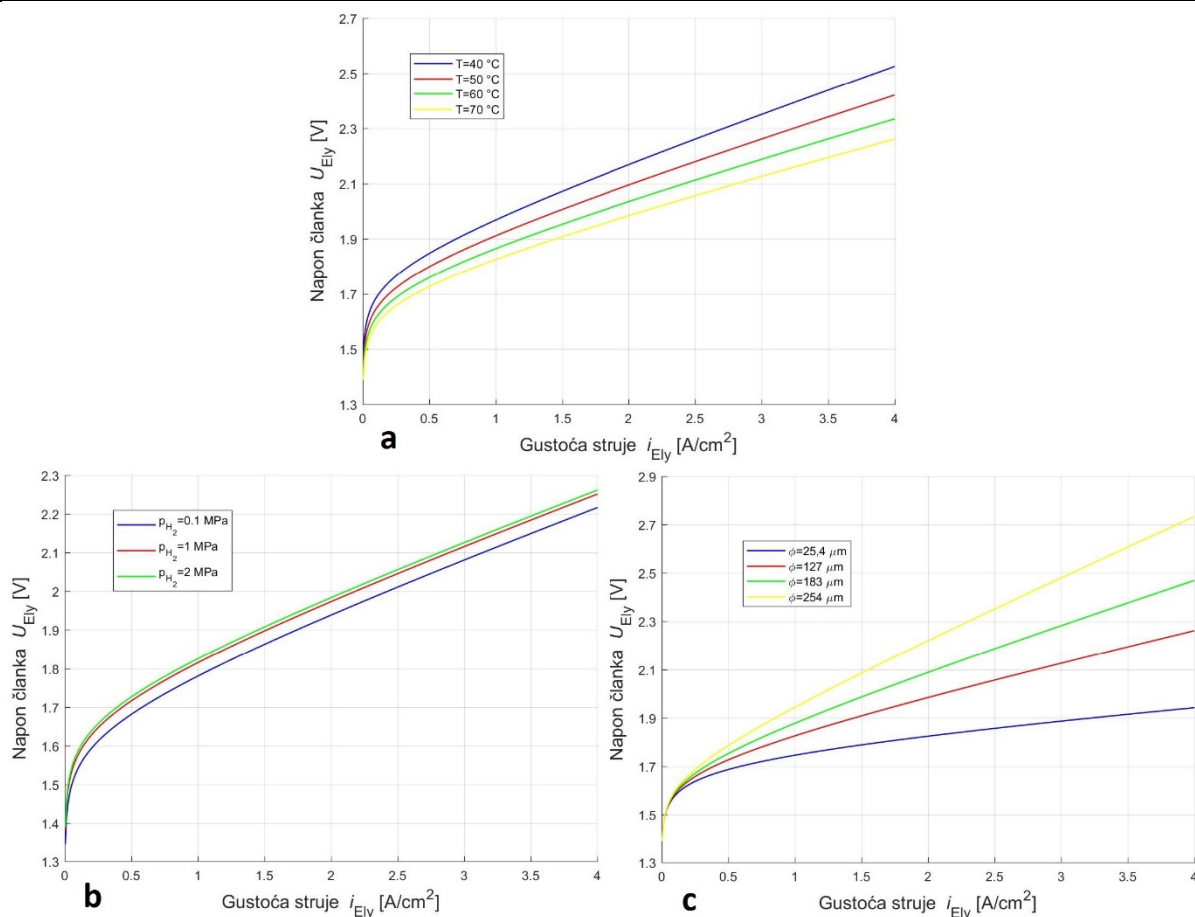
Protok vode koji ulazi u elektrolizator (crna linija) jednak je zbroju protoka iskorištene vode (zeleno linija), vode koja izlazi sa vodikom sa strane katode (crvena linija) i vode koja izlazi sa kisikom sa strane katode (plava linija). Protok vode koji izlazi sa katodne strane je protok koji je prošao kroz membranu uslijed elektroosmoze, koncentracijskih razlika (difuzije) i razlika tlakova. Kako se tijekom simulacije povećava razlika tlakova između anode i katode, sve više vode se sa strane katode vraća nazad na stranu anode, što objašnjava silaznu karakteristiku

protoka vode iz katode s prolaskom vremena. Protok vode na ulazu u elektrolizator ima nagliju silaznu promjenu od protoka vode iz katode, jer je definiran preko stehiometrijskog faktora koji iznosi deset što znači da će za promjenu protoka vode iz katode, protok vode u elektrolizator biti otprilike deset puta veći (osim protoka vode, stehiometrijski faktor se množi i sa proizvedenim vodikom, vidjeti jedn. (4.61)). Zanimljiva i skoro pa ne zamjetna koincidencija jest da je protok iskorištene vode konstantan, iako se proizvodnja vodika uslijed promjene temperature osjetno povećava (slika 58, dijagram b). Razlog tome jest taj što je i gustoća vode ovisna o temperaturi, i to obrnuto proporcionalno, odnosno s povećanjem temperature gustoća se smanjuje. Ono što je zanimljivo je da se gustoća smanjuje upravo toliko, koliko se povećava proizvodnja vodika, čime se dobiva konstantna linija protoka iskorištene vode.

6.3.2. Dijagramski prikazi rezultata u ovisnosti o gustoći struje

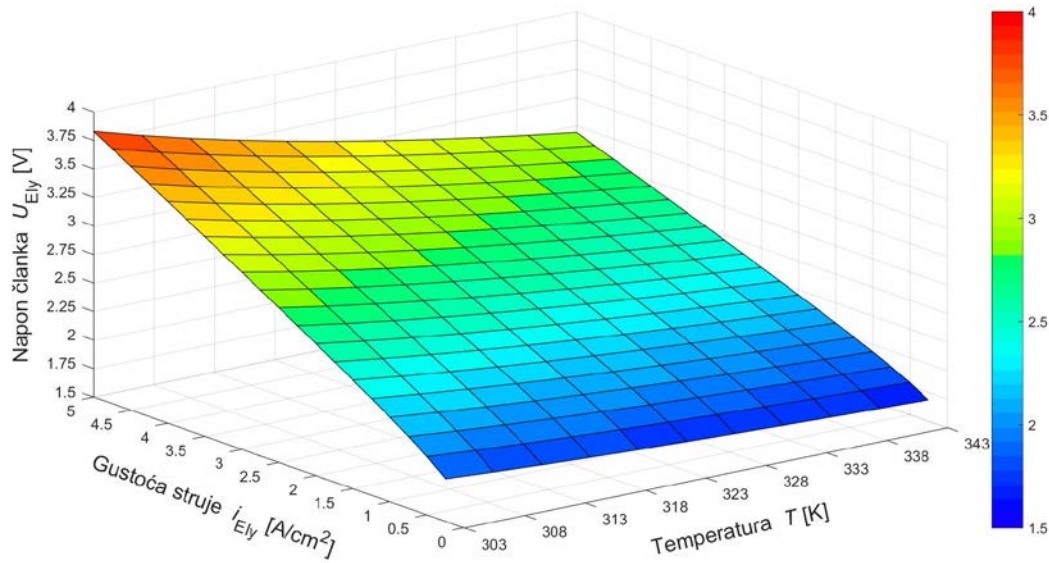
Kako bi se omogućio prikaz polarizacijske krivulje zadanog modela, potrebno je za ulaznu varijablu matematičkog modela postaviti struju linearnog porasta uz pomoć koje će se izračunati potreban napon članka elektrolizatora (ovisnost napona i struje svežnja nije više povezana sa snagom, snaga je promjenjiva i nedefinirana). Za kvalitetniju predodžbu rezultata, tlak vodika je postavljen na 2 MPa i nepromjenjiv je kao i temperatura koja se drži na konstantnih 70 °C. Obje vrijednosti su takve, osim ako u dijagramskim prikazima nije naznačeno drugačije, kada se drže konstantnima pri tim drugačijim vrijednostima.

