



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

PULZNÍ GENEROVÁNÍ VODÍKU

HYDROGEN PRODUCTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JÁN POLÁČIK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JIŘÍ POSPÍŠIL, Ph.D.

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Ján Poláček

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Energetické inženýrství (2301T035)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Pulzní generování vodíku

v anglickém jazyce:

Hydrogen production

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Teoretická část práce bude zaměřena na rozbor možností produkce vodíku s ohledem na technické a ekonomické aspekty. Hlavní pozornost bude věnována využití elektrolýzy a to jak jednosměrné tak pulzní. Na teoretický rozbor bude navazovat realizační část, v rámci které bude navrženo experimentální zařízení pro ověření stejnosměrné a pulzní elektrolýzy. Následné experimentální práce poskytnou cenná data, která budou zpracována do vhodné podoby publikovatelné v práci. Na základě získaných znalostí budou uvedeny možné aplikace a všeobecné využití pulzního generování vodíku.

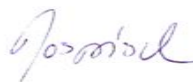
Cíle diplomové práce:

1. Teoretický rozbor možných způsobů generování vodíku.
2. Detailní rozbor využití elektrolýzy se zaměřením na elektrolýzu pulzní.
3. Návrh laboratorního zařízení pro ověření stejnosměrné a pulzní elektrolýzy.
4. Realizace experimentálních ověření.
5. Zhodnocení možných aplikací a využití pulzní generace vodíku.

Seznam odborné literatury:

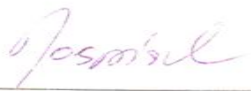
Gupta Ram B., Hydrogen fuel: production, transport, and storage
Palatý Zdeněk, Membránové procesy, 2012

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.



Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/15.

V Brně, dne 21.11.2014



doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
Ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce sa zaoberá elektrolýzou vody so zameraním na pulzovú elektrolýzu. V teoretickej časti venuje pozornosť najprv vodíku, jeho vlastnostiam, využitiu a skladovaniu. Ďalej podáva analýzu rôznych spôsobov generovania vodíka. Podrobne rozoberá elektrolýzu vody, jej energetickú a chemickú bilanciu, účinnosť elektrolýzy a možnosti zvyšovania jej účinnosti. Následne popisuje pulzovú elektrolýzu. Navrhuje laboratórne zariadenie na jednosmernú a pulzovú výrobu vodíka. Experimentálne overuje teoretické predpoklady. Podáva výsledky merania, ich porovnanie a zhodnotenie. Poukazuje na prínos tohto spôsobu elektrolýzy, ktorým je zvýšenie efektivity. Navrhuje využitie a ďalší výskum v tejto oblasti.

ABSTRACT

The thesis deals with water electrolysis focusing in particular on pulse electrolysis. The theoretical part characterizes hydrogen and its properties as well as the ways of its use and storage. It also analysis various methods of hydrogen generation. It examines in details water electrolysis and its energetic and chemical balance. There is also an evaluation of water electrolysis efficiency and its improvement followed by pulse electrolysis description. Laboratory equipment for direct current and pulsed direct current hydrogen production are suggested. Theoretical expectations are tested experimentally. Finally the thesis presents the results of measurements, compares and summarizes the data. It points out the contribution of this type of electrolysis with its effectiveness. It proposes uses of electrolysis and the subsequent research.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ:

Vodík, elektrolýza vody, pulzy, frekvencia

KEYWORDS

Hydrogen, Water Electrolysis, Pulses, Frequency

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

POLÁČIK, J. *Pulzní generování vodíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 59 s. Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

ČESTNÉ PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že diplomová práca je mojím pôvodným dielom, spracoval som ju samostatne s použitím odbornej literatúry a zdrojov uvedených v zozname.

V Brne, dňa 24. 5. 2015

.....
Bc. Ján Poláčík

POĎAKOVANIE

Týmto ďakujem vedúcemu mojej diplomovej práce doc. Ing. Jiřímu Pospíšilovi, Ph.D. za otvorenosť, cenné rady a poskytnutie možnosti praktického experimentu v laboratóriu. Ďakujem aj ďalším zamestnancom ústavu energetiky, hlavne Ing. Mariánovi Brázdilovi za odbornú pomoc s meracou aparaturou. Vďaka patrí aj celej mojej rodine a priateľom za konzultácie a akúkoľvek pomoc, či už teoretickú alebo praktickú a za asistenciu pri experimentoch. Za to ďakujem Jozefovi Kmeťovi, Jakubovi Lokajovi a Michalovi Veteškovi.

OBSAH

Úvod	15
1 Vodík	16
1.1 Využitie	16
1.1.1 Spaľovanie vodíka	17
1.1.2 Palivové články	17
1.2 Skladovanie a transport	18
1.3 Bezpečnosť	19
1.3.1 Zabezpečenie v uzavretom priestore	20
2 VÝROBA VODÍKA	21
2.1 Parná reformácia fosílnych palív	21
2.2 Vysokoteplotná elektrolýza vodnej pary	21
2.3 Biotechnologická výroba	22
3 ELEKTROLÝZA VODY	23
3.1 Energetická bilancia elektrolýzy	23
3.1.1 Faradayove zákony a napätie na elektródach	25
3.2 Chemická bilancia elektrolýzy	26
3.2.1 Hmotnostný výpočet	27
3.2.2 Objemový výpočet	27
3.3 Účinnosť elektrolýzy	28
3.3.1 Voda ako palivo	29
3.4 Možnosti zvyšovania účinnosti	31
3.4.1 Vzdialenosť elektród	31
3.4.2 Zvyšovanie pracovnej teploty	31
3.4.3 Zvyšovanie tlaku v elektrolyzéři	32
3.4.4 Znižovanie veľkosti pracovného napätia na článku	32
3.4.5 Zavedenie elektrických pulzov	33
4 ELEKTROLYZÉR	34
4.1 Elektrolyt	34
4.2 Elektródy	34
4.2.1 Aktívna plocha elektród	35
4.2.2 Usporiadanie elektród	36
4.3 Elektrická dvojvrstva a kondenzátorový charakter elektrolyzéra	37

4.4	HHO plyn	38
5	VYUŽITIE PULZUJÚCEHO NAPÄTIA PRE VÝROBU VODÍKA.....	39
5.1	Rezonancia	39
5.2	Generátor elektrických pulzov	40
6	PRAKTICKÉ MERANIE	42
6.1	Zostavenie meracej aparatury	42
6.1.1	HHO časť	43
6.1.2	Elektrická časť.....	45
6.2	Použitá aparatura a meracie prístroje	46
6.3	Postup a priebeh merania.....	46
6.3.1	Určenie množstva a teploty plynu.....	48
6.4	Neistoty, chyby a predpoklady merania	49
6.5	Výsledky merania	50
6.6	Návrh na vylepšenie a využitie	55
ZÁVER		57
ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV		58

Úvod

Súčasným trendom v energetike je čoraz viac zvyšovať účinnosť energetických procesov, hľadať nové zdroje pre využitie v tomto priemysle a zároveň priniesť ekologicky prijateľné možnosti využívania.

Vodík je plyn, ktorý je ako palivo najvýbušnejší, najhorľavejší, vo vesmíre je ako prvok najjednoduchší a zároveň najrozšírenejší. Jeho spaľovaním vzniká čistá vodná para, preto je z porovnateľných palív najekologickejší. Už Jules Verne v roku 1874 v románe Tajuplný ostrov napísal: „Čím sa teda bude vykurovať, keď nebude uhlia? Vodou! Avšak rozloženou na jej prvky. Budú ju rozkladať snáď elektrinou, ktorá sa stane mocnou a hybnou silou. Verím, že voda bude využívaná ako palivo. Voda je uhlím budúcnosti!“

Vodík je odpoveďou na aktuálne otázky energetiky. Nimi sú vyčerpatelnosť fosílnych palív, hľadanie vhodnej alternatívy ako paliva najmä v odvetví dopravy, akumulácia elektrickej energie vyrobenej z obnoviteľných zdrojov a eliminácia vzniknutých skleníkových plynov. Vodík je teda možnosť, ktorá ponúka riešenie.

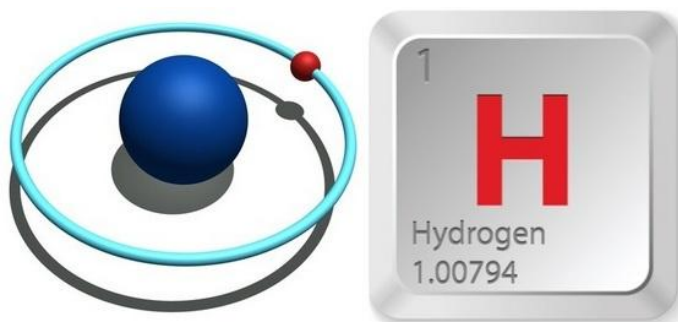
Na druhej strane sú tu otázky bezpečnosti, uskladnenia a efektivity jeho výroby. Preto sa neustále hľadajú nové, bezpečné a efektívne spôsoby jeho výroby a uskladnenia. Najjednoduchší a najrozšírenejší spôsob výroby vodíka je elektrolýza. Pri jednosmernom prúde však vznikajú veľké tepelné straty.

Cieľom tejto práce je čo najjednoduchším spôsobom položiť základy pre ďalší výskum v oblasti zvyšovania účinnosti elektrolýzy najmä využívaním elektrických pulzov. Práca opisuje vlastnosti vodíka a rôzne možnosti jeho využívania v energetike. Ďalej uvádza prehľad o metódach jeho výroby, technické a ekonomické aspekty jednotlivých spôsobov výroby. Zameriava sa na elektrolýzu vody, popisuje energetickú a chemickú bilanciu elektrolýzy, účinnosť elektrolýzy a možnosti jej zvyšovania. Prináša podrobný opis dejov prebiehajúcich počas elektrolýzy, popisuje elektrolyzér, elektródy, elektrolyt, a HHO plyn.

Na základe týchto poznatkov práca zdôrazňuje možnosť využívania pulzujúceho napätia pri elektrolýze, čo je hlavnou náplňou práce. Tu hovorí o rezonancii, tvaroch elektrických pulzov a ich generovaní. Nakoniec, v praktickej časti overuje zvýšenie účinnosti zavedením elektrických impulzov a porovnáva ju s účinnosťou pri jednosmernom prúde. Navrhne zostavenie meracej aparatury, popisuje použité meracie prístroje, neistoty, chyby a predpoklady merania. Opisuje postup a metódy pri meraní a výpočte účinnosti. Napokon uvádza výsledky merania a navrhuje ďalšie možnosti využitia, vylepšenia a výskumu v tejto oblasti.

1 Vodík

Vodík je najjednoduchší chemický prvok. Vo vesmíre je najrozšírenejším prvkom, nachádza sa v ňom voľný a tvorí veľkú časť hviezdnej hmoty. Na našej planéte je to tretí najrozšírenejší prvok. Vyskytuje sa vo vode, ktorá tvorí približne 70 % zemského povrchu. Je aj dôležitý biogénny prvok, viazaný v uhľovodíkoch a rôznych organických aj anorganických látkach. Vodík je najľahším plynom, približne 14-krát ľahším ako vzduch. [1,2,3]



Obr. 1.1 Vodík má zo všetkých chemických prvkov najjednoduchšiu štruktúru. [4]

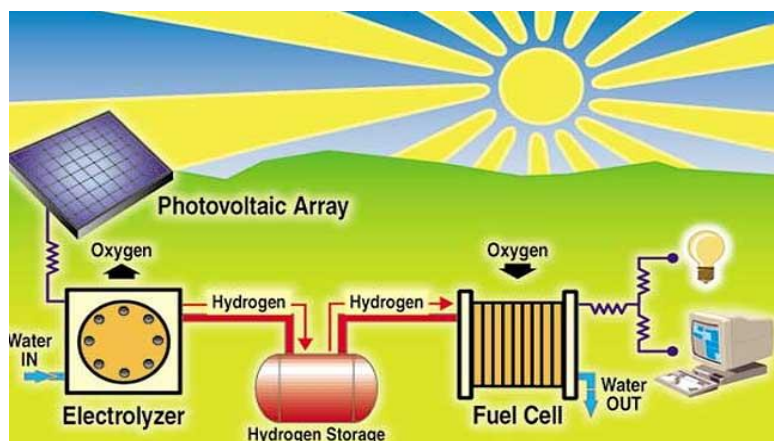
Vodík má 3 izotopy:

- **Prócium** (99,98 %) – klasický vodík, najrozšírenejší, v atóme obsahuje jeden protón a jeden elektrón;
- **Deutérium** (0,02 %) – nazýva sa aj ťažký vodík, v atóme obsahuje jeden protón, jeden elektrón a jeden neutrón. Je dvakrát ťažší ako prócium. Ak je súčasťou vody, voda sa nazýva ťažká voda (D_2O). Pri elektrolýze vody sa hromadí vo zvyšku po elektrolýze, využíva sa ako moderátor v jadrovej energetike;
- **Trícium** – rádioaktívny izotop vodíka. V jadre má 2 neutróny, je nestabilný, rozpadá sa s polčasom rozpadu 12,5 roka, pričom vyžiari žiarenie beta. Je trikrát ťažší, ako klasický vodík.

1.1 VYUŽITIE

V chemickom priemysle sa vodík využíva na výrobu dôležitých zlúčenín, ako je napríklad amoniak (NH_3), metylalkohol (CH_3OH), kyselina dusičná (HNO_3), chlorovodík (HCl). Pri katalytickej hydrogenácii uhlia sa vodík využíva na získanie ušľachtilejších foriem paliva. Až 60 % celkovej produkcie vodíka sa využíva v chemickom priemysle.

Vodík tvorí so vzduchom alebo kyslíkom mimoriadne výbušnú zmes. V energetike je jeho použitie významné v súvislosti s výrobou tepelnej a elektrickej energie. Dôležitú úlohu hrá aj pri akumulácii energie. Na obrázku 1.2 je znázornený systém akumulácie fotovoltickej elektrickej energie. Pomocou elektrolyzéra a vody sa prebytočná energia preniesie do vodíka a skladuje sa v nádrži. V prípade potreby elektrickej energie sa zasa transformuje opačným spôsobom pomocou palivového článku. Ide o ekologicky čistý spôsob, bez uvoľňovania škodlivých látok alebo CO_2 . Takýto systém sa využíva napríklad vo vesmírnych aplikáciách.



(Photovoltaic Array – fotovoltaičné pole; Oxygen – kyslík; Water IN – vstup vody; Electrolyzer – elektrolyzátor; Hydrogen – vodík; Hydrogen Storage – skladovanie vodíka; Fuel Cell – palivový článok; Water OUT – výstup vody)

Obr. 1.2 Využitie vodíka na akumuláciu energie [5]

1.1.1 SPALOVANIE VODÍKA

Najjednoduchšie energetické využitie vodíka je jeho spaľovanie. Pri spaľovaní molekula vodíka vďaka malej iniciačnej energii exotermicky reaguje s kyslíkom. Za normálnych podmienok je jediným produktom spaľovania voda vo forme pary. Teplota vodíkoveho plameňa je 3200 °C. To sa využíva pri zvarení a rezaní kovov. Rakety a vesmírne lode využívajú ako palivo kvapalný vodík. [6]

Zjednodušene môžeme povedať, že pri spaľovaní vodíka prebieha reakcia:



1.1.2 PALIVOVÉ ČLÁNKY

Palivové články premieňajú chemickú energiu vodíka a okysličovadla elektrochemickou reakciou na elektrickú energiu. V porovnaní s tepelnými strojmi dosahujú palivové články vyššiu účinnosť, a to 50 až 60 %. Energia sa premieňa priamo na elektrickú a nedochádza ku stratám mechanickým predávaním energie, ako je tomu v prípade tepelných strojov. V podstate ide o opačný proces ako je elektrolýza. Palivový článok sa skladá z elektród a elektrolytu, podobne ako pri elektrolýze. Elektródy sú od seba oddelené polymérnou membránou. Vodík sa privádza k anóde, v elektrolyte dochádza k jeho disociácii a voľné elektróny vyvolávajú elektrický prúd. Na katóde dochádza k vzniku vody, väčšinou vo forme vodnej pary. [7]

Stacionárne palivové články predstavujú alternatívu pre malé a stredné zdroje elektrickej energie využívajúce fosílna palivá, ako napríklad mikroturbíny, plynové motory, malé kogeneračné jednotky. Takisto sa dnes využívajú ako náhrada za batérie a akumulátory vo vesmírnom priemysle.

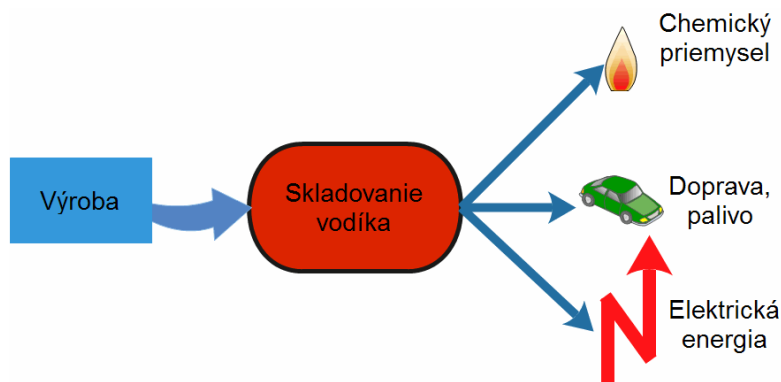
V súčasnosti prudko rastie využitie palivových článkov v automobilovom priemysle. Vodík je vďaka tomuto zariadeniu dostupným zdrojom elektrickej energie pre elektromobil, kde slúži ako náhrada za batériu.

Výhodou palivových článkov je ich vysoká účinnosť v porovnaní s alternatívnymi zdrojmi a ekologicky čistý spôsob výroby elektrickej energie. [8]

1.2 SKLADOVANIE A TRANSPORT

Existuje niekoľko spôsobov skladovania vodíka. Pozoruhodné je, že hustota využiteľnej energie uloženej skladovaním vodíka môže byť až štyridsaťnásobne vyššia, než je tomu napríklad pri elektrickej energii v olovených akumulátoroch. Na druhej strane je otázka bezpečnosti skladovania a možnej difúzie vodíka cez niektoré materiály. Je to spôsobené jeho nízkou hustotou a malými molekulami, ktoré dokážu bez problémov prenikať kryštálovou mriežkou kovových materiálov.

Uskladnenie a transport vodíka sa realizuje spravidla v tlakových nádobách označených načerveno, prípadne namodro. Plyný vodík sa skladuje v nádobách pri tlaku 8 – 45 MPa. Kvapalný vodík sa skladuje pri teplote $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pretlaku 500 kPa. Používajú sa viacvrstvové nádoby z nízkouhlíkovej alebo legovanej ocele bez zvarov. Vnútro nádoby tvorí tenká vrstva kovu, alebo špeciálneho polyméru. Tá má zabrániť úniku vodíka cez štruktúru nádoby. Zaujímavosťou je, že pri expanzii vodíka z tlakovej nádoby sa, na rozdiel od väčšiny plynov, jeho teplota zvyšuje. Pri nekontrolovanej expanzii môže dôjsť k samovznieteniu vodíka. [9]



Obr. 1.3 Skladovanie vodíka a jeho ďalšie využitie

Ďalšou možnosťou skladovania vodíka je jeho uloženie v materiáloch ako sú metalhydridy, nanoštruktúry uhlíka a podobne. Tieto materiály majú pri určitých podmienkach (vysoký tlak, nízka teplota) schopnosť absorbovať veľké množstvo vodíka. Keď ich pri atmosférickom tlaku zahrejeme, tak naopak, uvoľňujú absorbovaný vodík. Táto možnosť skladovania sa však pri väčších objemoch z ekonomických dôvodov nevyužíva.

