

Numerička simulacija izgaranja smjese vodika i metana

Ćaćić, Vitomir

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:429363>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**NUMERIČKA SIMULACIJA IZGARANJA SMJESE VODIKA I
METANA**

Rijeka, svibanj 2024.

Vitomir Čačić

0140009750

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**NUMERIČKA SIMULACIJA IZGARANJA SMJESE VODIKA I
METANA**

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić

Komentor: Izv. prof. dr. sc. Paolo Blecich

Rijeka, svibanj 2024.

Vitomir Čačić

0140009750

Rijeka, 15.03.2022.

Zavod: Zavod za termodinamiku i energetiku
Predmet: Plinska tehnika

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Vitimir Čačić (0140009750)**
Studij: Sveučilišni diplomski studij strojarstva (1100)
Modul: Procesno i energetska strojarstvo (1117)

Zadatak: **Numerička simulacija izgaranja smjese vodika i metana / Numerical Simulation of Methane-Hydrogen Combustion**

Opis zadatka:

U radu je potrebno dati opis proizvodnog lanca prirodnog plina i vodika te dati detaljnu analizu njihovih fizikalnih svojstava, tehnologije skladištenja i transporta. Analizirati karakteristike izgaranja smjese prirodnog plina i vodika u različitim omjerima korištenjem numeričkih metoda pomoću dostupnog specijaliziranog software-a Ansys Fluent. Prilikom numeričke analize izgaranja definirati korištene matematičke modele, računalnu domenu i rubne uvjete. Rezultate prikazati grafički, raspodjelom temperatura, brzina strujanja i sastava dimnih plinova izgaranja.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanja diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.

Zadatak uručen pristupniku: 21.03.2022.

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić

Komentor:
izv. prof. dr. sc. Paolo Blecich

Predsjednik povjerenstva za
diplomski ispit:
izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić

Sukladno članku 9. stavak 1. Pravilnika o diplomskom radu, diplomskom ispitu i završetku diplomskih sveučilišnih studija Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, od srpnja 2011. godine, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom “ Numerička simulacija izgaranja smjese vodika i metana“, uz konzultacije s mentorom izv. prof. dr. sc. Igorom Bonefačićem te uz svu potrebnu literaturu.

Zahvaljujem se svim profesorima, asistentima i demonstratorima koji su mi pomogli u svladavanju materijala. Zahvaljujem se kolegama i prijateljima koji su to isto radili, čak i ako ni sami koji put nisu znali, a posebno ako su i sami bili u stisci s vremenom. Hvala kolegama s posla koji su izašli u susret i više nego treba. Hvala mojim roditeljima, sestri i prijateljima van faksa koji su me bodrili i gurali naprijed (a pogotovo Barbari i Tini na podršci, strpljenju i slušanju mojih žaljenja). Nakon toliko godina studiranja prošlo je stvarno puno ljudi koji su utjecali na moj studentski put pa ako se u ovome pronađu, hvala im svima.

SADRŽAJ

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | UVOD | 1 |
| 2 | PROIZVODNJA VODIKA..... | 3 |
| 2.1 | Vodik iz fosilnih goriva | 3 |
| 2.2 | Reformiranje prirodnog plina vodenom parom..... | 3 |
| 2.3 | Parcijalna oksidacija fosilnih goriva | 4 |
| 2.4 | Rasplinjavanje ugljena | 5 |
| 2.5 | Elektroliza vode..... | 6 |
| 2.6 | Stanje na tržištu danas i u bliskoj budućnosti | 8 |
| 3 | SKLADIŠTENJE I PRIJEVOZ | 11 |
| 3.1 | Općenito o skladištenju vodika | 11 |
| 3.2 | Skladištenje u plinovitom stanju | 12 |
| 3.2.1 | Prijenosni spremnici | 12 |
| 3.2.2 | Stacionarni spremnici | 14 |
| 3.3 | Skladištenje u tekućem stanju | 15 |
| 3.4 | Skladištenje u krutom stanju | 18 |
| 4 | PRIMJENA VODIKA I GORIVE ĆELIJE..... | 20 |
| 4.1 | Turbinsko postrojenje na vodik | 20 |
| 4.1.1 | Plinsko turbinsko postrojenje | 20 |
| 4.1.2 | Plinsko turbinsko postrojenje zatvorenog tipa | 22 |
| 4.1.3 | Plinsko turbinsko postrojenje zatvorenog tipa s dodatnim komorama izgaranja.. | 25 |
| 4.2 | Gorive ćelije | 27 |
| 4.2.1 | Princip rada | 27 |
| 4.2.2 | Podjela prema načinu rada | 29 |
| 4.2.3 | Podjela prema tipu elektrolita | 31 |
| 4.3 | Primjena gorivih ćelija | 35 |
| 4.4 | Vodik u industrijske svrhe | 40 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5 | NUMERIČKA ANALIZA | 43 |
| 5.1 | Opis postupka | 43 |
| 5.2 | Smjesa plinova s primjera | 43 |
| 5.2.1 | Grupa izbornika „Setup“ | 44 |
| 5.2.2 | Grupa izbornika „Solutions“ | 54 |
| 5.2.3 | Grupa izbornika „Results“ | 57 |
| 5.3 | Izgaranje metana | 60 |
| 5.3.1 | Određivanje početne brzine strujanja čistog metana | 60 |
| 5.3.2 | Rezultati numeričke analize za izgaranje čistog metana | 64 |
| 5.4 | Izgaranje smjese 25% vodika i 75% metana | 66 |
| 5.4.1 | Određivanje početne brzine strujanja smjese 25% vodika i 75% metana | 66 |
| 5.4.2 | Rezultati numeričke analize za izgaranje smjese 25% vodika i 75% metana | 67 |
| 5.5 | Izgaranje smjese 50% vodika i 50% metana | 69 |
| 5.5.1 | Određivanje početne brzine strujanja smjese 50% vodika i 50% metana | 69 |
| 5.5.2 | Rezultati numeričke analize za izgaranje smjese 50% vodika i 50% metana | 71 |
| 5.6 | Izgaranje smjese 75% vodika i 25% metana | 73 |
| 5.6.1 | Određivanje početne brzine strujanja smjese 75% vodika i 25% metana | 73 |
| 5.6.2 | Rezultati numeričke analize za izgaranje smjese 75% vodika i 25% metana | 75 |
| 5.7 | Izgaranje vodika | 77 |
| 5.7.1 | Određivanje početne brzine strujanja čistog vodika | 77 |
| 5.7.2 | Rezultati numeričke analize za izgaranje čistog vodika | 78 |
| 6 | ZAKLJUČAK | 81 |
| 7 | LITERATURA | 82 |
| 8 | POPIS SLIKA | 86 |
| 9 | POPIS TABLICA | 90 |
| 10 | SAŽETAK | 91 |
| 11 | SUMMARY | 92 |

1 UVOD

Osnovu ovog diplomskog rada čini simulacija izgaranja vodika i metana. Simulacija je provedena u FLUENT-u, slijedeći korake dostupne na internetskoj stranici međunarodne organizacije International Flame Research Foundation. Provedeno je pet numeričkih analiza, počevši od čistog metana pa sve do čistog vodika, povećavajući volumni udio vodika u koracima od 25%. Proces unosa podataka u računalo opisan je slikovnim i tabličnim putem, dok su traženi rezultati (polja temperatura i brzina plinova izgaranja, kao i ukupna temperatura izlazne mlaznice te energetske bilance ložišta) dani slikovnim putem.

Osim gore spomenutog, rad se bavi i analizom trenutnog položaja vodika u industriji i tržištu danas. Poseban fokus dan je na procesno – energetske aplikacije, što uključuje prijevoz i primjenu vodika u dobivanju električne energije. Primjeri prikazani u radu imaju za cilj opisati dostupne tehnologije (proizvodnje, prijenosa i upotrebe vodika) te dati uvid u njihovu zastupljenost na tržištu danas i kroz blisku budućnost. Za razliku od vodika i njegove primjene, metan nije opisan u radu, s obzirom na to da je cilj upotrebe vodika u današnjem svijetu izbacivanje fosilnog goriva. Osnovne fizikalne veličine dva plina bit će dane u tablicama.

Vodik je najrašireniji element u svemiru. Otprilike 75% mase svemira (ali samo djelić mase Zemlje) sastavljeno je od vodika. Unatoč tome, zbog sklonosti stvaranju kovalentnih veza s većinom nemetalnih elemenata, u prirodi se nalazi samo u spojevima. Pri standardnoj temperaturi i tlaku (0 °C i 101 325 Pa) vodik je plin bez boje, mirisa i okusa, netoksičan i sklon zapaljivanju. Jedini produkt njegova izgaranja (i korištenja u gorivim ćelijama) je voda pa je jako privlačna alternativa današnjem fosilnom gorivu, koje je uzrok promjenama klime i zagađenju okoliša. Unatoč tome, vodik je teško skladištiti i prenositi, dok se danas dobiva uglavnom iz metana. Svi ti problemi, kao i moguća rješenja, bit će opisani u radu [1].

Tablica 1.1 Fizikalne veličine vodika (sve vrijednosti su za 25 °C i 1 atm) [2].

| | |
|--|-----------------------------|
| Molekularna formula | H ₂ |
| Gustoća | 0,0813 [kg/m ³] |
| Talište | -259,1 [°C] |
| Vrelište | -252,8 [°C] |
| Trojna točka | -259,3 °C; 7,04 [kPa] |
| Kritična točka | -240 °C; 1 330,1 [kPa] |
| Latentna toplina isparivanja | 447 [kJ/kg] |
| Specifična toplina pri konstantnom tlaku | 14,31 [kJ/kg·K] |
| Molna masa | 2,016 [kg/kmol] |
| Plinska konstanta | 4,126 [kJ/kg·K] |
| Gustoća tekućega vodika | 71 [kg/m ³] |
| Gornja ogrjevna moć | 141,7 [MJ/kg] |
| Donja ogrjevna moć | 120 [MJ/kg] |
| Temperatura samozapaljenja | 500 [°C] |
| Granica zapaljenja u zraku | 4% - 75% |

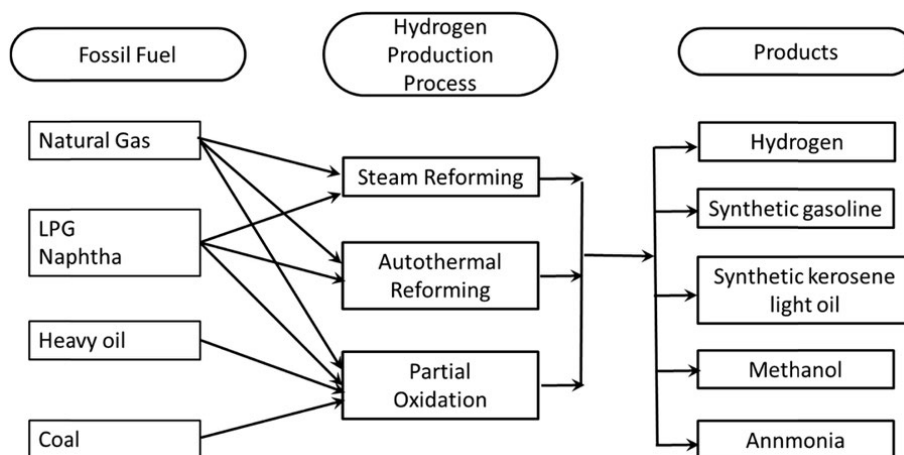
Tablica 1.2 Fizikalne veličine metana (sve vrijednosti su za 25 °C i 1 atm) [2].

| | |
|--|----------------------------|
| Molekularna formula | CH ₄ |
| Gustoća | 0,657 [kg/m ³] |
| Talište | -182,6 [°C] |
| Vrelište | -161,6 [°C] |
| Trojna točka | -182,5 [°C]; 11,7 [kPa] |
| Kritična točka | -82,6 [°C]; 4 599 [kPa] |
| Latentna toplina isparivanja | 511 [kJ/mol] |
| Specifična toplina pri konstantnom tlaku | 2,232 [kJ/kg·K] |
| Molna masa | 16,042 [kg/kmol] |
| Plinska konstanta | 518,28 [J/kg·K] |
| Gustoća tekućega metana | 422,6 [kg/m ³] |
| Gornja ogrjevna moć | 55,5 [MJ/kg] |
| Donja ogrjevna moć | 50 [MJ/kg] |
| Temperatura samozapaljenja | 537 [°C] |
| Granica zapaljenja u zraku | 4,4% - 16,4% |

2 PROIZVODNJA VODIKA

2.1 Vodik iz fosilnih goriva

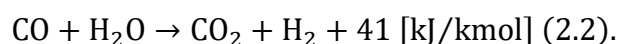
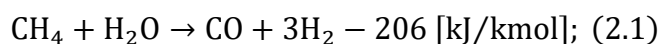
Većina vodika proizvedenog danas dolazi iz fosilnih goriva. U 2022. ukupna potrošnja iznosila je 95 Mt. Ta brojka odnosi se na čisti vodik, dobiven iz svih dostupnih tehnologija proizvodnje. Od fosilnih izvora (a i općenito) najveća količina dobiva se reformacijom prirodnog plina vodenom parom. Otprilike dvije trećine ukupno proizvedenog vodika dobiva se tim postupkom. Različiti postupci proizvodnje iz fosilnih goriva prikazani su na slici 2.1 [3].



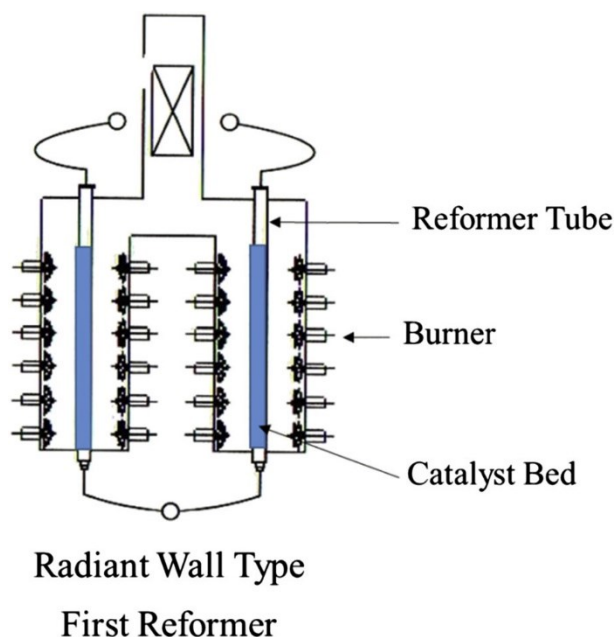
Slika 2.1 Odnos fosilnih goriva (izvora) i tehnologije proizvodnje vodika [4].

2.2 Reformiranje prirodnog plina vodenom parom

Reformiranje prirodnog plina vodenom parom sastoji se od dva procesa opisanim sljedećim jednažbama (2.1) (2.2) [4]:



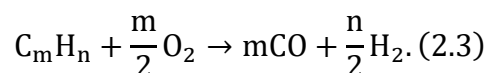
Ovaj proces je dobro poznat već sto godina te je najzastupljeniji i najrazvijeniji danas pri dobivanju vodika. Za njegovo odvijanje potrebno je dovesti toplinu, što se vidi iz jednadžbi 2.1 i 2.2 (ukupna bilanca topline je negativna), a što se znači da se radi o endotermnom procesu (proces pri kojem se troši toplina). Pri tome se toplina može dovesti reaktoru izvana (slika 2.2), izgaranjem dijela metana koji se koristi za dobivanje vodika, ili kombinacijom dvije metode. Za proizvodnju vodika ovim procesom potrebni su i katalizatori, od kojih su najčešći oni na bazi nikla, premda se mogu koristiti i katalizatori na bazi plemenitih metala, poput rodija ili rutenija [4].



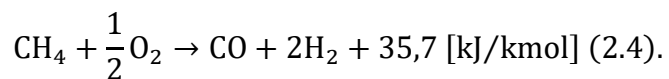
Slika 2.2 Reaktor reformiranja metana vodenom parom; toplina se dovodi grijačima izvana [4].

2.3 Parcijalna oksidacija fosilnih goriva

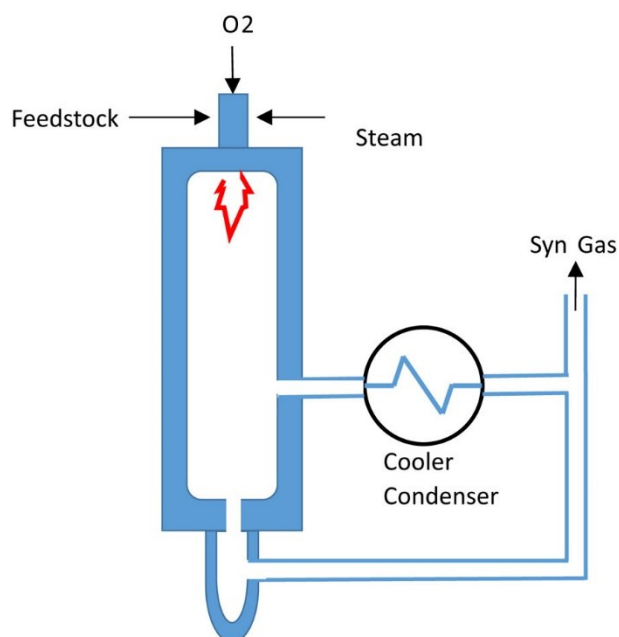
Za ovu je reakciju karakteristična manja količina kisika od minimalno potrebne za potpuno sagorijevanje goriva. Općenito se dovodi 30% 50% potrebne količine kisika. Plamen se kontrolira dovođenjem ugljikovog dioksida. Mogu se koristiti različiti ugljikovodici, a općenita jednadžba reakcije je (2.3) [4]:



Ako je gorivo vodik, jednađba poprima sljedeći oblik (2.4) [4]:



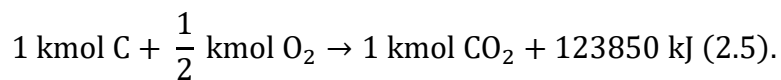
Oko 3% masenog postotka ugljika u gorivu ovim procesom završi u naslagama ugljika na stijenkama reaktora (slika 2.3). One se mogu isprati vodom [4].



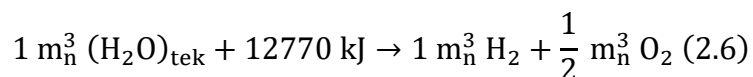
Slika 2.3 Reaktor za parcijalnu oksidaciju fosilnih goriva [4].

2.4 Rasplinjavanje ugljena

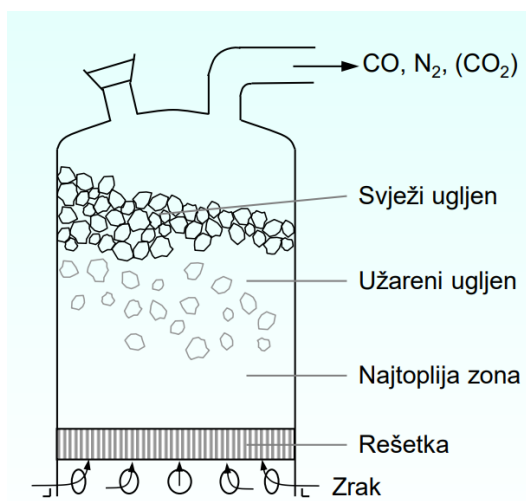
Rasplinjavanjem ugljena je proces pretvorbe krutog goriva u plinovito, koji se postiže nepotpunim sagorijevanjem ugljena. Taj je proces dan sljedećom jednađbom (2.5) [5]:



Rezultat rasplinjavanja (koje se odvija u plinskim reaktorima) naziva se generatorski ili sintetski plin, a osim ugljikovog monoksida može sadržavati i vodik ako se užarenom sloju ugljena u plinskom reaktoru dovodi voda (slika 2.4). Voda se termolizom rastavlja na vodik i kisik, čija jednačina (2.6) iznosi [5]:



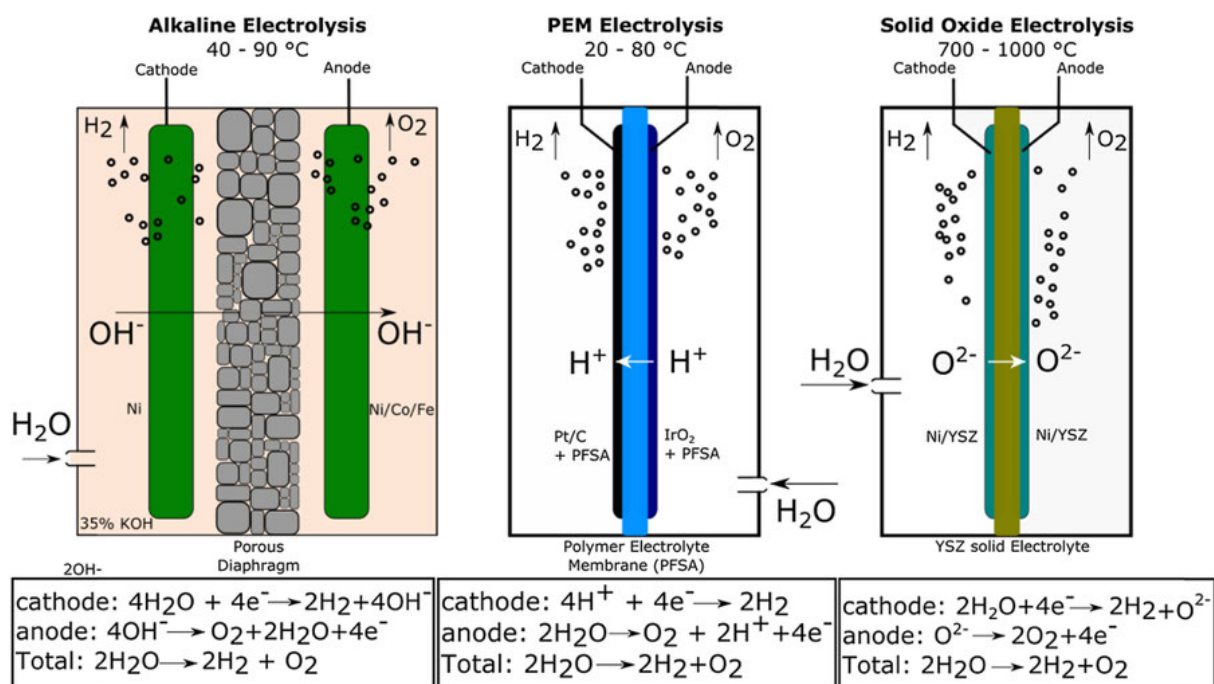
Nažalost, ovim postupkom može se dobiti samo vodik u smjesi s ostalim plinovima (ugljkovim monoksidom, ugljkovim dioksidom i dušikom). Najveći volumni udio vodika u sintetskom plinu je 0,667, dok ostatak čini ugljikov dioksid s volumnim udjelom od 0,333 [5].



