



Generování vodíku pulzní elektrolýzou

*Ján POLÁČIK^{1, *}, Marián BRÁZDIL¹, Jiří POSPÍŠIL¹*

¹ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Odbor energetického inženýrství,
Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika

* Email: jan.polacik@vutbr.cz

Elektrolýza vody je známý spôsob výroby vodíka, avšak pri bežných podmienkach dosahuje pomerne nízku účinnosť. Jednou z možností jej zvyšovania je namiesto jednosmerného elektrického prúdu zaviesť do elektrolýzéra prerušovaný prúd s frekvenciou prerušovania 40 Hz až niekoľko desiatok kilohertzov. To prináša efektívnejšie využitie elektrickej energie pri rozklade vody na vodík a kyslík. Článok pojednáva o možnostiach a praktických dôsledkoch využívania prerušovaného elektrického prúdu pri elektrolýze. Podáva výsledky prevedeného experimentu a porovnáva dosiahnutú účinnosť procesu s klasickou elektrolýzou jednosmerným prúdom pri rovnakých podmienkach. Poukazuje na prínos uvedeného spôsobu elektrolýzy, ktorým je zvýšenie efektivity.

Kľúčové slová: vodík, elektrolýza vody, pulzy, frekvencia

1 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 a najhorľavejší. Vo vesmíre je vodík najrozšírenejší prvok. Jeho spaľovaním vzniká čistá vodná para, preto je z porovnateľných palív najekologickejší. Ako palivo je vhodným riešením v odvetví dopravy, či kogenerácie elektrickej energie a tepla. V súčasnosti rapídne rastie využívanie palivových článkov, ktoré dokážu efektívne nahradiť olovené akumulátory. Tiež je tu možnosť akumulácie prebytočnej elektrickej energie vyrobenej z obnoviteľných zdrojov do vodíka. Na druhej strane sa vynárajú otázky bezpečnosti, uskladnenia a efektivity jeho výroby.

Najjednoduchší spôsob výroby vodíka je elektrolýza. Keďže elektrická energia je pomerne ušľachtilá forma energie, je snaha, aby elektrolýza bola čo najefektívnejšia. Zvýšenie účinnosti je možné dosiahnuť zmenou usporiadania elektrolýzéra, vzdialenosti elektród, zmenou teploty, tlaku a koncentrácie elektrolytu. [1]

Ďalšou možnosťou je namiesto jednosmerného prúdu zaviesť do elektrolýzéra jednosmerný prerušovaný prúd. To prináša zvýšenie efektivity oddeľovania atómov vodíka a kyslíka a zároveň zníženie tepelných strát vo vyvíjači.

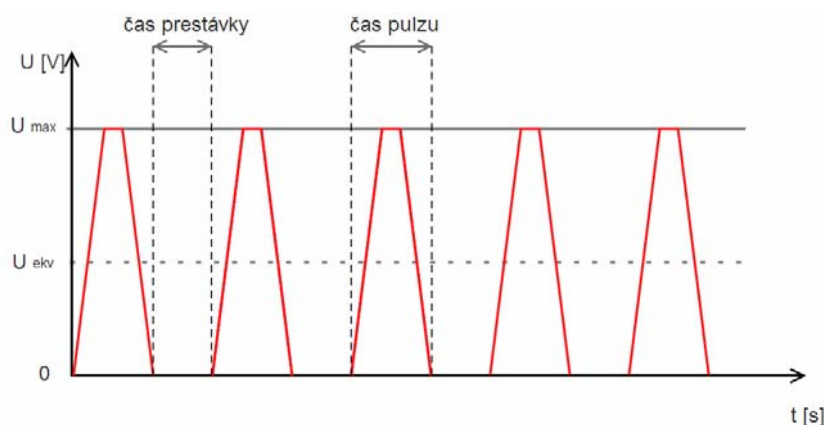
Tento článok uvádza teoretický základ zavedenia pulzujúceho napätia a výsledky praktického merania. Experiment spočíval v porovnaní dosiahnutej účinnosti pri



jednosmernom a pulzujúcom napätí. Článok nakoniec navrhuje ďalšie možnosti využitia, vylepšenia a výskumu v tejto oblasti.