Vodík je možné dopravovať diaľkovými plynovodmi. Toto sa využíva napríklad v štáte Texas v USA, kde je v prevádzke sieť dlhá 96 km. Vodík v potrubí sa dopravuje najčastejšie

v plynnom stave. Problémom však je vodíková korózia a krehnutie materiálov. Rovnako sú vysoké požiadavky na tesnosť potrubia z dôvodu veľkej difuzivity vodíka. [9, 10]

1.3 BEZPEČNOSŤ

Najzávažnejšou otázkou týkajúcou sa výroby, skladovania a využívania vodíka je bezpečnosť. Aj menšie množstvo nahromadeného vodíka môže spôsobiť výbuch s neželanými následkami. Vodík je extrémne horľavý, horí v širokom rozsahu koncentrácie s kyslíkom. Na jeho zapálenie stačí desaťnásobne menšia iniciačná energia než na zapálenie benzínu (tabuľka 1). Má vysokú rýchlosť horenia a šírenia plameňa. Rýchlosť horenia vodíka je asi sedemkrát vyššia, než horenie výparov benzínu. Malé atómy spôsobujú, že vodík má vysokú difuzivitu. To znamená, že sa veľmi rýchlo dokáže rozptýliť vo vzduchu. [12]

Tabuľka 1.1 Porovnanie vlastností vodíka a benzínu [13]

	Vodík	Benzín
Koncentrácia horľavosti s kyslíkom [%]	4-95	
Koncentrácia horľavosti so vzduchom [%]	4-77	1-7,8
Koncentrácia výbušnosti vo vzduchu [%]	18,3-59	
Iniciačná energia horenia [mJ]	0,017	0,24
Teplota samovznietenia [°C]	520	228
Energetická hustota [MJ/kg]	120	44,4

Samozrejme, práve tieto vlastnosti robia vodík tak zaujímavým a strategickým nielen pre energetický priemysel. Napriek všetkým bezpečnostným rizikám, existuje aj množstvo výhod, ktoré aplikácia vodíka prináša.

Doktor Swain z University of Miami predviedol v roku 2001 experiment, kde porovnával horenie vodíkovej a benzínovej nádrže auta. Výsledok jeho pokusu je prekvapujúci. Zatiaľ čo horiaci benzín pohltil a zničil celé vozidlo, auto s vodíkovou nádržou ostalo nepoškodené (obr. 1.4). Ako je vidieť na obrázku, vodík horí vo vertikálnom smere priamo nahor, mimo karosérie auta, zatiaľ čo benzínové výpary s hustotou väčšou ako vzduch horia pod konštrukciou auta, čo spôsobí požiar celého vozidla. [14]



Obr. 1.4: Porovnanie horenia vodíkovej a benzínovej palivovej nádrže[14]

1.3.1 ZABEZPEČENIE V UZAVRETOM PRIESTORE

Vodík je asi 14-krát ľahší než vzduch. Pri úniku stúpa kolmo nahor. Na otvorenom priestore sa vodík vďaka silnej difuzivite rýchlo rozplynie a zmieša s okolitým vzduchom, a v dostatočnej vzdialenosti od zdroja úniku prakticky nehrozí nebezpečenstvo výbuchu.

V uzavretej miestnosti môže jeho silný únik spôsobiť nahromadenie v hornej časti, kde by v prípade dostatočnej iniciácie mohlo mať horenie alebo výbuch deštruktívne následky. Problémom je aj to, že pri horení je plameň vodíka takmer bezfarebný a len ťažko pozorovateľný.

Pri malom úniku sa vodík vo väčšine prípadov rozptýli a difunduje materiálom oveľa skôr, ako by stihol dosiahnuť spodnú hranicu výbušnosti. No napriek tomu je dôležité zabezpečiť dostatočné odvetranie priestorov, kde sa vodík vyrába, prípadne skladuje. Vodík je plyn bez zápachu a farby, preto jeho únik je ľudským faktorom prakticky nepozorovateľný. Z tohto dôvodu sa používajú zariadenia na detekciu úniku.

Pri lokalizovanom úniku je najistejšie kontrolované priame spaľovanie vodíka pomocou horákov. Pre lepšiu viditeľnosť plameňa sa môže spaľovať spolu s ďalšími látkami, napríklad so zemným plynom. [15]

2 VÝROBA VODÍKA

V nasledujúcej časti sa budeme venovať samotnej produkcii vodíka. Vodík je možné vyrábať viacerými spôsobmi, ako napríklad:

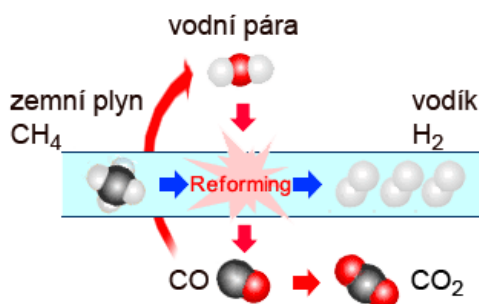
- **Parným reformovaním** zemného plynu;
- **Biotechnologicky**, rozkladom biomasy za pomoci baktérií, ktoré produkujú vodík z cukrov;
- **Zahriatím vody** na vysoké teploty (okolo 2800 °C);
- **Elektrolýzou vody**, prípadne vysokoteplotnou elektrolýzou vodnej pary;
- **Termochemicky**, splyňovaním (pyrolýzou) biomasy pri teplotách do 1000 °C.

Pri výrobe vodíka je základnou otázkou ekologickosť a ekonomika výroby. Hlavnou nevýhodou dnes najviac využívaného reformingu zemného plynu je, že produkuje veľké množstvo CO₂. Na druhej strane, čisté spôsoby produkcie vodíka, ako je elektrolýza, vyžadujú značné množstvo energie.

2.1 PARNÁ REFORMÁCIA FOSÍLNYCH PALÍV

Najrozšírenejším spôsobom výroby vodíka je parný reforming palív na báze uhlíka. Získava sa tak asi 90 % celkovej produkcie vodíka. Najčastejšie sa reformuje zemný plyn alebo ľahké uhľovodíky. Tento proces spočíva v reakcii metánu s vodou. Reakcia prebieha pri vysokej pracovnej teplote (okolo 800-900 °C) a tlaku 3-4 MPa, a vedľajším produktom je CO₂. Na jeden kilogram vyrobeného vodíka vznikne až 7 kg CO₂. Z tohto dôvodu je otázne, či hovoriť o vodíku ako o palive s nulovými emisiami.

Účinnosť reformingu dosahuje 90 %, no jej mínusom je práve vysoká produkcia oxidu uhličitého a nutnosť odsírenia vstupujúceho plynu. V prípade oxidácie metánu je priebeh reakcie nasledovný: [16]



Obr. 2.1 Parný reforming zemného plynu [16]

2.2 VYSOKOTEPLTNÁ ELEKTROLÝZA VODNEJ PARY

Vysokoteplotná alebo parná elektrolýza je proces, pri ktorom sa voda v plynnom skupenstve v elektrolýzéri rozkladá na vodík a kyslík. Teplo potrebné na zohriatie vodnej pary sa získava napríklad z nukleárnej, solárnej alebo geotermálnej energie, prípadne sa

využíva odpadné teplo. Para sa zahrieva na 700-1000 °C. Pri takýchto podmienkach je možné dosiahnuť účinnosť 40 až 50 %.

Výhodou je, že tento spôsob ako taký je čistý. Keď neberieme do úvahy ekológiu vyrobeného tepla a elektrickej energie, samotná elektrolýza neprodukuje žiadne emisie. Efektivita je v porovnaní s klasickou elektrolýzou vyššia, pretože určitá časť energie nemusí byť dodaná elektrickým zdrojom, ale je dodaná teplotou okolia. Napätie na elektródach je nižšie, a preto účinnosť stúpa. [17]

2.3 BIOTECHNOLOGICKÁ VÝROBA

Čoraz viac sa začína hovoriť aj o výrobe vodíka z bioodpadu a to fermentáciou, čiže rozkladom pomocou mikroorganizmov za obmedzeného prístupu kyslíka. Vodíku, ktorý vyprodukuje takýmto spôsobom, hovoríme aj biovodík.

Tmavá fermentácia prebieha bez prítomnosti svetla. Je to proces, pri ktorom špeciálne druhy baktérií premieňajú biologický materiál na plyn. Fermentáciou okrem vodíka vznikajú ako produkty alebo medziprodukty aj ďalšie látky, ako metán, oxid uhličitý a uhoľnatý. Dnes sa neustále pracuje na vývoji nových baktérií. Tie sa buď geneticky modifikujú, aby produkcia vodíka bola čo najvyššia, alebo sa vytvárajú nové, umelé baktérie, schopné produkovať vodík s vysokou účinnosťou.

Fotofermentácia je podobný proces, no s využitím fotosyntetických baktérií alebo morských rias a siníc. Tie dokážu za pomoci svetla premieňať niektoré organické látky na vodík. Účinnosť procesu je závislá od pH vo fermentačnej nádobe, intenzity a vlnovej dĺžky slnečného žiarenia a ďalších faktorov.

Obe vyššie spomenuté metódy sa dajú navzájom kombinovať. Tak možno z organickej odpadnej hmoty vyrobiť vodík s účinnosťou až 75 %. Nevýhodou je však pomerne vysoká produkcia CO₂. [18]

Existujú aj tzv. mikrobiálne palivové články, alebo MFC (Microbial fuel cells). Tie využívajú práve vodík z anaeróbnej fermentácie na získanie elektrickej energie. Mikroorganizmy produkujú na anóde oxid uhličitý, elektróny a protóny. Protóny putujú cez špeciálnu membránu ku katóde. Elektróny idú ku katóde elektrickým obvodom. Tam sa tieto častice spoja s kyslíkom, za vzniku elektrického prúdu a vody ako vedľajšieho produktu. [19]

3 ELEKTROLÝZA VODY

Elektrolýza vody je najjednoduchší a najekologickejší spôsob výroby vodíka. Ide o rozklad molekúl vody (H_2O) vo vodnom roztoku pomocou elektrickej energie na vodík (H_2) a kyslík (O_2). Elektrický prúd je do vody privedený pomocou elektród. Na kladnej elektróde (anóde) sa potom vylučuje kyslík a na zápornej (katóde) vodík. Zariadenie, v ktorom prebieha elektrolýza vody, sa nazýva elektrolýzér, alebo vyvíjač vodíka.

Chemická rovnica výroby vodíka je nasledovná:



3.1 ENERGETICKÁ BILANCIA ELEKTROLÝZY

Predpokladáme, že elektrolýza prebieha pri bežných podmienkach, čiže pri teplote 298 K (25 °C) a tlaku 0,101 MPa. Z rovnice (3.2) vyplýva, že pri elektrolýze jedného molu vody v kvapalnom stave vznikne jeden mol vodíka a pol molu kyslíka, pričom obe vzniknuté látky sú v plynnom stave. Zároveň vychádzame z platnosti prvého a druhého termodynamického zákona. Takže zmena vnútornej energie sústavy je rovná rozdielu dodanej energie a vykonanej práce.

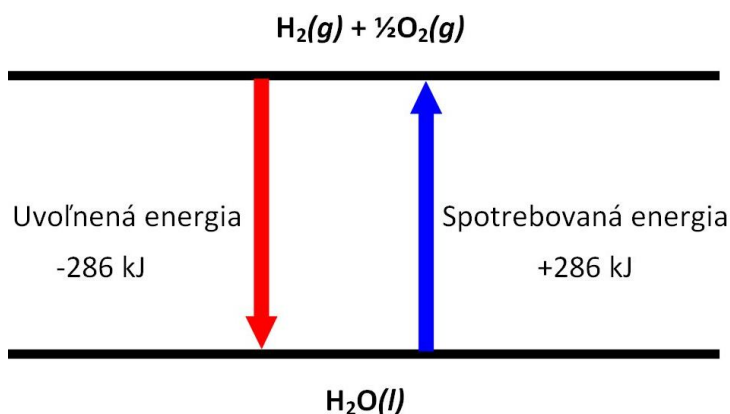
Rovnica pre rozklad vody:



Tabuľka 3.1 Termodynamické vlastnosti vody a produktov elektrolýzy [20]

	H_2O	H_2	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	Zmena
Entalpia	-285.83 kJ	0	0	$\Delta H = 285.83 \text{ kJ}$
Entropia	69.91 J/K	130.68 J/K	$0.5 \times 205.14 \text{ J/K}$	$T\Delta S = 48.7 \text{ kJ}$

Pre rozklad jedného molu vody je potrebná energia disociácie, rozštiepenia chemických väzieb, plus energia potrebná na vytvorenie plynu. To udáva hodnota zmeny entalpie tejto reakcie ΔH . Je to rovnaká energia ako energia, ktorá by bola uvoľnená opačným procesom – horením jedného molu vodíka s kyslíkom. Nazývame ju aj spaľné teplo vodíka. Jej hodnota je $\Delta H = 285.83 \text{ kJ}$ [20]. Na obrázku 3.1 je znázornené, ako prebieha proces rozkladu vody, resp. spaľovania vodíka na energetických hladinách.



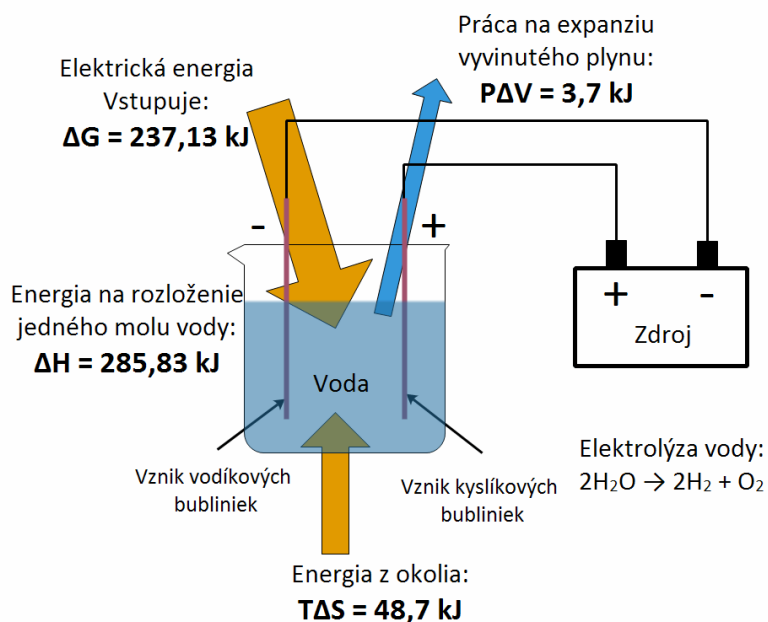
(g) – plynné skupenstvo (gas); (l) – kvapalné skupenstvo (liquid)

Obr. 3.1 Energia získaná spálením jedného molu vodíka je rovná energií potrebnej na jeho vznik rozkladom vody [21]

Vzniká plyn, ktorý vo forme bubliniek vypláva na povrch. Bublínky zväčšujú svoj objem, expandujú a sústava koná prácu (W), čiže mení sa vnútorná energia sústavy (ΔU). Vykonaná práca je závislá na tlaku okolia a zmene objemu (rovnica 3.3). Zmenu vnútornej energie vypočítame ako rozdiel entalpie a vykonanej práce, ktorú sprevádza vznik jedného molu vodíka (3.4) [22].

$$W = P\Delta V = 3715 \text{ J} \quad (3.3)$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 285.83 \text{ kJ} - 3.72 \text{ kJ} = 282.1 \text{ kJ} \quad (3.4)$$



Obr. 3.2 Energetická bilancia elektrolýzy [22]

Zmena entalpie $\Delta H = 285.83 \text{ kJ}$ je teda minimálna hodnota energie nutnej k priebehu elektrolýzy jedného molu vody. No všetku túto energiu nie je potrebné dodať vo forme elektrickej energie. Horenie vodíka je silno exotermická reakcia, zatiaľ čo rozklad vody sa považuje za endotermickú. Keďže entropia procesu (ΔS) počas disociácie stúpa, určité

množstvo energie potrebnej v tomto procese bude dodané z okolia. Táto hodnota je daná zmenou entropie a absolútnou teplotou okolia ($T\Delta S = 48.7 \text{ kJ}$), kde T je teplota v kelvinoch. [1, 22]

Minimálne množstvo skutočnej práce na rozloženie 1 molu vody, ktorú je potrebné dodať zdrojom elektrickej energie, udáva Gibbsova voľná energia (ΔG). Tá berie do úvahy aj samovoľnosť a prirodzené smerovanie chemickej reakcie. Vzťah medzi entalpiou a Gibbsovou energiou je nasledovný: [1, 22]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 285,83 \text{ kJ} - 48,7 \text{ kJ} = 237,1 \text{ kJ} \quad (3.5)$$

3.1.1 FARADAYOVE ZÁKONY A NAPÄTIE NA ELEKTRODACH

Pre výpočet množstva vylúčenej látky na elektródach sa používajú Faradayove zákony. Platí, že:

$$M_{H2} = \frac{I \cdot t}{2 \cdot F} \quad (3.6)$$

$$M_{O2} = \frac{I \cdot t}{4 \cdot F} \quad (3.7)$$

Kde:

M [mol] – látkové množstvo

I [A] – prúd, ktorý preteká elektrolyzérom;

t [s] – čas trvania elektrolýzy ;

F [C] – Faradayov náboj ($F = 96487 \text{ C}$)

Množstvo vyvinutého plynu teda závisí od intenzity elektrického prúdu a od času (dĺžky trvania elektrolýzy).

Rovnovážne napätie E_{rov} [V] je minimálne elektrické napätie, ktoré je potrebné na to, aby elektrolýza mohla prebiehať. V tomto prípade počítame s tým, že potrebná dodaná energia je rovná Gibbsovej voľnej energii. Predpokladáme, že zvyšnú energiu potrebnú na rozklad vody získa systém z okolia. Hovoríme, že elektrolýza prebieha endotermicky. Rovnovážne napätie vypočítame ako:

$$E_{rov} = \frac{\Delta G}{2 \cdot F} = \frac{237 \cdot 100}{2 \cdot 96487} = 1,229 \text{ V} \quad (3.8)$$

Termoneutrálne napätie E_{tn} [V] je také napätie v článku, pri ktorom energia dodaná elektrickým zdrojom je rovná entalpii ΔH . To znamená, že celková energia potrebná na rozklad vody (Gibbsova aj tepelná) pochádza z elektrického prúdu.

$$E_{tn} = \frac{\Delta H}{2 \cdot F} = \frac{285 \cdot 830}{2 \cdot 96487} = 1,481 \text{ V} \quad (3.9)$$

Toto je napätie, pri ktorom by elektrolýza dokázala prebiehať len v ideálnom prípade, keď by sa všetka dodaná energia využila so 100% účinnosťou na rozklad vody. V praxi, pri bežných podmienkach, je na elektrolýzu nutné prekonať termoneutrálne napätie. Elektrolýza prebehne, keď toto napätie zvýšime o hodnotu aktivačného napätia elektród E_{akt} . To závisí od materiálových vlastností elektród a od veľkosti prúdu pretekajúceho na jednotku plochy elektródy. Ďalej je potrebné počítať s elektrickými odpormi, ktoré sú v článku a ktoré sa vyskytnú v priebehu elektrolýzy, napríklad koncentrovaním bubliniek plynu a podobne. Označujeme ich ako $\sum R$. Celkové napätie potom vypočítame ako:

$$E = E_{tn} + E_{akt} + I \cdot \sum R \quad (3.10)$$

Hodnota tohto napätia E (hovoríme mu aj pracovné napätie E_{pr}) je pri bežných podmienkach o niečo väčšia (približne 1,6-2,5 V). [1]

Tabuľka 3.2 Priebeh elektrolýzy pri rôznom napätí

Pracovné napätie E_{pr} (vo voltoch):		Tepelný proces rozkladu:	Účinnosť:	Poznámka:
$E_{pr} < E_{rov}$	$E_{pr} < 1,23$	Neprebíha	-	Napätie nie je dostatočné
$E_{rov} < E_{pr} < E_{tn}$	$1,23 < E_{pr} < 1,48$	Endotermický	100-120 %	Teplo na rozklad je dodané okolím
$E_{pr} = E_{tn}$	$E_{pr} = 1,48$	Izotermický	100 %	Všetko teplo dodané el. zdrojom sa využije
$E_{pr} = E > E_{tn}$	$E_{pr} = E > 1,48$	Exotermický	Do 100 %	Teplo na rozklad je dodané el. zdrojom

V tabuľke 3.2 vidíme popis, ako pri jednotlivých napätiach prebieha elektrolýza z hľadiska využitia tepelnej energie a účinnosti. Pri bežných podmienkach je priebeh elektrolýzy exotermický, čiže je potrebné väčšie napätie ako termoneutrálne. Je však snaha dosiahnuť také podmienky, aby bola elektrolýza endotermická a efektívne prebiehala pri čo najnižšom pracovnom napätí. Toto napätie je možné ovplyvniť teplotou, tlakom, zložením elektrolytu a usporiadaním elektród. [23]

3.2 CHEMICKÁ BILANCIA ELEKTROLÝZY

Pri štiepení vody elektrolýzou pridávame z dôvodu zvýšenia vodivosti do roztoku ako katalyzátor NaOH alebo KOH. Ióny sodíka (Na^+), resp. draslíka (K^+) majú za úlohu prenos elektrónov v roztoku. No ich koncentrácia sa počas reakcie nemení (nevstupujú do reakcie). Rozklad vody vyjadruje rovnica (3.11).