Na slici 60 prikazane su polarizacijske krivulje (napon članka u ovisnosti o gustoću struje) kojima se najbolje opisuje rad elektrolizatora.



Slika 61. Polarizacijske krivulje elektrolizatora za različite temperature (a), tlakove (b) i debljine membrane (c)

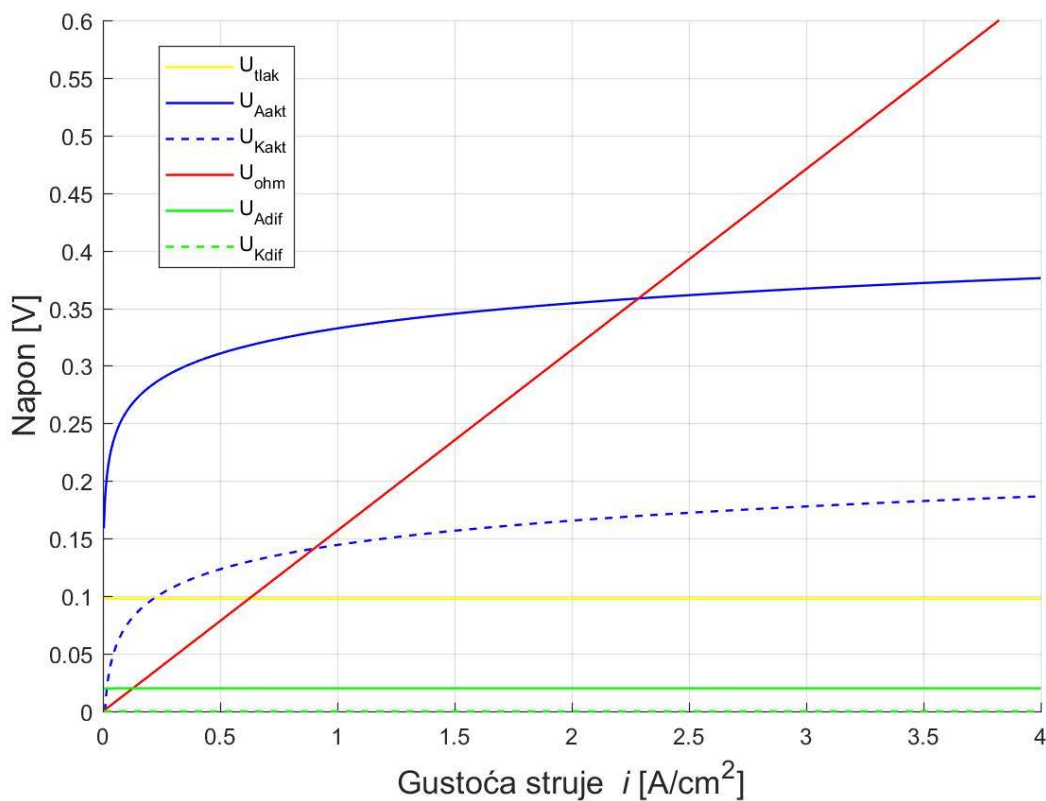
Očita i dosad već obrađena problematika jest da napon članka raste uslijed porasta gustoće struje, ono što je bitnije za naglasiti iz ovih dijagrama jest da se porastom temperature (dijagram a) smanjuje potreban napon članka iz razloga što su aktivacijski gubici (posebice na anodi) pri višoj temperaturi manji (oni najviše utječu na promjenu napona članka). Rast tlaka (samo na katodi) skoro pa neprimjetno povećava napon članka (dijagram b). Najizraženija promjena napona članka jest uslijed promjene debljine membrane (dijagram c) čija veća vrijednost uzrokuje veći otpor prolasku protona vodika. Zgodniji način prikaza promjene napona članka u ovisnosti o gustoći struje i temperaturi dan je 3D dijagramom prema slici 62.



Slika 62. 3D dijagram ovisnosti napona, gustoće struje i temperature

Iz slike 62 se jasnije vidi pad napona članka uslijed povišenja temperature i smanjenja gustoće struje.

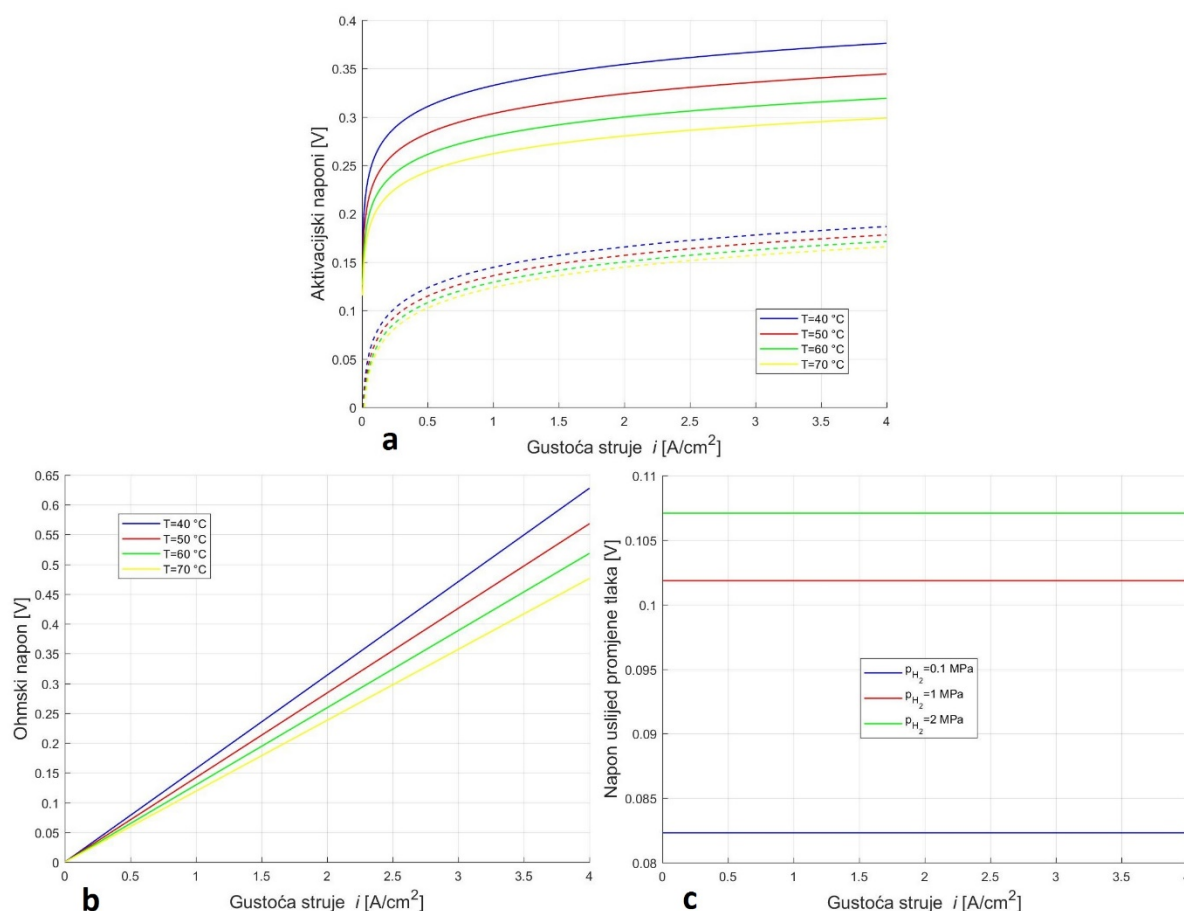
Slikom 63 dan je prikaz naponskih gubitaka u ovisnosti o gustoći struje.