Slika 2.4 Reaktor za parcijalnu oksidaciju ugljena [5].

2.5 Elektroliza vode

Elektroliza vode je rastvaranje vode pod utjecajem slobodnih elektrona, koje se sastoji od dvije parcijalne jednačine odvojene elektrolitom koji propušta ione. Tri tipična procesa elektrolize se razlikuju prema odabiru elektrolita, koji određuje i uvjete reakcije (slika 2.5) [4].

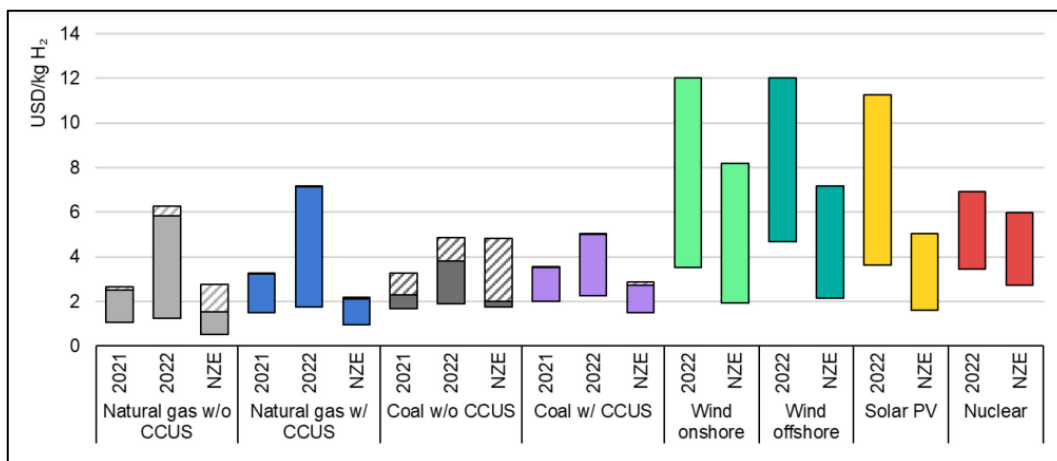


Slika 2.5 Tri vrste elektrolizera prema odabiru elektrolita: alkalni, s polimernom membranom i s krutim oksidom [4].

I elektroliza s alkalnim elektrolitom i PEM elektrolitom (polimerni materijal kao elektrolit) koristi vodu u tekućem agregatnom stanju, nužnu za prijenos iona kroz dijafragmu (alkalni tip) ili membranu (PEM tip). Posljedica toga je temperatura elektrolize ispod temperature vrelišta vode. Za razliku od njih, kod elektrolize s krutim oksidom dolazi do stvaranja gustog ionskog vodljivog sloja koji se sastoji od cirkonijevog dioksida (ZrO_2) dopiranim itrijevim oksidom (Y_2O_3); što se događa samo pri temperaturama od 700 °C do 1000 °C. Kod alkalnog tipa, 25%-35% masenog udjela kalijevog hidroksida se koristi kao elektrolit, pri temperaturnim uvjetima rada od 80 °C do 90 °C te pri uvjetima tlaka od atmosferskog do 200 bara. Konstrukcijski materijali moraju izdržati takve uvjete pa se često koriste elektrode od nikla ili čelika, azbest, dijafragme od niklovog oksida (NiO) ili cirkonijevog oksida, dok se za okvire i brtve uređaja koriste polimerni materijali otporni na djelovanje kalijevog oksida. Kod PEM tipa elektrolize stvaraju se kiseli uvjeti (zbog samog elektrolita), dok se na strani anode javlja visoki napon, što su razlozi zbog kojih se kao materijali koriste plemeniti metali kao iridij i platina, ili titanij (kao alternativa plemenitim metalima) [4].

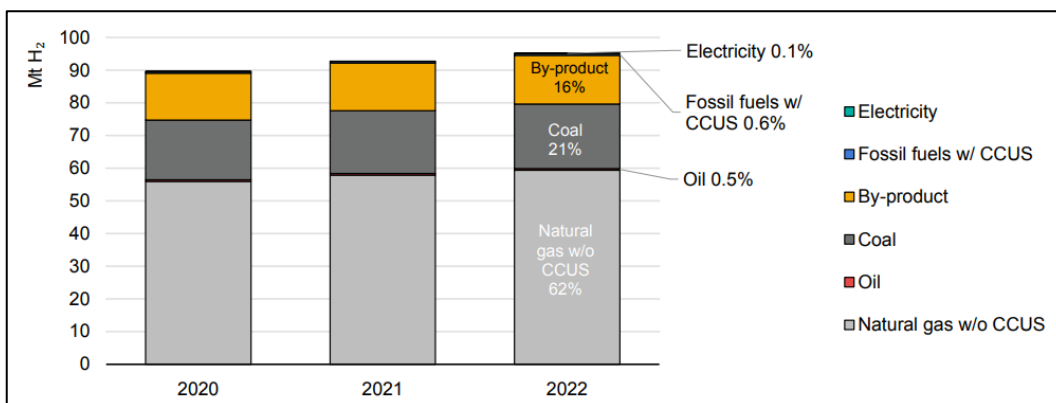
2.6 Stanje na tržištu danas i u bliskoj budućnosti

Levelizirana cijena kilograma vodika danas ovisi o načinu proizvodnje i danas se kreće od 1 do 12 USD po kg H₂. Veza cijene kg H₂ i načina proizvodnje prikazana je na slici 2.6 [3].



Slika 2.6 Cijene vodika prema načinu proizvodnje 2021., 2022. i procjena za 2030. prema planu za nultu stopu emisija do 2050. (NZE) [3].

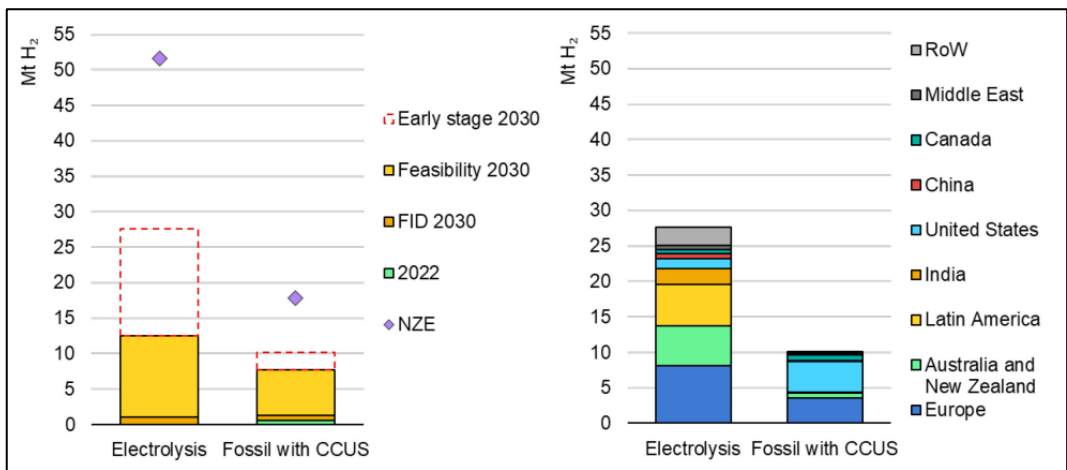
Godišnja proizvodnja vodika se 2022. povećala za 3% u odnosu na 2021. te narasla na 95 Mt. Prema načinu proizvodnje, najviše je zastupljena reformacija metana, a potom slijedi djelomično izgaranje ugljena (uglavnom u Kini) i reformacija benzina (pri čemu se dobiveni vodik koristi u daljnjim petrokemijskim procesima). Točni udjeli proizvodnje vodika po načinu proizvodnje prikazani su na slici 2.7 [3].



Slika 2.7 Količina vodika proizvedenog različitim načinima 2020., 2021. i 2022 [3].

2022. udio vodika proizvedenog bez emisija stakleničkih plinova iznosio je 0,7%, (1 Mt, od čega je 100 kt dobiveno elektrolizom vode, što je skok od 35% u odnosu na 2021.). 70% vodika proizvode se (redom po masi) u Kini, SAD-u, Bliskom Istoku, Indiji i Rusiji, od čega 30% u Kini [3].

Projekti trenutno su u fazi planiranja, ukoliko budu svi ostvareni, povećat će proizvodnju vodika bez emisija na 20 Mt do 2030. Polovica tih projekata je u fazi procjene izvedivosti, dok je više od 45% u ranim fazama izvedbe. Projekti koji su ili u fazi izgradnje ili su potpuno plaćeni čine 4%. Preko polovice tih projekata je vezano za upotrebu vodika u rafinerijama ili kemijskoj industriji. Ukoliko se svi oni provedu, više od 70% vodika proizvedenog bez emisija stakleničkih plinova moglo bi biti proizvedeno elektrolizom vodika. Većina projekata nalazi se u Europi i Australiji (30% i 20%). Slika 2.8 prikazuje moguće stanje proizvodnje vodika bez emisija u 2030. [3]



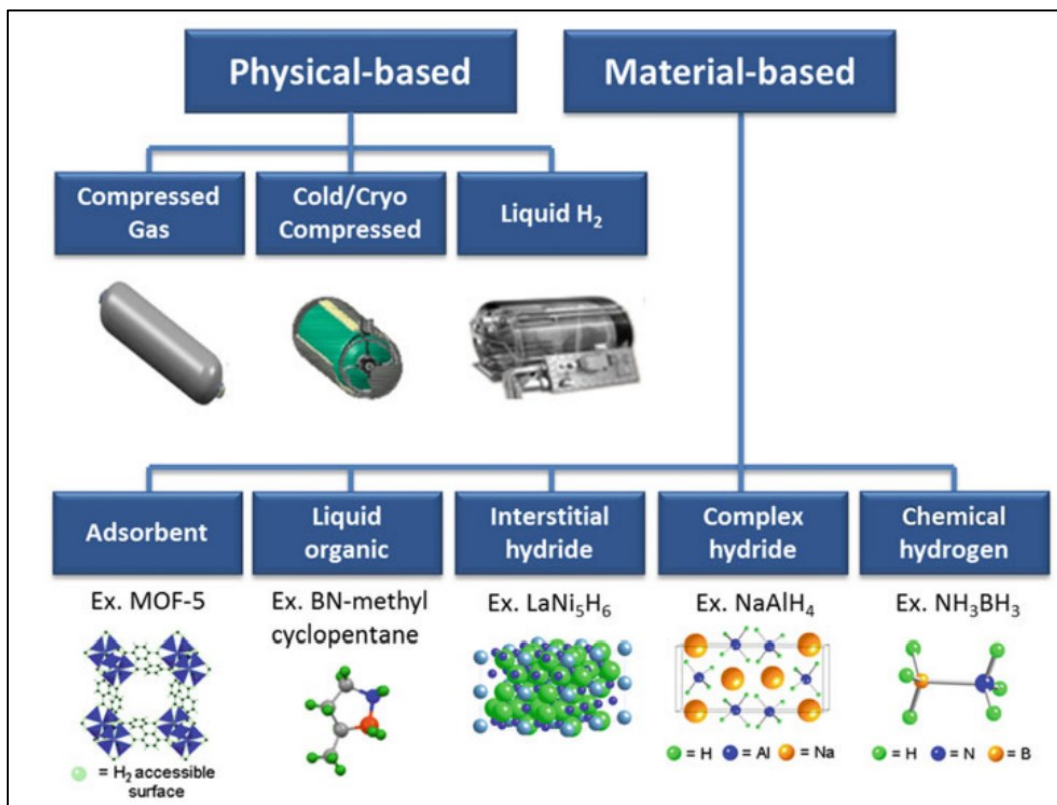
Slika 2.8 Količina vodika proizvedenog bez emisije stakleničkih plinova 2022. te procjene za 2030. i 2050 prema NZE-u [3].

3 SKLADIŠTENJE I PRIJEVOZ

3.1 Općenito o skladištenju vodika

Ključno za razvoj tehnologija upotrebe vodika je njegovo sigurno skladištenje. Vodik ima veću količinu jedinice energije po jedinici mase od svih goriva, međutim zbog niske gustoće ima i relativno malu jedinicu energije po jedinici volumena. Zbog toga se danas radi na razvoju tehnologija skladištenja vodika koje imaju najveći potencijal za veću energijsku gustoću [1].

Vodik se može skladištiti u svim agregatnim stanjima. Prije skladištenja u plinskom agregatnom stanju komprimira se na visokom tlakovima (350-700 bar), dok se za skladištenje u tekućem obliku mora ohladiti na temperaturu od $-252,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura kondenzacije vodika pri tlaku od 1 atm). Vodik se može skladištiti i na površini krutina (adsorpcijom) ili unutar krutina (apsorpcijom) u krutom agregatnom stanju ili unutar krutog agregatnog stanja (slika 3.1) [1].

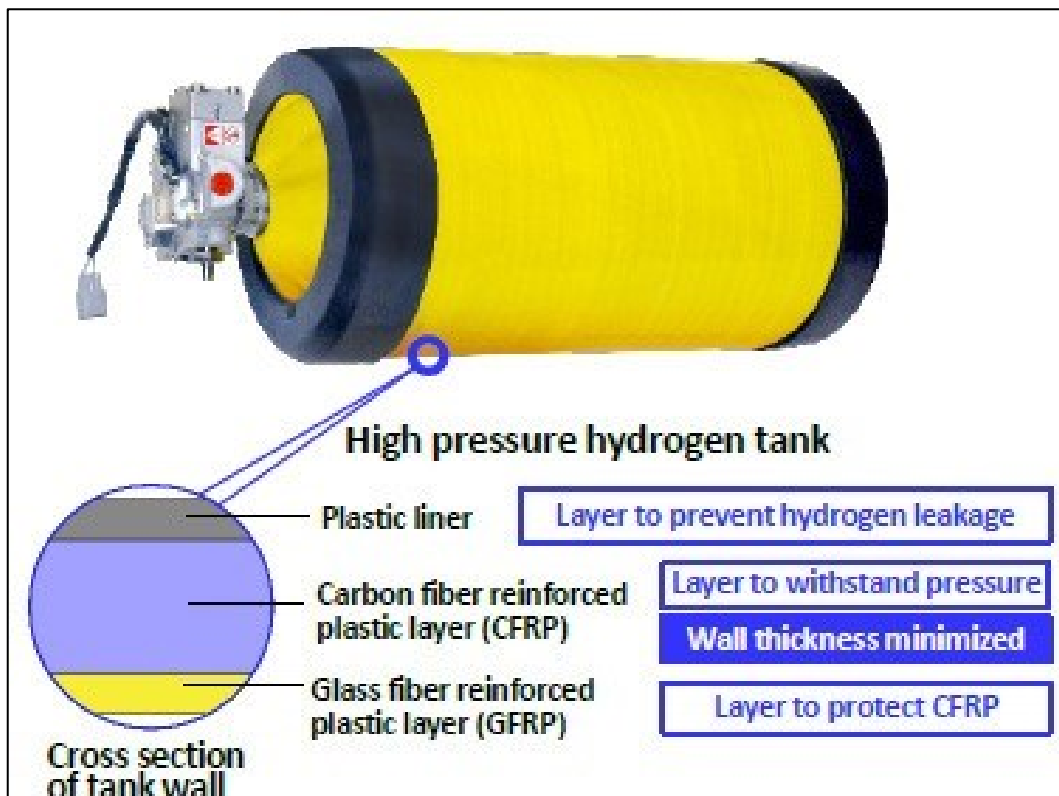


Slika 3.1 Fizikalni i materijalni principi skladištenja vodika; fizikalni se trenutno preferiraju [1].

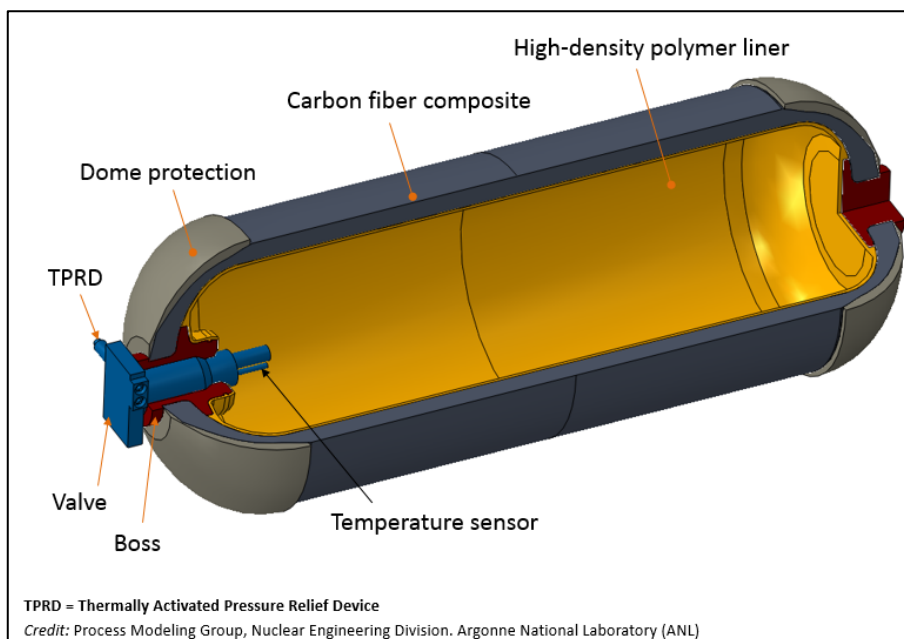
3.2 Skladištenje u plinovitom stanju

3.2.1 Prijenosni spremnici

Većina automobila na fosilna goriva proizvedenih danas ima doomet veći od 300 milja (480 km). Isti zahtjevi se očekuju od automobila na vodik. Takvi automobili će koristiti tlačne posude velikog volumena napravljene od kompozitnog materijala, s mogućnošću skladištenja vodika komprimiranog na tlak od 350 ili 700 bara (slika 3.2, slika 3.3) [1].

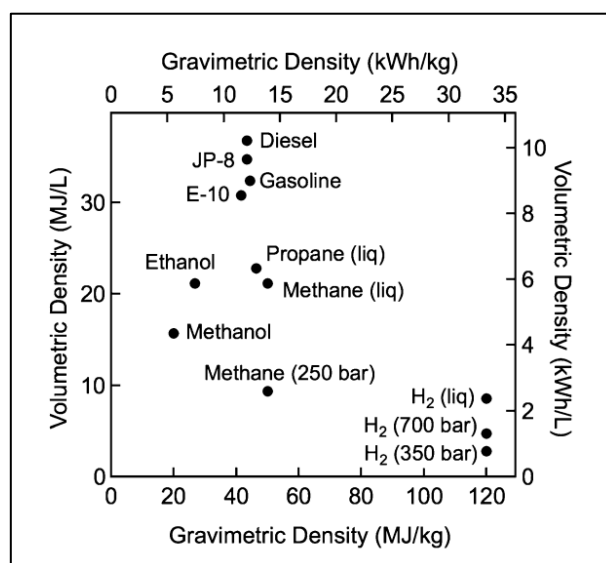


Slika 3.2 Spremnik vodika korišten u Toyoti Mirai, s prikazanim slojevima [6].



Slika 3.3 Presjek općenitog izgleda automobilskog spremnika vodika [7].