Z tejto rovnice je jasné, že elektrolýzou vzniká objemovo dvojnásobne väčšie množstvo vodíka ako kyslíka (pomer $H_2 : O_2 = 2 : 1$). Vyprodukované plyny sa buď oddeľujú membránou a na výstupe vychádzajú ako samostatné plyny, alebo sa jednoducho zmiešajú a vystupuje vodíkovo-kyslíková zmes. Tá obsahuje 33 % kyslíka a 67 % vodíka.

3.2.1 HMOTNOSTNÝ VÝPOČET

Na základe relatívnych atómových hmotností vodíka a kyslíka a chemickej rovnice vyjadrujúcej elektrolýzu (3.11) vieme vypočítať, koľko vody je potrebné na získanie jedného kilogramu vodíka.

Tabuľka 3.3 Hmotnostný výpočet elektrolýzy [24]

Chemicky	$2H_2O$	$2H_2$	O_2
V moloch	2 moly vody	2 moly vodíka	1 mol kyslíka
Stechiometricky $[g \cdot mol^{-1}]$	$2 \cdot (2 \cdot 1,008 + 16)$	$2 \cdot 2 \cdot 1,008$	$2 \cdot 16$
Hmotnostne $[g \cdot mol^{-1}]$	36,032	4,032	32
Z 1 kg vody [kg]	1	0,1119	0,8881
Na 1 kg vodíka [kg]	8,9366	1	7,9365

3.2.2 OBJEMOVÝ VÝPOČET

Z tabuľky 3.3 vyplýva, že z jedného kilogramu vody získame 111,9 gramov vodíka. To prepočítame na objem nasledujúcim postupom:

$$n = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{111,9}{2,016} = 55,506 \text{ molov} \quad (3.12)$$

kde n je látkové množstvo v moloch, m_{H_2} je hmotnosť vodíka v gramoch a M_{H_2} je molekulová hmotnosť vodíka v jednotkách $[g/mol]$. Zo stavovej rovnice vyplýva, že 1 mól akejkoľvek plynnej látky zaberá za normálnych podmienok tlaku ($p = 101,325 \text{ kPa}$) a teploty ($T = 273 \text{ K}$) objem práve 22,4 litra. Takže 55,506 molov vodíka bude zaberáť $1,243 \text{ m}^3$. To znamená, že z jedného litra vody získame 1243 litrov vodíka.

$$V = 22,4 \cdot n = 22,4 \cdot 55,506 = 1243 \text{ l} = 1,243 \text{ m}^3 \quad (3.13)$$

Toto platí pre normálne podmienky. Obvykle však pracujeme pri teplote vyššej ako 273 K. Vtedy objem vyprodukovaného plynu v litroch vypočítame zo stavovej rovnice nasledovne:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad (3.14)$$

kde V (v m^3) je objem, n je počet molov, T (v kelvinoch) je teplota, R je univerzálna plynová konštanta ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) a p (v Pascaloch) je tlak. Pre atmosférický tlak platí, že $p = 101\,325 \text{ Pa}$.

3.3 ÚČINNOSTĚ ELEKTROLÝZY

Hovoriť o účinnosti elektrolýzy sa dá z rôznych pohľadov. Väčšinou počítame účinnosť z teoretickej energie a skutočne dodanej energie na výrobu hmotnostnej jednotky vodíka. Okrem toho môžeme vypočítať aj elektrickú účinnosť, ktorá berie do úvahy elektrické napätie na článku elektrolýzéra vzhľadom k termoneutrálnemu napätiu.

Samotná elektrolýza je charakteristická pomerne vysokou účinnosťou. Udáva sa 70-95 percentná efektivita využitia vstupnej elektrickej energie. Avšak keď berieme do úvahy účinnosť výroby elektrickej energie (bežne okolo 30-40 %), celková účinnosť elektrolýzy je 25-30%.

Všeobecne účinnosť vypočítame ako pomer energie potrebnej na rozklad 1 molu vody (ΔH) a skutočne dodanej energie (označenie ΣE).

$$\eta_{\Sigma E} = \frac{\Delta H}{\Sigma E} = \frac{\text{entalpia rozkladu 1 molu vody}}{\text{súčet všetkých foriem dodanej energie}} \quad (3.15)$$

V našom prípade bude výpočet účinnosti o niečo zložitejší. Výstupom z elektrolýzéra bude zmes vodíka s kyslíkom (HHO plyn), v ktorej vodík zaberá 2/3 objemu. Objem však závisí od teploty. Vieme, že na získanie 1 molu vodíka z vody potrebujeme $\Delta H = 285.83 \text{ kJ}$ energie. Poznáme veľkosť prúdu a napätia, ktoré dodávame elektrickým zdrojom. Ďalej vieme teplotu okolia a objem zmesi HHO za čas. Počet molov vodíka v jednom litri HHO zmesi (10^{-3} m^3) vypočítame zo stavovej rovnice nasledovne:

$$n = \frac{\frac{2}{3} \cdot p \cdot 10^{-3}}{R \cdot T} \quad (3.16)$$

Teoretické množstvo potrebnej energie pre jeden liter HHO získame vynásobením počtu molov hodnotou ΔH . Skutočne dodanú energiu vypočítame na základe veľkosti dodaného elektrického prúdu, napätia a času. Potom bude vzorec pre výpočet účinnosti nasledovný:

$$\eta = \frac{n \cdot \Delta H \cdot V}{U \cdot I \cdot t} \quad (3.17)$$

Kde n je počet molov vodíka v 1 litri HHO, ΔH (v Jouloch) je veľkosť spalného tepla vodíka, V (v litroch) je objem vyprodukovaného HHO, U (vo voltoch) je celkové napätie, I (v ampéroch) je prúd a t (v sekundách) je čas. Predpokladáme, že elektrolýza prebieha pri bežných tlakových podmienkach a pri teplote okolia 25°C ($298,15 \text{ K}$). Pri elektrolýze

získame určitý objem HHO plynu za jednotku času pri istom elektrickom napätí a prúde. Potom po dosadení zodpovedajúcich hodnôt do rovníc (3.16) a (3.17) pre účinnosť platí:

$$\eta = \frac{7789,12 \cdot V}{U \cdot I \cdot t} \quad (3.18)$$

Elektrickú účinnosť vypočítame ako podiel termoneutrálneho napätia a skutočného napätia medzi dvoma článkami. Z tabuľky 3.2 vyplýva, že pri pracovnom napätí $E_{pr} = 1,48$ V je účinnosť elektrolýzy 100 %. Elektrolýzer pracuje autotermne, čo znamená, že všetka energia dodávaná elektrickým zdrojom pri tomto napätí sa účinne využije a nedochádza k zahrievaniu vyvíjača. Elektrická účinnosť je daná vzťahom:

$$\eta_{el} = \frac{E_{tn}}{E_{pr}} = \frac{1,48}{E_{pr}} \quad (3.19)$$

kde E_{tn} je termoneutrálne napätie a E_{pr} je skutočné pracovné napätie medzi dvoma článkami, pri ktorom prebieha elektrolýza. [1]

3.3.1 VODA AKO PALIVO

Keď berieme do úvahy fakt, že zdrojom elektrickej energie dodávame iba množstvo odpovedajúce Gibbsovej energii (viď kapitola 3.1), teoretická účinnosť by bola väčšia ako 100 %. V tomto prípade neuvažujeme energiu samovoľne dodanú teplom okolia a proces považujeme za endotermický. Teplo okolia je považované za zdroj energie potrebnej na vznik vodíka, ale do rovnice ho nezahrňame.

Inak povedané, predpokladáme, že elektrolýza prebieha za nasledujúcich ideálnych podmienok:

- Zdrojom elektrickej energie dodávame iba množstvo odpovedajúce Gibbsovej energii ($\Delta G = 237,1$ kJ);
- Pracovné napätie na elektródach sa rovná rovnovážnemu napätiu: $E_{pr} = E_{rov}$ a elektrolýza prebieha endotermicky;
- Všetka elektrická energia sa s účinnosťou 100 % využije na rozklad vody a nedochádza k premene elektrickej energie na teplo;
- Časť energie potrebnej na rozklad vody ($T\Delta S = 48,7$ kJ) vstupuje do procesu z okolitého tepla (obr. 8), pochádza z externého zdroja (napr. slnečné žiarenie) a do celkovej energetickej bilancie ho nezapočítavame;
- Spalné teplo vodíka je $\Delta H = 285,83$ kJ (za podmienok $T = 298$ K; $p = 101\,325$ Pa) a je využité s účinnosťou 100 %.

Potom platí:

$$\eta_{\Delta G} = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{\text{entalpia (spalné teplo vodíka)}}{\text{energia dodaná el. zdrojom}} = \frac{285,83 \text{ kJ}}{237,1 \text{ kJ}} = 120,6 \% \quad (3.20)$$

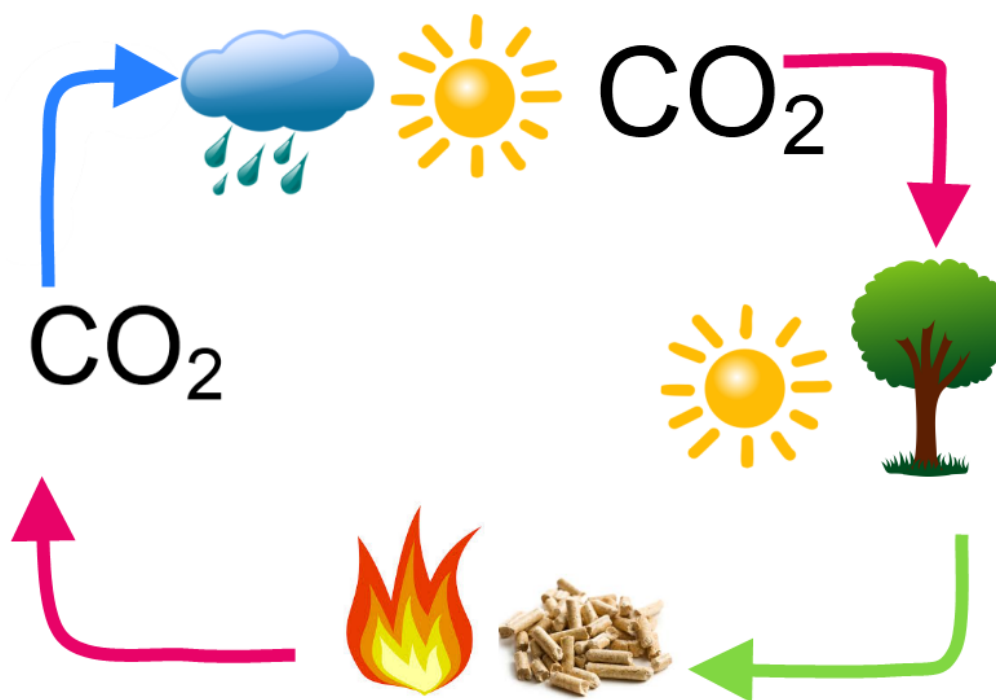
$$\eta_{\text{el}} = \frac{1,48}{1,229} = 120,42 \% \quad (3.21)$$

$$\text{čistý energ. zisk} = T\Delta S = 285,83 \text{ kJ} - 237,13 \text{ kJ} = 48,7 \text{ kJ} \quad (3.22)$$

$$\text{energ. výťažok} = \frac{\text{čistý energetický zisk}}{\text{energia spotrebovaná}} = \eta_{\Delta G} - 100 = 20,6 \% \quad (3.23)$$

To znamená, že energetický výťažok vodíka získaného elektrolýzou je 20,6 %. Potom by sa dalo povedať, že voda je palivo. Ide o podobný princíp, ako je kolobeh uhlíka v prírode (obr. 3.3). Atóm uhlíka viazaný v uhľovodíkovom reťazci pri horení biomasy oxiduje a vzniká oxid uhličitý (CO_2). Ten odchádza do atmosféry, kde, vďaka slnečnému žiareniu a fotosyntéze, tvorí opäť biomasu schopnú horením uvoľňovať teplo. Energetický výťažok uhlíka ako paliva je daný ako pomer čistého energetického zisku hmotnostnej jednotky biomasy a energie potrebnej na jej získanie ako paliva (ťažba, doprava, sušenie,...).

Tak ako slnečné žiarenie dodáva uhlíku energiu a transformuje ho z nehorľavého oxidu uhličitého na horľavú biomasu, podobne v prípade vody zvyšuje teplotu okolia, čo prispieva k efektívnosti elektrolýzy. Bez prítomnosti Slnka by sa teplota na Zemi pravdepodobne blížila k 0 K (-273.15 °C) a voda by bola v tuhej fáze, v ktorej je elektrolýza nereálna. To by znamenalo ďalšiu potrebu energie na roztopenie ľadu. Jednoducho povedané, Slnko zohráva významnú úlohu v energetickej bilancii elektrolýzy.



Obr. 3.3 Uhlíkový cyklus v prírode [25]

Samozrejme, ide o ideálny prípad. V praxi, pri nízkoteplotnej elektrolýze, je pri bežných podmienkach proces exotermický a v konečnom dôsledku sa väčšina tepla dodá

elektrickou energiou. Keď berieme do úvahy účinnosť výroby elektrickej energie, tak celková účinnosť bude ešte o to menšia.

3.4 MOŽNOSTI ZVYŠOVANIA ÚČINNOSTI

Elektrolýza ponúka veľa možností zmien v rôznych oblastiach. Ide o zapojenie elektrolyzéra, veľkosť prúdu, napätia, teploty, tlaku, koncentráciu elektrolytu, vzdialenosti a usporiadanie elektród, zavedenie pulzujúceho napätia, zmenu frekvencie a tvaru pulzov a podobne. Jednotlivé faktory ovplyvňujú efektivitu elektrolýzy. Ich vhodnou kombináciou je možné nájsť ideálnu účinnosť.

Keďže elektrolýza vyžaduje na svoj priebeh elektrickú energiu, čo je pomerne ušľachtilá forma energie, je snaha, aby výroba vodíka bola čo najefektívnejšia. Preto sa neustále hľadajú nové spôsoby znižovania náročnosti výroby a zvyšovania účinnosti. [26]

3.4.1 VZDIALENOSŤ ELEKTRÓD

Čím sú elektródy bližšie, tým je nižší elektrický odpor vo vyvíjači a na rozklad vody stačí menšie napätie. Príliš malá vzdialenosť však spôsobuje naopak nárast odporu. Je to z dôvodu hromadenia bublínok plynu v malom priestore medzi elektródami. Preto sa snažíme nájsť optimálnu vzdialenosť elektród.

Všeobecne, pre veľkosť odporu platí:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (3.24)$$

kde R je odpor v elektrolyte, ρ je merný elektrický odpor materiálu, l je vzdialenosť, ktorú prejde prúd a A je plocha elektród.

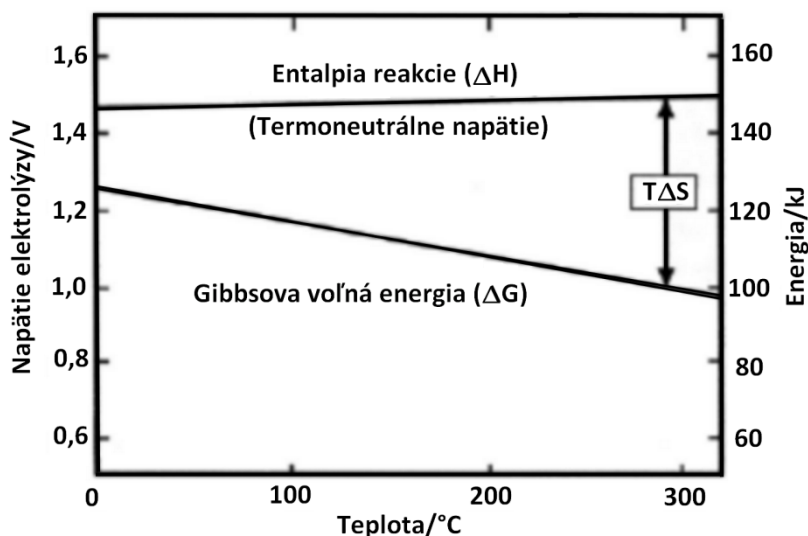
Z rovnice (3.24) teda vyplýva, že čím je menšia vzdialenosť medzi elektródami, tým je menší odpor. Avšak, keď sú elektródy príliš blízko seba, dochádza k zhoršeniu prúdenia elektrolytu a k spomaleniu odvodu vyprodukovaných plynov. Medzi elektródami vzniknú tzv. suché miesta, kde sa nedostal elektrolyt. Toto zhoršuje efektivitu a spôsobuje naopak zvýšenie odporu. Inak povedané, nahromadením plynu dôjde k prudkému nárastu merného elektrického odporu prostredia ρ , a odpor sa zvyšuje. [26]

Preto vzdialenosť medzi elektródami má byť čo najmenšia, no zároveň dostatočná na to, aby bublinky plynu dokázali primerane odchádzať. Väčšinou je vzdialenosť medzi elektródami v rozmedzí 0,8-3 mm.

3.4.2 ZVYŠOVANIE PRACOVNEJ TEPLOTY

Zvýšením teploty rastie pravdepodobnosť, že reakcia bude prebiehať endotermicky. Prináša možnosť zníženia napätia článkov. S rastúcou teplotou klesá teoretické (rovnovážne) napätie potrebné na rozklad vody. Termoneutrálne napätie je však takmer nezávislé na teplote. Čím je pracovné napätie nižšie, tým je vyššia účinnosť. Pri vyššej teplote sa zvýši aj hodnota $T\Delta S$, čiže množstvo energie, ktoré bude pri elektrolýze prijaté

z okolia. Tým sa znižuje množstvo energie, ktorú je nutné dodať elektrickým zdrojom (obrázok 3.4). [27]



Obr. 3.4 Závislosť napätia a potrebnej energie na rozklad od teploty [27]

3.4.3 ZVYŠOVANIE TLAKU V ELEKTROLYZÉRI

Zatiaľ čo s rastúcou teplotou klesá pracovné napätie na elektródach, so zvyšujúcim sa tlakom vo vyvíjači hodnota potrebného rozkladného napätia stúpa. Napríklad zvýšením tlaku z 0,1 na 2,5 MPa sa zvýši rozkladné napätie o 0,7 V. [27]

Pri vyššom tlaku sa však znižujú odporové straty v elektrolyte, ktoré sú spôsobené prítomnosťou bubliniek plynu. Rovnaké množstvo vyprodukovaného plynu zaberá pri vyššom tlaku menší objem. Ďalšou výhodou vysokotlakovej elektrolýzy je, že pri skladovaní vodíka v tlakových nádobách sa znižuje energetická náročnosť kompresie vodíka. Energia potrebná na rozklad vodíka je síce o niečo väčšia, no celková účinnosť procesu výroby a skladovania vodíka sa zvýši.