Slika 63. Gubici napona u ovisnosti o gustoći struje

Slikom 63 prvo što se zamjećuje je nagli linearni porast ohmskog otpora (crvena linija) koji je jedini linearno proporcionalan gustoći struje. Aktivacijski naponi (plave linije) anode (puna) i katode (iscrtkana) u početku naglo rastu, a kasnije se blago linearno povećavaju s gustoćom struje (karakteristika logaritamske funkcije). Logično, napon uslijed promjene tlaka (žuta linija) i difuzijski naponi (zelene linije) ostaju nepromijenjeni jer ne ovise o gustoći struje, već samo o tlaku koji se u ovoj simulaciji drži konstantnim.

Slika 64 prikazuje promjenu nekih naponskih gubitaka u ovisnosti gustoći struje i uz promjenu nekih radnih parametara.

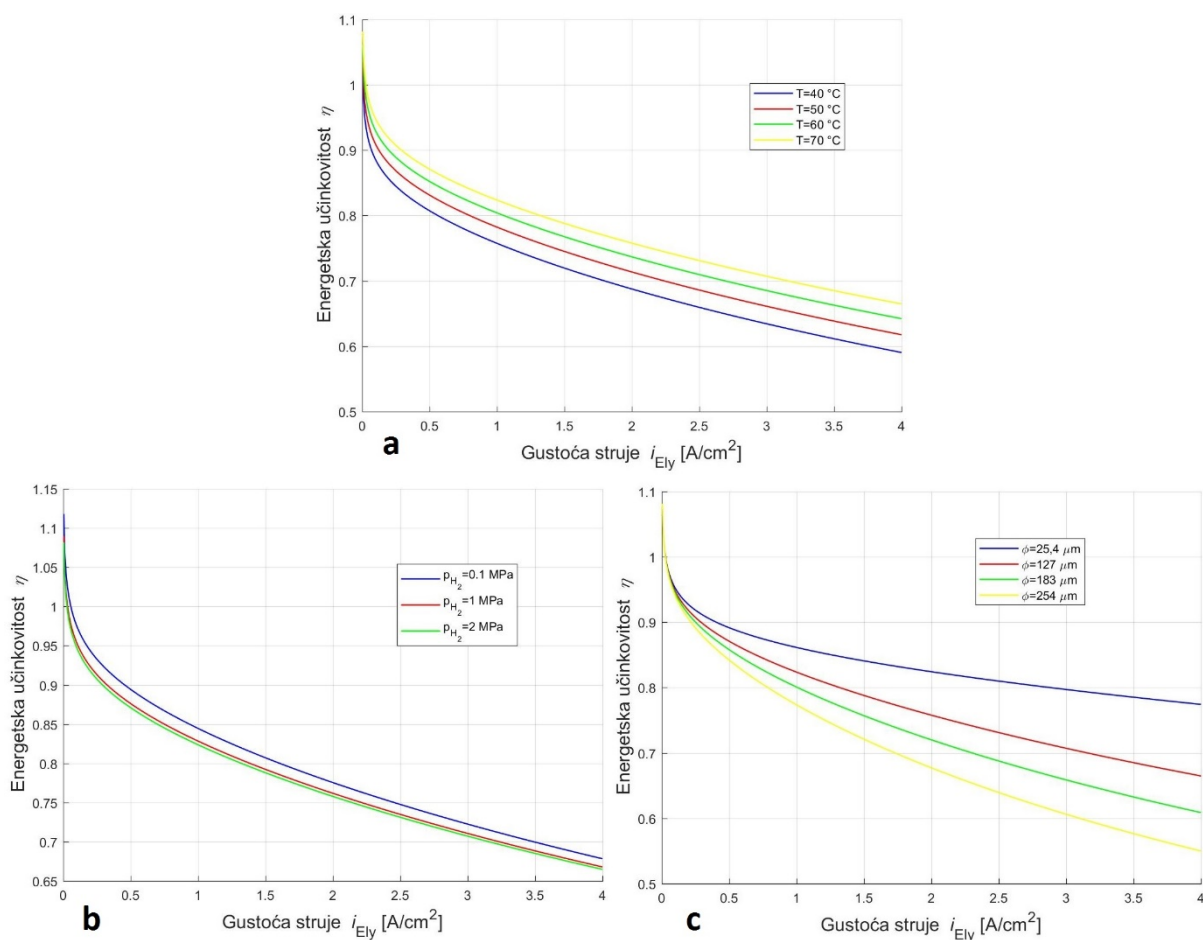


Slika 64. Promjene nekih naponskih gubitaka u ovisnosti o gustoći struje

Dijagramom a je prikazan pad aktivacijskih gubitaka uslijed povećanja temperature, što je i logično, jer viša temperatura omogućava ubrzavanje elektrokemijske reakcije. Ohmski napon prema dijagramu b također opada s porastom temperature jer se s većom temperaturom povećava provodljivost membrane i električki vodljivih elemenata u svežnju. Isto tako treba napomenuti da visoka temperatura isušuje membranu što znatno povećava otpor provođenju protona, no to je veći problem kod gorivnih članaka nego li kod elektrolizatora. Dijagram c

prikazuje promjenu napona uslijed promjene tlaka i njegovu konstantnu vrijednost neovisnu o promjeni gustoće struje.

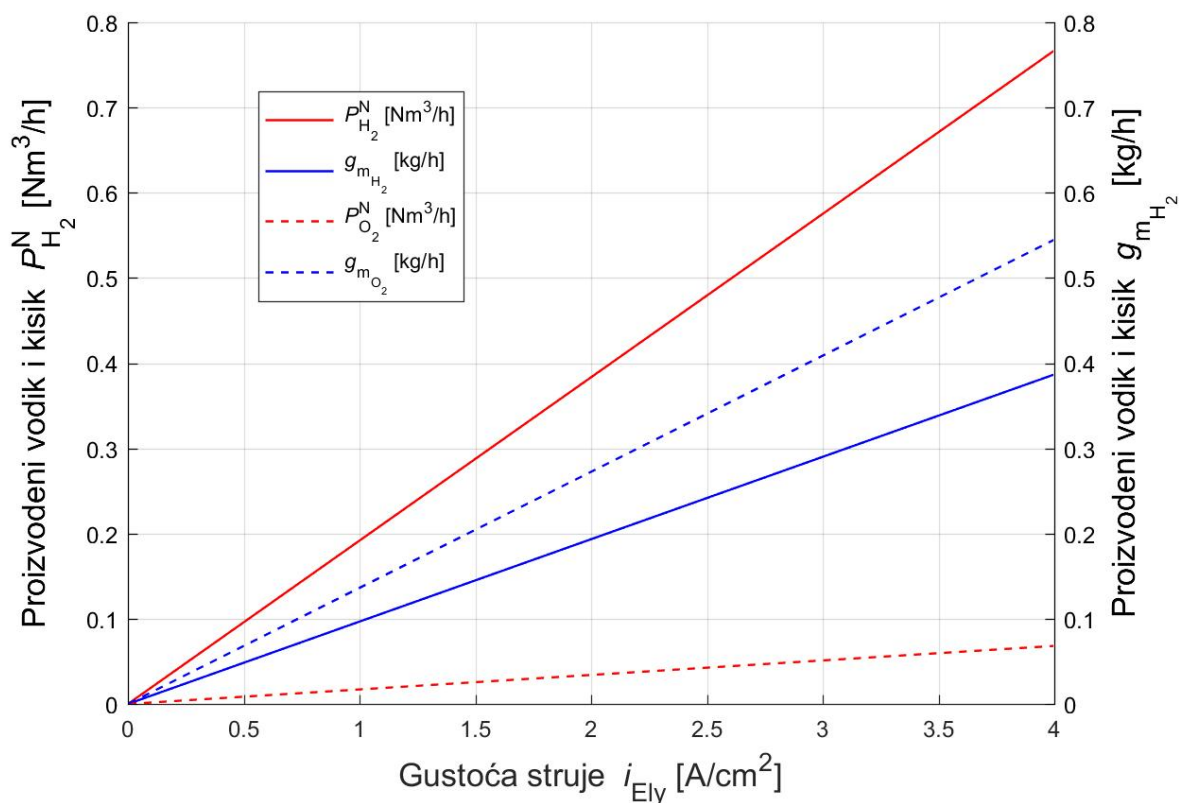
Ovisnost energetske učinkovitosti o gustoći struje dana je slikom 65.