Ukoliko se uspoređuje po gustoći energije po masi, vodik je bolje gorivo od benzina (120 MJ/kg u odnosu na 44 MJ/kg), međutim uspoređujući po volumenu, vodik je gore gorivo (8 MJ/l u odnosu na 32 MJ/l, i to za tekući vodik) (slika 3.4). Sve vrijednosti dobivene su iz donje ogrjevne vrijednosti goriva. Kako bi se postigao domet od 480 km, spremnik vodika automobila treba sadržavati 5-13 kg vodika [1].



Slika 3.4 Usporedba goriva po volumetrijskoj i gravimetrijskoj gustoći [1].

3.2.2 Stacionarni spremnici

Za dugotrajno skladištenje energije velikih razmjera u stacionarnim postrojenjima vodik je trenutno najbolja alternativa fosilnim gorivima. Pozitivna strana mu je i veći kapacitet skladištenja energije od reverzibilnih hidroelektrana i sustava na komprimirani zrak. Također je i svestran za upotrebu te se može koristiti za proizvodnju energije, kao gorivo za aute, u raznim industrijskim procesima, za proizvodnju sintetskog metana (metanacija-vodik se miješa s ugljikovim dioksidom u termo-katalitičkim ili biološkim procesima pri čemu se dobiva metan), kao zamjena za metan, kao raketno gorivo, itd. [1].

Za prijenos vodika mogu se koristiti cjevovodi, slično kao i za prijenos metana. Vodik se može izravno slati u cjevovod ili, poslije metanacije, kao dio metana koristeći postojeću infrastrukturu. Ukoliko se radi o malim količinama vodika, prisutnog kao dio smjese plinova metana i vodika, nije potrebno činiti ikakve preinake u cjevovodu. Prema istraživanju P.E. Dodsa i E. Hawkesa iz 2014., britanski sustav opskrbe prirodnim plinom bi, u početnoj fazi dodavanja vodika u plinsku smjesu, trebao sadržavati 2-3 % vodika (gledano po volumnom omjeru) u smjesi metana i vodika; dok u Njemačkoj taj broj prema standardima iznosi 5%, s mogućnošću porasta na 6-20%. Unatoč tim brojkama, trenutni projekti su više naklonjeni metanaciji zbog manjka standarda i manjka analize spremnosti cjevovoda za izravan prihvata vodika [1]. Ipak, prema navodima njemačke vlade, radi potreba dekarbonizacije, do 2032. planira se razvoj 9 700 km cjevovoda koji će biti u stanju primiti čisti vodik. U svrhu ostvarivanja pothvata planira se ulaganje 20 milijardi eura, pri čemu će 60% već postojećih cjevovoda, luka, skladišnih postrojenja, industrije i elektrana (koje trenutno koriste metan) biti ukomponirano u budući sustav. Njemački operator sustava prijenosa plina (NB Gas) očekuje da će prvi vodik poteći već 2025 [8].

Vodik u plinskom obliku i u velikim količinama se može skladištiti u podzemnim geološkim formacijama, slično načinu na koji se skladišti prirodni plin danas. Tri takva skladišta postoje u Teksasu, dok se jedno nalazi u Ujedinjenom kraljevstvu (Teesside-kompleks od tri podzemne špilje) [1].

3.3 Skladištenje u tekućem stanju

Kao što je već navedeno, ako se vodik skladišti u tekućem obliku, potrebno ga je ohladiti na temperaturu nižu od $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ukapljivanje je skup proces i iskorištava preko 30% energije sadržane u vodik. Također, određeni dio vodika će ishlapiti, pogotovo u manjim spremnicima s velikim omjerom površine i volumena. Nakon ukapljivanja, vodik se najčešće skladišti u toplinski izoliranim spremnicima u samom postrojenju u kojem je ukapljen (slika 3.5). Problem s tekućim vodikom je što i dalje ima relativno nisku gustoću u usporedbi s drugim gorivima, pogotovo ako se uspoređuje s drugim ukapljenim plinovitim gorivima (tablica 3.1) [1].

Tablica 3.1 Usporedba nekih fizikalnih svojstava ukapljenih plinskih goriva [4].

| | Tekući vodik (LH ₂) | Ukapljeni metan (LNG) | Ukapljeni naftni plin (LPG) |
|---|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Kemijska formula | H ₂ | CH ₄ | C ₃ H ₈ |
| Temperatura isparivanja [°C] | -253 | -161 | -42,1 |
| Gustoća u tekućem stanju [kg/m ³] | 70,1 | 442,5 | 552 |
| donja ogrjevna vrijednost [MJ/l] | 8,5 | 22,1 | 25,6 |



Slika 3.5 Uređaj za ukapljivanje vodika [1].

Danas se prijevoz ukapljenog vodika uglavnom vrši kamionima s toplinski izoliranim cisternama (slika 3.6). Taj način prijevoza je mnogo ekonomičniji od prijevoza komprimiranog vodika zbog veće gustoće tekućeg vodika, a unatoč većim troškovima njegovog ukapljivanja. Glavni izazov i u ovom slučaju predstavlja ishlapljivanje vodika tijekom prijevoza. Osim toga, i za skladištenje ukapljenog vodika i za njegov prijevoz ili korištenje kao gorivo, potrebni su spremnici i cisterne napravljeni od materijala koji mogu izdržati tako niske temperature (slika 3.7, slika 3.8). [1]



Slika 3.6 Spremnik za prijevoz tekućeg vodika [1].



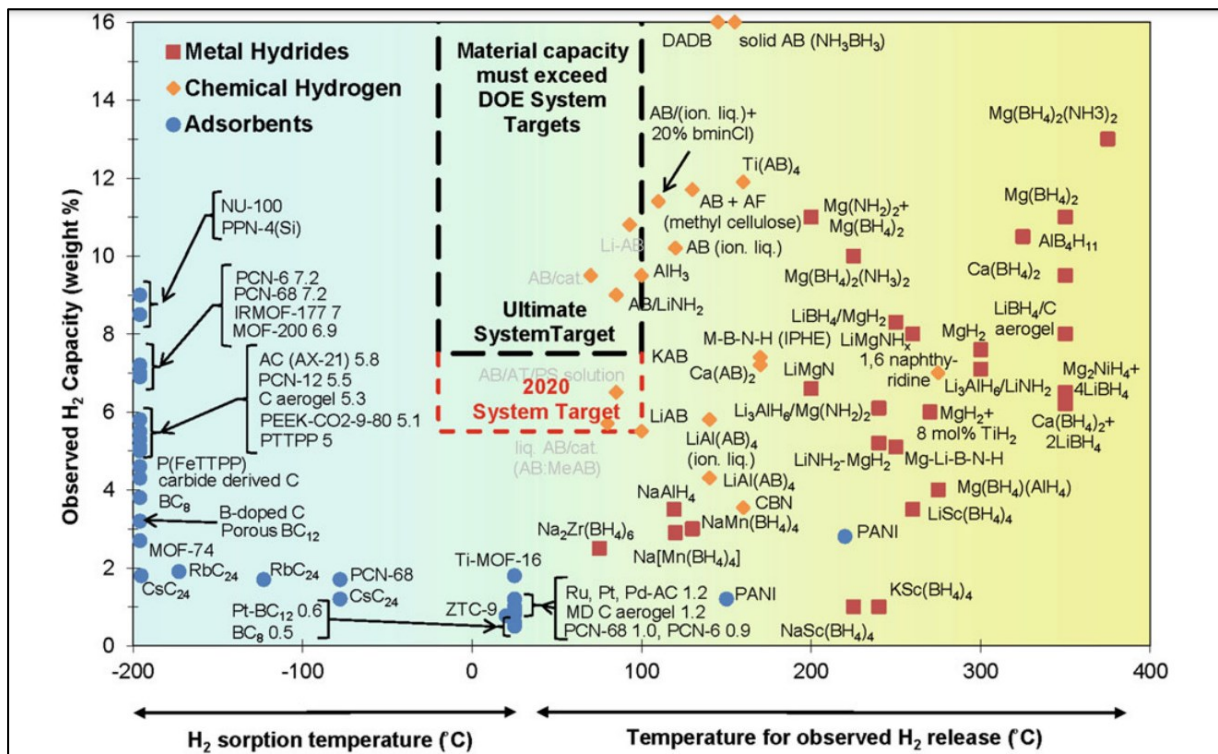
Slika 3.7 Spremnik za vodik kao tekuće gorivo s naznačenim dijelovima [9].



Slika 3.8 Pogled na spremnik izvana [1].

3.4 Skladištenje u krutom stanju

Trenutni smjer istraživanja skladištenja vodika u krutim agregatnim stanjima usmjerava se na metalne hidride (spojewe atoma metala i vodika), vodik u spojevima s nemetalima i sorbentne materijale. Pri istraživanju metalnih hidrida pažnja se daje povećanju volumetrijskog i gravimetrijskog kapaciteta, kinetici adsorpcije i desorpcije, životnom ciklusu i termodinamičkim reakcijama potencijalnih materijala kandidata. Istraživanje spojeva vodika s nemetalima fokusira se na povećanje volumetrijskog i gravimetrijskog kapaciteta, poboljšanje brzine reakcije, sprječavanje ishlapljivanja nečistoća te razvoj rashladnih sustava za skladištenje potrošenog materijala. Razvoj sorbentnih materijala usmjerava se na povisivanje efektivne adsorpcijske temperature (povisivanjem energija vezanja dvostrukih vodikovih veza i poboljšanje volumetrijskih i gravimetrijskih kapaciteta skladištenja kroz povećanje površine i volumena pora na materijalu) te na proučavanje efekata povećanja gustoće materijala. Neka od ovih istraživanja provelo je američko ministarstvo energije, rezultati kojih su prikazani na slici 3.9 [1].



Slika 3.9 Spojevi vodika i veza njihove sorpcije i otpuštanja vodika [1].

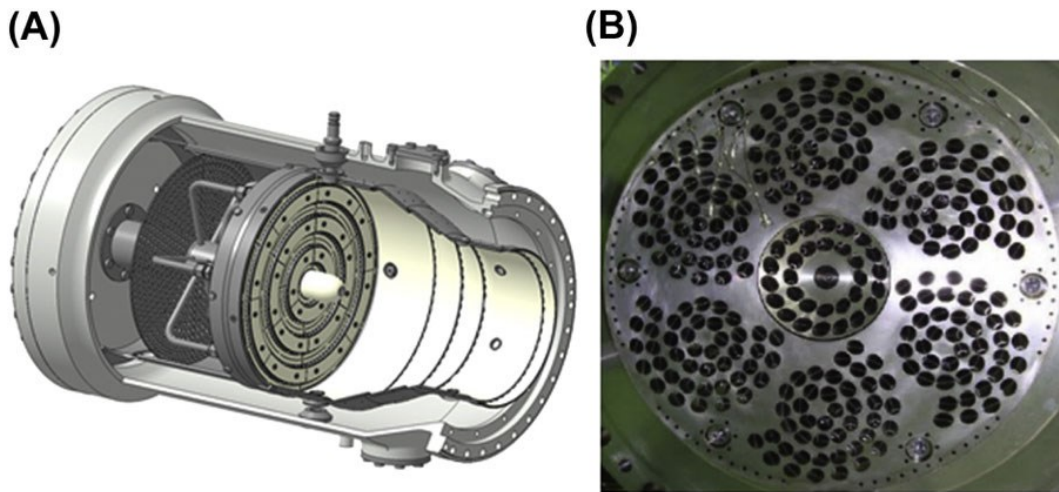
4 PRIMJENA VODIKA I GORIVE ČELIJE

4.1 Turbinsko postrojenje na vodik

4.1.1 Plinsko turbinsko postrojenje

Kod izgaranja vodika u plinskim turbinama postoje tri problema koje treba riješiti. Za usporedbu s uobičajenim radom turbine poslužit će postrojenje s metanom. Prvo, iako vodik ima najveću ogrjevnu vrijednost od svih kemijskih goriva, zbog male gustoće je ta vrijednost tri puta manja od metana ako se izrazi po jedinici volumena. Taj se problem može riješiti konstrukcijom koja dovodi veći maseni protok turbini, npr. povećavanjem promjera cijevi ili povećavanjem broja komora izgaranja (ili oboje). Drugo, vodik ima sedam puta veću brzinu izgaranja od metana (osim komore izgaranja s predmiješanjem, gdje se događa suprotno). Zbog svega toga dolazi do velikih oštećenja komore izgaranja. I treće, vodik ima 10 posto veću temperaturu izgaranja od metana, što pridonosi povećanom stvaranju dušikovih oksida, ukoliko se koristi zrak za izgaranje [4].

Vodik se u komoru izgaranja dovodi difuzijskom metodom (odvojeno ubrizgavanje vodika i zraka). Pri tome nastaju lokalizirane točke visoke temperature zbog kojih se stvaraju povećane količine dušikovih oksida na tim mjestima. Njihovo reduciranje vrši se ubrizgavanjem vode ili vodene pare u komoru izgaranja. Time se također smanjuje iskoristivost. Difuzijska metoda se unatoč tim manama koristi pri izgaranju vodika jer je jednostavna i praktična, odnosno njome je moguće ubrizgavati različita plinska goriva, uključujući i smjese vodika i metana, kao i smjese koje uključuju vodik dobiven iz fosilnih goriva (npr. sintetski plin). Trenutno se eksperimentira na metodi disperznog miješanja, koja je kombinacija prije dvije spomenute metode izgaranja te otklanja ili umanjuje njihove mane. Ona se sastoji od brzog miješanja plinovitog goriva i zraka te izgaranja smjese tehnologijom plutajućeg plamena. Primjena ove metode bi smanjila povrat plamena i količine dušikovih oksida. Primjer komore izgaranja s metodom distribuiranog miješanja dan je na slici 4.1 [4].

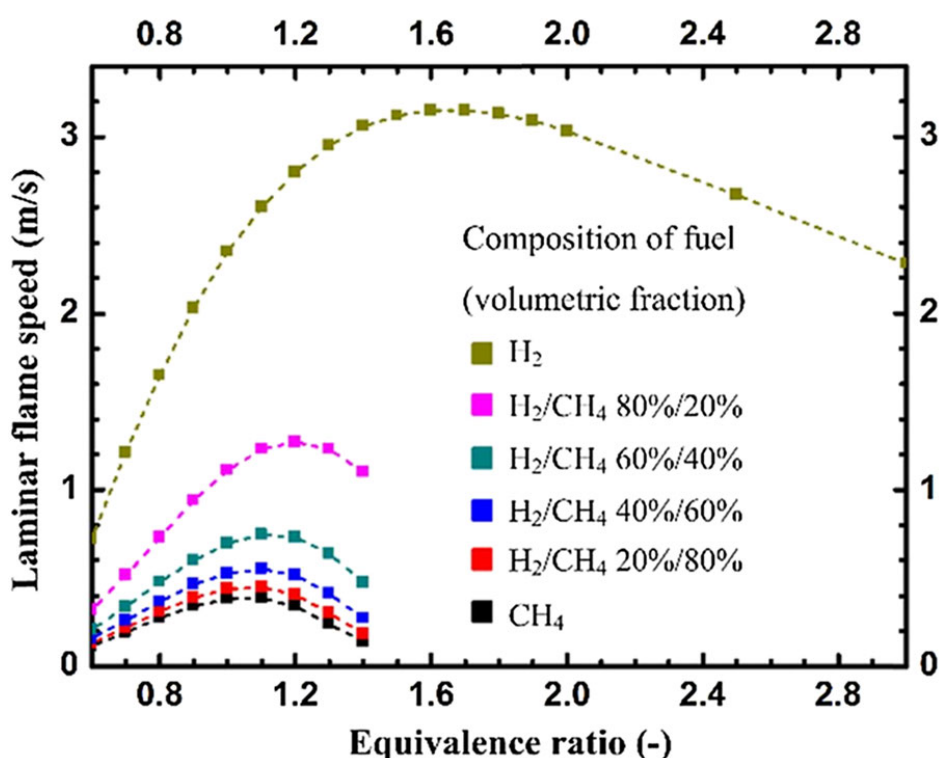


Slika 4.1 Izgled gorionika komore izgaranja i grupe provrta na ploči [4].

Gorionik prikazan na slici se sastoji od metalne ploče s višestrukim provrtima ispred kojih se nalaze mlaznice za dovoz goriva. Gorionik je konstruiran tako da se gorivo i zrak brzo miješaju prilikom turbulentnog prolaza kroz provrte na ploči, čime se stvara dobro izmiješana smjesa. To onda dovodi do skoro potpunog izgaranja, stabilnog plamena i smanjivanja nastajanja dušikovih oksida. Čak i ukoliko se maseni tok plinovitog goriva promijeni, zbog konstrukcije grupe provrta na ploči plamen ostaje stabilan. Prikazana komora izgaranja primjenjuje se na turbini od nekoliko MW, a plan je smanjiti ju za korištenje i u manjim turbinama [4].

Plinske turbine na vodik (ili na miješano plinovito gorivo s visokim udjelom vodika) radile su u Italiji, SAD-u i Japanu. U Italiji je 2009. postavljeno plinsko turbinsko postrojenje snage 12 MW koje je kao gorivo koristilo plinsku smjesu s 80% vodika. Koristila se metoda difuzijskog miješanja goriva i zraka. Izvor gorive smjese je bilo petrokemijsko postrojenje unutar kojega se plinska turbina nalazila, a nakon izgaranja u njoj vodena para je odlazila u parnoturbinsko postrojenje snage 4 MW. Kratko vrijeme i pri niskom opterećenju, plinska turbina je radila i sa 100% vodika, a komora izgaranja i lopatice turbine pritom nisu oštećeni, dok je premaz za toplinsku izolaciju uništen. Turbina je radila 2 300 sati, sve do svibnja 2010. U SAD-u se tvrtka General Electric bavi razvojem plinskih turbina, zasad uglavnom samo na laboratorijskoj razini; te su tako razvili komoru izgaranja koja može podnijeti gorivo s udjelom od 90% vodika. Također, turbina te tvrtke je uspješno radila u Koreji 17 godina s gorivom smjesom koja sadrži do 95% vodika. U Japanu se nalazi plinska turbina koja koristi gorive smjese s različitim sadržajem vodika, a do kraja 2020. je njenim radom proizvedeno 150 000 kWh električne energije [4].

Eksperimentima (između ostalog, i u tim turbinama) je utvrđeno da se, prilikom izgaranja smjese metana i vodika, brzina izgaranja ne mijenja mnogo ukoliko se udio vodika zadržava ispod 15%. Izgaranjem čistog vodika brzina izgaranja se drastično mijenja te je i izgled plamena drukčiji (točnije, brzina i tlak drastično rastu kako se udio vodika u smjesi približava čistom vodiku). Kako bi se točno utvrdile promjene uvjeta izgaranja, prilikom eksperimentiranja mijenja se udio vodika od 0% do 100% te se veza volumnog udjela vodika u smjesi i brzine širenja plamena može vidjeti na slici 4.2 [4].



Slika 4.2 Veza volumetrijskog udjela vodika u smjesi i brzine širenja plamena [4].

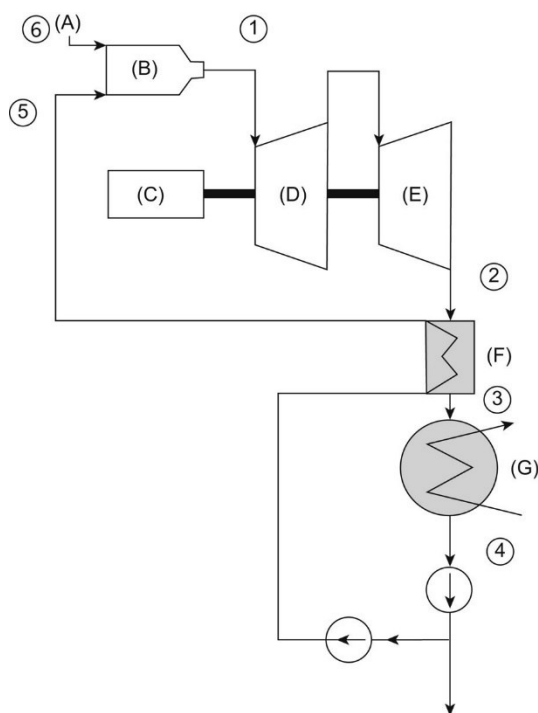
4.1.2 Plinsko turbinsko postrojenje zatvorenog tipa

Plinsko turbinska postrojenja mogu kao gorivo koristiti vodik. Svi dijelovi toplinskih strojeva su isti kao i kod postrojenja na fosilna goriva. Međutim, izgaranjem vodika postižu se više temperature nego izgaranjem metana, što pogoduje nastanku dušikovih oksida. Dakle, postrojenje mora imati katalizatore za sprječavanje nastanka dušikovih oksida u ispušnim plinovima postrojenja. Takav sustav bi se potpuno mogao izbjeći ukoliko bi se umjesto zraka koristio samo kisik za izgaranje. To bi značilo, između ostalog, da bi postrojenje na vodik moglo biti napravljeno

kao postrojenje zatvorenog tipa (koristeći vodik i kisik iz spremnika, bez usisa okolnog zraka). Zbog visokih temperatura, dobivena vodena para bi se mogla koristiti u parno turbinskom postrojenju te bi se na taj način moglo izbjeći korištenje generatora pare (odnosno, plinska turbina bi vršila tu funkciju). Takvo kombinirano postrojene bi imalo visoku efikasnost [4].