3.4.4 ZNIŽOVANIE VEĽKOSTI PRACOVNÉHO NAPÄTIA NA ČLÁNKU

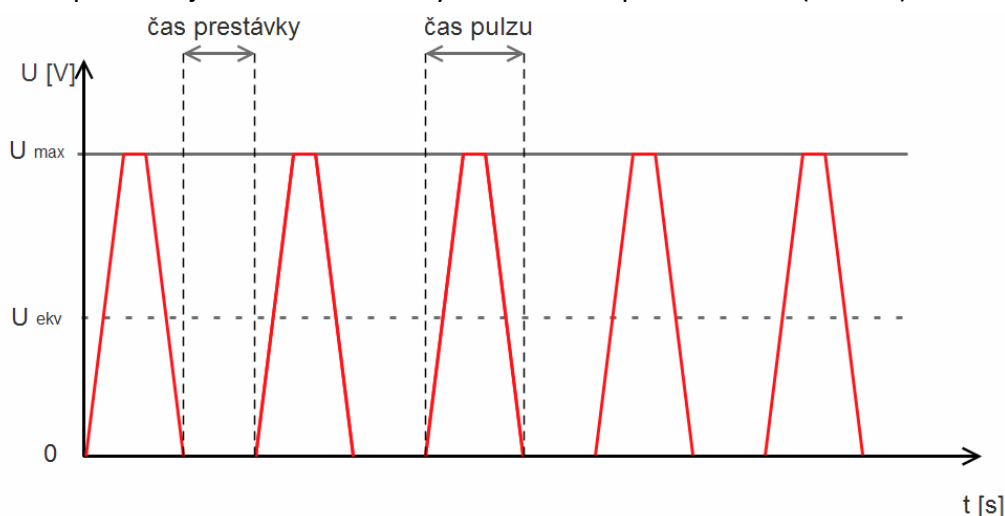
Z rovnice (3.19) je jasné, že čím je napätie na dvoch susedných elektródach nižšie, tým je vyššia elektrická účinnosť. V tabuľke 3.2 sme uviedli, akým spôsobom prebieha elektrolýza pri rôznych napätiach. Minimálne napätie, aby mohla prebehnúť elektrolýza je 1,23 V. Termoneutrálne napätie je 1,48 V. V praxi je však potrebné na prekonanie odporu elektrolytu napätie okolo 2 V. Zvýšením napätia zvýšime efektivitu štiepenia vodíkových väzieb v molekule vody, no zníži sa účinnosť elektrolýzy. V elektrolýze dochádza k elektrickým stratám. Spôsobujú ich:

- Odporové straty elektrolytu;
- Odporové straty elektród;
- Prepätie na katóde;
- Prepätie na anóde.

Tieto straty spôsobujú zahrievanie elektrolytu. Preto sa snažíme pracovné napätie čo najviac priblížiť rozkladnému napätiu. Avšak napätie príliš blízke rozkladnému spôsobuje nízku efektívnosť rozkladu molekuly vody. Hľadáme teda optimálne napätie. Jeho hodnota je v rozmedzí 1,6-2,5 V.

3.4.5 ZAVEDENIE ELEKTRICKÝCH PULZOV

Jednou z možností, ako dosiahnuť čo najnižšie priemerné napätie, je použiť elektrické pulzy. Princíp spočíva v tom, že miesto stáleho jednosmerného prúdu zavedieme do elektrolyzéra pravidelne prerušovaný prúd. Prerušovanie sa môže diať pri rôznych frekvenciách a pri určitej frekvencii môže byť rôzna dĺžka prerušovania (strieda).



Obr. 3.5 Elektrické pulzy

Na obrázku 3.5 je znázornený príklad priebehu pulzujúceho elektrického napätia v čase. Jeho veľkosť sa pohybuje medzi nulovým napätím a maximálnym U_{max} . Pre výpočet elektrickej práce (W), ktorú vykoná zdroj pripojený k elektrolyzérovi vychádzame z dodávaného napätia (U), prúdu (I) a z času (t):

$$W = U \cdot I \cdot t \quad (3.25)$$

Pri neprerušovanom prúde sú napätie a prúd v čase konštantné. No pri pulzoch priebeh napätia buď zintegrujeme, alebo ho nahradíme priemernou hodnotou U_{ekv} (ekvivalentné napätie). Napríklad ak pri jednosmernom neprerušovanom priebehu napätia $U_{max} = 12$ V, $I = 1$ A, a čas $t = 10$ s, elektrická práca bude 120 Joulov, tak pri rovnakých parametroch, ale s prerušovaným priebehom so striedou 50 % (v čase prestávky bude napätie nulové a v čase pulzu $U_{max} = 12$ V), bude elektrická práca 60 Joulov. Inak povedané, ekvivalentné napätie $U_{ekv} = 6$ V.

Elektrická práca bude polovičná, no množstvo vyprodukovaného plynu nebude polovičné, ale pri vhodnej frekvencii o niečo vyššie. Môže za to niekoľko faktorov, ako je napríklad kondenzátorový charakter elektrolyzéra a jeho zotrvačnosť. Problematike elektrických pulzov sa budeme viac venovať v nasledujúcej časti práce.

4 ELEKTROLYZÉR

Skôr, ako sa budeme venovať praktickej výrobe vodíka jednosmerným a pulzujúcim prúdom, je dôležité vysvetliť samotné fungovanie a usporiadanie elektrolyzéra. Elektrolyzér je zariadenie, zvyčajne nádoba, v ktorej prebieha samotná reakcia. Môže mať rôzne usporiadanie elektród, rôzny výkon, parametre, aktívnu plochu elektród a podobne. Na oddelenie vodíka od kyslíka sa používa polymérna membrána, ktorá prepúšťa protóny, no zachytáva molekuly plynu.

4.1 ELEKTROLYT

Pretože čistá demineralizovaná voda je nevodivá, pre zvýšenie vodivosti sa do nej pridávajú ako katalyzátory ďalšie látky. Tým vznikne vodivý roztok, ktorý nazývame elektrolyt. Najčastejšie sa pri výrobe vodíka ako katalyzátor používa hydroxid sodný (NaOH), hydroxid draselný (KOH), prípadne uhličitan draselný (K_2CO_3). Čím je koncentrácia elektrolytu väčšia, tým je roztok vodivejší.

Hydroxid draselný je najvhodnejšia látka pre roztok elektrolytu. Dodávaný je v podobe malých bielych šupiniek. Je to silná zásada, je hygroskopický a je veľmi dobre rozpustný vo vode. Počas reakcie je stabilný, nemení farbu roztoku, nevznikajú žiadne vedľajšie reakcie a neovplyvňuje zloženie vyrobeného plynu. Pri zachádzaní s ním je však dôležité dodržiavanie bezpečnosti, pretože môže spôsobiť ťažké poleptanie kože a poškodenie zraku.

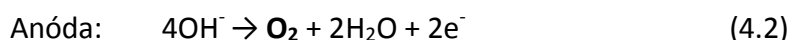
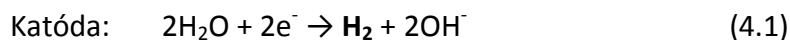
Počas elektrolýzy dochádza pri rozklade vody k zvyšovaniu koncentrácie elektrolytu, pretože hmotnosť vody sa znižuje a hmotnosť hydroxidu draselného ostáva v roztoku rovnaká. Takisto sa pri bežnej elektrolýze zvyšuje teplota z dôvodu elektrických strát. Zvyšovaním teploty sa zväčšuje aj prúd pretekajúci elektrolytom.

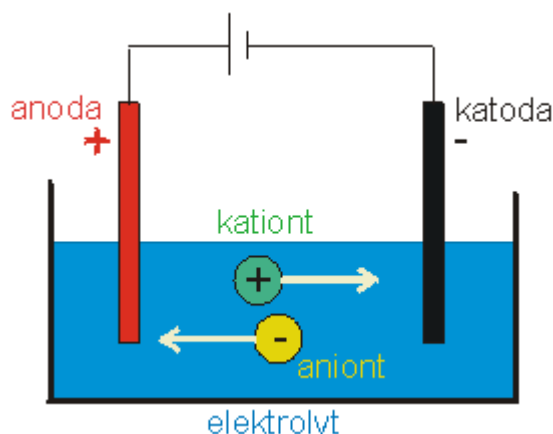
4.2 ELEKTRODY

Elektróda je vodič, najčastejšie kov, pomocou ktorého prechádza elektrický prúd roztokom. Na elektródach dochádza k samotnej chemickej reakcii, čiže k produkcii vodíka na katóde a kyslíka na anóde. V elektrolyte sú molekuly vody disociované a vedú elektrický prúd.

Pomocou disociácie dochádza k rozpadu molekuly vody na katióny a anióny. Elektrický prúd spôsobuje pohyb kladne nabitých iónov (katiónov) ku katóde a záporne nabitých iónov (aniónov) smerom k anóde.

Reakcia na elektródach sa dá vyjadriť nasledujúcimi rovnicami: [1]





Obr. 4.1 Pohyb iónov v elektrolyte [28]

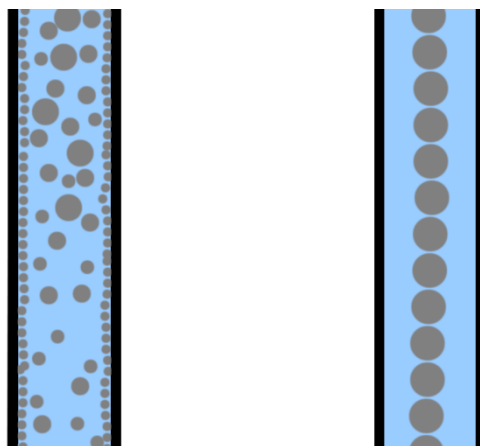
Materiál, z ktorého sa elektródy vyrábajú, musí byť odolný voči korózii a agresívnemu prostrediu v elektrolyzéři a zároveň musí byť dobrý vodič elektrickej energie. Ideálne je použiť ušľachtilý kov, napríklad platinu. Často sa používajú kovy, kde je na elektródach nanosená tenká platinová vrstva. No z dôvodu lepšej cenovej dostupnosti sú vhodné aplikácie s nerezovými elektródami, konkrétne chemicky odolná nerezová oceľ označovaná 316L.

4.2.1 AKTÍVNA PLOCHA ELEKTROD

Dôležitou charakteristikou elektrolyzéři je aktívna plocha elektród (niekedy aj účinná plocha), na ktorej prebieha reakcia. Čím sú elektródy viac ponorené do elektrolytu, tým je väčšia účinná plocha. Tak isto sa môže táto plocha zväčšiť pórmi na elektródach, ohýbmi a podobne.

Počas reakcie vznikajú na elektródach drobné bublinky. Tie sa postupne spájajú, zväčšujú, a pri dostatočnej veľkosti opustia elektródu a vyplávajú na povrch elektrolytu. Veľkosť vznikajúcich bubliniek závisí na prúdovej hustote elektród, na teplote a tlaku v elektrolyzéři. Vyšším tlakom sa veľkosť bubliniek plynu znižuje, naopak teplotou a prúdovou hustotou ich veľkosť rastie. Ako vidieť na obrázku 4.2, bublinky malej veľkosti majú tendenciu byť prilepené na povrchu elektródy. To spôsobuje efekt izolantu, znižuje sa vodivosť elektrolytu, znižuje sa aktívna plocha elektród a je potrebné dodať vyššie elektrické napätie na rozloženie molekuly vody. Priľnutými bublinkami sa znižuje kontaktná plocha elektródy s vodou, a tým sa znižuje produkcia vodíka. Tento nežiaduci efekt je možné znížiť:

- Zavedením cirkulácie elektrolytu – prúd kvapaliny bude bublinky strhávať;
- Vibráciami, alebo oklepávaním elektród;
- Ultrazvukom;
- Minimalizovaním drsnosti povrchu elektród;
- Pulzujúcim elektrickým prúdom so správnou frekvenciou.



Obr. 4.2 Vznikajúce bublinky plynu na elektródach. Reálny stav (vľavo) a ideálny stav (vpravo)

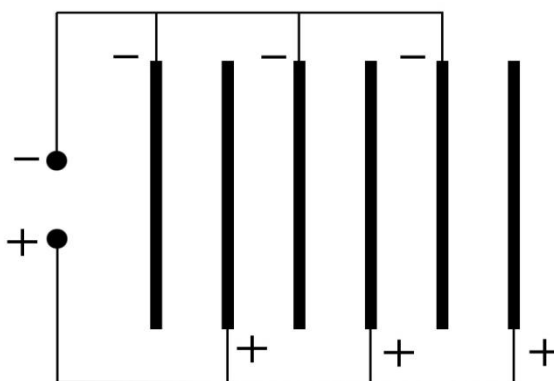
V ideálnom prípade (obrázok 4.2 vpravo) by sa bublinka plynu v momente jej vzniku okamžite odtrhla od elektródy a stúpala nahor. V hornej časti elektród, kde je nahromadená najväčšia koncentrácia bubliniek, môže dochádzať ku zvyšovaniu elektrického odporu. Avšak tieto bublinky svojim pohybom lepšie strhávajú malé priľnuté bublinky a takto „čistia“ elektródy. Experimentálne sa zistilo, že pri obdĺžnikových elektródach je výhodnejšie umiestniť ich vertikálne, aby bola výška väčšia ako šírka. [26]

4.2.2 USPORIADANIE ELEKTRÓD

Dôležitú úlohu pre dosiahnutie čo najefektívnejšej výroby vodíka zohráva aj usporiadanie elektród a zapojenie elektrolyzéra. Ploché elektródy sa ukladajú rovnobežne vedľa seba. Ich vzájomná vzdialenosť môže byť rôzna. Platí, že čím je väčšia vzdialenosť elektród, tým viac stúpa odpor, zvyšuje sa potrebné napätie a klesá prúd. Keď sú elektródy príliš blízko seba, dochádza k nedostatočnému odvodu vzniknutých plynov, čo má za následok zníženie účinnosti. Medzi elektródami sa dáva tesnenie požadovanej hrúbky. V prípade oddeleného výstupu vodíka a kyslíka z elektrolyzéra sa medzi elektródami dáva polopriepustná membrána.

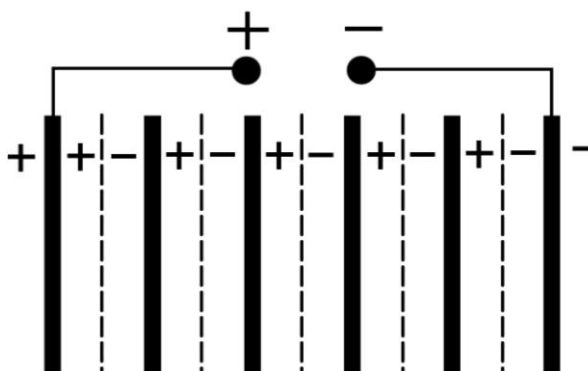
Zapojiť elektrický zdroj môžeme buď monopolárne alebo bipolárne. To znamená, že buď môže byť každá z elektród katóda resp. anóda, alebo sú medzi elektródami priamo pripojenými k zdroju ďalšie elektródy, ktoré sú bipolárne a rozdeľujú veľkosť napätia. Často sa používa aj kombinované zapojenie. [29]

Monopolárne (alebo tiež unipolárne) usporiadanie znamená, že každá elektróda je napájaná zvlášť. Ide o paralelné zapojenie. Každá z nich je buď katóda alebo anóda. Čiže na jednej elektróde z oboch strán dochádza k produkcii vodíka alebo kyslíka. Elektrické napätie medzi dvoma susednými bunkami je rovné napájaciemu napätiu. Produkcia vodíka je pri rovnakom počte elektród a napájacom napätí v porovnaní s bipolárnym usporiadaním síce väčšia, no nevýhodou je vyšší prúd a tým aj väčšia spotreba elektrickej energie.



Obr. 4.3 Monopolárne usporiadanie

Bipolárne usporiadanie je zapojenie elektrolyzéra, keď sú elektródy z jednej strany katódou a z druhej anódou, čiže sú bipolárne. Ku zdroju pripájame len krajné elektródy, ktoré sú monopolárne. Napätie v článku sa rovnomerne rozloží, a celkové napätie je dané súčtom napätí v jednotlivých bunkách. V porovnaní s monopolárnym zapojením je napájacie napätie vyššie, no napätie medzi susednými článkami nižšie. Výhodou je vyššia efektivita a menšie zahrievanie vyvíjača.

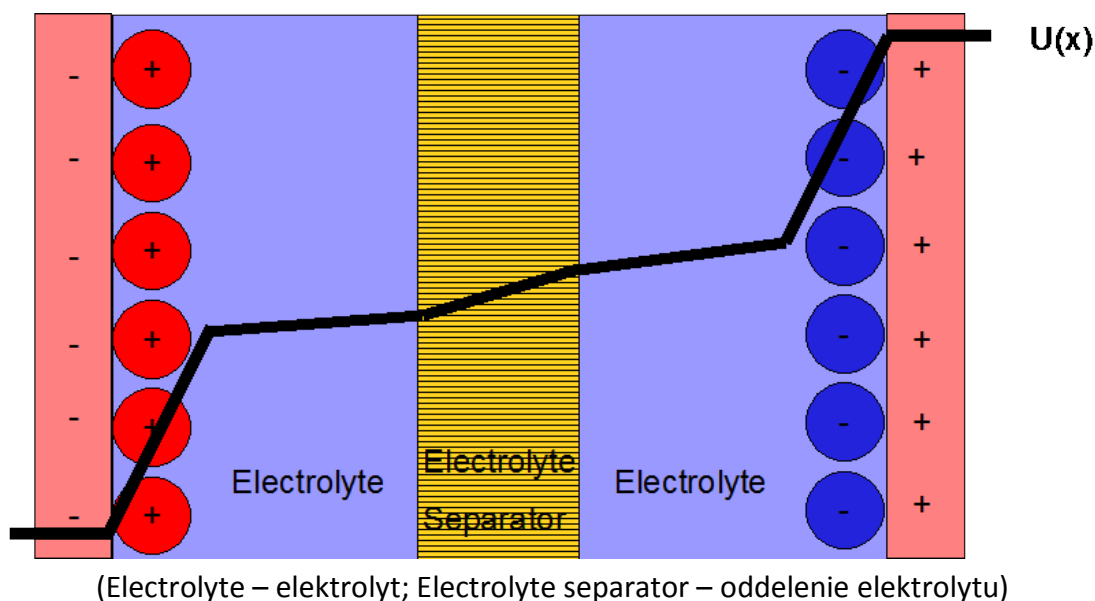


Obr. 4.4 Bipolárne usporiadanie

4.3 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA A KONDENZÁTOROVÝ CHARAKTER ELEKTROLYZÉRA

Ako je známe z elektrochémie, na rozhraní elektrolytu a kovu elektródy dochádza počas elektrolýzy k sfornovaniu elektrickej dvojvrstvy (hovoríme jej aj difúzna vrstva). Je to z dôvodu polarizácie elektród a prítomnosti aktívnych iónov H^+ a OH^- . Okamžite po zavedení elektrického prúdu o dostatočnom napätí dochádza k tvorbe týchto katiónov a aniónov, ktoré sú následne pritiažené opačne nabitou elektródou. Časová perióda vzniku elektrickej dvojvrstvy je v bežných elektrolytoch rádovo v jednotkách mikrosekúnd po začiatku prechodu elektrického prúdu elektrolytom. [26]

Táto vlastnosť spôsobuje, že elektrolyzér sa chová v určitom zmysle ako kondenzátor. Okamžite po odpojení elektród od zdroja napätia môžeme na nich namerať napätie opačnej polarizácie. Vzniknutá difúzna vrstva má určitý elektrický potenciál. Pri elektrolýze to znamená, že pracovné napätie na elektródach musí byť práve o tento potenciál vyššie. [30]



Obr. 4.5 Elektrická dvojvrstva v elektrolyte [31]

4.4 HHO PLYN

Pre získanie čistého vodíka na výstupe z elektrolyzéra sa väčšinou používajú špeciálne polymérne ionexové membrány, ktoré sú schopné prepúšťať iba katióny. To zaručuje, že vyprodukované plyny sa navzájom nezmiešajú a vodík odchádza už priamo z elektrolyzéra ako samostatný čistý plyn.