2 Podstata zavedenia impulzov

Elektrolýza pracuje pri jednosmernom prúde. Klasické aplikácie využívajú rovný priebeh prúdu, kedy je priebeh prúdu stály. Pulzujúci prúd je v podstate jednosmerný prúd, avšak v krátkych časových intervaloch, čiže impulzoch. Princíp spočíva v tom, že miesto stáleho jednosmerného prúdu zavedieme do elektrolyzéra pravidelne prerušovaný prúd (Obr. 1).



Obr. 1 Priebeh elektrických pulzov

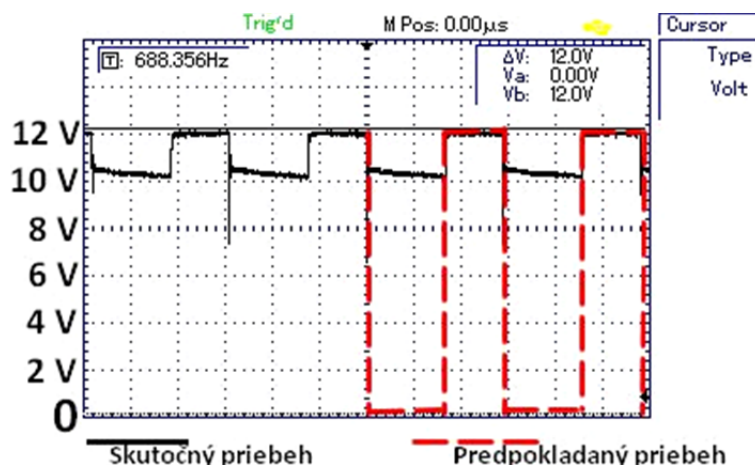
Pulzy generujeme a riadime pomocou klasického PWM (Pulse width modulation) regulátora. Ten prerušuje (zapína a vypína) jednosmerné elektrické napätie pomocou spínača pri variabilnej frekvencii a šírke pulzov. Výhodou je, že spínač je buď úplne otvorený alebo uzavretý. Pri otvorenom spínači dochádza k prietoku prúdu pri maximálnom napätí zdroja. Naopak, pri uzavretom prechádza nulový prúd.

Takéto pulzujúce napätie prináša niekoľko výhod. Zvyšuje sa efektivita výroby vodíka a rovnako sa naskytuje možnosť plynule regulovať výkon elektrolyzéra bez výrazného zníženia účinnosti. [1,2]

2.1 Elektrochemické a mechanické deje v elektrolyzéři

Na rozhraní elektrolytu a kovu elektródy dochádza počas elektrolýzy ku sformovaniu elektrickej dvojvrstvy. Je to z dôvodu polarizácie elektród a prítomnosti aktívnych iónov H^+ a OH^- . Časová perióda vzniku elektrickej dvojvrstvy je v bežných elektrolytoch rádovo v jednotkách mikrosekúnd po začiatku prechodu elektrického prúdu elektrolytom. [3]

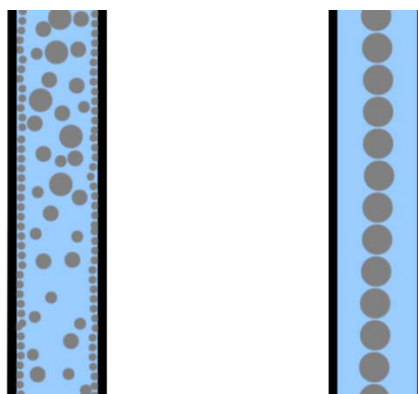
Táto vlastnosť spôsobuje, že elektrolyzér sa chová v určitom zmysle ako kondenzátor. Pri pulzoch sa elektrolyzér pravidelne nabíja a vybíja. Pri dostatočne vysokej frekvencii v čase uzavretia PWM spínača, kedy zdroj nedodáva prúd, nameriame na článkoch vyvíjajúca napätie len o niečo nižšie, než je maximálne napätie v čase otvoreného spínača (Obr. 2). Inými slovami, elektrolyzér má istú zotrvačnosť a pokiaľ je napätie dostatočné, dochádza ku čiastočnej produkcii vodíka aj počas uzavretia spínača.