Na slici 4.3 može se vidjeti shema takvog teorijskog plinsko turbinskog postrojenja. Uređaj za elektrolizu vrši razdvajanje vode visokog tlaka na vodik i kisik. Izgaranjem u komori izgaranja stvara se vodena para koja pokreće turbinu, a nakon toga se ukapljuje u kondenzatoru. Dio dobivene vode se ponovo koristi za dobivanje vodika i kisika, kao i za hlađenje komore izgaranja (čime se postiže viša efikasnost). Vrijednosti tlaka, temperature i masenog protoka postrojenja na slici 4.3 dobivene su računalnom simulacijom [4].

Ovakav sustav plinsko-turbinskog postrojenja razvijen je 1970.-ih u SAD-u, a upravo korištenjem elektrolize za proizvodnju vodika i kisika se razlikuje od ostalih postrojenja zatvorenog tipa [4].



Slika 4.3 Dijagram zatvorenog tipa plinsko turbinskog postrojenja: (A) vodik i kisik, (B) komora izgaranja, (C) generator električne energije, (D) visokotlačna turbina, (E) niskotlačna turbina, (F) jedinica za opskrbu vodom, (G) kondenzator, vrijednosti napojne vode od ① do ⑥ nalaze se u tablici 4.1 [4].

Tablica 4.1 Vrijednosti tlaka, temperature i masenog protoka postrojenja na slici 4.3 [4].

| Točka | Temperatura t [°C] | Tlak P [MPa] | Maseni protok m [kg/s] |
|-------|-----------------------|-----------------|---------------------------|
| ① | 1500 | 5 | 150 |
| ② | 335 | 0,005 | 150 |
| ③ | 70 | 0,005 | 150 |
| ④ | 33 | 0,005 | 150 |
| ⑤ | 215 | 5,3 | 100 |
| ⑥ | 20 | 6 | 50 |

Procjenjuje se da bi ovakvo postrojenje proizvodilo od 35 do 500 000 kW električne energije. Nakon kondenzatora nalazi se ventil za recirkulaciju, kojom se 100 kg/s vodene pare odvodi do uređaja za elektrolizu (točka ①). U komoru izgaranja dovodi se dodatno još 2,8 kmol/s vodika i 1,4 kmol/s kisika (točka ②), čime se postiže ukupni tok vodene pare od 150 kg/s. Za računanje iskoristivosti procesa koristi se sljedeća jednačba (4.1), pri čemu su vrijednosti za iskoristivost generatora električne energije i mehanička iskoristivost pretpostavljene [4]:

$$\eta = \eta_{ME} \cdot \eta_{GE} \cdot \frac{H_{\text{①}} - H_{\text{②}}}{H_{\text{⑥}}} \cdot 100 [\%];$$

pri čemu su:

η_{ME} – mehanička iskoristivost ($\eta_{ME} = 0,99$);

η_{GE} – iskoristivost generatora električne energije ($\eta_{GE} = 0,98$);

$H_{\text{①}}$ – entalpija vodene pare na izlazu iz komore izgaranja;

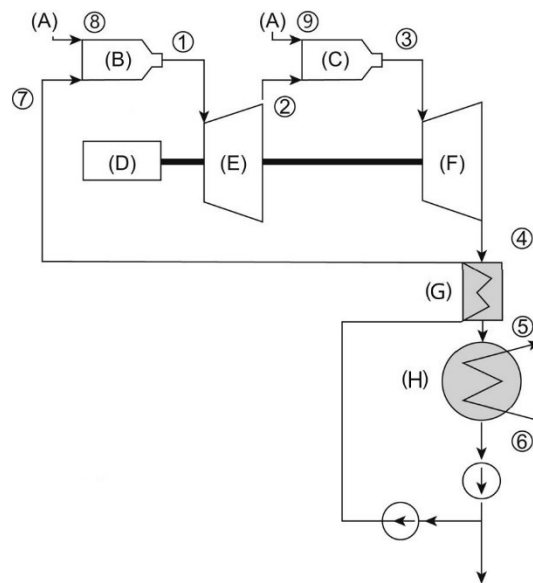
$H_{\text{②}}$ – entalpija vodene pare na izlazu iz NT turbine;

$H_{\text{⑥}}$ – entalpija vodene pare prije izgaranja dovedenog vodika.

Dobivena vrijednost iskoristivosti je 50,5%. Bez dodatnih komora izgaranja ovu vrijednost je nemoguće nadmašiti. Međutim, ta iskoristivost je viša od iskoristivosti konvencionalnog parno turbinskog postrojenja [4].

4.1.3 Plinsko turbinsko postrojenje zatvorenog tipa s dodatnim komorama izgaranja

Izgled postrojenja dan je na slici 4.4, a vrijednosti točaka dane u na tablici 4.2 [4].



Slika 4.4 Dijagram zatvorenog tipa plinsko turbinskog postrojenja s dodatnom komorama izgaranja: (A) vodik i kisik, (B) komora izgaranja, (C) dodatna komora izgaranja, (D) generator električne energije, (E) visokotlačna turbina, (F) niskotlačna turbina, (G) jedinica za opskrbu vodom, (H) kondenzator; vrijednosti napojne vode od ① do ⑨ nalaze se u tablici 4.2 [4].

Tablica 4.2 Vrijednosti tlaka, temperature i masenog protoka postrojenja na slici 4.4 [4].

| Točka | Temperatura t [°C] | Tlak P [MPa] | Maseni protok m [kg/s] |
|-------|-----------------------|-----------------|---------------------------|
| ① | 1500 | 5 | 150 |
| ② | 900 | 0,4 | 150 |
| ③ | 1500 | 0,35 | 170 |
| ④ | 600 | 0,005 | 170 |
| ⑤ | 300 | 0,005 | 170 |
| ⑥ | 85 | 0,005 | 170 |
| ⑦ | 270 | 5,3 | 100 |
| ⑧ | 20 | 6 | 50 |
| ⑨ | 20 | 0,5 | 20 |

Dodatna komora izgaranja postavlja se na ulazu u NT turbinu. U njoj izgara vodik pri čemu se postižu niži tlakovi te se stvara vodena para masenog toka 20 kg/s koji se onda pridodaje masenom toku do te točke (20 kg/s vodene pare znači da se u komoru izgaranja dovodi 1,12 kmol/s vodika i 0,56 kmol/s kisika). Izgled ostatka postrojenja je isti kao u prethodnom slučaju, samo su vrijednosti tlakova, temperatura i entalpija različiti. Jednadžba za efikasnost sad iznosi (4.2):

$$\eta = \eta_{ME} \cdot \eta_{GE} \cdot \frac{(H_{\textcircled{1}} - H_{\textcircled{2}}) + (H_{\textcircled{3}} - H_{\textcircled{4}})}{H_{\textcircled{8}} + H_{\textcircled{9}}} \cdot 100 [\%];$$

pri čemu su:

η_{ME} – mehanička iskoristivost ($\eta_{ME} = 0,99$);

η_{GE} – iskoristivost generatora električne energije ($\eta_{GE} = 0,98$);

$H_{\textcircled{1}}$ – entalpija vodene pare na izlazu iz prve komore izgaranja;

$H_{\textcircled{8}}$ – entalpija vodene pare na izlazu iz druge komore izgaranja;

H_{e} – entalpija vodene pare na izlazu iz VT turbine;

H_{e} – entalpija vodene pare na izlazu iz NT turbine;

H_{e} – entalpija vodene pare prije izgaranja vodika dovedenog prvoj komori izgaranja;

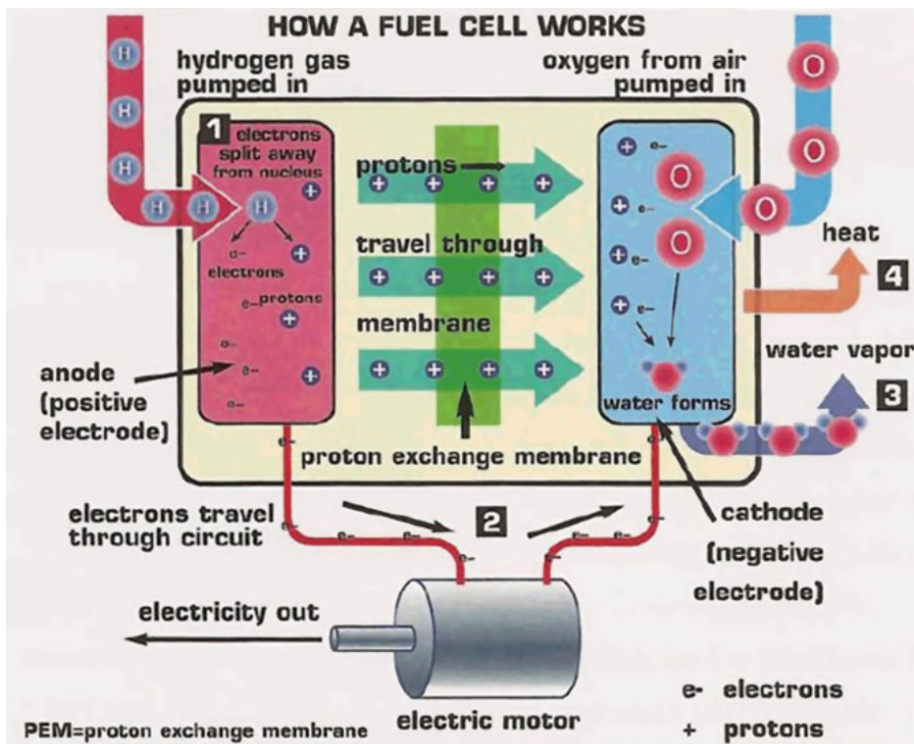
H_{e} – entalpija vodene pare prije izgaranja dovedenog vodika drugoj komori izgaranja.

Dobivena vrijednost iskoristivosti je 52,4%. Dodavanjem dvije komore izgaranja, učinkovitost je narasla za dva posto. Dodatne komore izgaranja odgovaraju regenerativnim zagrijačima vode u konvencionalnim postrojenjima [4].

4.2 Gorive ćelije

4.2.1 Princip rada

Goriva ćelija radi na principu sličnom bateriji, s obzirom na to da proizvodi električnu energiju izravno iz kemijskih reakcija. Većina baterija se iskoristi do trenutka kada se kemijski elementi u njima potroše, što se ne može dogoditi u gorivim ćelijama jer koriste gorivo iz vanjskog spremnika. Reakcije u gorivoj ćeliji se nastavljaju sve dok postoji izvor goriva. To je danas najčešće vodik, koji se u gorivoj ćeliji spaja s kisikom iz zraka stvarajući tako vodu. Ista kemijska reakcija se događa prilikom izgaranja vodika. Kako bi se pritom stvorila električna energija, proton i elektron koji tvore atom vodika moraju se razdvojiti. Svaka strana gorive ćelije odgovara polovima baterije, povezanim u krug kojim teče struja. Primjer djelovanja može se vidjeti na slici 4.5 (radi se o ćeliji s polimerom kao elektrolitom, ali princip djelovanja je sličan u svim ostalim ćelijama) [1].



Slika 4.5 Prikaz djelovanja gorive ćelije s polimernom membranom. 1) Elektron vodika se odvaja od protona; 2) Elektron putuje kroz krug stvarajući struju, a nakon toga protoni putuju do katode; 3) isparavanje vode; 4) proizvodnja topline [1].

Kako vodik ulazi u gorivu ćeliju s jedne strane, tako se kreću prema pozitivnoj elektrodi (anodi), zbog postojanja privlačne sile između anode i elektrona u vodiku. Na anodi se elektron i proton razdvajaju. Elektroni se dalje kreću kroz zatvoreni strujni krug i završavaju na suprotnom kraju gorive ćelije. Za razliku od njih, protoni prolaze kroz polimernu membranu (elektrolit) u sredini ćelije i kreću se prema negativnoj elektrodi (katodi). Membrana je propusna samo za protone, što vrijedi za svaki tip gorive ćelije, iako je korišten primjer ćelije s polimernom membranom. Po izlazu iz membrane, elektroni se spajaju s protonima tvoreći ponovo vodik. Vodik se spaja s kisikom koji se pušta u gorivu ćeliju blizu katode tvoreći tako vodu. Voda je jedini produkt operacije većine tipova gorivih ćelija [1]. Teorijski napon koji može proizvesti goriva ćelija je 1,23 V (što odgovara učinkovitosti pretvorbe od 83%), ali u praksi ta vrijednosti iznosi 0,7 V. Kako bi se povećao napon, ćelije se serijskim spojem slažu u svežnjeve ili slogove članaka [10].

Prednosti gorivih ćelija su [10]:

- visoka energetska iskoristivost (od 40% do 60%, neke čak i do 90%);
- obnovljive i “neograničene” količine dostupne u spojevima;
- u reakciji s kisikom ne proizvodi štetne tvari, jer je produkt izgaranja voda;
- neotrovan je i ne zagađuje okoliš;
- nema pokretnih dijelova, što znači da su pouzdane, s niskom razinom buke;
- lakše skladištenje i čuvanje u odnosu na električnu energiju;

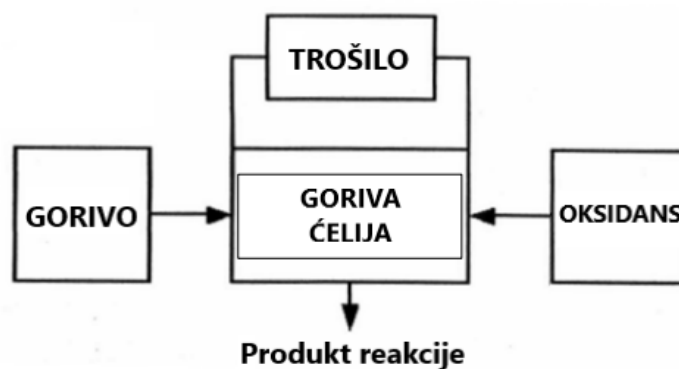
Nedostaci istih su [10]:

- problemi i teškoće u proizvodnji i dobivanju vodika;
- problemi i teškoće u transportu i skladištenju;
- sigurnost (osobito u prometu);
- cijena; trenutno su preskupe za šire tržište.

4.2.2 Podjela prema načinu rada

Postoje tri glavna načina rada gorivih ćelija [10]:

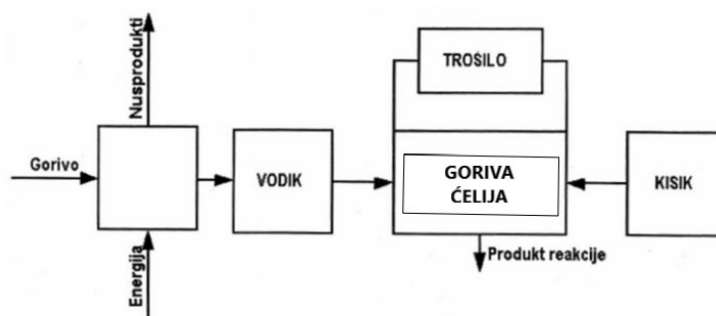
- 1) gorivo i oksidans dovode se iz vanjskih spremnika, a nastali se produkt reakcije odvodi.



Slika 4.6 Goriva ćelija s vanjskim izvorom goriva i oksidansa [10].

Primjer ovakvih gorivih članaka su alkalijski gorivi članci u svemirskim letjelicama, kod kojih je produkt reakcije vodika i čista kisika pitka voda [10].

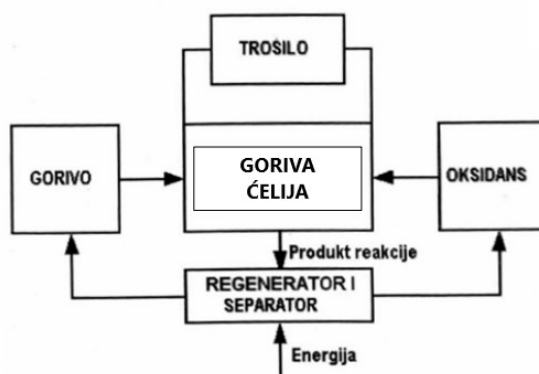
2) gorive ćelije kod kojih se vodik izdvaja iz nekoga kemijskoga spoja bogata vodikom.



Slika 4.7 Goriva ćelija s vanjskim izvorom goriva u kemijskom spoju i oksidansa [10].

Umjesto čistog vodika, u ovom tipu gorive ćelije koriste se spojevi s vodikom kao gorivo. Primjer spoja je metanol iz kojega se vodik izdvaja uz pomoć vodene pare na temperaturi od 280 °C i uz prisustvo katalizatora. S obzirom na to da je metanol (i mnoge druge spojeve) mnogo lakše skladištiti nego običan vodik, rješava se problem skladištenja vodika, a nedostatak su emisije ugljikova dioksida [10].

3) regenerativne gorive ćelije.



Slika 4.8 Goriva ćelija s vanjskim izvorom goriva u kemijskom spoju i oksidansa [10].

Ovakav tip gorivih ćelija koristi produkte reakcije koji se regeneriraju u početne elemente uz dodatnu potrošnju energije. Ukoliko postoji višak električne energije dobiven obnovljivim putem, ovakav tip ćelije može se koristiti za njegovo skladištenje pretvorbom u vodik. [10]

4.2.3 Podjela prema tipu elektrolita

Elektroliti su kemijski spojevi koji su električki vodljivi ili to postaju u otopljenom ili rastaljenom stanju jer sadrže ili stvaraju pokretljive ione koji mogu prenositi električni naboj. U gorivim ćelijama to znači da će propuštati samo protone ili ione, prisiljavajući elektrone da se kreću kroz strujni krug. [11] Prema elektrolitu gorive ćelije se dijele na sljedeći način [10]:

- 1) Gorive ćelije s alkalnim elektrolitom – eng. Alkaline Fuel Cell (AFC);
- 2) Gorive ćelije sa fosfornom kiselinom – eng. Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC);
- 3) Gorive ćelije s polimernom membranom – eng. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC);
- 4) Gorive ćelije s rastaljenim karbonatima – eng. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC);
- 5) Gorive ćelije s čvrstim oksidima kao elektrolitom – eng. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

Njihov izgled i svojstva bit će prikazani kroz tablice. Osim ovih pet osnovnih tipova gorivih ćelija postoje i drugi tipovi, međutim ovdje će se obraditi samo ovih pet. [10]

Tablica 4.3 Tipovi gorivih ćelija prema elektrolitu te reakcije na anodi i katodi [10].

| AFC [12] | PAFC [1] | | |
|------------|------------|--|---|
| | | | |
| PEMFC [13] | MCFC [14] | | |
| | | | |
| SOFC [15] | Tip ćelije | Reakcija (anoda) | Reakcija (katoda) |
| | AFC | $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ |
| | PAFC | $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | PEMFC | $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ |
| | MCFC | $2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$ | $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$ |
| | SOFC | $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ | $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ |

Tablica 4.4 Prednosti i nedostaci AFC, PAFC i PEMFC tipova [10].

| Tip ćelije | AFC | PAFC | PEMFC |
|------------|--|--|---|
| Prednosti | Visoka iskoristivost; relativno niska cijena (katalizator – srebro). | Relativno dobro podnose prisutnost ugljikovog monoksida (upotreba vodika dobivenog na mjestu eksploatacije iz metanola, benzina ili drugih ugljikovodika) | niska radna temperatura (mobilna upotreba); relativno velika snaga po jedinici volumena; moguća izvedba regenerativnog sistema sa PEM elektrolizerom (ista tehnologija). |
| Nedostaci | Potrebna je visoka čistoća vodika i kisika (osjetljivosti na prisustvo ugljikovih spojeva); tekući elektrolit, jaka lužina (KOH). | Upotreba platine kao katalizatora. | nedovoljna količina topline za izdvajanje vodika iz metanola ili benzina; osjetljivost na prisutnost ugljikovog monoksida i sumpora u struji vodika; potrebno ovlaživanje struje vodika radi povećanja trajnosti membrane. |
| napomene | Ova vrsta ćelije upotrebljava se u svemirskim letjelicama, a moguća je primjena u vozilima, podmornicama i stacionarnim objektima. | Ćelije ovakvog tipa ćelija kreću se od nekoliko kW do par stotina kW. Uglavnom se koriste za komercijalnu upotrebu, za opskrbu električnom energijom poslovnih zgrada, bolnica, udaljenih objekata i sl. Postrojenje dosad najveće snage (11 MW) je ispitivano u Japanu. | Intenzivno se radi na istraživanju minijaturnih PEMFC za mobilnu primjenu, napravljeno je više prototipova vozila. Mnoge kompanije koje se bave istraživanjem i razvojem gorivih ćelija razvijaju i sisteme sa PEMFC gorivim ćelijama za opskrbu zgrada električnom energijom, jedan od takvih proizvođača je i Vaillant. |

Tablica 4.5 Prednosti i nedostaci MCFC i SOFC tipova [10].

| Tip ćelije | MCFC | SOFC |
|------------|---|---|
| Prednosti | visoka radna temperatura omogućuje proizvodnju pare za izdvajanje vodika iz benzina ili metanola mogućnost kogeneracije nisu potrebni plemeniti metali kao katalizator | mogućnost kogeneracije – visoka radna temperatura omogućuje proizvodnju pare za izdvajanje vodika iz različitih ugljikovodika, prirodnog plina, benzina, metanola, itd.; čvrsti elektrolit. |
| Nedostaci | zbog visokih temperatura i korozivnog elektrolita, trajnost im je smanjena. - potrebno je toplinski izolirati ćeliju | upotreba skupih keramičkih materijala; potrebna je toplinska izolacija ćelije. |
| napomene | - zbog visokih radnih temperatura predviđena je upotreba za stacionarne sisteme s iskorištenjem otpadne topline - neke kompanije koje razvijaju ovaj tip gorivih ćelija su: Fuel Cell Inc. i M-C Power Energy | Isto kao i kod gorivih ćelija s rastaljenim karbonatima, zbog visokih radnih temperatura predviđena je upotreba za stacionarne sisteme s iskorištenjem otpadne topline. Trenutno se ispituju sistemi od stotinjak kilovata. Neke kompanije koje se bave istraživanjem gorivih ćelija s čvrstim oksidima su: Ceramic Fuel Cells Ltd., Siemens, Westinghouse, Sulzer Hexis Ltd. |

4.3 Primjena gorivih ćelija

Velik dio primjene gorivih ćelija danas tiče se prijevoza pa tako postoje auti, viličari, autobusi, vlakovi i podmornice koje koriste gorive ćelija, dok u brodogradnji i zrakoplovstvu traju istraživanja kako bi se utvrdilo koliko su gorive ćelije pogodne za takav oblik prijevoza.