Ďalšou možnosťou je, že elektrolyzér neobsahuje membrány a že vyprodukovaný plyn odchádza v podobe zmesi vodíka s kyslíkom v pomere 2:1. Táto zmes sa môže ďalej využiť na spaľovanie alebo z nej môžeme vyseparovať vodík.

Zmesi plynu, ktorý je produktom elektrolyzy bez oddeľovania plynov hovoríme aj **Brownov plyn**, alebo **vodíkokyslík**. Častejšie sa však používa pojem **HHO plyn**, ktorý výstižne popisuje zloženie plynu vyrobeného z jednej molekuly H_2O . [32]

Vlastnosti HHO plynu sú veľmi špecifické. Teplota plameňa tejto zmesi môže dosiahnuť až o 20 % vyššiu hodnotu ako spaľovanie vodíka so vzduchom. [33]

HHO plyn dokáže horieť aj bez kyslíka zo vzduchu, pretože jeho zloženie je vlastne stechiometrický pomer zmesi vodíka s kyslíkom pre horenie vodíka. Dokáže horieť aj pod vodou a vo vákuu. Takže pri jeho samotnom horení nevznikajú termické oxidy dusíka a jediným produktom spaľovania je čistá vodná para. HHO plyn dosiahne 1860-násobne väčší objem, ako voda v kvapalnom stave, z ktorej je vyprodukovaný. Pri výbuchu tento plyn imploduje. Vznikne vákuum o 1859-násobne menšom objeme. Zostatok je opäť čistá voda. [34]

5 VYUŽITIE PULZUJÚCEHO NAPÄTIA PRE VÝROBU VODÍKA

V prírode sa vyskytuje množstvo fyzikálnych javov, kde je základným princípom fungovania kmitanie alebo vlnenie. Chemické prvky na atómovej úrovni, molekuly a ich väzby určitým spôsobom kmitajú. Využívanie elektrických pulzov miesto stáleho jednosmerného prúdu má množstvo výhod:

- Zvyšovanie efektivity výroby vodíka;
- Možnosť dosiahnutia rezonancie, keď je pri určitých frekvenciách efektivita ešte výraznejšia;
- Možnosť plynulej regulácie výkonu elektrolyzéra, bez výrazného zníženia účinnosti.

Ako sme už spomenuli v predchádzajúcej kapitole, elektrolyzér má tendenciu správať sa ako kondenzátor a napätie na ňom sa udrží ešte istý čas po odpojení zdroja.

Pri zavedení pulzujúceho elektrického prúdu dochádza k neustálemu nabíjaniu a vybíjaniu v elektrickej dvojvrstve. Mení sa hustota iónov v difúznej vrstve. Tá závisí od frekvencie, dĺžky (objemu) pulzu. Bolo dokázané, že prerušované napätie s ultrakrátkymi pulzmi napríklad o čase 300 ns, dokáže zvýšiť efektivitu. Stabilná elektrická dvojvrstva sa nestihne sformovať a elektrolytom prejde určitá dávka elektrónov, z ktorej značná časť prispeje k rozkladu vody na vodík a kyslík. [26]

5.1 REZONANCIA

Rezonancia je jav, pri ktorom sa frekvencia budiacej sily zhoduje s vlastnou frekvenciou sústavy. Pri rezonancii má aj malá budiaca sila za následok niekoľkonásobne vyššiu odozvu.

Rotujúce stroje môžu dosiahnuť otáčky, pri ktorých sa frekvencia otáčania zhoduje s vlastnou frekvenciou stroja a dochádza k rezonancii. Pri rozbiehaní takýchto strojov, napríklad turbín sa snažíme čo najrýchlejšie prejsť rezonančnými oblasťami, aby nedošlo k deštrukcii zariadenia. Väčšina sústav má niekoľko rezonančných oblastí. V mnohých prípadoch sa snažíme rezonancii predísť, no existujú prípady, keď je rezonancia žiadaná a prospešná. Rezonancia zvyšuje efektivitu fyzikálneho procesu.

Keď zavedieme do elektrolyzéra pulzujúce napätie a meníme jeho frekvenciu, môže sa stať, že pri určitých frekvenciách narazíme práve na rezonančnú oblasť. V prípade elektrolýzy môže existovať niekoľko „zaujímavých“ frekvencií, pri ktorých dochádza k rezonancii. Toto sú teoretické úvahy a predpoklady, keď by sme vďaka rezonancii v rôznych prípadoch mohli dosiahnuť zaujímavé výsledky:

1. Vlastná frekvencia elektródy

- Frekvencia mechanického chvenia kovového plechu;
- Závisí od materiálu a rozmerov elektródy;
- Väčšinou do 100 Hz, no vo vode sa jej veľkosť znižuje na 70-50 %.

Keďže na elektródu pôsobíme elektrickou a nie mechanickou silou, je otázne, nakoľko a za akých podmienok dôjde k vybudeniu rezonancie. Pre lepšie odtrhnutie

bubliniek plynu z povrchu elektródy by mohlo mať význam aj malé mechanické chvenie elektród.

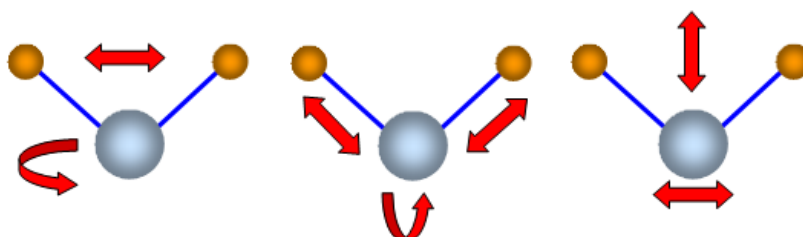
2. Rezonancia sústavy ako RLC obvodu

- Podobne ako v elektrických obvodoch;
- Analogicky: elektrolyzér sa správa ako kondenzátor a odpor zároveň;
- Cievku vytvoríme napríklad pridaním transformátora;
- Pri rezonancii RLC obvodu bude pretekať maximálny prúd, pričom odpor sústavy bude minimálny.

Elektrickú impedanciu vyvíjača pri pulzujúcom prúde skúmali v roku 2012 Mazloomi a spol. Zistili, že spotreba energie bola pri rezonancii vyvolanej elektrickými impulzmi až o 15 % nižšia v porovnaní s použitím jednosmerného prúdu. [35]

3. Frekvencia molekuly vody

- Závisí od chemických vlastností, teploty a tlaku vody;
- Molekula vody koná niekoľko typov pohybov;
- Vysoké frekvencie, rádovo niekoľko GHz.

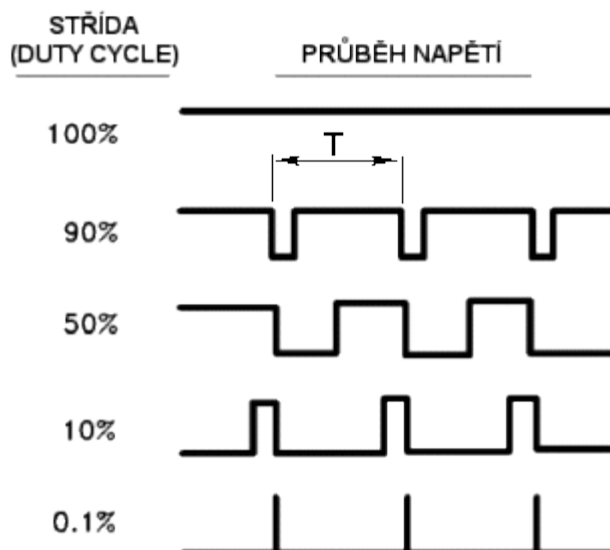


Obr. 5.1 Pohyby atómov v molekule vody [36]

Kmitanie molekúl vody využíva napríklad mikrovlnná rúra pre ohrev vody v potravinách. Základným princípom elektrolýzy je rozdeliť molekulu vody, narušiť vodíkové väzby a odtrhnúť vodík od kyslíka. V okamihu zavedenia elektrického prúdu do elektrolytu sa molekula vody polarizuje. Pulzujúcim prúdom s frekvenciou blízkou alebo rovnou frekvencii kmitania vody by mohlo dochádzať k omnoho efektívnejšiemu rozkladu vody na vodík a kyslík.

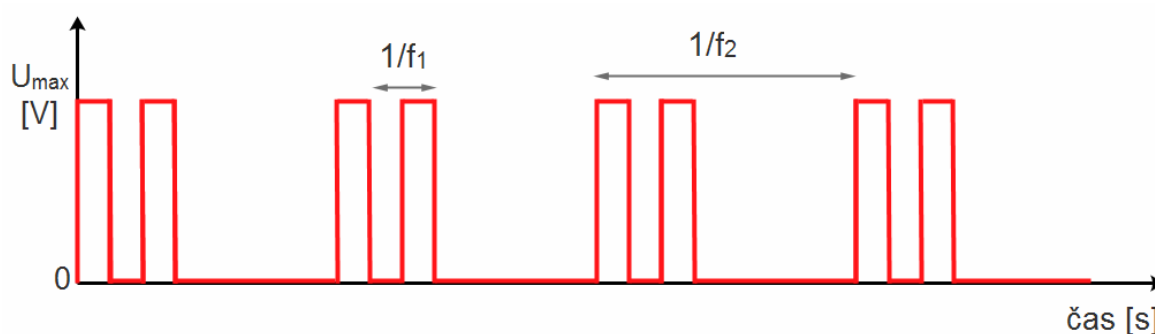
5.2 GENERÁTOR ELEKTRICKÝCH PULZOV

Na generovanie elektrických pulzov väčšinou používame klasický impulzovo-šírkový modulátor, známy pod skratkou PWM modulátor (Pulse Width Modulator). Ide o elektronicky riadený spínač s vysokou efektivitou, ktorý sa využíva na reguláciu elektrického výkonu. PWM modulátor v podstate prerušuje (zapína a vypína) jednosmerné elektrické napätie pomocou spínača pri variabilnej frekvencii a šírke pulzov.



5.2 Princíp regulácie striedy v PWM modulátore [37]

Spínač je buď úplne otvorený alebo uzavretý. Dĺžka jedného cyklu sa nazýva perióda. Pomeru dĺžky impulzu k dĺžke medzery v jednej perióde hovoríme strieda a vyjadrujeme ju v percentách. Napríklad, keď je pomer zapnutia a vypnutia 1:1, strieda bude 50%. PWM generátor dokáže meniť frekvenciu spínania (periódu) a striedu (obr. 5.2). [37]



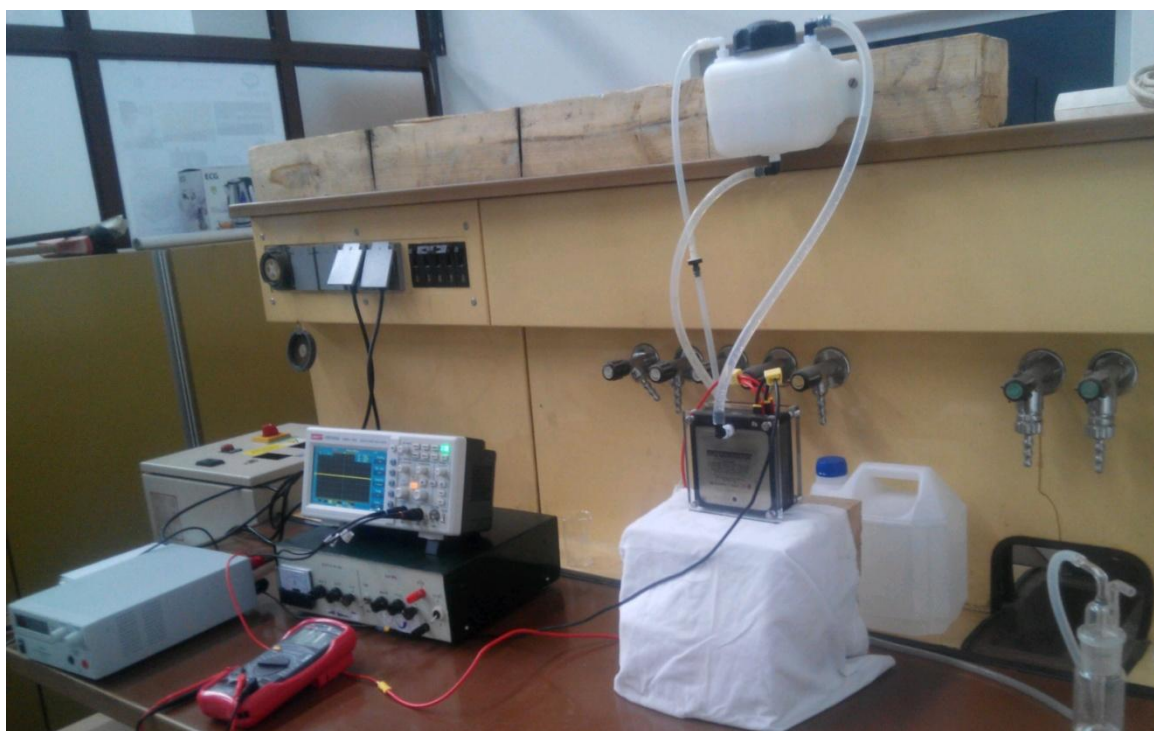
Obr. 5.3 Dvojúrovňové prerušovanie

Pre dosiahnutie väčšieho objemu prestávok sa používa dvojúrovňová PWM regulácia (obrázok 5.3). Podobne ako v predchádzajúcom prípade, je možné regulovať frekvenciu a striedu prvej i druhej úrovne a navzájom ich kombinovať. Tento typ impulzného generátora budeme používať aj my v praktickej časti. Frekvenciu prvej úrovne označujeme f_1 . Nižšiu frekvenciu, na ktorej prebieha druhá úroveň prerušovania označujeme f_2 .

6 PRAKTICKÉ MERANIE

Hlavným cieľom práce je porovnať účinnosť elektrolyzéra pri jednosmernom a pulzujúcom elektrickom napätí. Pokúsili sme sa čo najpresnejšie vypočítať výkon elektrolyzéra pri rôznych podmienkach ako je koncentrácia elektrolytu a rôzne frekvencie a strieda pulzov.

Merania prebehli pomocou navrhnutej aparatury. Zisťovali sme spotrebu elektrickej energie a množstvo vyprodukovaného plynu v čase. Na základe týchto veličín sme získali hodnoty účinnosti pre rôzne prípady elektrolyzy. Vždy v jeden deň sme pracovali s jednou koncentráciou elektrolytu a zisťovali produkciu HHO plynu pri jednosmernom prúde a pulzujúcom prúde s rôznymi frekvenciami a striedou.

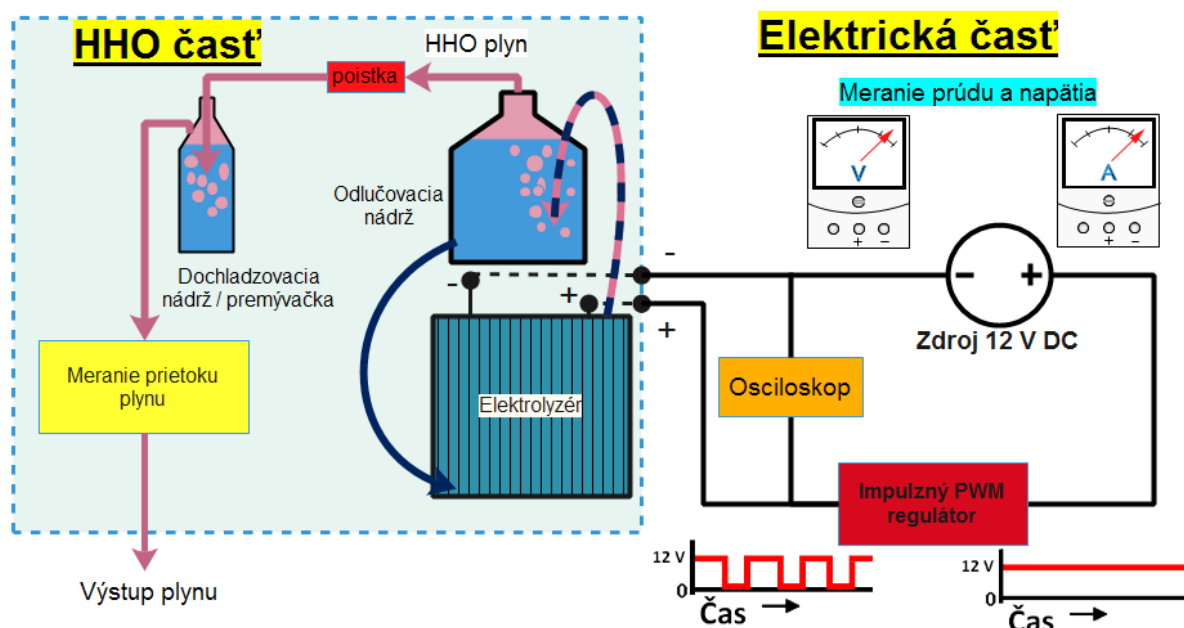


Obr. 6.1 Elektrolyzér a meracie prístroje

6.1 ZOSTAVENIE MERACEJ APARATÚRY

Ako je schematicky znázornené na obrázku 6.2, systém, ktorý sme použili na výrobu HHO plynu tvoria 2 základné časti:

- **HHO časť** – je to časť, v ktorej dochádza k produkcii vodíkovo-kyslíkovej zmesi. Nachádza sa tu elektrolyzér, nádržky na odlučovanie a dochladzovanie plynu (tzv. „bublér“), poistky proti prešľahnutiu plameňa, jednocestný ventil, hadičky a zariadenie na meranie prietoku plynu;
- **Elektrická časť** – tvorí ju elektrický zdroj, PWM regulátor, meracie prístroje na meranie elektrického napätia a prúdu a osciloskop na zisťovanie priebehu elektrických impulzov.