Obr. 2 Záznam z osciloskopu: skutočný a predpokladaný priebeh pri frekvencii 688,4 Hz; strieda: 42,7 %

Dôsledkom tejto skutočnosti je, že vzrastá efektívnosť využitia elektrickej energie na elektrolýzu, teda narastá účinnosť. Napríklad, pri striede 50 %, kedy je spotreba elektrickej energie v porovnaní s jednosmerným prúdom polovičná, je produkcia vodíka o niečo väčšia ako polovičná.

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim elektrolýzu je spôsob, akým dochádza k oddelovaniu vzniknutých bubliniek plynu od povrchu elektródy. Drobné bublinky majú tendenciu byť prilnuté k povrchu elektródy a k ich vyplávaniu na povrch dochádza až pri ich zlúčení sa do väčšieho objemu (Obr. 3). Toto spôsobuje efekt izolantu a zvyšuje sa potrebné napätie, pri ktorom je elektrolýza schopná prebiehať. Veľkosť napätia ovplyvňuje účinnosť a podiel zvyškového tepla, ktoré vzniká zahrievaním elektrolytu. Pri pracovnom napätí 1,48 voltov na jednom článku, čo je hodnota termoneutrálneho napätia, sa všetka energia dodaná zdrojom využije na rozklad vody. V skutočnosti však elektrolýza prebieha pri vyšších napätiach a to minimálne 1,6 – 2,5 voltov, čiže dochádza k zahrievaniu vo vyvíjači. [1, 4]



Obr. 3 Vznikajúce bublinky plynu na elektródach. Reálny stav (vľavo) a ideálny stav (vpravo)

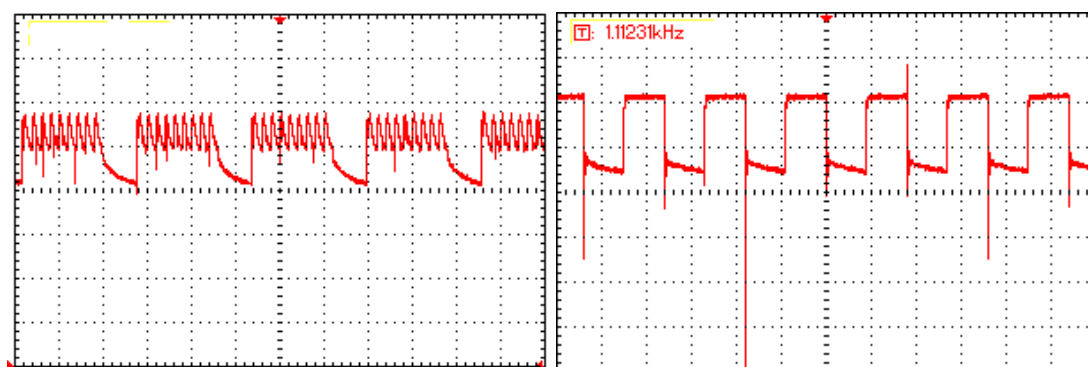
Pri pulzujúcom napätí môže byť odtrhávajúce bubliniek efektívnejšie. Dokonca pri niektorých frekvenciách v rezonančných oblastiach elektrolyzéra by teoreticky mohlo dôjsť ku výrazne efektívnejšiemu oddelovaniu bubliniek.