Slika 65. Energetska učinkovitost u ovisnosti o gustoći struje pri različitim temperaturama (a), tlakovima (b) i debljinama membrane (c)

Energetska učinkovitost se poput napona članka elektrolizatora, o kojemu i ovisi, povećava s porastom temperature, smanjenjem tlaka i debljine membrane. Pri niskim gustoćama struje (<0.1 A/cm²) veća je od jedan, što znači da je elektrokemijska reakcija endotermna (Potrebna je toplina iz okoline za odvijanje reakcije), odnosno da je napon članka elektrolizatora manji od termoneutralnog napona.

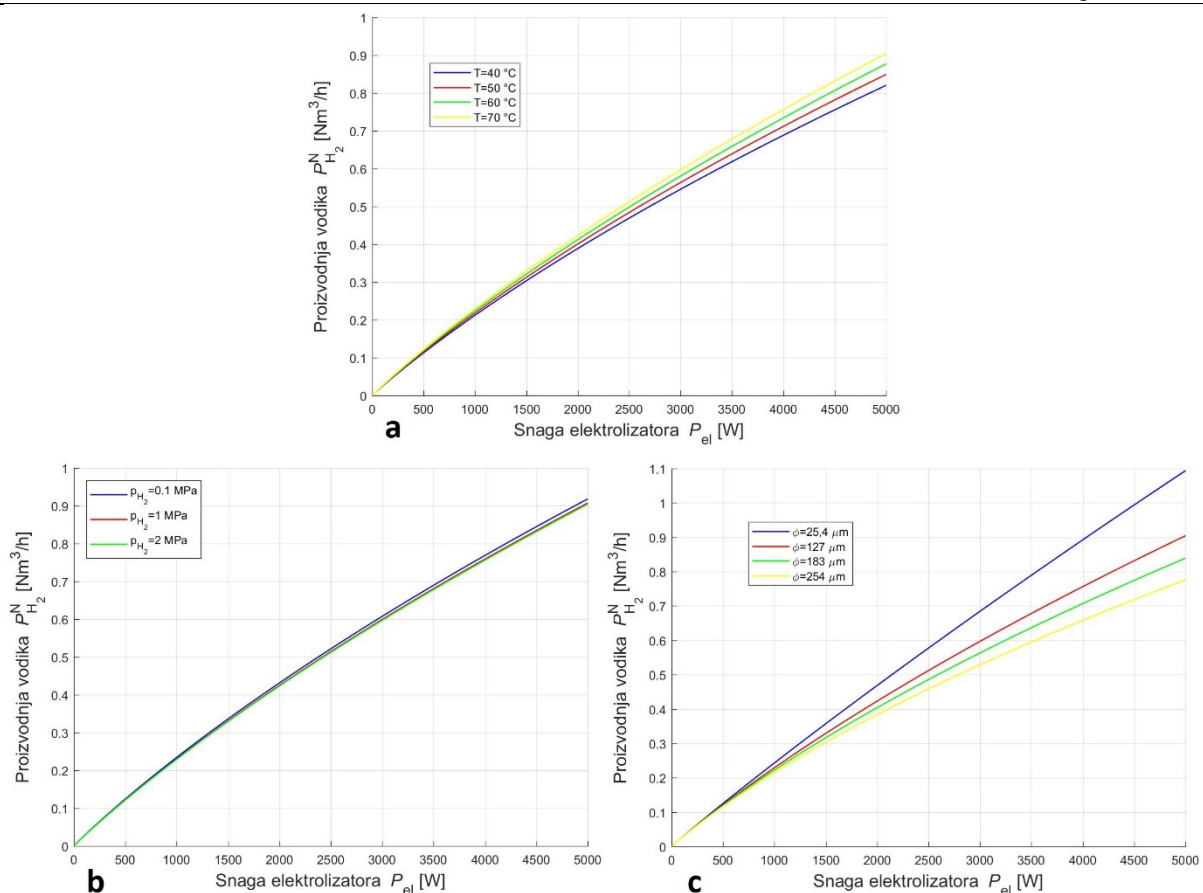
Proizvodnja u ovisnosti o gustoći struje prikazana je slikom 66.



Slika 66. Proizvodnja vodika ovisna o gustoći struje

Proizvodnja vodika je linearno i proporcionalno ovisna o gustoći struje. Mijenjanjem temperature, tlaka ili debljine membrane njen iznos ostaje isti za istu vrijednost gustoće struje. Kako je i prije spomenuto, iako je volumenska proizvodnja vodika dvostruko veća od kisika, masena proizvodnja kisika je veća od masene proizvodnje vodika zbog velike razlike u gustoći spomenutih plinova.

Konačno, slikom 67 dana je ovisnost proizvodnje vodika o promjeni snage elektrolizatora zadanog broja članaka (15) i aktivne površine (30 cm²).