Danas na tržištu postoje tri modela automobila na vodikov pogon. To su Toyota Mirai, Hyundai Nexo i Honda Clarity (proizvodnja prekinuta 2021.) (slika 4.9). Specifikacije tih modela i broj prodanih primjeraka dan je u tablici 4.6. [16, 17, 18, 19]

Tablica 4.6 Automobili s gorivim ćelijama dostupni na tržištu 2024 [16, 17, 18].

| Model | Toyota Mirai | Hyundai Nexo | Honda Clarity |
|---|--------------|--------------|---------------|
| Vrsta gorive ćelije | PEMFC | PEMFC | PEMFC |
| Broj ćelija u svežnju | 330 | 440 | 571 |
| Domet [km] ¹ | 575/647 | 570/612 | 571 |
| Snaga ćelije [kW] | 128 | 135 | 103 |
| Najveća snaga el. motora [kW] | 134 | 120 | 130 |
| Radni tlak spremnika vodika [Mpa] | 70 | 70 | 70 |
| Kapacitet spremnika [kg] | 5,6 | 6,33 | 5,46 |
| Vrijeme punjenja [min] | ~5 | ~5 | ~5 |
| Vrsta baterije | Li-ion | Li-ion | Li-ion |
| Kapacitet baterije [kWh] | 1,56 | 1,24 | 1,7 |
| Ukupno prodanih primjeraka [19, 20, 21] | ~22 000 | ~10 700 | ~1 900 |

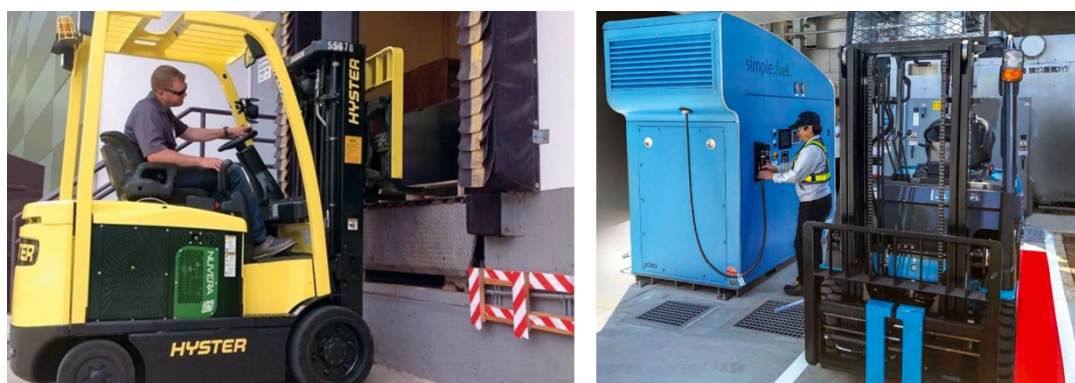
¹ Dometi su različiti zbog različitih razina opreme modela.



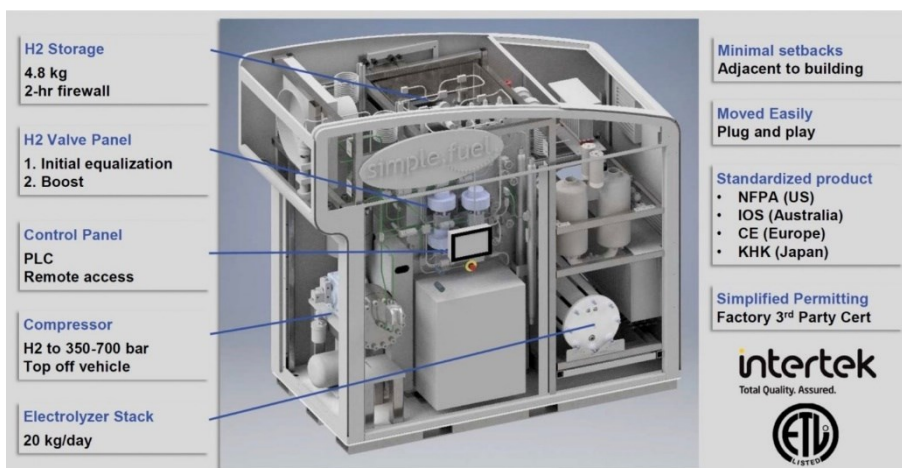
Slika 4.9 Honda Clarity, Toyota Mirai i Hyundai Nexo [16, 17, 18].

Korisnicima automobila na gorive ćelije na raspolaganju je krajem 2023. bilo 921 postaja za opskrbu vodikom [22].

Gorive ćelije koriste se i u viličarima (slika 4.10). Danas postoji oko 50 000 viličara pogonjenih vodikom, većinom u SAD-u. Koriste uglavnom PEM ćelije, a vodik za viličare se uglavnom komprimira na 350 bara. Najveći proizvođači u ovom segmentu su: Hyster-Yale Materials Handling, KION Group, Crown, Raymond Handling Solutions. Neke tvrtke nude i mogućnost proizvodnje vodika na samom mjestu punjenja. Uređaj za elektrolizu tvrtke Ivys Energy Solutions proizvodi 20 kg vodika na dan, s mogućnošću komprimiranja na 350 ili 700 bara (slika 4.11) [23, 24].



Slika 4.10 Viličar na vodik grupe Hyster; punjenje viličara vodikom. [25]



Slika 4.11 Uređaj za elektrolizu tvrtke Ivys Energy Solutions s označenim dijelovima. [26]

Električni autobusi postoje u gradovima u Europi, Aziji i Americi. Diljem svijeta je krajem 2020. bilo oko 4 250 autobusa na vodik (od ukupno 1,5 milijuna svih vrsta autobusa), dok je u Europi taj broj početkom 2023. iznosio 370 autobusa. Najveći proizvođači su Van Hool, Solaris i Wrightbus, dok su nove tvrtke Hyzon, Safra i Caetano (u kojeg ulaže i Toyota). Stariji proizvođači također nude modele na vodik, što se može vidjeti na primjeru Škodinog autobusa H’CITY 12 bus, s PEM ćelijama i 39 kg vodika u spremnicima montiranim na krovu. Prvom autobusu na vodik je cijena bila 1,8 milijuna eura (2010. godine), dok se danas taj broj nastoji smanjiti ispod 650 000 eura. Također, i Volvo i Mercedes nude svoje modele. Glavni dobavljač za komercijalna vozila (uključujući autobuse) na svijetu je Ballard Power Systems. [27]



Slika 4.12 Autobusi na vodik proizvođača Safra i Van Hool [27].

Prvo dostavno vozilo na vodik (i danas jedino trenutno dostupno) je Hyundai Xcient, s 400 km dometa i 180 kW snage gorivog svežnja, sa spremnikom koji može primiti 39 kg vodika,

komprimiranim na 350 bara. Kao i sva vozila s gorivim ćelijama, Hyundai Xcient također ima i bateriju kapaciteta 72 kWh. Snaga ćelija iznosi 180 kW. [28]



Slika 4.13 Hyundai Xcient [28].

Prvi vlak na vodikov pogon je Coradia iLint kojeg je 2018. proizveo i u pogon pustio Alstom. Domet je 1000 km, a može prevesti 300 putnika. Do jeseni 2023. kroz 130 putovanja i prijeđenih 10 660 km izbjegnuto je izgaranje 8 400 litara dizela i emisija 22 tona of ugljikovog dioksida. [29]



Slika 4.14 Alstom Coradia iLint [29].

Prvi trajekt na vodik je MF Hydra, dužine 82,4 metra. Koristi dvije PEM ćelije ukupne snage 400 kW i s bateriju kapaciteta 1,5 MWh. Vodik se skladišti na nižem tlaku od uobičajenog (2 – 3 bara), a količina vodika je tone. Može prevesti 80 automobila i 300 putnika. Putnike prevozi u Norveškoj od 2021. godine. Osim u brodovima, vodik se može koristiti i u podmornicama kao što je njemačka vojna podmornica klase Tip 212. [30, 31]



Slika 4.15 MF Hydra i podmornica Tipa 212 [30, 31].

Industrija brodogradnje se danas okreće amonijaku, s obzirom na to da ima 10 puta veću energetska gustoću od litij ionskih baterija, a mnogo ga je lakše uskladištiti u usporedbi s vodikom, s obzirom na tlak i temperaturu potrebnu za skladištenje. [32]

Zrakoplovi koji koriste gorive ćelije postoje samo kao eksperimentalne verzije. Unatoč tome, europski proizvođač zrakoplova Airbus tvrdi da će na tržište staviti zrakoplov na vodik do 2035. Trenutno, neke od tvrtki koje se bave razvojem letjelica na vodik su ZeroAvia, Universal Hydrogen i H2Fly, za koje ostvareno vrijeme letenja iznosi 23 minute, 15 minuta i tri sata, respektivno. Vrijeme letenja od tri sata H2Fly je postigla krajem 2023 koristeći tekući vodik. [33, 34]

Najveća elektrana na gorive ćelije nalazi se u Južnoj Koreji te proizvodi 78,96 MW električne energije, kojom opskrbljuje 250 000 kućanstava. To je kogeneracijsko postrojenje koje uz električnu energiju proizvodi i toplinu za 44 000 kućanstava. Godišnje može proizvesti 700 GWh električne energije, a sastoji se od 149 gorivih ćelija (slika 4.16) [35].



Slika 4.16 Najveća elektrana na vodikove gorive ćelije na svijetu, Shinincheon Bitdream Hydrogen Fuel Cell Power [35].

Drugo najveće (Western Incheon *Hydrogen Fuel Cell*) postrojenje također se nalazi u Južnoj Koreji te proizvodi 76,88 MW električne energije, čime opskrbljuje 240 000 kućanstava [35].

4.4 Vodik u industrijske svrhe

Interes za upotrebom vodika postoji uglavnom zbog potrebe dekarbonizacije. Pet sektora odgovorenih za 70% potreba toplinskog grijanja u SAD-u su kemijska industrija, industrija nafte, industrija željeza i čelika, papirna industrija i industrija cementa. 2022. je ta potreba iznosila 9,11 kvadrilijuna (10^{15}) BTU-a². Pretpostavlja se da će do 2050. ta potreba iznositi 10,48 kvadrilijuna BTU-a [36].

Premda postoji više različitih slučajeva u kojima bi se trenutna fosilna goriva mogla zamijeniti vodikom (ili nekom drugom ekološki prihvatljivijom alternativom), svi oni se mogu podijeliti prema potrebnoj temperaturi procesa na niskotemperaturne (do 500 °C) i srednjetemperaturne

² BTU je skraćenica od eng. British thermal unit, jedinice za toplinsku energiju i iznosi 1 054,35 J.

(preko 500 °C). Temperature do 130 °C mogu se ostvariti čak i postojećim tehnologijama, poput dizalica topline ili infracrvenim grijačima, dok solarne ili nuklearne elektrane mogu postići zadovoljiti potrebe za temperaturama od 300 °C. Dakle, za niskotemperaturne potrebe postoji niz opcija, što znači da primjena vodika često nije isplativa. Za visokotemperaturne potrebe, električna energija često nije dovoljna dok bi vodik (koji gori na temperaturama do 2100 °C) mogao biti koristan na tom polju [36].

Što se tiče naftne industrije, nije toliko vjerojatno da će se u njenim procesima početi koristiti vodik dobiven ekološkim putem. Vodik je često sam proizvod rafinerija te ukoliko postoji potreba za njegovim korištenjem, rafinerije mogu koristiti svoj vodik. Zamjena drugih goriva, koja se koriste u rafinerijskim procesima također nije vjerojatna jer su ta goriva nusprodukt u rafinerijama. Moderne rafinerije tim načinom zadovoljavaju 68% posto svojih toplinskih potreba. Za veće potrebe bit će potrebna zakonodavna akcija, npr. uvođenje poreza na emisije stakleničkih plinova [36].

U kemijskoj industriji također ne postoji velika potreba za primjenom vodika. Visoke temperature ostvaruju se najčešće upotrebom prirodnog plina, a zbog skupih troškova prebacivanja na korištenje vodika, bez razvoja novih tehnologija, nije izgledno da će se on u bliskoj budućnosti koristiti u kemijskoj industriji. Međutim, zakonodavna akcija i vladine investicije bi mogle promijeniti takvo stanje, pogotovo jer se 26% posto procesa u kemijskoj industriji odvija na temperaturama iznad 500 °C. Iznimku čini proizvodnja amonijaka, pri čemu se koristi vodik, a koji bi se mogao dobivati zelenim putem, što trenutno uglavnom nije slučaj [36].

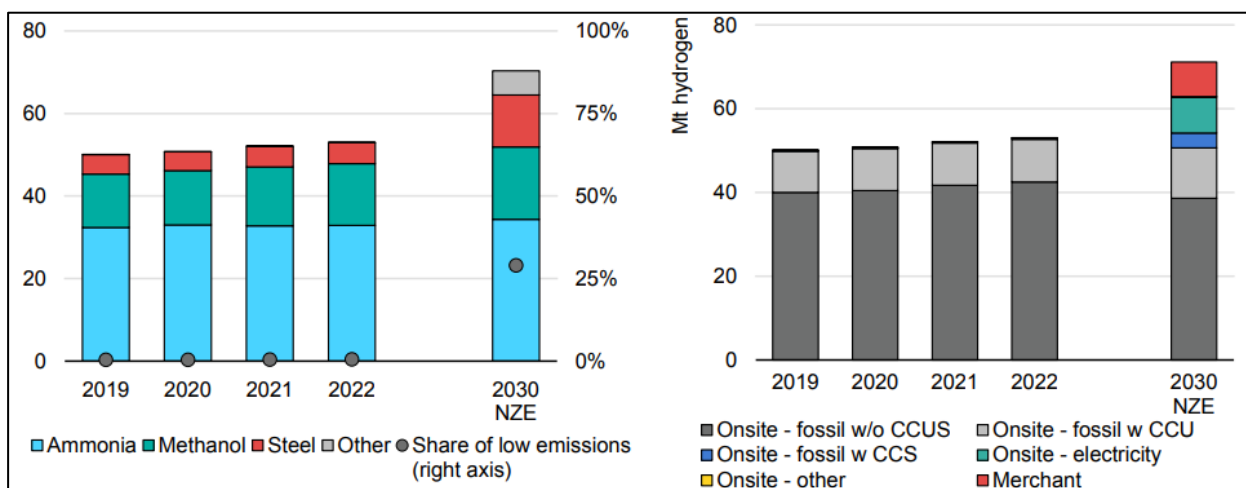
21% industrijske topline u SAD-u troši se na proizvodnju papira, no ni tu nije vjerojatno da će vodik imati značajniju ulogu. Prvo, nusprodukti proizvodnje papira mogu se koristiti kao gorivo za dobivanje topline, a temperature procesa uglavnom se kreću do 200 °C, što znači da bi se lakše mogla primijeniti električna alternativa nego vodik [36].

Danas se u industriji željeza i čelika koriste dvije glavne tehnologije za postizanje visokih temperatura, a to su peći na fosilna goriva (koje čine 33% proizvodnje) i tehnologija električnih lukova (koje čine 67% proizvodnje). Budući da je tehnologija električnih lukova već dobro

zastupljena u proizvodnji čelika te je izgledno da će se njena upotreba širiti, vodik nema značajniju budućnost u ovom sektoru [36].

U industriji cementa se 58% emisija stakleničkih plinova oslobađa procesom pretvaranja vapnenca u kalcijev oksid. Međutim, ostatak otpada na proizvodnju topline u industrijske svrhe, pri čemu su često potrebne temperature više od 500 °C. Tu vodik predstavlja potencijalnu alternativu, ukoliko se istraživanjem i razvojem tehnologija uspije trenutno upotreba metana zamijeniti vodikom (slično kao kod kemijske industrije) [36].

Trenutno stanje na tržištu što se tiče primjene vodika dano je na slici 4.17 [3].



Slika 4.17 Trenutno stanje vodika na tržištu podijeljeno na udjele upotrebe u industriji (lijevo) i porijeklo proizvodnje (desno) [36].

5 NUMERIČKA ANALIZA

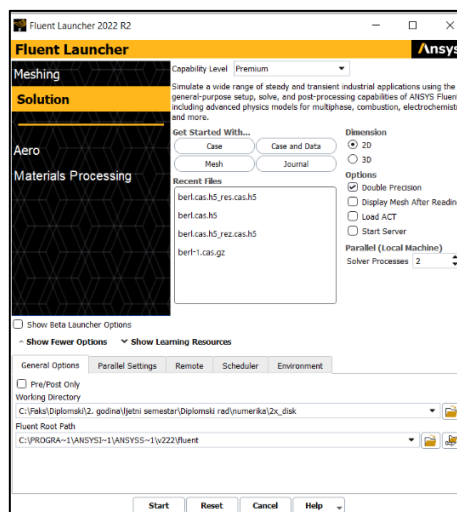
5.1 Opis postupka

S internetske stranice međunarodne organizacije International Flame Research Foundation preuzet je primjer u kojem je opisano numeričko rješavanje problema izgaranja gorive smjese. U idućem poglavlju bit će opisan zadani postupak, riješen na prijenosnom računalu. Sav slikovni materijal sastoji se od snimki zaslona tog računala.

Nakon primjera, proći će se redom: izgaranje čistog metana, izgaranje smjesa 25% vodika i 75% metana, 50% vodika i 50% metana, 75% vodika i 25% metana te čistog vodika. Svaki od tih problema riješit će se u vlastitom poglavlju.

5.2 Smjesa plinova s primjera

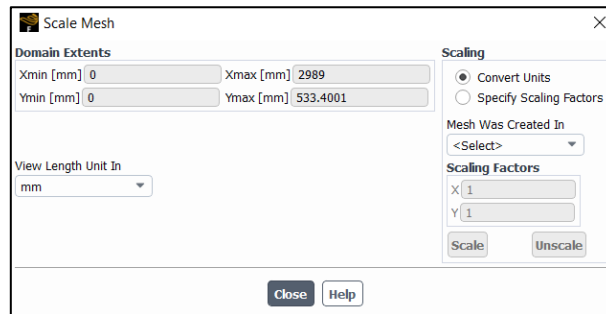
Datoteke berl.msh i berl.prof nalaze se u istoj mapi kao i pdf s uputama rješavanja numeričke analize. Nakon pokretanja FLUENT-a (pri čemu se odabire dvostruka preciznost i 2D verzija), datoteka berl.msh se učitava u FLUENT.



Slika 5.1 Početno sučelje prilikom pokretanja FLUENT-a.