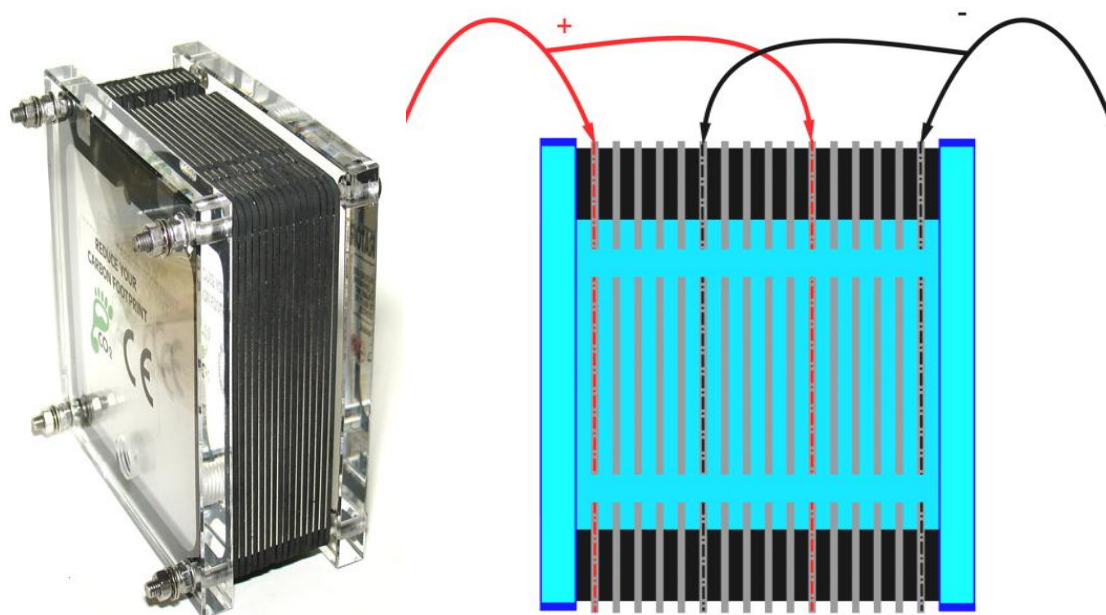
Obr. 6.2 Schéma meracej aparatury a zapojenie elektrolyzéra

6.1.1 HHO ČASŤ

Ako **elektrolyzér** sme použili zariadenie, ktoré ponúka na svojich stránkach firma h2shop.cz. Ide o elektrolyzér typu „dry cell“ (suchá bunka), model DCB312 s rozmermi 125 x 125 x 70 mm. Tvorí ho 16 elektród z odolnej nerezovej ocele 316L hrúbky 0,5 mm. Celková aktívna plocha elektród je 1076 cm². Medzi elektródami je tesnenie z materiálu EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) hrubé 2 mm. Bočnice sú z extrudovaného čierneho plexiskla o hrúbke 11 mm. Elektródy, tesnenia a bočnice sú spolu upevnené pomocou štyroch skrutkových spojov. Zariadenie je rozoberateľné kvôli potrebe čistenia alebo rozšírenia o ďalšie elektródy. Je testované na pretlak 200 kPa. Elektrolyzér je koncipovaný na napätie veľkosti 12 V. Ako udáva výrobca, výkon tohto zariadenia je až 1,9 litrov HHO plynu za minútu pri prúde 10 A. [38]

Tento vyvíjač má bipolárne usporiadanie. Dve z elektród sú katódy, označíme ich „(-)“ a dve anódy, ktoré označíme „(+)“. Tieto štyri elektródy pripájame ku kladným, resp. záporným svorkám zdroja. Medzi nimi sú vždy štyri nezapojené bipolárne (neutrálne) elektródy, ktoré označíme písmenom „n“. Potom celé zapojenie zjednodušene označíme nasledovne: **(+)nnnn(-)nnnn(+)nnnn(-)**.

Tento vyvíjač má na každej elektróde dva otvory s priemerom 5 mm pre lepšie prúdenie elektrolytu a odvod plynu. Štyri monopolárne elektródy majú výrez pre napájanie pomocou FASTON konektorov 6,3 mm. Na oboch stranách plastových bočníc sú otvory pre vývodky so závitom NPT ¼ palca, cez ktoré hadičkami odchádza HHO plyn a prúdi elektrolyt. [39]



Obr. 6.3: Použitý elektrolyzátor a schéma jeho zapojenia [38]

Z elektrolyzéra vystupuje plyn spolu s elektrolytom do odlučovacej nádrže. Elektrolyt počas prevádzky samovoľne cirkuluje. Hnacou silou je produkcia vodíka a tým zväčšovanie objemu v systéme. Na prepojenie vyvíjača s nádržou sme použili priehľadnú silikónovú hadicu s vnútorným priemerom 8 mm a vonkajším 12 mm. Hadica je odolná voči elektrolytu a znesie teploty do 200 °C.

Odlučovacia nádrž je nádoba s objemom 1,2 litra. V hornej časti má uzáver na dolievanie elektrolytu. Ďalej má 3 malé otvory na vývodky, ktoré zabezpečujú vstup a výstup plynu a elektrolytu. Odlučovacia nádrž zabezpečuje oddelenie elektrolytu od plynu a zároveň slúži ako zásobník elektrolytu. Vďaka cirkulácii elektrolytu dochádza k chladeniu elektrolyzéra a efektívnejšiemu odvodu vyvinutého plynu. Výstup z vyvíjača (zmes plynu a elektrolytu) je zavedený pod hladinu elektrolytu v nádrži. Zmes v nádrži „prebubláva“ a horným otvorom je čistý plyn vyvedený ďalej.

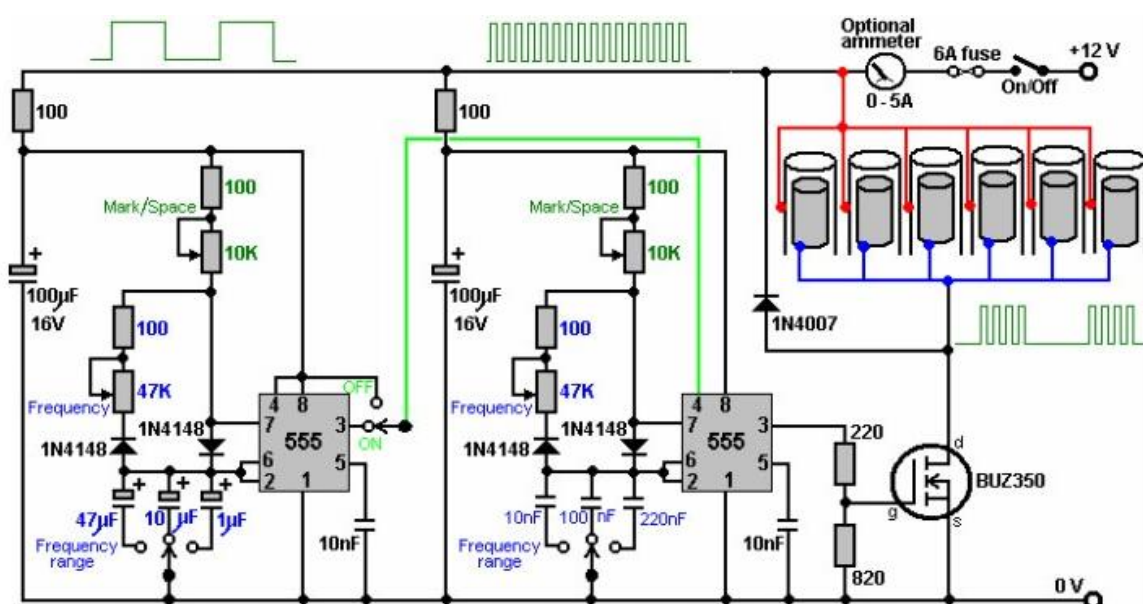
Z odlučovacej nádrže vedieme plyn silikónovou hadicou 150 cm do laboratórnej sklenenej premývačky podľa Drechslera o objeme 200 ml. Túto premývačku sme použili ako **dochladzovaciu nádržku**. Plyn vychádzajúci z odlučovacej nádrže je ešte zahriaty a môže obsahovať isté množstvo vodnej pary. Vedením hadicou dostatočnej dĺžky a „prebublávaním“ v premývačke sa schladí na teplotu okolia a vodná para skondenzuje. Pred premývačkou, tesne za odlučovacou nádržou je umiestnený jednocestný ventil, ktorý bráni spätnému prechodu plynu do nádrže. Spolu s premývačkou tvorí tento ventil aj bezpečnostný prvok v prípade zapálenia a výbuchu HHO plynu. Premývačka vďaka tomu, že neprepúšťa plyn kontinuálne, ale iba po bublinkách, zabráni preniknutiu horenia do odlučovacej nádrže a vyvíjača a jednocestný ventil zamedzí prípadnej expanzii smerom k vyvíjaču.

Z premývačky vedieme vysušený a ochladený plyn k samotnému meraniu prietoku. Pokiaľ nie je produkcia plynu príliš veľká, čo je aj v našom prípade (maximálne 0,5 litra HHO plynu za minútu), môže byť výstup plynu vyvedený voľne do okolitého odvetrávaného priestoru.

6.1.2 ELEKTRICKÁ ČASŤ

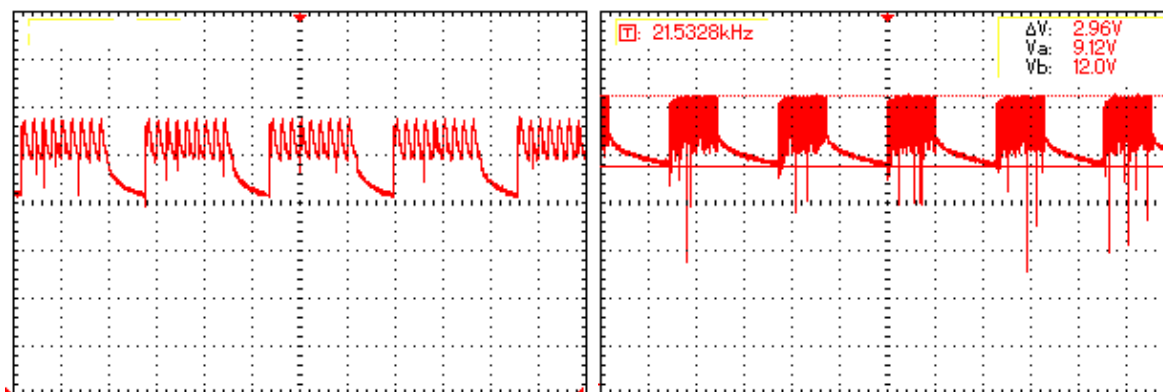
Elektrickú časť tvorí zdroj a ďalšie komponenty súvisiace s tvorbou pulzov a meraním parametrov elektrického napätia. Zdroj je pripojený k sieti 230 V. Nastavujeme na ňom veľkosť elektrického napätia a maximálnu hodnotu pretekajúceho prúdu elektrolyzér.

Ako **zdroj elektrického napätia** sme použili laboratórny zdroj Manson HSC-3600. Ten je schopný dodávať napätie 1-16 V a prúd 0-60 A. Kroky regulácie prúdu aj napätia sú po 0,1 V, resp. 0,1 A. V našom prípade nastavujeme pri väčšine meraní jednosmerné napätie 12 V a maximálnu hodnotu prúdu 5 A. Zo zdroja vedú dva vodiče s požadovanými parametrami elektrického napätia do impulzného generátora.



Obr. 6.4 Obvod impulzného generátora [41]

Na prerušovanie jednosmerného prúdu sme použili **impulzný generátor** vytvorený podľa na obrázku 6.4. Tvorí ho riadiaca jednotka, ktorá pozostáva z dvoch časovačov – integrovaných obvodov NE555, ktoré dvojnásobne prerušujú elektrický obvod v požadovaných intervaloch, čiže ide o dvojúrovňovú PWM reguláciu (obr. 6.5). Prvá vetva je klasický PWM regulátor. Má variabilnú frekvenciu 130 Hz - 60 kHz a striedu 5-100 %. Pomocou spínača je možné aktivovať aj druhú vetvu, ktorá prerušuje signál vstupujúci z prvej vetvy. Tá pracuje na nižších frekvenciách, to je 0,5-400 Hz a so striedou 5-90 % Frekvenciu a striedu na oboch vetvách regulujeme pomocou potenciometrov. Riadiaca jednotka je vyvedená na výkonový tranzistor BUZ350, ktorý dokáže spínať obvod rýchlosťou niekoľko desiatok nanosekúnd a prúd až do 22 ampérov. [40] Impulzný generátor ďalej obsahuje 6-ampérovú poistku a ručičkový ampérmeter pre priebežné odčítavanie hodnoty prúdu.



Obr. 6.5 Záznamy z osciloskopu pri rôznom dvojúrovňovom prerušovaní

Výstupom z impulzného generátora je teda buď jednoduchý PWM signál vytvorený prvou vetvou alebo v prípade aktivovania druhej vetvy dvojnásobne prerušovaný signál (obrázok 6.5). Výstup je vyvedený dvoma svorkami a vedie na elektrolyzér. Keďže na elektrolyzér pripájame dva kladné a dva záporné póly, tesne pred elektrolyzérom sa každý z vodičov pomocou odbočiek rozdeľuje (obr. 6.3).

6.2 POUŽITÁ APARATÚRA A MERACIE PRÍSTROJE

Na **meranie teploty** sme použili termočlánkový merací prístroj od firmy Omega, typ HH506R. Má neuzemnené články s priemerom 0,5 mm. Zaznamenávali sme teplotu okolia a teplotu plynu na mieste merania prietoku.

Hmotnosť sme merali váhami Kern KB 10000-1, ktoré vážia s presnosťou na 0,05 gramu. Vážili sme hmotnosť KOH, aby sme vedeli vypočítať koncentráciu elektrolytu.

Osciloskop od firmy UNI-T, typ UTD2102CEL, sme použili na záznam priebehu pulzujúceho napätia. Pomocou neho sme tiež určovali frekvenciu pulzov a ich objem (čas, zapnutia/vypnutia). Ide o dvojkanálový digitálny osciloskop so šírkou pásma 100 MHz a vzorkovacou frekvenciou 1 GS/s.

Elektrické napätie na článkoch elektrolyzéra, na zdroji a na výstupe z impulzného generátora sme merali digitálnym multimetrom firmy UNI-T, typ UT55. Tým istým prístrojom sme krátkodobo merali aj veľkosť prúdu.

Elektrický prúd sme overovali pomocou panelového ručičkového ampérmetra BP-670 s maximálnym rozsahom 5 A, s najmenším dielikom 0,25 A a s triedou presnosti 2,5 %. Presnú hodnotu elektrického prúdu sme určili digitálnym multimetrom.

Na určenie **prietoku plynu** sme použili úzky odmerný valec s objemom 100 ml a výškou 25 cm. Čas sme merali pomocou stopiek na mobilnom telefóne.

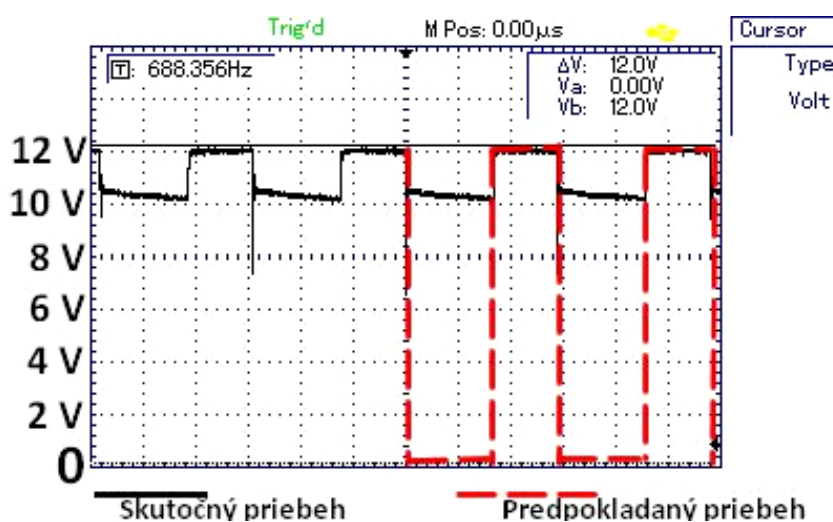
6.3 POSTUP A PRIEBEH MERANIA

Meranie prebiehalo v laboratórnej hale, ktorej priestor je dostatočne veľký, odvetraný a zabezpečený na to, aby dochádzalo k primeranému úniku a rozptylu HHO plynu. Tak došlo k zabráneniu jeho hromadenia a dosiahnutia koncentrácie na hranici výbušnosti.

Zostavili sme aparátúru podľa schémy na obrázku 6.2. Zaviedli sme hadičky z odlučovacej nádrže do elektrolyzéra a naplnili nádrž o objeme 750 ml destilovanou vodou. Do vody sme prisypali požadované množstvo hydroxidu draselného. Pri našich experimentoch sme vytvárali elektrolyt nízkej koncentrácie (väčšinou 0,1-0,5% roztok KOH vo vode). Po vytvorení elektrolytu a jeho vpustení do elektrolyzéra sme zapojili svorky medzi zdrojom a elektrolyzérom a spustili zdroj s jednosmerným prúdom. Asi 5 minút sme nechali prebiehať elektrolýzu z dôvodu „zabehnutia“ vyvíjača. Je dôležité, aby sa elektrolyzér čo najlepšie zavodnil a aby došlo k homogenizácii elektrolytu. Ručička ampérmetra postupne stúpala, až sa ustálila na určitej hodnote a mohli sme začať meranie.

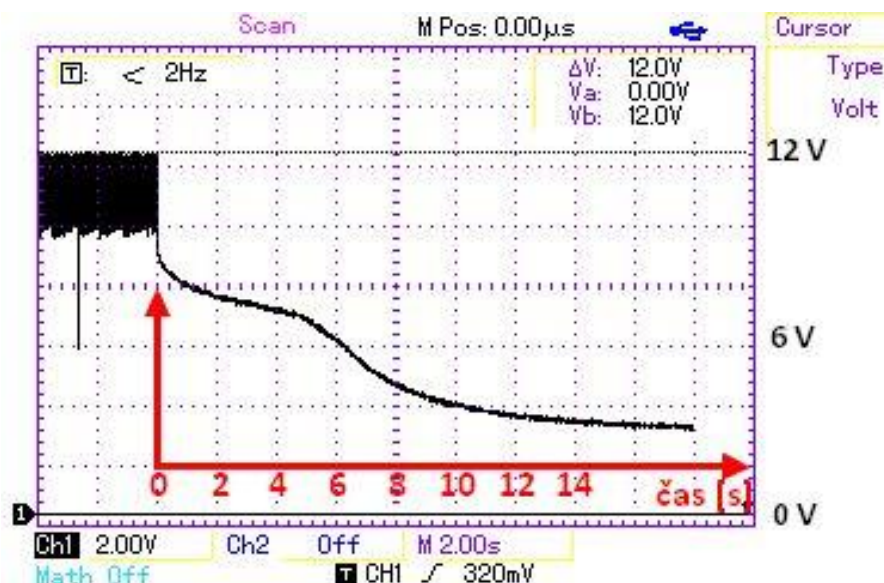
Pri elektrolýze jednosmerným prúdom bol elektrolyzér prepojený priamo so zdrojom. Pomocou digitálneho multimetra sme zmerali prúd a napätie v elektrickom obvode. Počas merania prietoku sme sledovali, ako sa mení prúd, pretože zahrievaním a zvyšovaním koncentrácie elektrolytu sa jeho hodnota zvyšuje. No v krátkych časových intervaloch sme nespozorovali výraznú zmenu prúdu, takže prúd sme považovali za konštantný.

V prípade impulzného elektrického napätia sme do obvodu pridali PWM regulátor, na ktorom sme nastavili požadovaný priebeh. Keďže napätie a prúd nie sú konštantné, pre výpočet elektrickej práce je potrebné zintegrovať priebeh na osciloskope, alebo na výpočet použiť ekvivalentnú strednú hodnotu prúdu alebo napätia.



Obr. 6.6 Záznam z osciloskopu: skutočný a predpokladaný priebeh pri frekvencii 688,4 Hz. Strieda: 42,7 %; koncentrácia elektrolytu: 0,13 %.