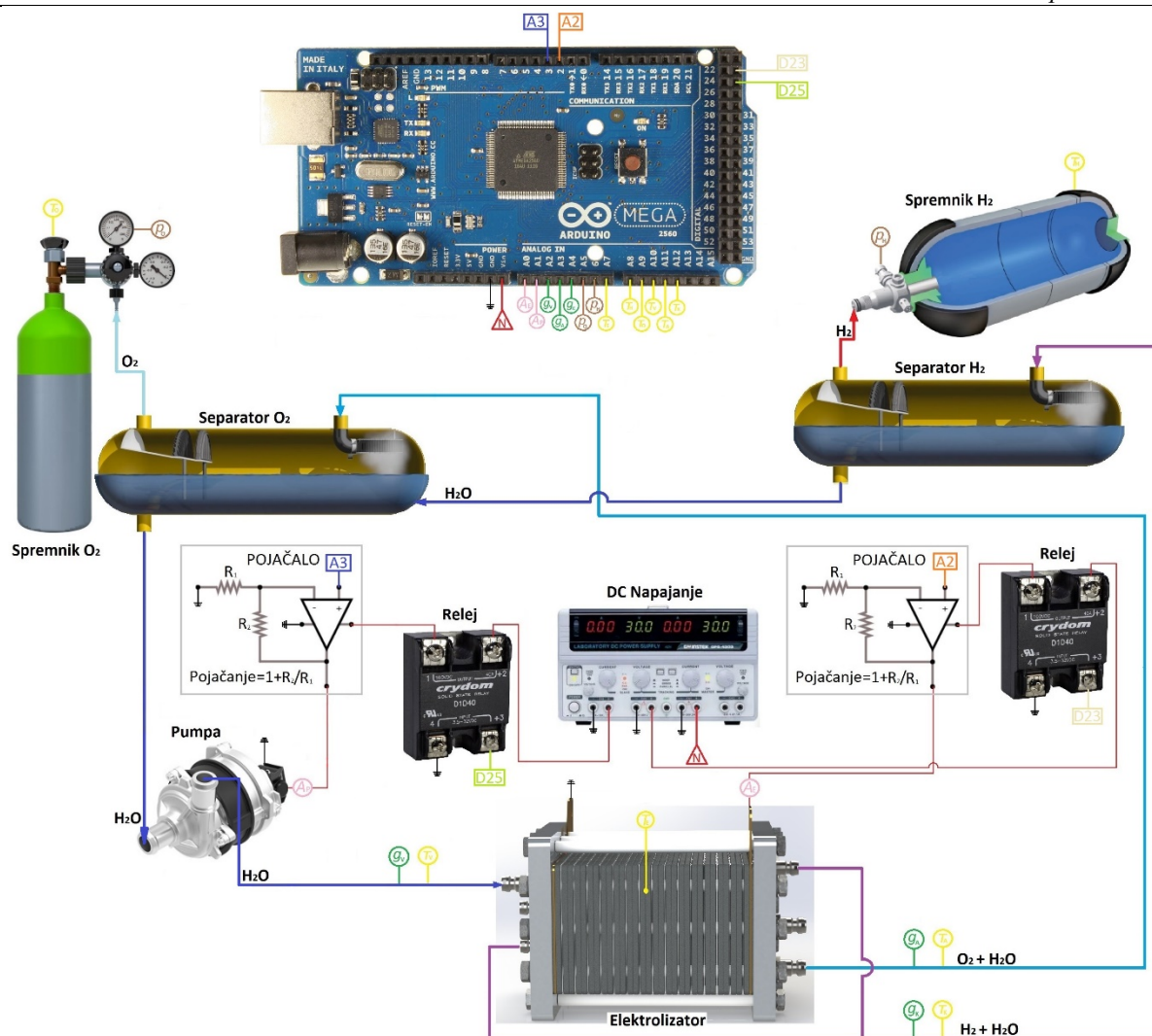


Slika 67. Proizvodnja vodika u ovisnosti o snazi napajanja elektrolizatora pri različitim temperaturama (a), tlakovima i debljinama membrane (c)

Kako se da i naslutiti iz prijašnjih dijagrama, proizvodnost vodika je veća kod većih temperatura, manjih tlakova i tanjih membrana.

6.3.3. Upravljanje PEM elektrolizatorom

Pojednostavljeni sustav PEM elektrolizatora osim komponenti spomenutih u 5. poglavlju konstrukcije, sadrži i osjetnike, mjerne instrumente i upravljačku jedinicu kojom se omogućuje kontroliranje i upravljanje sustava. Neki od osjetnika i mjernih instrumenata su termometri, tlakomjeri, protokomjeri itd... Princip njihova rada neće biti obrađen, već će se za njih samo pretpostaviti da su idealni (nema mjernog odstupanja i kašnjenja) i da osiguravaju potreban oblik signala kojeg će mikroprocesor moći zaprimiti i obraditi (analogni signal unutar granica od 0 - 5 V). Shematski prikaz sustava sa svim osjetnicima, izvršnim organima i upravljačkom jedinicom prikazan je slikom 68.



Slika 68. Shematski prikaz sustava PEM elektrolizatora

Napajanje osigurava istosmjernje struje od 7 - 12 V za mikroprocesor Arduino MEGA, od 24 V za napajanje pojačala pumpe i od 40V za napajanje pojačala svežnja. Između pojačala pumpe, pojačala svežnja i napajanja nalaze se releji u čvrstom stanju koji se ponašaju kao sklopke, kada im je na ulazu prisutan signal od 3 - 12 V (signal šalje Arduino) provode struju napajanja prema pojačalima, u suprotnom (kada Arduino ne šalje signal), ne provode. Svrha pojačala jest da pojačaju signal koji zaprimaju na ulazu od Arduina. Svi osjetnici označeni su kružnim okvirom i simbolom pripadajuće boje, ovisno o vrsti fizikalne veličine te ujedno predstavljaju ulazne analogne signale Arduinu. Izlazne veličine Arduina kojima se upravlja sustavom su PWM (engl. *Pulse – Width Modulation*) signali (0 - 5 V) te su dani pripadajućim simbolom unutar pravokutnog okvira. Na ulazu vode u svežanj mjeri se temperatura i protok, kao i na izlazu na strani anode i katode gdje su prisutne mješavine vode i plina. U spremnicima kisika i vodika se mjeri temperatura i tlak, a serijski spojeni ampermetri mjere jakost struje kroz elektrolizator i pumpu. Konačno, mjeri se temperatura elektrolizatoru koja je za ovaj jednostavan primjer

jednaka svim ostalim mjerenim temperaturama jer se toplinski proračun u okviru ovog rada nije obradio, no treba imati na umu da se u stvarnom elektrolizatoru i izvan njega javlja promjenjivo toplinsko polje. Tablicom je dan popis svih ulaznih i izlaznih veličina Arduina i njihovo značenje.

Tablica 16. Ulazni i izlazni signali Arduina

Simbol	Oznaka unutar Arduina	Vrsta signala [Oznaka pina]	Značenje [jedinica]
A_E	I_el_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A0]	Izmjerena struja elektrolizatora [A]
A_P	I_pu_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A1]	Izmjerena struja pumpe [A]
g_V	g_H2O_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A2]	Izmjereni protok vode na ulazu u elektrolizator [cm ³ /h]
g_A	g_H2O_A_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A3]	Izmjereni protok mješavine vode i plina na izlazu iz elektrolizatora na strani anode [cm ³ /h]
g_K	g_H2O_K_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A4]	Izmjereni protok mješavine plina i vode na izlazu iz elektrolizatora na strani katode [cm ³ /h]
p_O	p_O2_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A5]	Izmjereni tlak u spremniku kisika [Pa]
p_H	p_H2_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A6]	Izmjereni tlak u spremniku vodika [Pa]
T_E	T_el_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A7]	Izmjerena temperatura elektrolizatora [K]
T_H	T_H2_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A8]	Izmjerena temperatura elektrolizatora [K]
T_O	T_O2_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A9]	Izmjerena temperatura elektrolizatora [K]
T_V	T_H2O_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A10]	Izmjerena temperatura elektrolizatora [K]
T_A	T_H2O_A_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A11]	Izmjerena temperatura elektrolizatora [K]
T_K	T_H2O_K_inp	Ulazni analogni signal (0 - 5 V) [A12]	Izmjerena temperatura elektrolizatora [K]
A2	U_el	Izlazni PWM signal (0 - 5 V) [2]	Izračunat potreban izlazni napon za pojačalo svežnja [V]
A3	U_pu	Izlazni PWM signal (0 - 5 V) [3]	Izračunat potreban izlazni napon za pojačalo pumpe [V]
D23	REL_el	Izlazni digitalni signal (0 ili 5 V) [23]	Izlazni signal koji svojim prisustvom održava provođenje releja svežnja [V]
D25	REL_pu	Izlazni digitalni signal (0 ili 5 V) [25]	Izlazni signal koji svojim prisustvom održava provođenje releja pumpe [V]

Kako bi se omogućilo dobivanje ulaznog analognog signala (UAS), potrebno je vrijednosti izmjerenih fizikalnih veličina skalirati na potreban raspon od 0 - 5 V koristeći granične vrijednosti fizikalnih veličina. Te granične vrijednosti dane su tablicom 17. Granične

vrijednosti su dane samo za korištene parametre unutar Arduina, ostale ulazne parametre će se zanemariti ali su ostavljeni kao mogućnost kasnije nadogradnje proračuna i programskog koda.