5.2.1 Grupa izbornika „Setup“

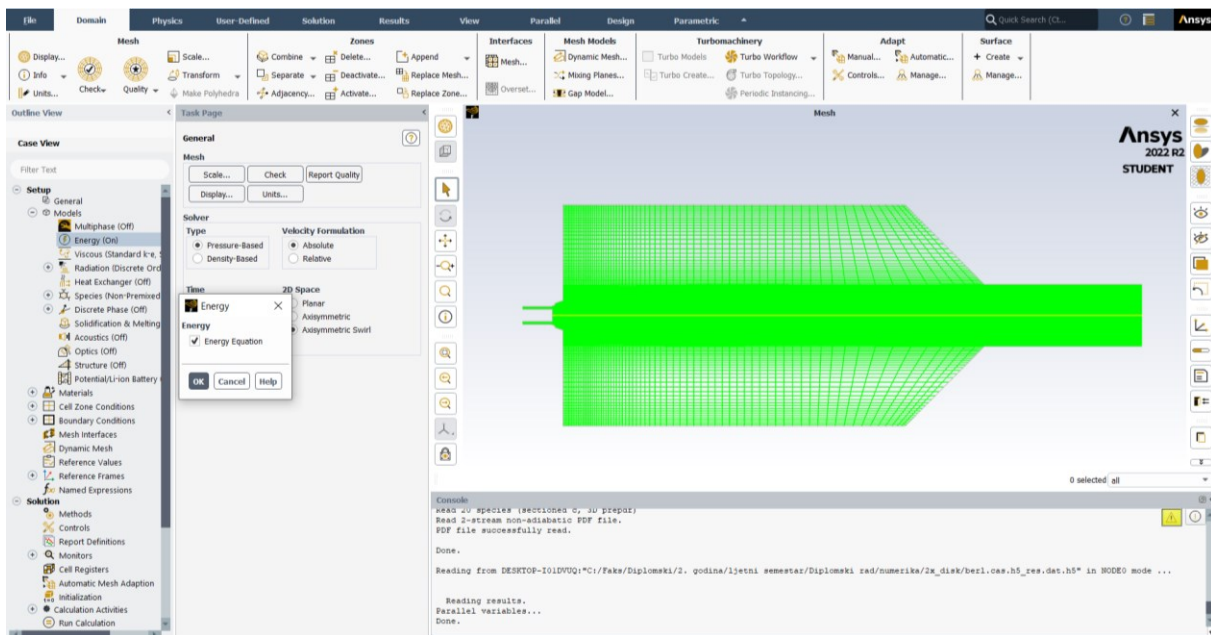
Ukoliko nisu postavljene ispravne jedinice, potrebno ih je namjestiti u za to predviđenom okviru. Jedinice koje se odabiru su milimetri. Odabir se potvrdi klikom na tipku „scale“.



Slika 5.2 Odabir milimetara kao jedinica.

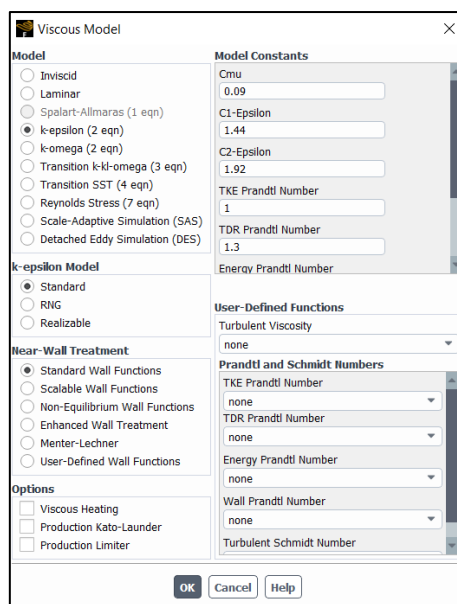
Provjera računalne mreže („mesh“) vrši se u izborniku general, klikom na tipku „check“. U istom izborniku potrebno je odabrati „axisymmetric swirl“ (osnosimetrično vrtloženje) te zadržati „pressure-based“ rješavanje (rješavanje na temelju tlaka).

U izborniku „models“ potvrđuje se „energy equation“, što znači da će FLUENT uzeti u obzir izmjenu energije u ložištu.



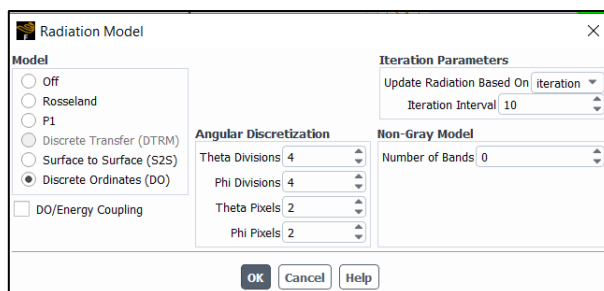
Slika 5.3 Prikaz računalne mreže te odabir postavki u podizborniku general.

Za modeliranje asimetričnog vrtloženja koristi se „k-epsilon model“. On se koristi za simuliranje prosječnog toka pri turbulentnim uvjetima.



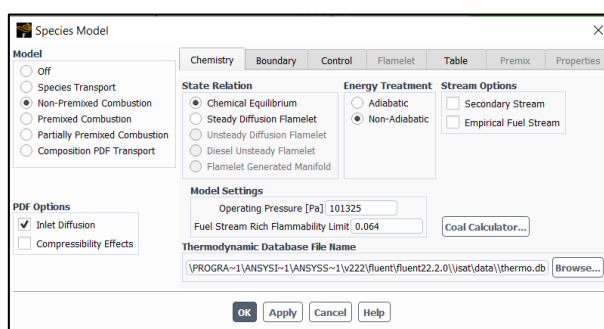
Slika 5.4 Odabir „k-epsilon modela“.

Za modeliranje izmjene topline zračenjem koristi se model „Discrete Ordinates“. Time se prostor (izražen kao sfera oko tijela koje zrači) dijeli na oktante, pri čemu je svaki oktant podijeljen na broj prostornih kutova jednak umnošku zadanih theta i phi dijelova. Pikseli određuju rezoluciju kontrolne površine. Energija prikazana svakim pikselom se dijeli ili na dozračenu ili na odzračenu.



Slika 5.5 Odabir „Discrete Ordinates“ modela.

U „tabu“ „chemistry“ odabire se opcija „Inlet Diffusion“ koja omogućuje smjesi plinova protok kroz domenu preko ulaznih i izlaznih mlaznica. Odabire se također „Chemical Equilibrium“ (ravnotežno stanje) i neadijabatska izmjena topline. Zadani tlak je atmosferski, a za vrijednosti udjela smjese („mixture fraction“) iznad ove granice upisane pod „Fuel Stream Rich Flammability Limit“, FLUENT neće računati sastav smjese na temelju kemijske ravnoteže („chemical equilibrium model“) nego će izračunati sastav na temelju miješanja, bez izgaranja.

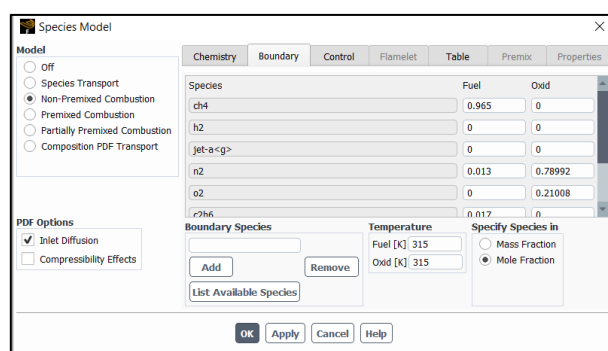


Slika 5.6 Odabir vrijednosti u tabu „Chemistry“.

U „tabu“ „Boundary“ odabiru se molni (volumetrijski) udjeli pojedinih plinova u plinskoj smjesi. Unose se vrijednosti za gorivu plinsku smjesu, kao i za omjer kisika i dušika u zraku (21% i 79%, respektivno). Početna vrijednost temperatura gorive smjese i zraka je 315 K.

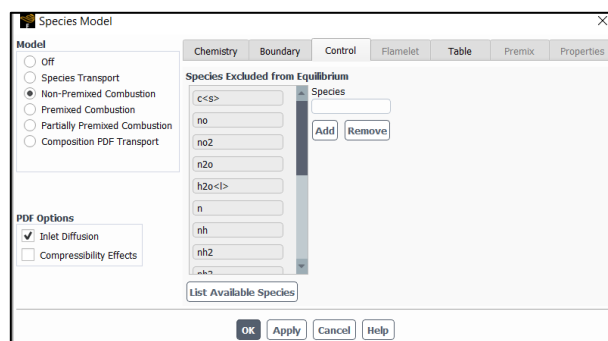
Tablica 5.1 Molni (volumni) udjeli plinova u smjesi.

| Plin | Molni udio |
|--------------------------------|------------|
| CH ₄ | 0,965 |
| N ₂ | 0,013 |
| C ₂ H ₆ | 0,017 |
| C ₃ H ₈ | 0,001 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,001 |
| CO ₂ | 0,003 |



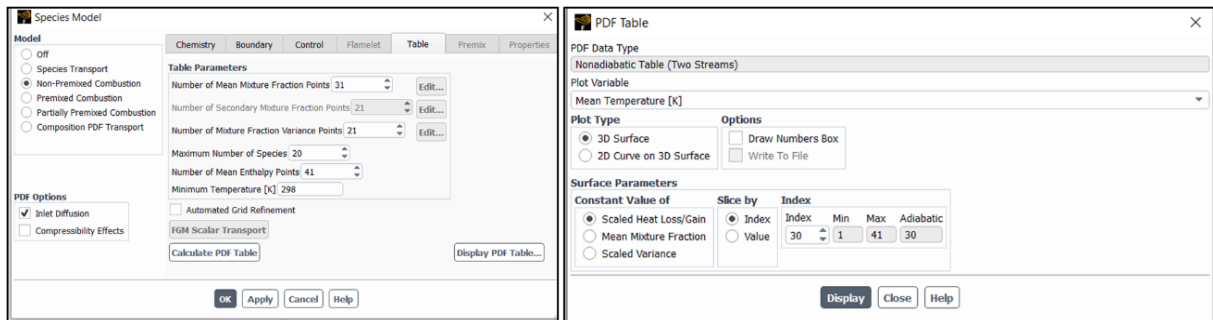
Slika 5.7 Upisivanje vrijednosti molnih udjela plinova u smjesi, u FLUENT.

U „tabu“ „Control“ određuju se pojedini plinovi koji će biti isključeni iz ravnotežne jednadžbe očuvanja energije. S obzirom na to da su udjeli pojedinih plinova dani ranije, nema potrebe isključivati i jedan plin iz jednadžbe.



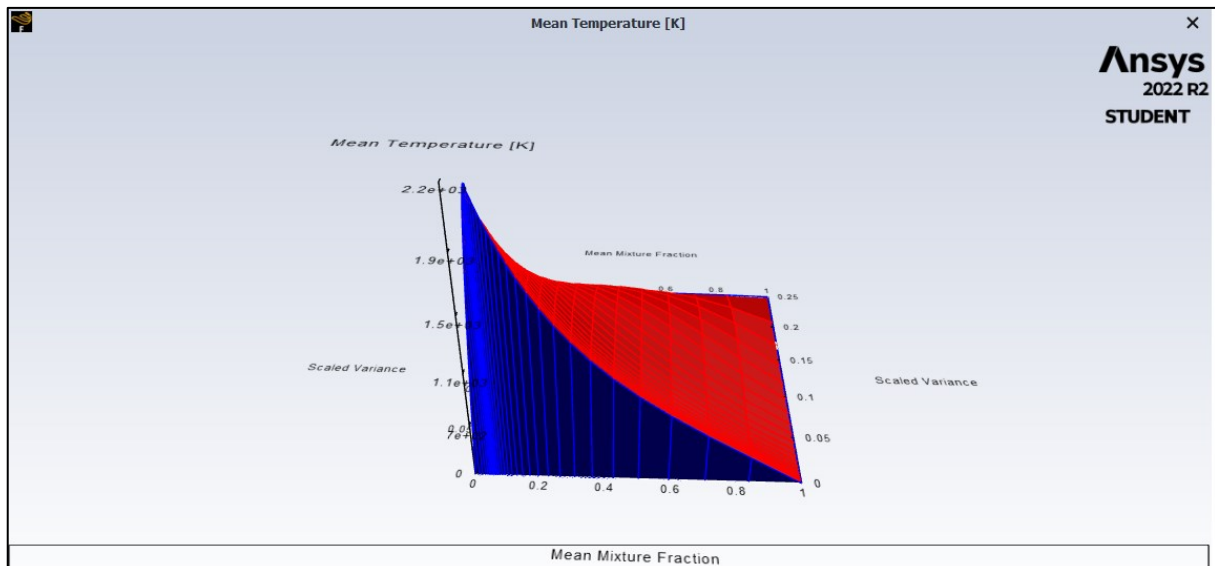
Slika 5.8 Popis plinova isključenih iz ravnotežne jednadžbe.

Pod „tabom“ „Table“ odabiru se parametri za stvaranje PDF tablice. Ona sadrži podatke o termokemijskim procesima i njihovoj interakciji s turbulencijom. Koristi se pri numeričkom rješavanju modela izgaranja gorive smjese bez predmiješanja. FLUENT interpolira podatke iz nje prilikom rješavanja modela. PDF tablica je datoteka koju na temelju postavljenog modela kemijske ravnoteže generira FLUENT u predprocesoru i koju onda koristi u glavnom proračunu. To je kratica od „Probability Density Function“.



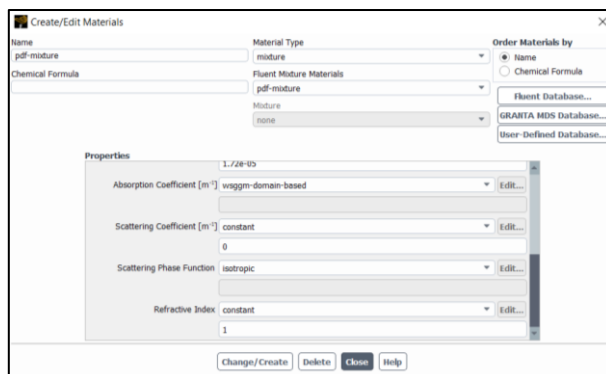
Slika 5.9 „Tab“ za stvaranje PDF tablice (lijevo) i podaci za izračun PDF tablice.

Dijagram na slici 5.10 je vizualni prikaz pdf-a kojeg je generirao FLUENT u predprocesoru.



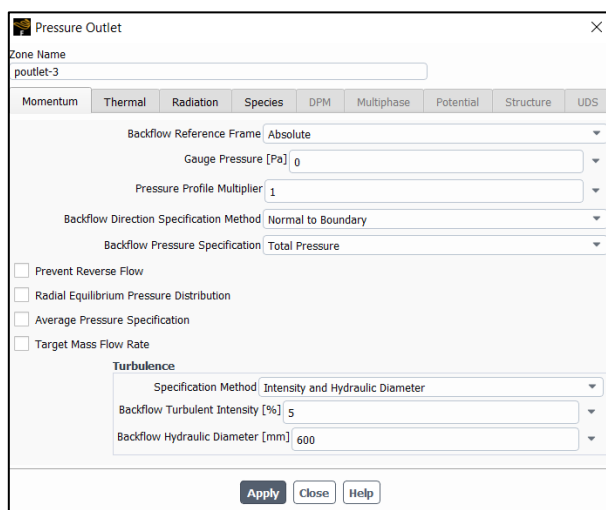
Slika 5.10 Vizualni prikaz pdf-a.

U izborniku „materials“ upisuju se fizikalne veličine smjese. One se računaju iz PDF tablice. „wsggm-domain-based“ je podmodel zračenja koji uz značajna pojednostavljenja uzima u obzir selektivnu apsorpciju plinova ovisno o valnoj duljini zračenja.

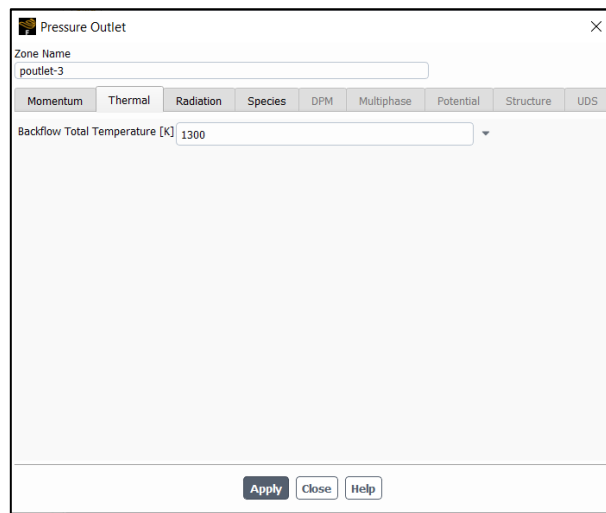


Slika 5.11 Unos fizikalnih veličina plinske smjese.

U izborniku „Boundary Conditions“ upisuju se rubni uvjeti diferencijalnih jednadžbi. Svi oni dobiveni su eksperimentalnim putem. Prvo se upisuju uvjeti za tlak. U „tabu“ „momentum“ upisuju se uvjeti koji definiraju strujanje fluida natrag u domenu, odnosno pojavu podtlaka na izlazu iz domene.

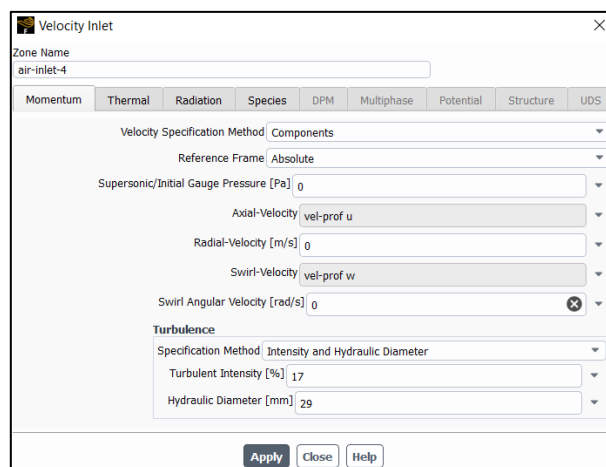


Slika 5.12 Upis uvjeta strujanja na izlazu iz ložišta.



Slika 5.13 Temperatura i ostale vrijednosti.

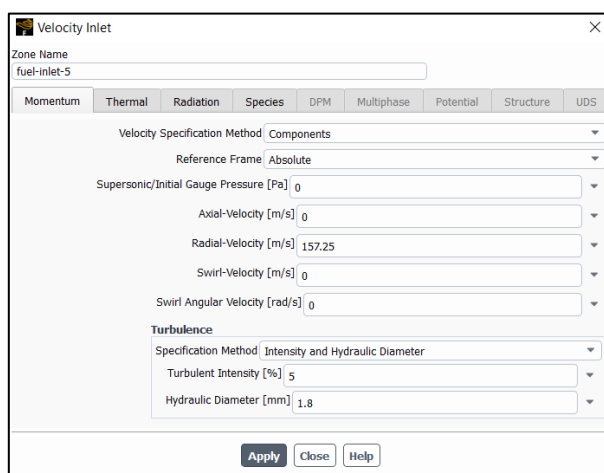
Upisivanje rubnih uvjeta brzine strujanja zraka vrši se u za to predviđenom okviru. U kliznom izborniku metode odabira brzine, odabire se varijanta komponente. U kliznom izborniku za aksijalnu brzinu odabire se profil „vel-prof u“, a za brzinu vrtloženja „vel-prof w“. Ti profili predstavljaju početne vrijednosti koje su eksperimentalno određene. Kod metode specifikacije bira se intenzitet i hidraulički promjer. Vrijednost za intenzitet turbulencije je 17%, a vrijednost hidrauličkog promjera 29 mm.



Slika 5.14 Odabir rubnih uvjeta strujanja zraka.

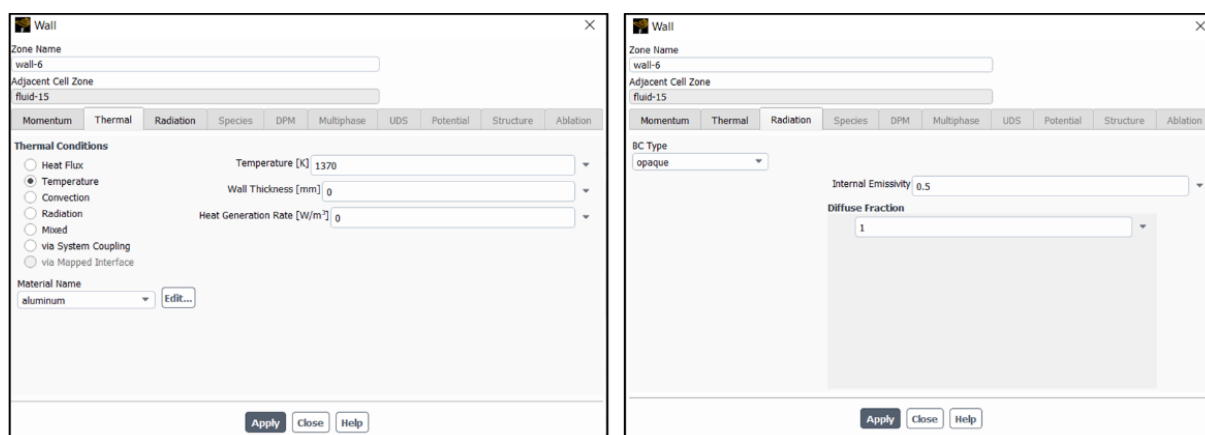
Upisivanje rubnih uvjeta brzine strujanja gorive plinske smjese vrši se u za to predviđenom okviru. U kliznom izborniku metode odabira brzine, odabire se varijanta komponente. Upisuje se radijalna

brzina 157,25 m/s. Kod metode specifikacije bira se intenzitet i hidraulički promjer. Vrijednost za intenzitet turbulencije je 5%, a vrijednost hidrauličkog promjera 1,8 mm.