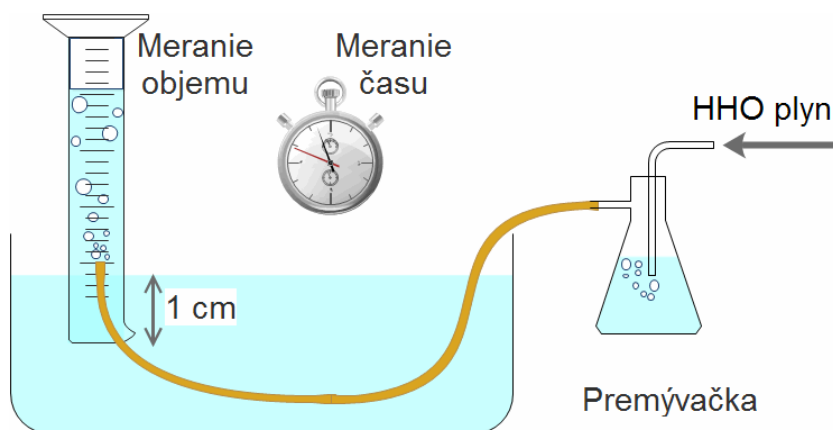
Ako však vidieť na zázname z osciloskopu (obrázok 6.6), priebeh napätia je iný ako sme predpokladali. Impulzný generátor síce spína prúd, no z dôvodu kapacitných vlastností elektrolyzéra a tvorby elektrickej dvojvrstvy napätie pri čase vypnutia 829,7 µs neklesne na nulovú hodnotu, ale pohybuje sa medzi 12 a 10 voltov. Na obrázku 6.7 je záznam z osciloskopu, keď sme odpojili zdroj a sledovali priebeh napätia, ktoré dával elektrolyzér. Ako vidieť, za 15 sekúnd kleslo napätie približne na 3 V. Asi po dvoch minútach sa napätie ustálilo približne na 1 V a klesalo už len minimálne.



Obr. 6.7 Vybíjanie elektrolyzéra po odpojení zdroja. Koncentrácia elektrolytu: 0,11 %.

6.3.1 URČENIE MNOŽSTVA A TEPLOTY PLYNU

Pre určenie prietoku plynu sme použili jednoduchú tzv. „zvonovú“ metódu. Tá spočíva v tom, že do odmerného valca, naplneného vodou a ponoreného pod hladinu vody dnom nahor, privádzame plyn pomocou hadičky. Plyn vytláča kvapalinu z odmerného valca a hladina klesá. My meriame čas, za ktorý sa hladina vo valci zmenila o určitý objem. (obrázok 6.8). Pri každom nastavení priebehu pulzov sme previedli jednu sériu meraní s počtom opakovaní 10 až 15-krát, a z toho sme určili priemernú hodnotu.



Obr. 6.8 Meranie prietoku plynu

Pre zvýšenie presnosti sme použili úzky odmerný valec a z bezpečnostných dôvodov sme do neho púšťali len malé množstvá plynu (20-50 ml). Plyn v odmernom valci bude nahromadený pri určitom tlaku, ktorý závisí od hĺbky ponorenia odmerného valca do kvapaliny. Ide o hydrostatický tlak v kvapaline. V našom prípade sme ponárali odmerný valec vždy 1 cm pod hladinu. Potom tlak, pod ktorým je plyn vo valci, vypočítame nasledovne:

$$p = \rho \cdot g \cdot h = 998,2 \cdot 9,81 \cdot 0,01 = 98 \text{ Pa} \quad (6.1)$$

kde ρ je hustota vody pri 20 °C, g je gravitačné zrýchlenie, h je hĺbka ponorenia a všetky veličiny sú v základných jednotkách. S týmto pretlakom počítame z toho dôvodu, že na výpočet účinnosti prepočítavame objem HHO plynu na počet molov a ten závisí od teploty, objemu a tlaku plynu.

Teplotu plynu na výstupe sme merali pomocou termočlánkov. Teplota elektrolytu sa počas elektrolýzy zvyšovala a väčšinou dosiahla maximálne 26 °C. Silikónová hadica, ktorou prechádzal plyn, je pomerne dobrý tepelný izolant. No celková dĺžka trate od odlučovacej nádrže, cez premývačku, až po vstup plynu do odmerného valca bola 2,3 metra. Navyše plyn prechádzal premývačkou, kde došlo k jeho výraznému schladeniu. Zistili sme, že teplota plynu na výstupe sa v našom prípade vždy rovnala teplote okolia.

6.4 NEISTOTY, CHYBY A PREDPOKLADY MERANIA

Je niekoľko faktorov, ktoré ovplyvňujú merané hodnoty. Samotné meracie prístroje pracujú s určitými triedami presnosti, ľudský faktor spôsobuje nedokonalú presnosť v odčítavaní hodnôt a metódy, ktoré sme na meranie a výpočty použili tiež nezaručujú ideálne presné výsledky. Aj keď sa snažíme o čo najväčšiu presnosť, vždy je treba počítať s tým, že malé nepresnosti sa pri meraní a výpočtoch vyskytnú. V našom prípade sú to okrem nepresností meracích prístrojov aj ďalšie faktory. Niektoré z nich z dôvodu zjednodušenia zanedbávame s inými potrebujeme počítať.

Pri elektrolýze dochádza k zvyšovaniu koncentrácie elektrolytu. Mení sa pH roztoku, pretože časť vody sa rozloží na vodík a kyslík, no množstvo KOH ostáva rovnaké. Zároveň dochádza z dôvodu odporových strát vo vyvíjači k čiastočnému zahrievaniu elektrolytu. Zvýšením koncentrácie a teploty sa zvyšuje aj veľkosť prúdu pretekajúceho elektrolytom. Pri každom nastavení jednosmerného alebo pulzujúceho prúdu sme niekoľkokrát merali prietok plynu. Jedna séria merania prietoku prebehla do 5 minút. Merali sme elektrický prúd a napätie vždy pred a po tejto sérii a zároveň sme počas merania sledovali priebeh prúdu na ručičkovom ampérmetre. No za tento krátky časový úsek sa koncentrácia a teplota v elektrolyte zvýšili len minimálne a na hodnotách prúdu sme nezaznamenali nárast.

Predpokladáme teda, že:

- Koncentrácia elektrolytu a jeho teplota je v časovom úseku merania prietoku (2-3 minúty) konštantná a rovnako konštantný je aj elektrický prúd pretekajúci elektrolytom (v prípade elektrických pulzov je maximálna hodnota prúdu v čase pulzu vždy rovnaká);
- Prúd, ktorý preteká elektrolytom pri zavedení pulzov je v čase trvania pulzu maximálny a v čase prestávky nulový;
- Plyn, ktorý vystupuje z elektrolýzéra sa prechodom cez hadičky a premývačku schladí na teplotu okolia a celý jeho objem tvorí čistý HHO plyn o danom tlaku, čiže 2/3 objemu plynu tvorí vodík a zvyšok kyslík. V plyne sa nenachádza vodná para ani iná plynná látka.
- Na vznik jedného molu vodíka je potrebné elektrickým zdrojom dodať energiu o hodnote $\Delta H = 285.83 \text{ kJ}$ (pri 25 °C, 101 325 Pa).

6.5 VÝSLEDKY MERANIA

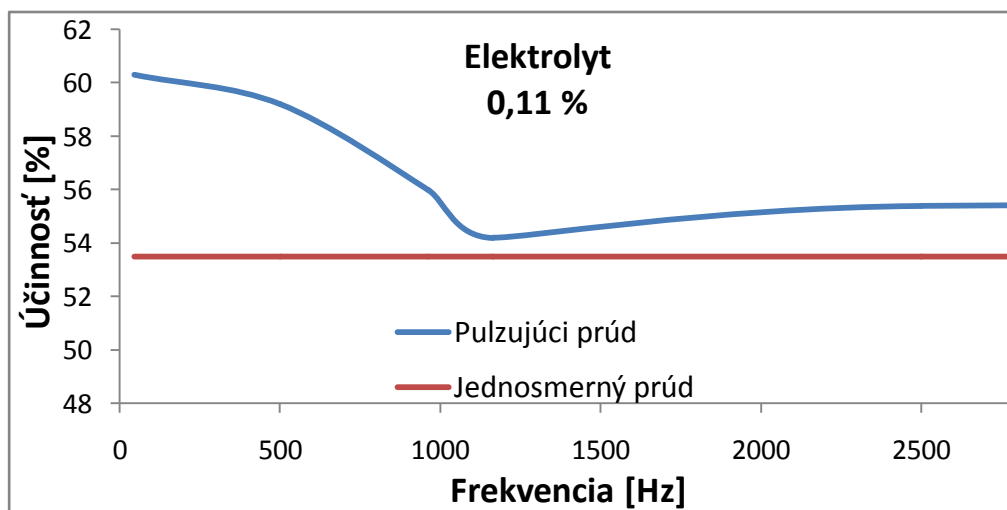
V tejto časti uvádzame výsledky praktického merania. Počas realizácie experimentov sme získali výsledky pre tri rôzne koncentrácie, a to pre 0,11%, 0,13% a 0,56% vodný roztok KOH. Uvádzame tabuľky a grafy účinností pri jednotlivých koncentráciách.

V každej z tabuliek uvádzame frekvenciu prerušovania (v hertzoch), striedu, čiže percentuálne vyjadrenie času zapnutia (v percentách), ďalej prúd prechádzajúci elektrolytom (v ampéroch), celkové napätie (vo voltoch), napätie na dvoch susedných článkoch elektrolyzéra (vo voltoch), množstvo vyvinutého HHO plynu (v mililitroch za minútu), a nakoniec účinnosť elektrolýzy pri daných podmienkach (v percentách). Pri výpočte účinnosti sme vychádzali z rovnice (3.17).

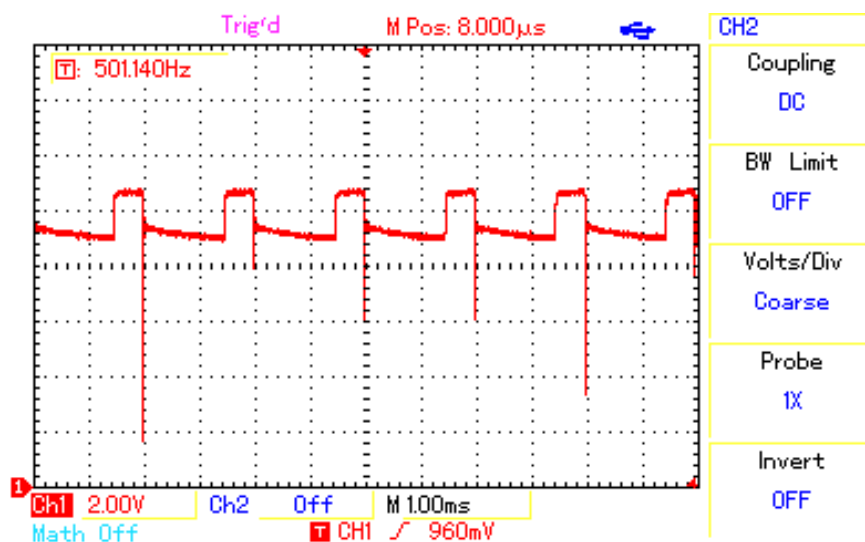
Začali sme s malou koncentráciou 0,11 % hydroxidu draselného vo vode:

Tabuľka 6.1 Koncentrácia 0,11 % (0,019 M)

frekvencia	strieda	max. prúd	napätie celkové	napätie na článku	produkcia HHO	účinnosť
[Hz]	[%]	[A]	[V]	[V]	[ml/min]	[%]
Jednosmerný prúd		1,5	12	2,33	73,7	53,5
44,6	52,6	1,4	12	2,02	28,1	60,3
500	30	1,5	12	2,08	25,9	59,2
961	61,5	1,4	12	2,22	50,2	56
1163	83,7	1,4	12	2,29	59,1	54,2
2500	56	1,6	12	2,19	45,2	55,4
11790	74,5	1,6	12	2,25	59,8	55,2



Obr. 6.9 Graf účinností jednosmerného a pulzujúceho napätia pri rôznych frekvenciách pri koncentrácii elektrolytu 0,11 %



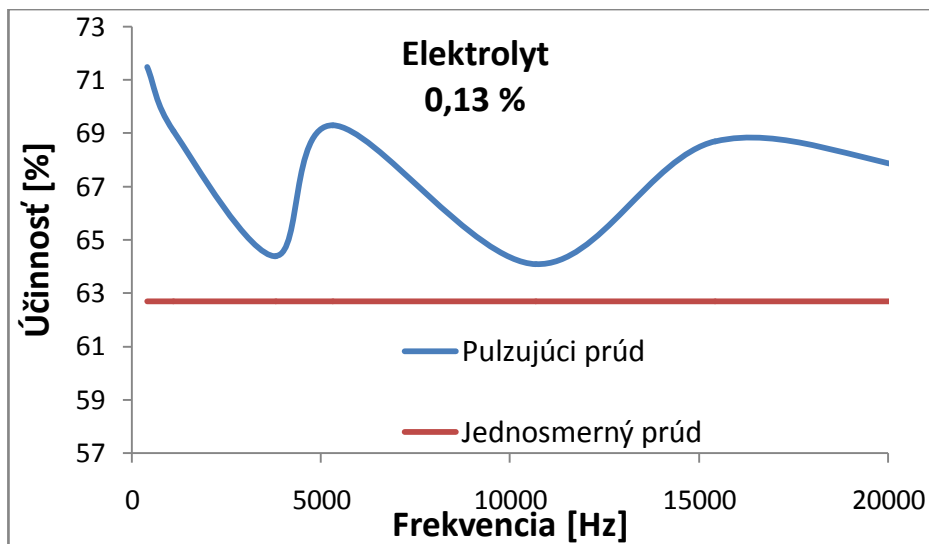
Obr. 6.10 Záznam z osciloskopu pri frekvencii 500 Hz a striede 30 %

Ako vyplýva z grafu (obr 6.9), pri rôznych frekvenciách je účinnosť elektrolýzy vždy vyššia ako v prípade jednosmerného napájania. Mierny pokles účinnosti v oblasti okolo 1100 Hz môže byť daný tým, že strieda nebola pri všetkých frekvenciách konštantná. Pri vyšších striedach (ako tomu bolo v prípade aplikovania frekvencie 961 Hz a 1163 Hz) došlo k poklesu účinnosti. Na obrázku 6.10 je priebeh napätia zachytený osciloskopom pri frekvencii 500 Hz. Maximálna hodnota napätia je 12 voltov, no v čase vypnutia prúdu napätie udáva nabitý elektrolyzátor, preto je jeho pokles len o necelé 2 volty (jeden vertikálny dielik = 2 volty).

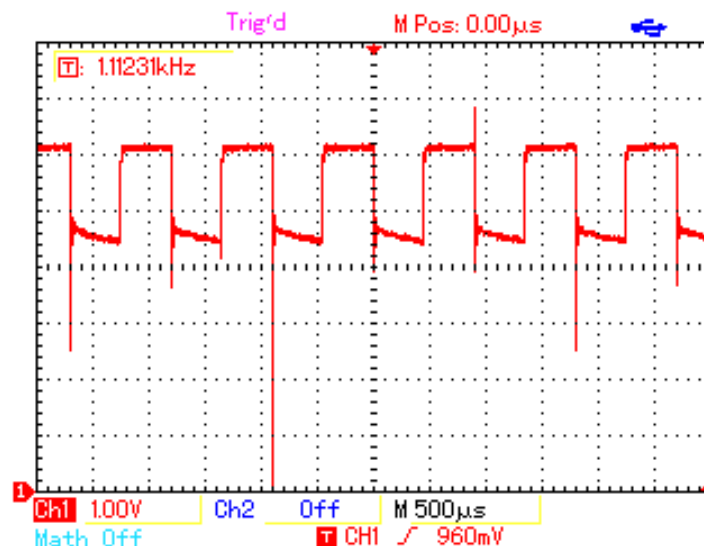
Pri koncentrácii 0,13 % boli výsledky pre rôzne frekvencie a striedy nasledovné:

Tabuľka 6.2 Koncentrácia 0,13 % (0,0238 M)

frekvencia	strieda	max. prúd	napätie celkové	napätie na článku	produkcia HHO	účinnosť
[Hz]	[%]	[A]	[V]	[V]	[ml/min]	[%]
Jednosmerný prúd		1,6	12	2,37	92,1	62,7
399	36,51	1,6	12	2,09	38,4	71,5
1112	50,44	1,6	12	2,15	51,2	69,1
3800	61,83	1,5	12	2,19	58,5	64,4
5319	43,62	1,5	12	2,12	44,4	69,3
10680	63,58	1,5	12	2,18	56,1	64,1
15430	62,96	1,4	12	2,16	55,6	68,7
21045	78,33	1,4	12	2,23	68,1	67,6



Obr. 6.11 Graf účinností jednosměrného a pulzujícího napětí při různých frekvencích při koncentracii elektrolytu 0,13 %



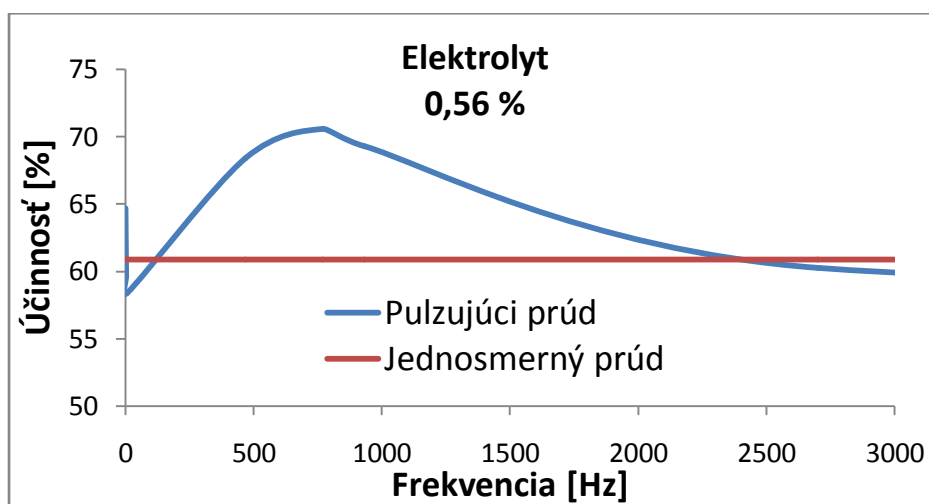
Obr. 6.12 Záznam z osciloskopu při frekvenci 1112 Hz a striede 50 %

Podobne ako v predchádzajúcom prípade, pulzujúci elektrický prúd sprevádza vyššia účinnosť elektrolýzy. Túto koncentráciu sme testovali v širokom rozsahu frekvencií. Je otázne, čím sú spôsobené dve minimá pri účinnosti, keďže strieda je len o málo väčšia než v ostatných prípadoch. Môžeme si všimnúť, že pri frekvencii 399 Hz je účinnosť najvyššia. Je to spôsobené nižšou striedou (36,5 %).

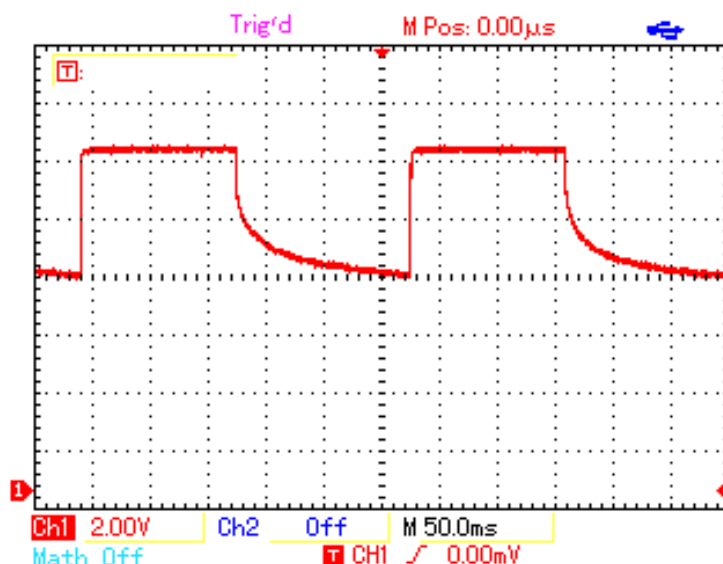
Posledná koncentrácia, pri ktorej zisťujeme účinnosť je 0,56%. V tomto prípade budeme okrem klasickej PWM regulácie testovať aj vplyv dvojúrovňového prerušovania.