Tablica 17. Granične vrijednosti parametara u ovisnosti o UAS

Izmjerena fizikalna veličina	Maksimalna vrijednost za UAS od 0 V	Maksimalna vrijednost za UAS od 5 V
A_{el} [A]	0 [A]	50 [A]
g_K [cm ³ /h]	0 [cm ³ /h]	1023 [cm ³ /h]
p_H [Pa]	0 [Pa]	2000000 [Pa]
T_E [K]	0 [K]	360 [K]

Kada na ulaz Arduina dolazi UAS (0 – 5 V), on se pretvara u digitalni signal (DS) koji ima raspon cijelih brojeva od 0 - 1023 kojima opisuje taj signal. Primjerice za UAS od 3V, DS unutar Arduina bi iznosio 613. Matematički proračun unutar Arduina mora biti sa realnim fizikalnim veličinama, jer su i jednadžbe tako postavljene. Stoga se ili jednadžbe preuređuju za DS, ili se DS preuređuje za jednadžbe. Isto tako kod izlaznih signala 2 i 3, Arduino vrijednost pretvara iz DS u izlazni PWM signal koji se definira kao raspon brojeva od 0 – 255, gdje, primjerice, signal vrijednosti 64 znači da će za 64/255 dio vremenskog perioda napon na pinu biti 5 V, a ostatak perioda $\left(\frac{255-64}{255}\right)$ će napon biti 0 V (vremenski period za Arduino je 1/500 s). Za izlazne signale A23 i A25, Arduino ne radi nikakvu pretvorbu jer su oni digitalni izlazi koji mogu biti jedino ili 0 V ili 5 V. Programski kod Arduina kojim se omogućuje zaprimanje procesuiranje, proračunavanje i slanje ulaznih i izlaznih signala sustava prikazan je slikama 69 i 70. Programski kod je pisan u C++ i upisuje se u softverski program Arduino [44] na računalu te se preko USB- porta prebacuje na Arduino MEGA.

```

#include <math.h>          // pozivamo iz knjižnice kod kako bi mogli vršiti matematičke operacije

// KONSTANTE
float P_el=1000;          // Snaga elektrolizatora [W]
float V_H2 = 0.5;        // Volumen spremnika vodika [m^3]
float V_O2 = 5;          // Volumen spremnika kisika [m^3]
float R = 8.314;          // Opća plinska konstanta [J/molK]
float Sh = 10;           // Stehiometrijski faktor
float N=15;              // Broj članaka
float H_mg_H2=286000;    // Gornja ogrjevna vrijednost vodika [J/mol]
float M_H2O=18;          // Molarna masa vode [kg/kmol]

// ARDUINO ULAZI
// Definiraju se imena ulaza
int I_el_inp = A0;       // Pin izmjerene struje elektrolizatora
int I_pu_inp = A1;       // Pin izmjerene struje pumpe
int g_H2O_inp = A2;      // Pin izmjerenog protoka vode na ulazu u elektrolizator
int g_H2O_A_inp = A3;    // Pin izmjerenog protoka vode na izlazu iz elektrolizatora na strani anode
int g_H2O_K_inp = A4;    // Pin izmjerenog protoka vode na izlazu iz elektrolizatora na strani katode
int p_O2_inp = A5;       // Pin izmjerenog tlaka u spremniku kisika
int p_H2_inp = A6;       // Pin izmjerenog tlaka u spremniku kisika
int T_el_inp = A7;       // Pin izmjerene temperature elektrolizatora
int T_H2_inp = A8;       // Pin izmjerene temperature vodika u spremniku
int T_O2_inp = A9;       // Pin izmjerene temperature kisika u spremniku
int T_H2O_inp = A10;     // Pin izmjerene temperature vode na ulazu u elektrolizator
int T_H2O_A_inp = A11;   // Pin izmjerene vode na izlazu iz elektrolizatora na strani anode
int T_H2O_K_inp = A12;   // Pin izmjerene temperature vode na izlazu iz elektrolizatora na strani katode

// ARDUINO IZLAZI
// Definiraju se imena izlaza
int U_el = 2;            // PWM signal izlaznog napona koji odlazi na pojačalo svežnja
int U_pu = 3;            // PWM signal izlaznog napona koji odlazi na pojačalo pumpe
int REL_el = 23;         // DS signal (0 V (LOW) ili 5 V (HIGH)) koji upravlja relejem svežnja
int REL_pu = 25;         // DS signal (0 V (LOW) ili 5 V (HIGH)) koji pali i upravlja relejem pumpe

void setup() {
  // put your setup code here, to run once:

  // ARDUINO ULAZNI PINOVI
  // Objašnjava se Arduinu koji su mu pinovi ulazni, a koji izlazni
  pinMode (I_el_inp, INPUT);
  pinMode (I_pu_inp, INPUT);
  pinMode (g_H2O_inp, INPUT);
  pinMode (g_H2O_A_inp, INPUT);
  pinMode (g_H2O_K_inp, INPUT);
  pinMode (p_O2_inp, INPUT);
  pinMode (p_H2_inp, INPUT);
  pinMode (T_el_inp, INPUT);
  pinMode (T_H2_inp, INPUT);
  pinMode (T_O2_inp, INPUT);
  pinMode (T_H2O_inp, INPUT);
  pinMode (T_H2O_A_inp, INPUT);
  pinMode (T_H2O_K_inp, INPUT);

  // ARDUINO IZLAZNI PINOVI:
  // Objašnjava se Arduinu koji su mu pinovi ulazni, a koji izlazni
  pinMode (U_el, OUTPUT);
  pinMode (U_pu, OUTPUT);
  pinMode (REL_el, OUTPUT);
  pinMode (REL_pu, OUTPUT);

  // PALJENJE RELEJA ELEKTROLIZATORA I PUMPE:
  digitalWrite (REL_pu, HIGH);
  digitalWrite (REL_el, HIGH);

  Serial.begin(9600);    // Započinje se komunikacija sa Arduinom preko serial
                        // monitora pri brzini od 9600 bita po sekundi.
}