Slika 5.15 Odabir rubnih uvjeta strujanja gorive plinske smjese.

Upisivanje rubnih uvjeta izmjene topline između ložišta i okoline vrši se tako da se na odabranu unutarnju plohu ložišta („wall-6“ u ovom slučaju) upiše nepromjenjiva temperatura. To se radi kako bi se izbjeglo modeliranje izmjene topline konvekcijom i zračenjem. U za to predviđenom okviru, pod „tabom“ „thermal“, odabire se temperatura pod uvjetima izmjene topline, upisuje se temperatura 1300 K, dok se pod „tabom“ „radiation“ upisuje unutarnja emisivnost 0,5.



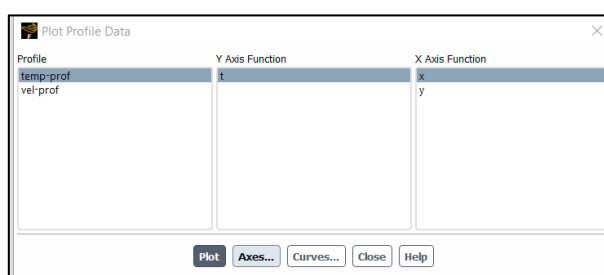
Slika 5.16 Odabir rubnih uvjeta izmjene topline.

Rubni uvjeti za ostale plohe dani su u tablici 5.2.

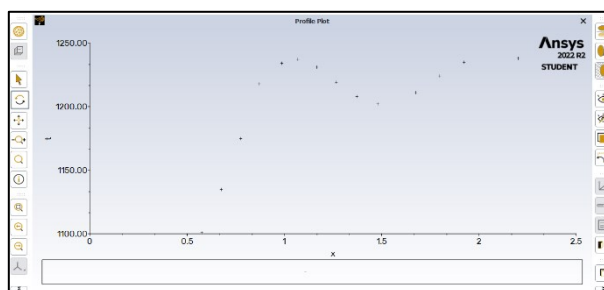
Tablica 5.2 Vrijednosti temperatura i unutarnje emisivnosti ploha.

| Naziv plohe | Temperatura | Unutarnja emisivnost |
|-------------|-------------|----------------------|
| wall-7 | 312 | 0,5 |
| wall-8 | 1305 | 0,5 |
| wall-9 | temp-prof t | 0,5 |
| wall-10 | 1100 | 0,5 |
| wall-11 | 1273 | 0,5 |
| wall-12 | 1173 | 0,5 |
| wall-13 | 1173 | 0,5 |

U izborniku plot rade se dijagrami temperatura i brzina u odnosu na poziciju. U okviru na slici 5.17 nalaze se profili temperatura („temp-prof“) i brzina („vel-prof“). Za profil temperatura, u izborniku za y os odabire se t, a za x os x te se potvrdi izbor klikom na tipku plot. Dobiveni dijagram predstavlja temperaturu duž stijenke zida („wall-9“), a dan je na slici 5.18.

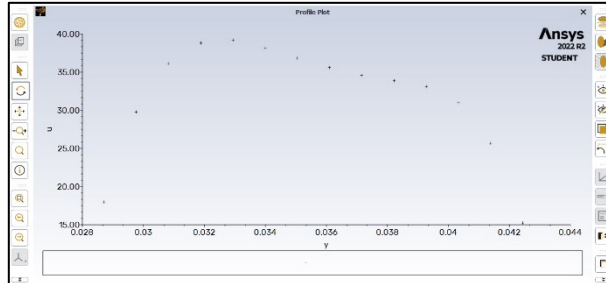


Slika 5.17 Odabir podataka za x i y os dijagrama temperatura.

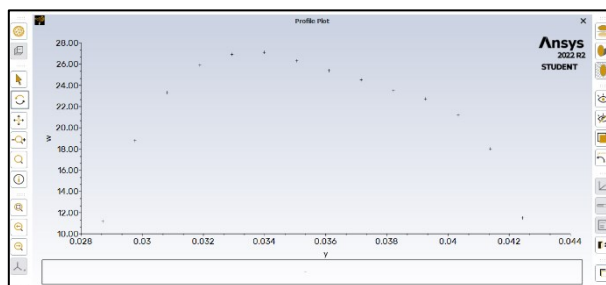


Slika 5.18 Dijagram temperatura i položaja.

Na sličan način izrađuje se dijagram aksijalne brzine i brzine vrtloženja. U oba slučaja odabire se profil brzina („vel-prof“) s popisa. U prvom (dijagram na slici 5.19) se na y osi odabire u, a na x osi y. U drugom (dijagram na slici 5.20) se u y osi odabire w, a u x osi y.

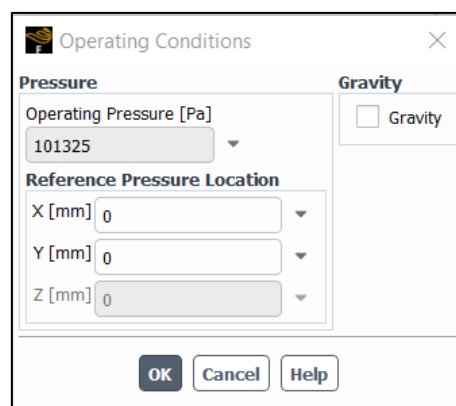


Slika 5.19 Dijagram aksijalne brzina i položaja.



Slika 5.20 Dijagram aksijalne brzina i položaja.

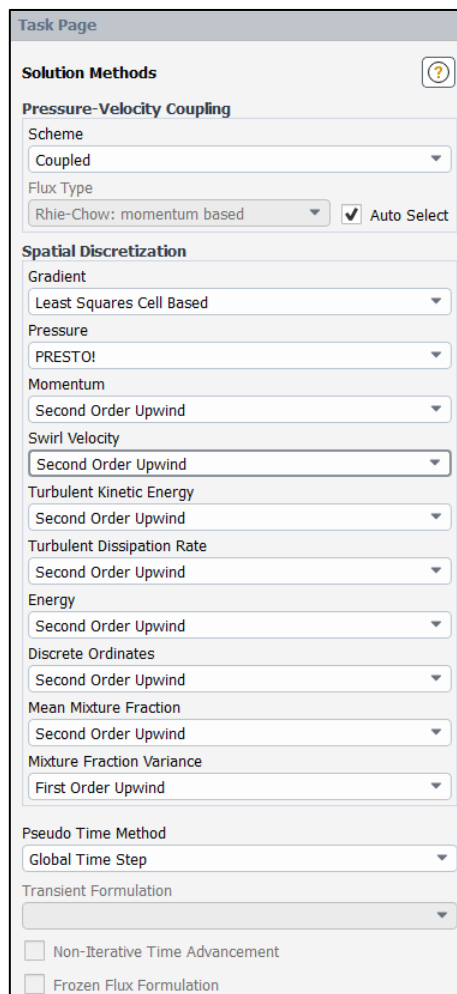
Tlak je već određen na početku procesa te se ovim korakom samo potvrđuje.



Slika 5.21 Upis vrijednosti tlaka.

Za numeričko rješavanje diferencijalnih jednažbi biraju se sljedeće metode: „coupled“ za rješavanje veze tlaka i brzine, PRESTO! za rješavanje tlaka i „second order upwind“ za rješavanje svih parametara osim varijacije omjera smjese.

5.2.2 Grupa izbornika „Solutions“

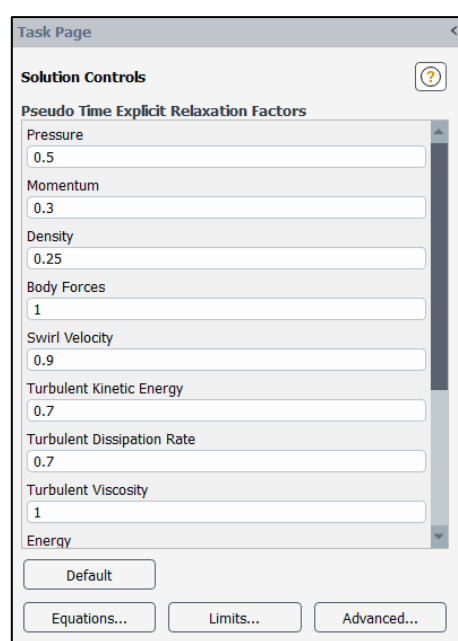


Slika 5.22 Odabir metoda rješavanja.

Potrebno je upisati uvjete rješavanja jednažbi numeričkim putem. U tu svrhu upisuju se podrelaksacijski faktori prikazani u tablici 5.3.

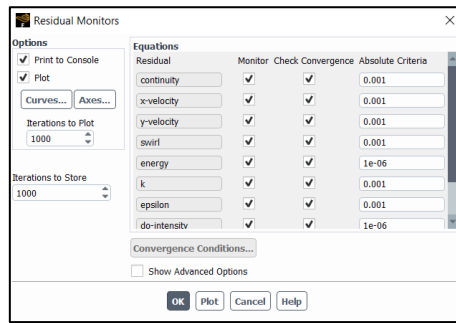
Tablica 5.3 Podrelaksacijski faktori i njihove vrijednosti.

| Podrelaksacijski faktor | Iznos |
|--------------------------------|-------|
| Količina gibanja | 0.3 |
| Tlak | 0.5 |
| Gustoća | 0.25 |
| Turbulentna kinetička energija | 0.7 |
| Turbulent Dissipation Rate | 0.7 |
| Discrete Ordinates | 1 |



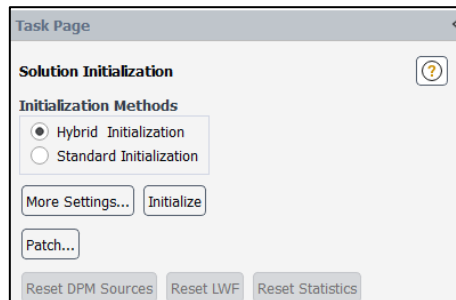
Slika 5.23 Tablica za unos podrelaksacijskih faktora.

Također, potrebno je unijeti uvjete konvergencije za svaku veličinu. Ovdje će se samo opisati princip koji vrijedi za svaku veličinu, na primjeru jednadžbe masenog protoka. U okviru na slici 5.24 se pod „Rezidualom“ „continuity“ nalazi vrijednost 0,001. To znači da se proračun prekida nakon što se u svakoj točki kontrolnog volumena postigne odstupanje tražene veličine (masenog toka) manje od 0,1 posto. To je jedan od uvjeta prekida proračuna, dok će drugi biti opisan u daljnjem tekstu.



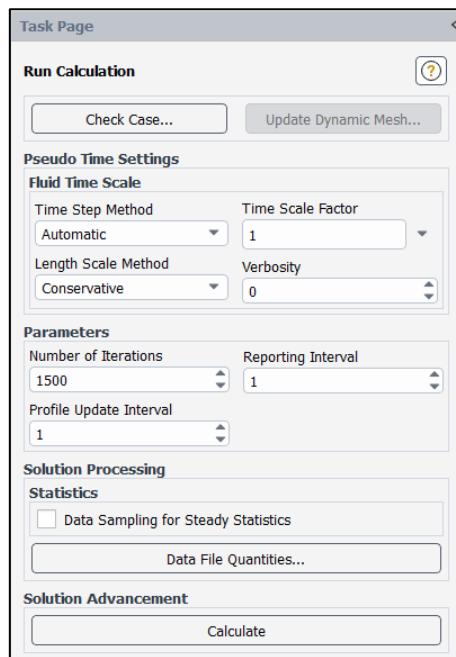
Slika 5.24 Unos uvjeta za konvergenciju proračuna.

U okviru „Solution Initialization“ pritiskom na tipku „Initialize“ unose se početne vrijednosti u svaku točku kontrolnog volumena.



Slika 5.25 Postavljanje početnih veličina.

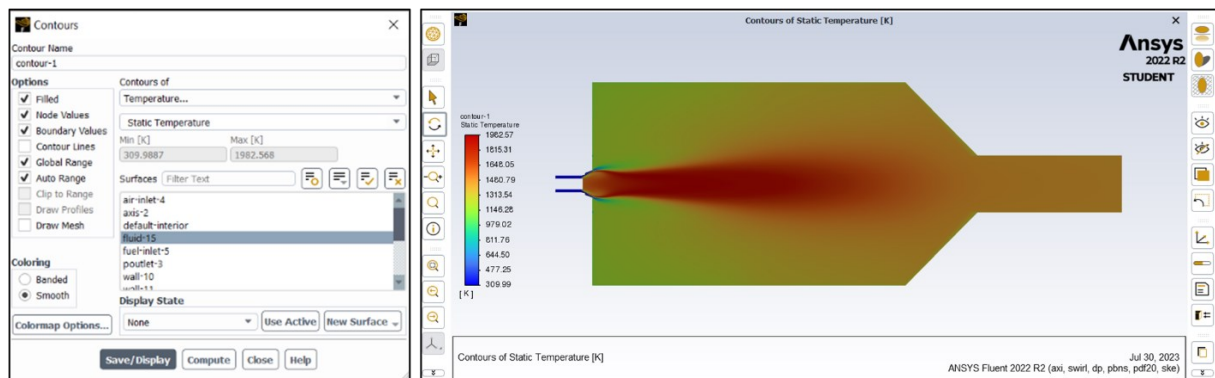
Drugi uvjet prekida proračuna unosi se u „tabu“ „Run Calculation“. Radi se o broju iteracija, koji u ovom slučaju iznosi 1500 iteracija. Kada se postigne taj broj, proračun se prekida. Ostale vrijednosti u „tabu“ odnose se na vremenski korak iteracije i njeno praćenje izvještajima.



Slika 5.26 Tablica za pokretanje proračuna.

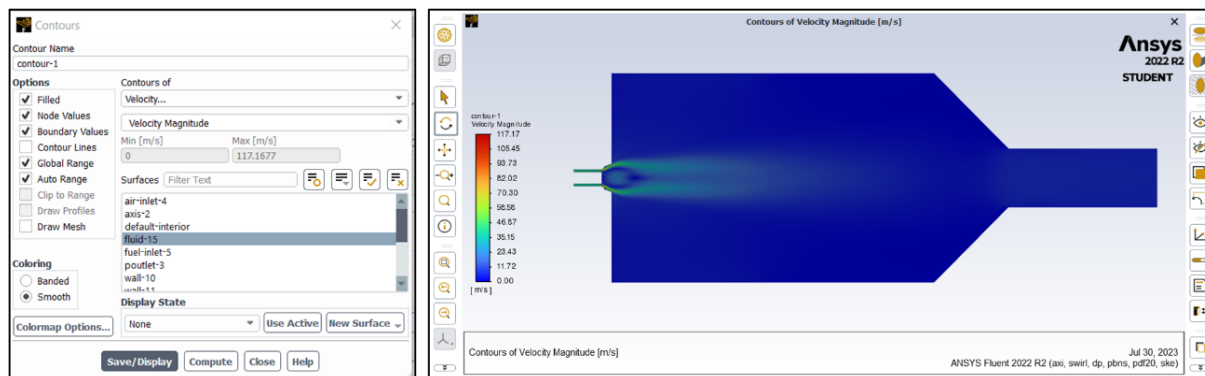
5.2.3 Grupa izbornika „Results“

Nakon što FLUENT izvrši simulaciju, potrebno je odrediti konture temperature izgaranja smjese, brzine strujanja smjese i masenog udjela kisika u ložištu. Za sve navedene konture odabire se okvir „contours“ u podizborniku „Graphics“. U njemu se iz gornjeg kliznog izbornika za konture odabire temperatura, a iz donjeg izbornika statička temperatura. Na popisu „surfaces“ odabire se fluid-15. Klikom na tipku „Save/Display“ odabrana kontura se prikazuje.



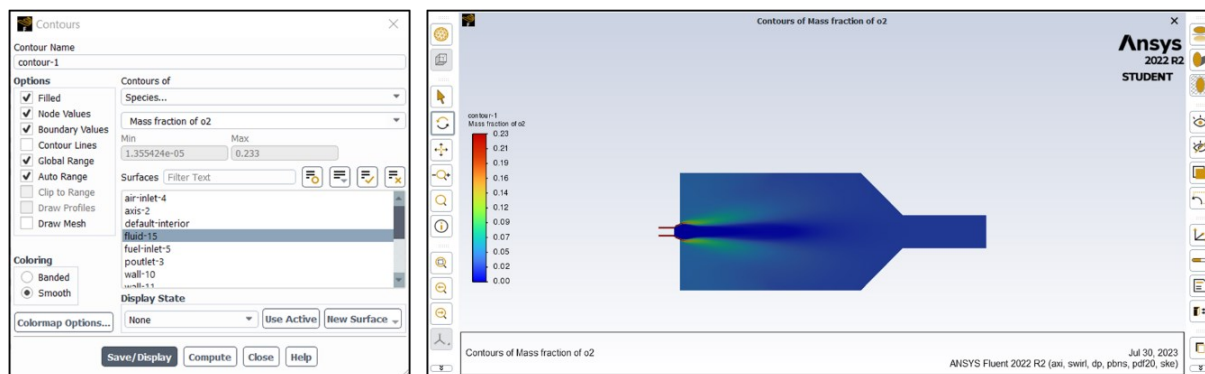
Slika 5.27 Izbornik za izbor prikaza kontura i konture statičkih temperatura.

Dalje se iz gornjeg kliznog izbornika za konture odabire brzina, a iz donjeg izbornika magnituda brzine. Na popisu „surfaces“ odabire se fluid-15. Klikom na tipku „Save/Display“ odabrana kontura se prikazuje.



Slika 5.28 Izbornik za izbor prikaza kontura i konture magnituda brzine.

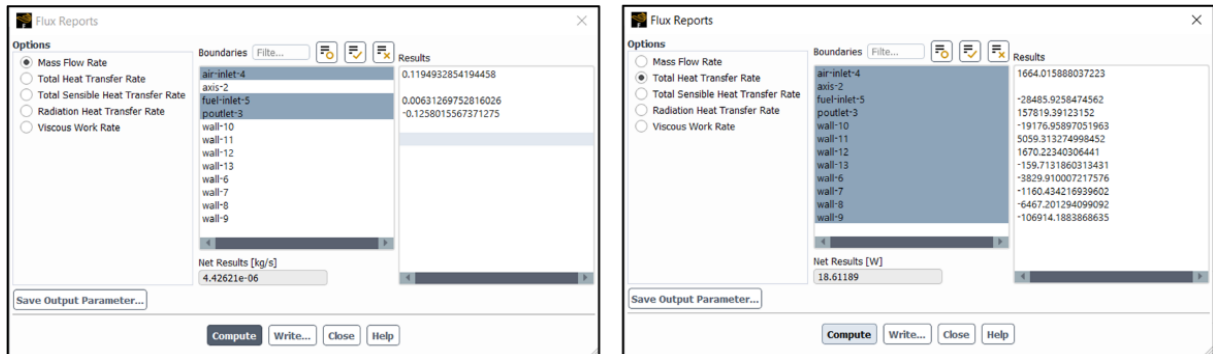
Za posljednju traženu konturu se iz gornjeg kliznog izbornika za konture odabire „species“, a iz donjeg izbornika maseni udio kisika. Na popisu „surfaces“ odabire se fluid-15. Klikom na tipku „Save/Display“ odabrana kontura se prikazuje.



Slika 5.29 Izbornik za izbor prikaza kontura i masenog udjela kisika.

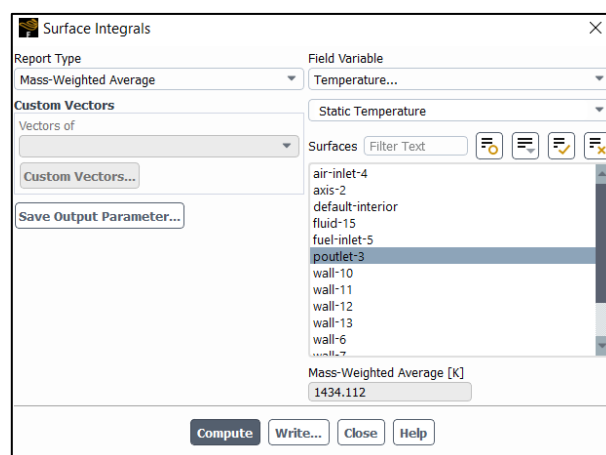
Za provjeru mjerodavnosti simulacije potrebno je odrediti bilancu mase i energije te utvrditi postoje li odstupanja između ulaznih i izlaznih veličina. Za to se u vrpci, pod „tabom“ „results“ odabire opcija „flux reports“ te se za masu, pod „options“, odabire „mass“, a na popisu „boundaries“ „air-inlet-4“, „fuel-inlet-5“ i „poutlet-3“. Za energiju se, pod „options“, odabire

„total heat transfer rate“, a na popisu „boundaries“ se odabiru svi rubovi. Klikom na tipku „compute“ rezultati se prikazuju. Razlika između ulazne i izlazne količine ukupne mase je $4,42 \cdot 10^{-6}$, a energije 18,61 W.