3 Experiment

Praktickým experimentom sme merali spotrebu elektrickej energie na objemovú jednotku vyprodukovaného vodíka pri neprerušovanom a prerušovanom jednosmernom prúde. Použitý elektrolyzér pozostával zo 16 elektród bipolárneho usporiadania. Vo vyvíjači vznikol tzv. HHO plyn, ktorý je zmesou vodíka s kyslíkom v pomere 2:1. HHO plyn bol odlučovaný od elektrolytu a dochladzovaný „prebublávaním“ v premývacích nádržiach. Na konci trate sme merali prietok plynu zvonovou metódou.

Elektrolyzér bol napájaný elektrickým zdrojom, ktorý poskytoval maximálny prúd o veľkosti 5 A pri napätí 12 V. Prúd sme prerušovali impulzovým generátorom s dvoma úrovňami prerušovania o frekvencii maximálne 60 Hz a striede 5 až 100 %. Priebeh napätia a frekvencie prerušovania sme overovali pomocou osciloskopu.



Obr. 4 Dvojúrovňové (vľavo) a jednourovňové (vpravo) prerušovanie

Ako elektrolyt sme používali 0,1-0,5% roztok hydroxidu draselného (KOH) v demineralizovanej vode. Prietok plynu a spotrebu elektrickej energie sme merali pri rôznych koncentráciách elektrolytu, frekvenciách a striedach elektrických impulzov.

3.1 Postup výpočtu účinnosti

Predpokladáme, že elektrolyza prebieha pri bežných tlakových podmienkach a pri teplote okolia 25 °C (298,15 K). Vyprodukuje určitý objem HHO plynu za jednotku času pri istom elektrickom napätí a prúde. Vychádzame z predpokladu, že pre získanie jedného molu vodíka potrebujeme energiu $\Delta H = 285.83$ kJ, čo je zároveň spálne teplo vodíka. [5]

Pri výpočte účinnosti sme vychádzali z nasledujúcej rovnice:

$$\eta = \frac{n \cdot \Delta H \cdot V}{U \cdot I \cdot t} \quad (1)$$

Kde n je počet molov vodíka v 1 litri HHO plynu, ΔH (v Jouloch) je veľkosť spálneho 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.

3.2 Výsledky merania

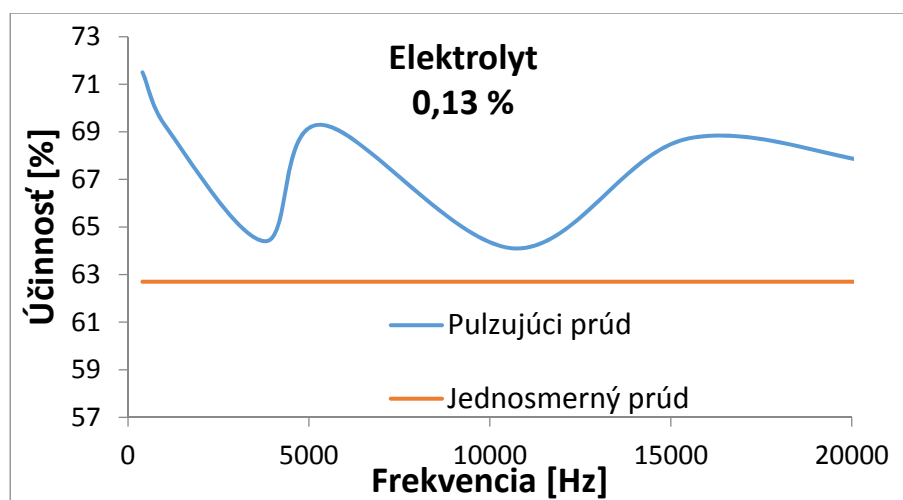
Výsledky merania uvádzame v nasledujúcej tabuľke:



Tab. 1 Výsledky merania pri koncentrácii elektrolytu 0,13 %

frekvencia [Hz]	strieda [%]	max. prúd [A]	napätie celkové [V]	napätie na článku [V]	produkcia HHO [ml/min]	účinnosť [%]
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

Z údajov v tabuľke sme vykreslili graf závislosti účinnosti na frekvencii (Obr. 5). Použili sme pulzy len o siedmych rôznych frekvenciách pomerne širokého rozsahu. Zároveň pri každej frekvencii bola nastavená iná strieda. Výsledná účinnosť nie je závislá len na frekvencii, ale najmä na striede. V grafe pozorujeme dve lokálne minimá, a to pri frekvenciách 3800 Hz a 10,7 kHz. Ako vyplýva z tabuľky, práve pri týchto frekvenciách sme aplikovali vyššiu striedu v porovnaní s inými frekvenciami.