```

Slika 69. Prvi dio koda

```

void loop() {
  // put your main code here, to run repeatedly:

  // Ako je tlak u spremniku dosegao 2000000 Pa, ugasi releje elektrolizatora i pumpe
  if (analogRead(p_H2_inp) == 1023){
    digitalWrite(REL_el, LOW);
    digitalWrite(REL_pu, LOW);
  };

  float I_el=analogRead(I_el_inp);      // Očitaj vrijednost DS na pinu I_el_inp
  float T_el=analogRead(T_el_inp);      // Očitaj vrijednost DS na pinu T_el_inp
  float g_H2O_K=analogRead(g_H2O_K_inp); // Očitaj vrijednost DS na pinu g_H2O_K_inp

  float I_el_stv=(973+49*I_el)/1022;     // Jednadžba kojom se DS I_el_inp pretvara u
                                          // stvarnu vrijednost struje elektrolizatora u [A]

  float T_el_stv=(663+359*T_el)/(1022);  // Jednadžba kojom se DS T_el_inp pretvara u
                                          // stvarnu vrijednost temperature elektrolizatora u [K]

  float g_H2O_K_stv=g_H2O_K;             // Jednadžba kojom se DS g_H2O_K_inp pretvara u stvarnu
                                          // vrijednost protoka vode koji napušta katodu u [cm^3/h]

  float ro_H2O=(1143.43-0.4833*T_el_stv); // Jednadžba za dobivanje gustoće vode u
                                          // ovisnosti o temperaturi u [kg/m^3]

  float U_tn=(1404.5+0.15784*T_el_stv+0.00038037*(T_el_stv*T_el_stv))/1000; // Jednadžba za dobivanje termoneutralnog
                                          // napona u ovisnosti o temperaturi u [V]

  float g_H2=(I_el_stv*N*U_tn*3600)/(H_mg_H2); // Jednadžba kojom se izračunava proizvodnja vodika u [mol/h]
  float g_H2O_isk=(g_H2*M_H2O*1000)/ro_H2O; // Jednadžba kojom se izračunava iskorišteni protok vode u [cm^3/h]
  float g_pu=(g_H2O_K_stv+g_H2O_isk)*Sh;     // Jednadžba kojom se izračunava potrebni protok vode iz pumpe u [cm^3/h]

  float U_el_out=((37084*P_el)-1505*I_el-29885)/(5421+273*I_el); //Jednadžba kojom se izračunava potreban
                                                                  // PWM signal na izlazu U_el

  float U_pu_out=(254*g_pu+9745)/(9999);      // Jednadžba kojom se izračunava potreban
                                                                  // PWM signal na izlazu U_pu

  analogWrite(U_el,int(U_el_out));           // Postavljanje vrijednosti U_el_out na izlaz U_el
  analogWrite(U_pu,int(U_pu_out));           // Postavljanje vrijednosti U_el_out na izlaz U_el

  // Printanje zadanih veličina u serial monitor kako bi se provjerila ispravnost koda
  Serial.println(I_el);
  Serial.println(T_el);
  Serial.println(g_H2O_K);
  Serial.println(I_el_stv);
  Serial.println(T_el_stv);
  Serial.println(g_H2O_K_stv);
  Serial.println(ro_H2O);
  Serial.println(U_tn);
  Serial.println(g_H2);
  Serial.println(g_H2O_isk);
  Serial.println(g_pu);
  Serial.println(U_el_out);
  Serial.println(U_pu_out);

  delay(10000); // uvođenje kratkog delaya kako bi se vrijednosti u serial monitoru mogle očitati
}

```

Slika 70. Drugi dio koda

Matematički proračun unutar koda obuhvaća zavisnost struje i napona elektrolizatora, odnosno osigurava da je njihov umnožak u svakom trenutku jednak zadanoj snazi elektrolizatora (P_{el}) na način da se izlaznim PWM signalom U_{el} regulira napon elektrolizatora preko pojačala svežnja (pojačalo svežnja ima pojačanje 8 jer za maksimalan napon iz Arduina od 5 V, on osigurava maksimalan mogući napon za elektrolizator u iznosu od $(8 \cdot 5)$ 40 V). Osim nekih potrebnih parametara koji se računaju (gustoća vode, termoneutralni napon, proizvodnja vodika), proračun također obuhvaća ovisnost brzine proizvodnje vodika o potrebnom protoku vode na ulazu u elektrolizator, odnosno osigurava se konstantan željeni stehiometrijski faktor

na način da se izlaznim PWM signalom U_{pu} regulira napon pumpe preko pojačala pumpe (pojačalo pumpe ima pojačanje 4.8, jer za maksimalan napon iz Arduina od 5 V, on osigurava maksimalan mogući napon za pumpu u iznosu od $(4.8 \cdot 5) 24$ V). Jasno je da promjenom napona pumpe mijenjamo njen protok, jer je pumpa upravljana istosmjernim motorom čiji se broj okretaja mijenja sa naponom. Važno za naglasiti jest da iz pinova 2 i 3 izlaze PWM signali koji nisu najbolji za upravljanje jer imaju promjenjiv napon, stoga je preporučljivo da se, prije ulaska u pojačalo, serijski spoje s diodom i paralelno sa zemljom, kondenzatorom, kako bi se napon „ispeglao“. Također, svi ulazni pinovi moraju biti uzemljeni preko otpornika velikih iznosa (oko 10000 Ω) kako ne bi došlo do „plutajućih“ signala koji daju kriva očitavanja. Ispravnost programskog koda provjerila se učitavanjem koda u mikroprocesor Arduino MEGA i postavljanjem ulaznih signala (uz pomoć adaptera inkrementalne promjene napona), uz istovremeno očitavanje izlaznih pinova 2, 3, A23 i A25.

7. ZAKLJUČAK

Zbog potrebe za što učinkovitijom proizvodnjom vodika proizlazi potreba za istraživanjem i razvojem novijih tehnologija i materijala. Cilj ovog rada bio je opisati, modelirati, proračunati i simulirati PEM elektrolizator, koji predstavlja jednu od obećavajućih tehnologija za masovnu proizvodnju vodika u skoroj budućnosti.

Elektrolizator se sastoji od 15 serijski spojenih članaka koji se sastoje od dvije bipolarne ploče između kojih je stisnuta MEA, višeslojna struktura sastavljena od anode, katode i za protone izmjenjiva membrana. Uz elektrolizator su istražene i potrebne dodatne komponente koje čine sustav elektrolizatora, poput spremnika, pumpe i separatora.

Proračun elektrolizatora obuhvaća većinu fizikalnih pojava koje se javljaju i koje su spomenute u korištenoj literaturi, a posebno difuzijske gubitke uslijed transporta i prolazak vode kroz membranu, koje većina radova uglavnom zanemaruje. Prema rezultatima simulacije uvidjelo se da su difuzijski gubici dosta maleni i njihovim zanemarivanjem se ne uvodi prevelika greška dok se prolazak vode kroz membranu ne smije zanemariti jer je značajan. Kao što je i prije spomenuto, točnost proračuna se najbolje procjenjuje eksperimentalnim ispitivanjem realnog elektrolizatora. Proučavanjem literature došlo se do zaključka da je mnogo procesa unutar elektrolize i dalje velika nepoznanica te se pri definiranju nekih procesa koriste jednadžbe čiji se rezultati moraju uzeti sa dozom opreza, jer su izvedene iz eksperimentalnih rezultata koji nisu nužno primjenjivi na druge vrste elektrolizatora. Također valja napomenuti da nedovoljna istraženost materije prisiljava autore da predviđaju parametre poput gustoće struje izmjene na elektrodama, kao i koeficijente prijenosa kako bi dobili rezultate koji odgovaraju eksperimentalnim mjerenjima. To samo dokazuje koliko ima prostora za daljnja istraživanja i razvoj ove kompleksne tematike.

Generirani model konstrukcije elektrolizatora predstavlja samo jedan od mnogobrojnih mogućih varijanti konstrukcije i izrađen je prema uzoru na komercijalni svežanj gorivnih članaka.