Tabuľka 6.3 Koncentrácia 0,56 % (0,1 M)

frekvencia	strieda	max. prúd	napätie celkové	napätie na článku	produkcia HHO	účinnosť
[Hz]	[%]	[A]	[V]	[V]	[ml/min]	[%]
Jednosmerný prúd		3,5	12	2,27	187,5	60,9
1,47	56,9	3,2	12	2,2	108,3	64,7
3,5	47,9	3,2	12	2,2	83,9	59,7
5,2	12,5	3,2	12	2,2	21,4	58,38
467	40,2	3,5	12	2,08	88,2	68,4
769	66,15	3,4	12	2,17	150	70,6
932	79,9	3,5	12	2,2	177,7	69,3
2700	15,56	3,2	12	1,98	27,5	60,25
8900	63,2	3,1	12	2,13	101,1	58,2



Obr. 6.13 Graf účinností jednosmerného a pulzujúceho napätia pri rôznych frekvenciách pri koncentrácii elektrolytu 0,56 %



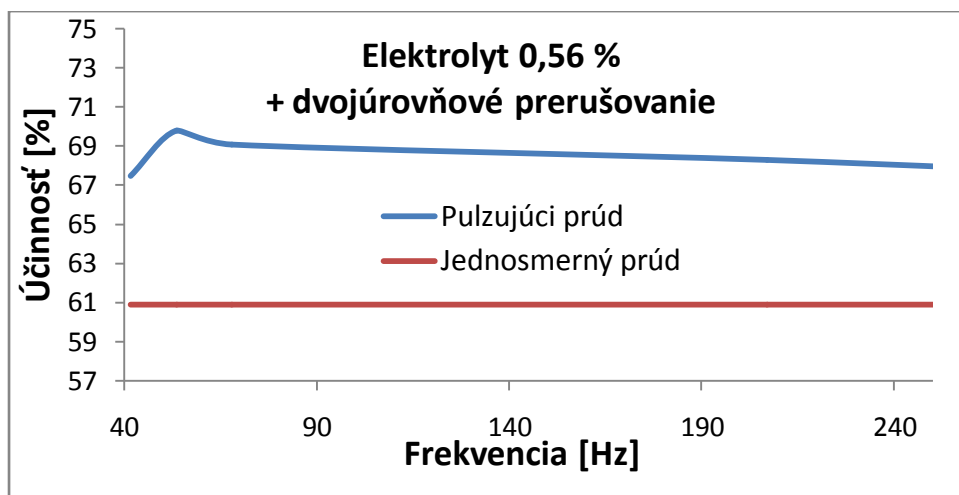
Obr. 6.14 Záznam z osciloskopu pri frekvencii 3,5 Hz a striede 47,9 %

V tomto prípade pozorujeme, že účinnosť pri pulzujúcom napätí v niektorých prípadoch klesla pod účinnosť jednosmerného napätia. V prípade frekvencie 5,2 Hz a 2700 Hz je to spôsobené príliš nízkou striedou, kedy čas zapnutia nebol pri danom napätí dostatočne dlhý na to, aby dodal do elektrolyzéra potrebné množstvo energie. Naopak, pri frekvencii 769 Hz a 932 Hz pri pomerne vysokej striede pozorujeme nárast účinnosti. Na priebehu napätia zachyteného z osciloskopu (obrázok 6.14) je badateľné, že pri nižšej frekvencii a väčších časoch prestávky je pokles napätia pri nulovom prúde väčší. V tomto prípade je to niečo viac ako 4 volty (jeden vertikálny dielik = 2 volty).

Následne sme ostali pri poslednej meranej frekvencii 8,9 kHz, spustili sme na impulznom generátore druhú úroveň prerušovania a menili frekvenciu a striedu prerušovania.

Tabuľka 6.4 Koncentrácia 0,56 % (0,1 M)

frekvencia f1	frekvencia f2	strieda	max. prúd	napätie celkové	napätie na článku	produkcia HHO	účinnosť
[Hz]	[Hz]	[%]	[A]	[V]	[V]	[ml/min]	[%]
Jednosmerný prúd			3,5	12	2,27	187,5	60,9
8900	41,6	53,8	3,5	12	2,07	116	67,5
8900	53,7	67,74	3,4	12	2,14	147,5	69,8
8900	68	74	3,4	12	2,17	159,6	69,1
8900	207	50	3,4	12	2,1	106,5	68,3
8900	308	23,4	3,4	12	2,01	49,4	67,5



Obr. 6.15 Graf účinností pri rôznych frekvenciách dvojúrovňového prerušovania

Aj keď elektrolýza pri samotnej frekvencii 8,9 kHz a striede 63 % prebiehala pri o niečo nižšej účinnosti ako jednosmerná elektrolýza s rovnakou koncentráciou elektrolytu, pridaním ďalších prestávok pri nižšej frekvencii sa účinnosť zvýšila. V tomto prípade aj pri použití rôznych stried je účinnosť takmer konštantná pri rôznych frekvenciách druhej úrovne prerušovania.

6.6 NÁVRH NA VYLEPŠENIE A VYUŽITIE

Táto práca podáva základ pre ďalší výskum a vývoj v oblasti zvyšovania účinnosti elektrolýzy a to zavedením elektrických pulzov. Možnosť kombinácii a experimentovania v nasledujúcich oblastiach ponúka širokú variabilitu v hľadaní ideálneho nastavenia pre maximálnu účinnosť elektrolýzy:

- Zmena koncentrácie a vlastností elektrolytu;
- Usporiadanie elektrolýzéra;
- Vzdialenosť, materiál a tvar elektród;
- Hľadanie ideálnej frekvencie, veľkosti, tvaru a striedy pulzov
- Hľadanie rezonančných oblastí

Toto prináša výzvu pre stanovenie rozsiahlych charakteristík účinnosti pre rôzne prípady a rôzne typy vyvíjačov pri širokom rozsahu frekvencií. Rovnako zaujímavé by bolo získať grafickú závislosť účinnosti od veľkosti striedy pri danej frekvencii. Takisto nájst ideálne frekvencie a striedy pri dvojúrovňovom prerušovaní.

Podobne ako striedavý prúd, aj jednosmerný pulzujúci prúd je možné transformovať, pretože v ňom dochádza k premenlivej elektromagnetickej indukcii vďaka periodicky premenlivému magnetickému poľu. Transformovaním pulzov na vyššie napätie a minimalizovaním času zapnutia prúdu môže za určitých okolností dôjsť k efektívnejšiemu rozkladu vody. [42, 43]

Zavedenie elektrických pulzov pri elektrolýze má význam nielen pre dosiahnutie vyššej účinnosti, ale aj pre plynulú reguláciu prúdu pretekajúcim elektrolýzérrom a tým aj jeho výkonu. Výhodou je menšie zaťaženie zdroja alebo batérie .

ZÁVER

Cieľom našej práce bolo poukázať na možnosť zvyšovania účinnosti elektrolýzy vody a porovnať aspekty jednosmernej a pulzovej elektrolýzy. V teoretickej časti sme popísali vlastnosti vodíka, možnosti jeho výroby a skladovania. Ďalej sme sa zamerali na elektrolýzu, možnosti zvyšovania jej účinnosti a osobitne na zavedenie pulzujúceho elektrického prúdu. Poukázali sme na maximálnu teoretickú účinnosť, ktorá je z pohľadu dodanej energie na rozklad vody a spalného tepla vodíka až 120 %. V praktickej časti sme navrhli, zrealizovali a uviedli do prevádzky experimentálne zariadenie na elektrolýzu vody pomocou jednosmerného a pulzového elektrického prúdu. Pomocou tohto zariadenia sme prakticky overili zvýšenie účinnosti elektrolýzy vody použitím elektrických pulzov oproti bežne používanej metóde jednosmerného elektrického prúdu.

Výsledkom nášho skúmania je, že pri pulzovej elektrolýze sa v porovnaní s klasickou jednosmernou elektrolýzou účinnosť zvyšuje. Zvýšenie účinnosti závisí najmä od veľkosti striedy, čiže pomerného času, kedy prebieha impulz k celkovému času periódy. Istá závislosť je pravdepodobne aj na frekvencii, ale tá z našej práce nie je jednoznačná. V našom experimente bolo zvýšenie účinnosti z približne 60 % pri jednosmernom prúde maximálne na 70 % pri využití pulzujúceho prúdu.

Vodík je prakticky nevyčerateľný zdroj energie s veľkým potenciálom nahradiť fosílna palivá. Avšak účinnosť jeho produkcie dnes využívanými metódami je natoľko nízka, že sa v energetike využíva zatiaľ len okrajovo. No neustálou snahou o zvyšovanie účinnosti jeho výroby je možné, že sa stane silným konkurentom v súčasnosti využívaných fosílnych palív. Táto práca ukázala, že elektrolýza je napriek svojej jednoduchosti ešte stále neprebádaná oblasť a ponúka veľa možností ďalšieho výskumu najmä v oblasti elektrických impulzov. Je preto na mieste sa pýtať, aká by mohla byť vhodná aplikácia elektrolýzy v praxi a to nielen v odvetví energetiky.

Jedna z možností je produkcia vodíka elektrolýzou, jeho následné uskladnenie a v prípade potreby elektrickej energie jeho využitie v palivových článkoch. Je to spôsob, ako dosiahnuť rovnováhu v elektrizačnej prenosovej sústave v čase energetických špičiek. Elektrolýza pulzujúcim prúdom by bola využiteľná napríklad v spojení s elektrickou energiou z obnoviteľných zdrojov. Tie majú často variabilný výkon závislý od meteorologických podmienok. Výhodou pulzujúcej elektrolýzy je, že pracuje s dostatočne vysokou účinnosťou aj pri rôznych príkonoch a je vďaka PWM generátoru regulovateľná v širokom percentuálnom rozsahu výkonov.

Veríme, že táto práca a dosiahnuté výsledky v nej sa stanú inšpiráciou, odrazovým mostíkom pre ďalší výskum a tak pomôžu k mierovému využitiu vodíka ako zdroja energie a pozitívnym spôsobom ovplyvnia ľudskú spoločnosť.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] BALAJKA, Jiří. *Vodík a jiné nové nosiče energie*. Bratislava : Alfa, 1982. 303 s.
- [2] SORENSEN, Bent. *Hydrogen and Fuel Cells*. Amsterdam : Elsevier Science, 2011, 512 s. ISBN: 978-0-12-387709-3
- [3] KAMEŠ, Josef. *Vodík - alternativní palivo*. Praha : CVUT, 2008. 283 s. ISBN: 978-80-254-1686-0
- [4] Live Science. *Hydrogen* [online]. [cit. 2015-4-28]. Dostupné z: < <http://i.livescience.com/images/i/000/038/710/i02/hydrogen.jpg>>
- [5] KANTOLA, Kevin. *Hydrogen from Water* [online]. 2015 [cit. 2015-4-28]. Dostupné z: <<http://www.hydrogencarsnow.com/hydrogen-from-water.htm>>
- [6] Flame Temperatures some Common Gases. In *The Engineering ToolBox* [online] [cit. 2015-4-28] Dostupné z: <http://www.engineeringtoolbox.com/flame-temperatures-gases-d_422.html>
- [7] JANÍK, Luděk. *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku* [online]. 2008 [cit. 2015-3-22]. Dostupné z: <http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku-p6d/tec_technika.aspx?c=A080127_234744_tec_technika_vse>
- [8] PORŠ, Zdeněk. *Palivové články* [online]. Ústav Jaderného Výzkumu Řež [online]. 2002 [cit. 2015-3-22]. Dostupné z: <<https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>>
- [9] DLOUHÝ, Petr – JANÍK, Luděk. Skladování vodíku I. In *Česká vodíková technologická platforma* [online]. 17.5.2007 [cit. 2015-4-28]. Dostupné z: < <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/412-skladovani-vodiku-i>>
- [10] GUPTA, Ram B. *Hydrogen Fuel : Production, Transport, and Storage* [online]. 2009, 624 p. [cit. 2015-4-28]. Dostupné z: <https://books.google.sk/books/about/Hydrogen_Fuel.html?id=UIVhplOXnRcC&redir_esc=y>
- [11] ŠVÁB, Michal. *Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství ve světě a možnosti uplatnění v České republice* [online]. Vydala : Česká energetická agentúra, 2006 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: < <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/01.pdf> >
- [12] *Portál krizového řízení pro JMK* [online]. 2013 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://krizport.firebrno.cz/ohrozeni/vodik>>
- [13] *Hydrogen Safety – 5. Gasoline Vs. Hydrogen* [online]. 2010 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z:<<http://www.40fires.org/>>
- [14] SWAIN, M.R. *Fuel Leak Simulation* [online]. University of Miami, 2001_[cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://www.hydrogenandfuelcellsafety.info/resources/Swain-H2-Car-Video-Description.pdf>>
- [15] SWAIN, Michael. R. et al. The application of a Hydrogen risk assessment Method to vented spaces. In *Advances in Hydrogen Energy* [online]. 2000 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<https://books.google.cz/>>
- [16] *Vodík: vlastnosti, výroba a využití* [online]. [2007] [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://web.vscht.cz/~nadhernl/projektIV/vodik.html>>

- [17] High Temperature Electrolysis (HTE). In *IEA/HIA TASK 25: High Temperature Hydrogen Production Process* [online]. [2009] [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <http://ieahia.org/pdfs/Task25/High_Temperature_Electrolysis_%28HTE%29.pdf>
- [18] OH, SangEun. – LOGAN, Bruce E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell Technologies . In *Water Research* [online]. 39 (2005) p. 4673-4682 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405005129>>
- [19] MIKEŠ, Jiří. Biovodík. Biotechnologie – Díl č.1: Biovodík. In *Technologie a materiály* [online]. 2011 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <http://www.epssro.cz/documents/psali_o_nas/odborny_tisk/2011_12_Power_o_biovodiku.pdf>
- [20] SCHROEDER, Daniel. *Thermodynamic Properties of Selected Substances* [online]. 2000 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/therprop.html#c1>>
- [21] GRANGER, Jill. *The Chemistry of Water: The Hydrogen and Oxygen of Water* [online]. [1999-2002] [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: < <http://witcombe.sbc.edu/water/chemistryelectrolysis.html>>
- [22] SCHROEDER, Daniel. *An Introduction to Thermal Physics* [online]. Addison Wesley, 2000 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/imgheat/electrol.gif>>
- [23] JENSEN, S. H. – MOGENSEN. M. *Perspectives of high Temperature Electrolysis using Soec* [online] [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <http://www.hi2h2.com/SOEC_perspective.htm>
- [24] *Periodická tabulka chemických prvků* [online] [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://www.ptable.com/>>
- [25] Biomass CO₂ Reduction Benefits. In *Vulcan Biomass & Solar Thermal* [online]. 2015 [cit. 2015-5-2]. Dostupné z: <<http://www.vulcanbiomass.co.uk/biomass-co2-reduction-benefits/>>
- [26] MAZLOOMI, Kaveh et al. Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen production. In *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 7 (2012) 3314-3326 [cit. 2015-5-4]. Dostupné z: < <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7043314.pdf>>
- [27] SEQUEIRA, César, A. C. – SANTOS, Diogo, M. F. Hydrogen production. In *Ciencia & Tecnologia dos Materiais* [online]. Lisboa, 2010 [cit. 2015-5-4]. Dostupné z: <<http://www.scielo.oces.mctes.pt/img/revistas/ctm/v22n3-4/22n3-4a13f7.gif>>
- [28] KEKULE, Jaromír, Vedení elektrického proudu v kapalinách – elektrolýza In *Elektřina a magnetismus* [online]. 2004 [cit. 2015-5-4]. Dostupné z: <http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/elektrina/el_proud/vedeni_proudu/kapaliny/kapaliny.html>
- [29] LeROY, L. R. Industrial water electrolysis: Present and future. In *International Journal of Hydrogen Energy*. [online]. 1983, vol. 8, no. 6, p. 401-417 [cit. 2015-5-4]. Dostupné z: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319983901623>>
- [30] ZHANG, Chunjuang et al. Mechanistic Studies of Water Electrolysis and Hydrogen Electro-Oxidation on High Temperature Ceria-Based Solid Oxide Electrochemical Cells. In *Journal of the Americal Chemical Society* [online]. 2013, 135, 11 572-11579 [cit. 2015-5-10]. Dostupné z: <<http://spst.shanghaitech.edu.cn/css/Electro.pdf>>

- [31] GALLAY, Roland. (Garmanage). Double layer charges and potential In *Supercapacitor – ultracapacitor – Double layer capacitor theory* [online] [cit. 2015-5-10]. Dostupné z: <http://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Energy_storage&B&Supercapacitors&B&Double_layer>
- [32] KING, Moray. B. Water Electrolyzers and the Zero Point Energy. In *Physics Procedia* [online]. 20 (2011) 435-445 [cit. 2015-5-10]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389211006079>>
- [33] CALVERT. J.B. *Hydrogen* [online]. 2004 [cit. 2015-5-10]. Dostupné z: <<http://my-site.du.edu/~jcalvert/phys/hydrogen.htm>>
- [34] ELLYETT, C.D. Excerpts from Browns' gaas book two. In *Brown's gas facts* [online]. [cit. 2015-5-10]. Dostupné z: <<http://amasci.com/weird/bgf1.html>>
- [35] MAZLOOMI, Kaveh – SULAIMAN, Nasri – MOAYEDI Hossein. An Investigation into the Electrical Impedance of Water Electrolysis Cells - With a View to Saving Energy. In *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 7 (2012) p. 3466-3481 [cit. 2015-5-10]. Dostupné z: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7043466.pdf>>
- [36] GIBBS, Keith. *Microwave ovens and resonance in molecules* [online]. 2013 [cit. 2015-5-13]. Dostupné z: <http://www.schoolphysics.co.uk/age16-19/Wave%2520properties/Wave%20properties/text/Microwave_ovens/index.html>
- [37] HANKOVEC, David. *Vývoj a výroba elektrotechniky*. [online] 2002 – 2015 [cit. 2015-5-13]. Dostupné z: <<http://www.dhservis.cz/psm.htm>>
- [38] HHO generátor DCB312 (12V) In *H2 shop* [online] [cit. 2015-5-13]. Dostupné z: <<http://www.h2shop.cz/index.php?p=h2-shop&skupina=5&articleID=20>>
- [39] Instalace HHO generátoru. In *H2shop.cz* [online] [cit. 2015-5-13]. Dostupné z: <http://www.h2shop.cz/download/instalacni_sada_HHOfgeneratoru.pdf>
- [40] Electrical Characteristics BUZ 350 Datasheetcatalog In *Infineon Technologis* [online]. p. 1-8[cit. 2015-5-13]. Dostupné z: <<http://pdf.datasheetcatalog.com/datasheet/infineon/1-buz350.pdf>>
- [41] KELLI, Patrik. Dž. Vam bolše ne nužny benzin, gaz, dizel'noje toplivo ili drova. In *Samaja prostaja i nadežnaja schema peredelky avtomobilja na ispol'zovanije vody v kačestve topliva*. [online] 12. 01. 2011 [cit. 2015-5-13]. Dostupné z: <<http://live.mebel-almaty.kz/?p=1875>>
- [42] SHIMIZU, Naohiro et al. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using a ultrashort-pulse power supply In *Journal of Applied Electrochemistry* [online], 2006, vol. 36, no. 4 pp 419-423 [cit. 2015-5-26]. Dostupné z: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10800-005-9090-y#page-1>>
- [43] NAGAI, N. et al. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis. In *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 28 (2003) 35-41 [cit. 2015-5-26]. Dostupné z: <<http://ecaaser3.eca.ntu.edu.tw/weifang/eBook/electrolysis/Existence%20of%20optimum%20space%20between%20electrodes%20on%20hydrogen%20production%20by%20water%20electrolysis.pdf>>