Obr. 5 Graf účinností jednosmerného a pulzujúceho napätia pri rôznych frekvenciách pri koncentrácii elektrolytu 0,11 %

Podobne sme postupovali aj pri iných koncentráciách elektrolytu. Výsledky boli približne totožné. Vždy došlo k zvýšeniu účinnosti o približne 2-10% v porovnaní s jednosmernou elektrolýzou.

4 Ďalšie možnosti výskumu a využitie v praxi

Elektrolýza ako taká ponúka široké možnosti experimentovania pri hľadaní vyššej účinnosti. Ide najmä o zmenu koncentrácie a vlastností elektrolytu, usporiadanie elektrolýzéra, zmenu tepelných a tlakových podmienok a podobne. Elektrické pulzy prinášajú ďalšiu oblasť skúmania a vzájomných kombinácií.



Ako vyplýva z predchádzajúcej kapitoly, účinnosť elektrolýzy s pulzujúcim prúdom je závislá na frekvencii a striede elektrických pulzov. Preto stále zostáva výzvou aplikovať také pulzy, aby účinnosť elektrolýzy bola optimálna. Podobne je tu výzva nájsť rezonančné oblasti pre daný vyvíjač a koncentráciu elektrolytu, kedy môže dôjsť ešte k výraznejšiemu zvýšeniu účinnosti.

Pulzovú elektrolýzu môžeme využiť všade tam, kde potrebujeme dosiahnuť vyššie účinnosti výroby vodíka elektrolýzou. Zároveň veľkou výhodou je, že zmenou striedy pulzov môžeme plynulo regulovať výkon elektrolýzera, a produkcia vodíka môže prebiehať pri konštantnom elektrickom napätí zdroja. V oblasti energetiky sa ponúka možnosť uskladňovania a akumulácie elektrickej energie z obnoviteľných zdrojov do vodíka.

5 Záver

Cieľom tohto príspevku bolo poukázať na možnosť zvyšovania účinnosti elektrolýzy vody a porovnať aspekty jednosmernej a pulzovej elektrolýzy. Uviedli sme elektrochemické a mechanické procesy, ktoré sa dejú pri aplikácii pulzujúceho prúdu a vedú k zvýšeniu efektivity výroby vodíka elektrolýzou. Následne sme predložili výsledky praktického merania.

Výsledkom experimentu 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 pokusu nie je jednoznačná. V našom experimente bolo zvýšenie účinnosti z približne 60 % pri jednosmernom prúde maximálne na 70 % pri využití pulzujúceho prúdu.

Vodík má veľký potenciál nahradiť vyčerpatelné zdroje energie ako sú napríklad fosílna palivá. Preto sa neustále hľadajú nové spôsoby jeho získavania. Tento spôsob elektrolýzy je jednou z možností, ako priniesť aspoň čiastočné zvýšenie účinnosti výroby.

PodĎakovanie

Článok vznikol za podpory Špecifického výzkumu na FSI VUT v Brně, projekt FSI-S-14-2403.

Použitá literatúra

[1] 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.

[2] 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>>

[3] 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>>



[4] 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.ecaa.ntu.edu.tw/weifang/eBook/electrolysis/Existence%20of%20optimum%20space%20between%20electrodes%20on%20hydrogen%20production%20by%20water%20electrolysis.pdf> >

[5] BALAJKA, Jiří. *Vodík a jiné nové nosiče energie*. Bratislava : Alfa, 1982. 303 s.