Vjerodostojnost dobivenih dijagrama simulacije dokazana je njihovom sličnošću s eksperimentalnim podacima u korištenoj literaturi. U svrhu ovog rada koristile su se takve vrijednosti gustoće struje izmjene i koeficijenata prijenosa, kakvima se dobiva proizvodnja vodika prema podacima dobivenim od proizvođača.

LITERATURA

- [1] <https://newenergytreasure.files.wordpress.com/2014/06/hydrogen-economy.jpg>, Datum pristupa: 2.12.2020
- [2] A. Đukić. Proizvodnja vodika elektrolizom vode pomoću sunčeve energije i fotonaponskoga modula, doktorska disertacija, Zagreb, FSB, 2013.
- [3] I. Vedrina. Elektroliza i alkalni elektrolizatori, diplomski rad, Zagreb, FSB, 2014
- [4] H. Zhang, S. Su, G. Lin, J. Chen. Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production, International Journal of Electrochemical science (2012)
- [5] F. Barbir. PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier (2005)
- [6] R. O'Hayre, Suk-Won Cha, W. G. Cocella, F. B. Prinz. Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons (2016)
- [7] D. Tsipalakes. PEM electrolysis fundamentals, prezentacija
- [8] J. J. C. Mancera, F. S. Manzano, J. M. Andújar, F. J. Vivas, A. J. Calderón. An Optimized Balance of Plant for a Medium-Size PEM Electrolyzer: Design, Control and Physical Implementation, Electronics (2020)
- [9] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>, Datum pristupa: 4.12.2020
- [10] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few. Future cost and performance of water electrolysis: an expert elicitation study, International Journal of Hydrogen Energy
- [11] C. Spiegel. PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB, Elsevier (2008)
- [12] MATLAB R2017a, The MathWorks, Natick, Massachusetts, USA, 2017
- [13] S. S. Kumar, V. Himabindu. Hydrogen production by PEM water electrolysis, Materials Science for Energy Technologies
- [14] C.Y. Biakua, N.V. Dalea, M.D. Manna, H. Salehfarb, A.J. Petersb, T. Hanb. A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6 kW PEM electrolyzer, International Journal of Hydrogen Energy
- [15] Further Physical Chemistry: Electrochemistry session (<https://www.youtube.com/user/awmckinley1/videos>), Datum pristupa: 27.11.2020
- [16] D. Saebeaa, Y. Patcharavorachotb, V. Hackerc, S. Assabumrungratd, A. Arpornwichanope, S. Authayanunf. Analysis of Unbalanced Pressure PEM Electrolyzer for High Pressure Hydrogen Production, Chemical Engineering Transactions (2017)

- [17] M. Hamdan. High pressure PEM Electrlsysis, Electrolytic Hydrogen Production Workshop NREL (2014)
- [18] A. Pashaei, E. Balouji, A. Rahnama. Hydrogen production with water electrolysis method to use in fuel cell for electricity generation, 4th Conference on Emerging Trends in Energy Conservation (2014)
- [19] D. Saebeaa, Y. Patcharavorachotb, V. Hackerc, S. Assabumrungratd, A. Arpornwichanope, S. Authayanunf. Analysis of Unbalanced Pressure PEM Electrolyzer for High Pressure Hydrogen Production, Chemical Engineering Transactions (2017)
- [20] V. Fateev. High pressure PEM electrolyzers: efficiency, life-time and safety issues, First Intenational Workshop (2013)
- [21] E. Amores, A. Contreras, L. Rodríguez, M. Carrero. Flow field optimization for PEM water electrolysis cell using computational fluid dynamic simulations, European Hydrogen Energy Conference (2018)
- [22] <http://www.ibsinternational.org/ibs-energy/product/10kw-power-solar-inverter-48v>, Datum pristupa: 7.12.2020
- [23] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_\(McQuarrie_and_Simon\)/16%3A_The_Properties_of_Gases/16.02%3A_van_der_Waals_and_Redlich-Kwong_Equations_of_State](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/16%3A_The_Properties_of_Gases/16.02%3A_van_der_Waals_and_Redlich-Kwong_Equations_of_State), Datum pristupa: 15.12.2020
- [24] H.-S. Shin, B. S. Oh. Water transport according to temperature and current in PEM water electrolyzer, International Journal of Hydrogen Energy (2017)
- [25] V. Liso, G. Savoia, S. S. Araya, G. Cinti, S. K. Kær. Modelling and Experimental Analysis of a Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cell at Different Operating Temperatures, Energies (2018)
- [26] R. Garcia-Valverde, N. Espinosa, A. Urbina. Simple PEM water electrolyser model and experimental validation, International Journal of Hydrogen Energy (2011)
- [27] N.V. Dale, M.D. Mann, H. Salehfar. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics, Journal of Power Sources (2008)
- [28] A. S. Tijani, N. A. B. Kamarudin, F. A. B. Mazlan. Investigation of the effect of charge transfer coefficient (CTC) on the operating voltage of polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer, International Journal of Hydrogen Energy (2017)

- [29] A. H. A. Rahim, A. S. Tijani, F. H. Shukri, S. Hanapi, K. I. Sainan. Mathematical modelling and simulation analysis of PEM electrolyzer system for hydrogen production, Conference paper (2014)
- [30] [http://www.oilngasprocess.com/oil-handling-surfacefacilities/horizontal-two-phase-separ ator.html](http://www.oilngasprocess.com/oil-handling-surfacefacilities/horizontal-two-phase-separ-ator.html), Datum pristupa: 19.12.2020
- [31] <http://www.topsflo.com/mini-liquid-pumps/tf51-a.html>, Datum pristupa: 22.12.2020
- [32] SOLIDWORKS 2016, Dassault Systemes, Velizy-Villacoublay, France
- [33] <https://www.fuelcellstore.com>, Datum pristupa: 1.1.2021
- [34] J. Andersson, S. Gronkvist. Large-scale storage of hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy (2019)
- [35] www.mahytec.com, Datum pristupa: 4.1.2021
- [36] <https://www.airgas.com>, Datum pristupa: 4.1.2021
- [37] <https://www.jianshentank.com/products/lpg-tank-series/lpg-storage-tank.html>, Datum pristupa: 4.1.2021
- [38] A. Baroutaji, J. G. Carton, M. Sajjia, A. G. Olabi. Materials in PEM fuel cells, Materials Science and Materials Engineering (2015)
- [39] Q. Meyera, S. Ashton, P. Boillat, M. Cochet, E. Engebretsen, D. P. Finegan, X. Lu, J. J. Bailey, N. Mansor, R. Abdulaziz, O. O. Taiwo, R. Jervis, S. Torija, P. Benson, S. Foster, P. Adcock, P. R. Shearing, D. J. L. Bretta. Effect of gas diffusion layer properties on water distribution across air-cooled, open-cathode polymer electrolyte fuel cells: A combined ex-situ X-ray tomography and in-operando neutron imaging study, Electrochimica Acta (2016)
- [40] <https://www.meusburger.com>, Datum pristupa: 6.1.2021
- [41] https://m.europages.com/filestore/gallery/c8/18/20980627_81ff6a1c.pdf, Datum pristupa: 8.1.2021
- [42] <https://h2agentur.de/en/pem-electrolysis-stacks/>, Datum pristupa: 8.1.2021
- [43] <https://www.h-tec.com/en/products/pem-stacks/h-tec-series-s/>, Datum pristupa: 8.1.2021
- [44] Arduino 2020, Arduino, Ivrea, Italy

PRILOZI

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija

TEHNIČKA DOKUMENTACIJA