Slika 5.30 Odstupanja mase i energije u simulaciji.

U zadnjem koraku je potrebno odrediti temperaturu dimnih plinova na izlazu iz domene (ložišta). Za to se u vrpici, pod „tabom“ „results“ odabire opcija „surface integrals“ te se u kliznom izborniku „report type“ odabire „mass-weighted average“, a na popisu „boundaries“ „poutlet-3“. Klikom na tipku „compute“ rezultati se prikazuju. Tražena temperatura iznosi 1434,11 K.



Slika 5.31 Temperatura izlazne mlaznice.

5.3 Izgaranje metana

5.3.1 Određivanje početne brzine strujanja čistog metana

Za svako daljnje izgaranje potrebno je izmijeniti masene udjele plinova u smjesi, te ulaznu brzinu strujanja smjese. Budući da su plinovi sudionici različite gustoće jedni od drugih, kao i da se radi o različitim omjerima za svaki slučaj, brzina će za svaki od tih slučajeva biti različita. Postupak određivanja brzine dan je u nastavku.

Iz smjese s primjera se određuje donja ogrjevna moć plinova jednačom 5.1:

$$H_d = \frac{\sum_{i=1}^n r_i H_{d,i}}{\sum_{i=1}^n r_i} \text{ [kJ/kg]} \quad (5.1);$$

pri čemu je:

H_d – donja ogrjevna moć gorive plinske smjese [kJ/kg],

r_i – volumni udio plina sudionika u gorivoj plinskoj smjesi,

$H_{d,i}$ – donja ogrjevna moć plina sudionika u gorivoj plinskoj smjesi [kJ/kmol],

M_i – molna masa plina sudionika u gorivoj plinskoj smjesi [kg/kmol].

U tablici 5.4 dane su potrebne vrijednosti za rješavanje jednačbe 5.1.

Tablica 5.4 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika [10].

| i | plin | r_i | $H_{d,i}$ [kJ/kmol] | M_i [kg/kmol] |
|---|--------------------------------|-------|---------------------|-----------------|
| 1 | CH ₄ | 0,965 | 800 893 | 16,03 |
| 2 | N ₂ | 0,013 | 0 | 28,02 |
| 3 | C ₂ H ₆ | 0,017 | 1 425 731 | 30,07 |
| 4 | C ₃ H ₈ | 0,001 | 2 041 400 | 44,1 |
| 5 | C ₄ H ₁₀ | 0,001 | 2 654 934 | 58,12 |
| 6 | CO ₂ | 0,003 | 0 | 44,01 |

Korištenjem jednadžbe 5.1 dobiva se ogrjevna moć plinske smjese $H_d = 48\,363,14$ kJ/kg.

Iz samog FLUENT-a moguće je očitati ulazni maseni tok smjese u ložište. On iznosi $m_{tok} = 0,0063$ kg/s. Množenjem masenog toka i ogrjevne moći plinske smjese dobiva se ukupna dovedena energija $E_{dov} = 305,3$ kW.

Sljedeći korak odnosi se na svaku pojedinačnu smjesu. Za svaku je potrebno odrediti ogrjevnju moć plinova sudionika te odrediti njenu ogrjevnju moć, a zatim i njen maseni tok. Za ogrjevnju moć je postupak isti kao i za smjesu iz primjera. Za maseni tok jednadžba je (5.2):

$$m_s = \frac{E_{dov}}{H_{d,s}} \text{ [kg/s] (5.2);}$$

pri čemu je:

m_s – maseni tok smjese [kg/s];

E_{dov} – ukupna dovedena energija [kW];

$H_{d,s}$ – donja ogrjevna moć smjese [kJ/kg].

Iz FLUENT-a je moguće dobiti i poprečnu površinu ulazne mlaznice za gorivu plinsku smjesu. Ona je potrebna za određivanje ulazne brzine smjese. Jednadžba za nju je (5.3):

$$v_s = \frac{m_s}{A\rho_s} \text{ [m/s]} \quad (5.3);$$

pri čemu je:

m_s – maseni tok gorive plinske smjese [m/s],

A – površina poprečnog presjeka [m²],

ρ_s – gustoća gorive plinske smjese [kg/m³].

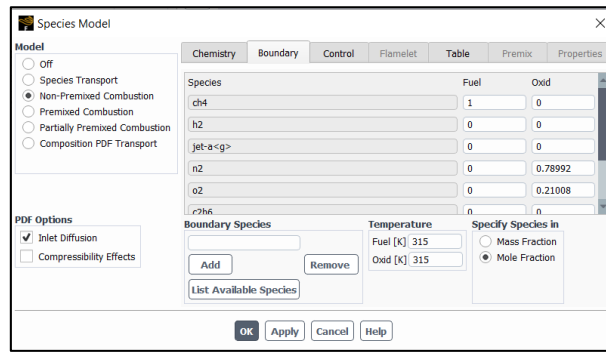
Gustoća se može očitati iz FLUENT-a.

Prethodni postupak bit će primijenjen za određivanje potrebnih vrijednosti za upisivanje u FLUENT. Osim njega, prije samih rješenja, opisać će se samo unos podataka koji su drukčiji nego u smjesi s primjera.

Tablica 5.5 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (čisti metan) [10].

| i | plin | r_i | $H_{d,i}$ [kJ/kmol] | M_i [kg/kmol] |
|---|-----------------|-------|---------------------|-----------------|
| 1 | H ₂ | 0 | 241 118 | 2,016 |
| 2 | CH ₄ | 1 | 800 893 | 16,03 |

Maseni udjeli plinova u smjesi se unose u FLUENT.



Slika 5.32 Maseni udjeli plinova u smjesi.

Korištenjem podataka iz tablice 5.5 te jednadžbi 5.1, 5.2 i 5.3 dobivaju se sljedeće vrijednosti:

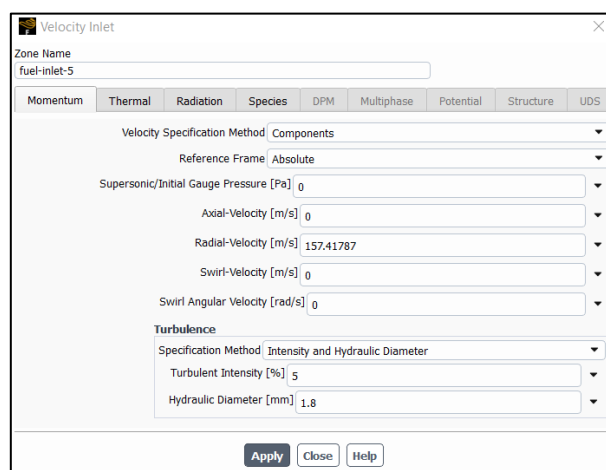
$$H_{d,s} = 49\,962,13 \text{ [kJ/kg]},$$

$$m_s = 0,0061 \text{ [kg/s]},$$

$$\rho_s = 0,63 \text{ [kg/m}^3\text{]},$$

$$v_s = 157,42 \text{ [m/s]}.$$

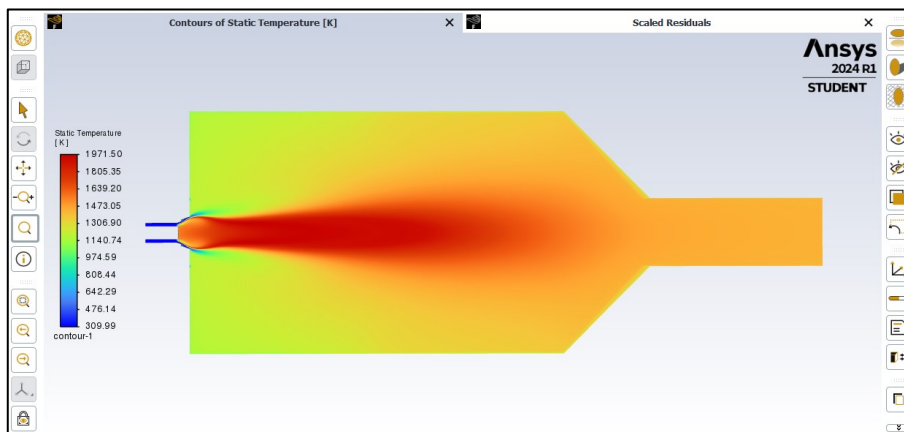
Dobivena vrijednost brzine upisuje se u FLUENT.



Slika 5.33 Unos ulazne brzine.

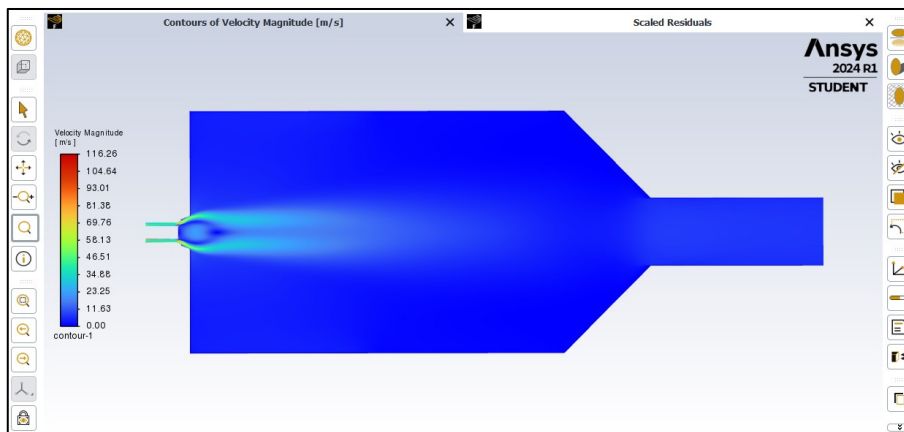
5.3.2 Rezultati numeričke analize za izgaranje čistog metana

Konture statičkih temperatura u ložištu dane su na slici 5.34.



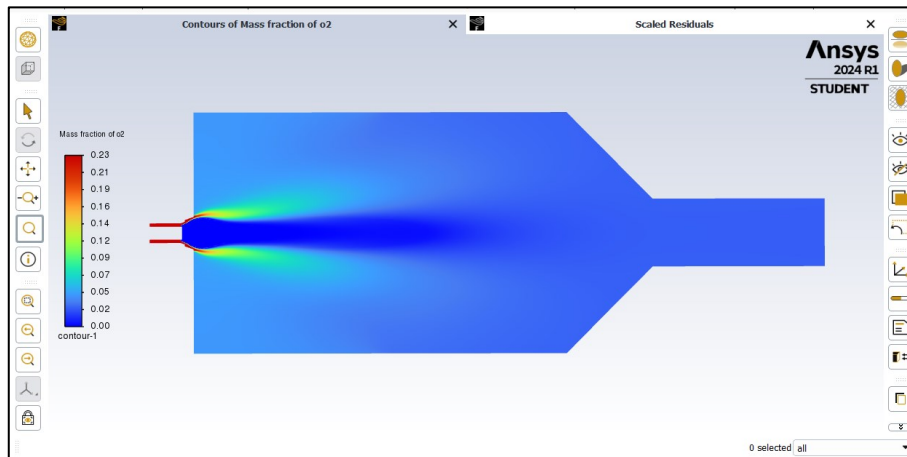
Slika 5.34 Konture statičkih temperatura pri izgaranju čistog metana.

Konture magnitude brzina u ložištu dane su na slici 5.35.

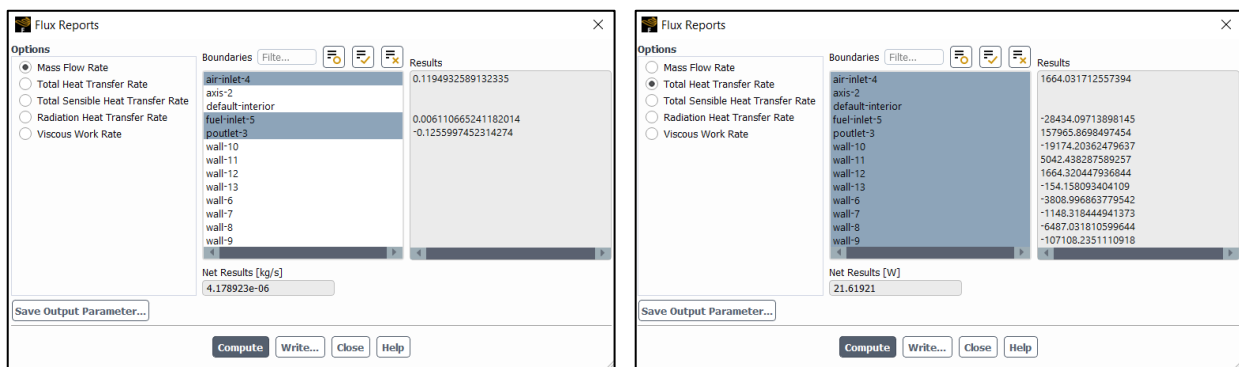


Slika 5.35 Konture magnitude brzina pri izgaranju čistog metana.

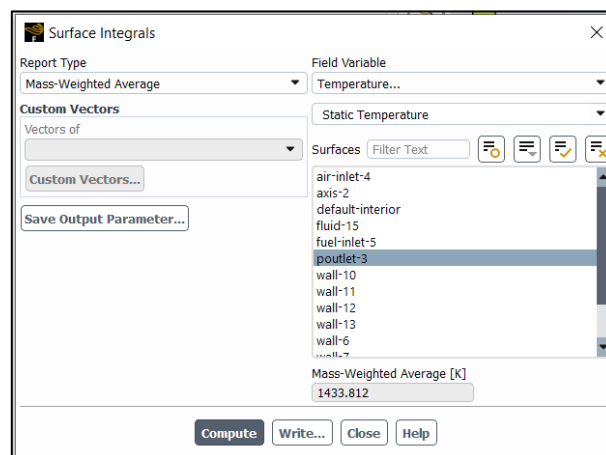
Konture masenih udjela kisika u ložištu dane su na slici 5.36.



Slika 5.36 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju čistog metana.



Slika 5.37 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja čistog metana.



Slika 5.38 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju čistog metana.

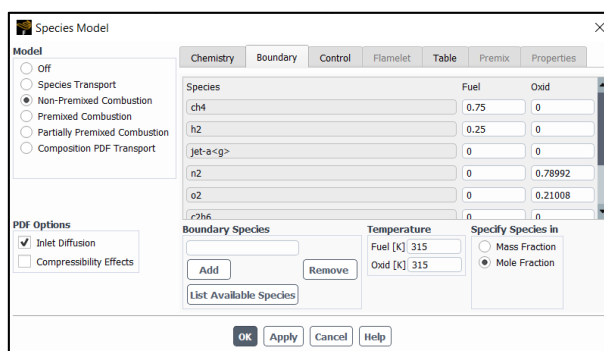
5.4 Izgaranje smjese 25% vodika i 75% metana

5.4.1 Određivanje početne brzine strujanja smjese 25% vodika i 75% metana

Tablica 5.6 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (25% vodik, 75% metan) [10].

| i | r _i | H _{d,i} [kJ/kmol] | M _i [kg/kmol] |
|-----------------|----------------|----------------------------|--------------------------|
| H ₂ | 0,25 | 241 118 | 2,016 |
| CH ₄ | 0,75 | 800 893 | 16,03 |

Maseni udjeli plinova u smjesi se unose u FLUENT.



Slika 5.39 Maseni udjeli plinova u smjesi.

Korištenjem podataka iz tablice 5.6 te jednadžbi 5.1, 5.2 i 5.3 dobivaju se sljedeće vrijednosti:

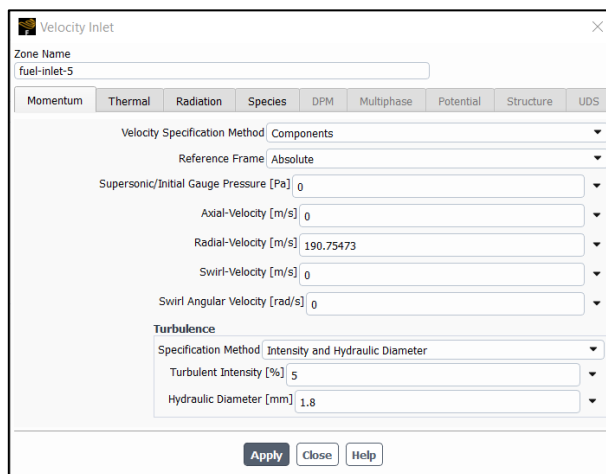
$$H_{d,s} = 52\,764,08 \text{ [kJ/kg]},$$

$$m_s = 0,0058 \text{ [kg/s]},$$

$$\rho_s = 0,50 \text{ [kg/m}^3\text{]},$$

$$v_s = 190,75 \text{ [m/s]}.$$

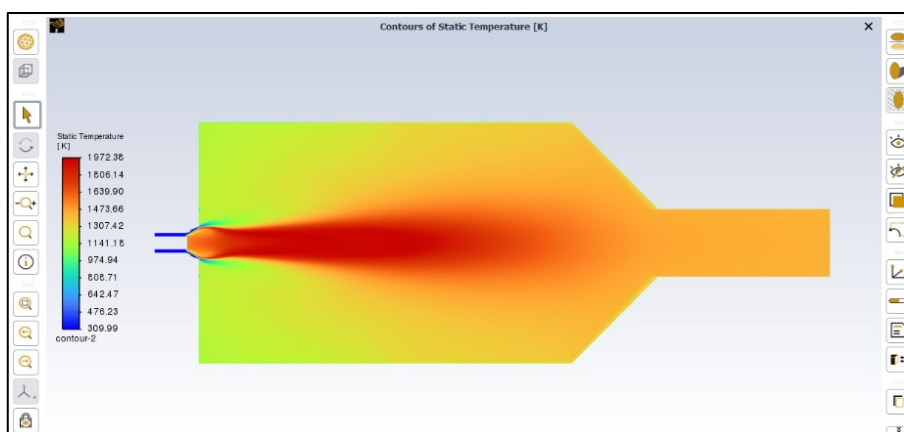
Dobivena vrijednost brzine se upisuje u FLUENT.



Slika 5.40 Unos ulazne brzine.

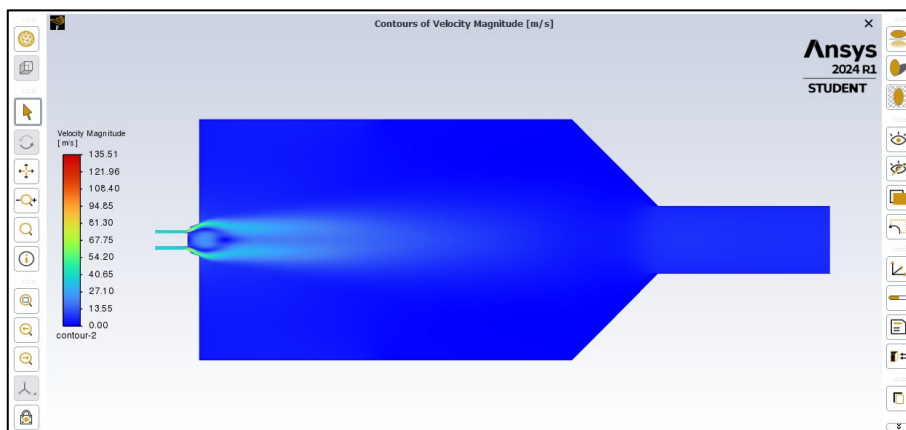
5.4.2 Rezultati numeričke analize za izgaranje smjese 25% vodika i 75% metana

Konture statičkih temperatura u ložištu dane su na slici 5.41.



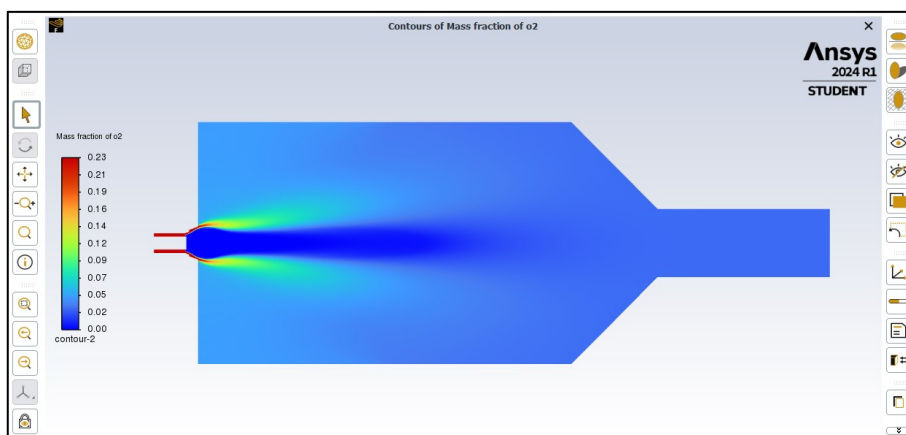
Slika 5.41 Konture statičkih temperatura pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana.

Konture magnitude brzina u ložištu dane su na slici 5.42.

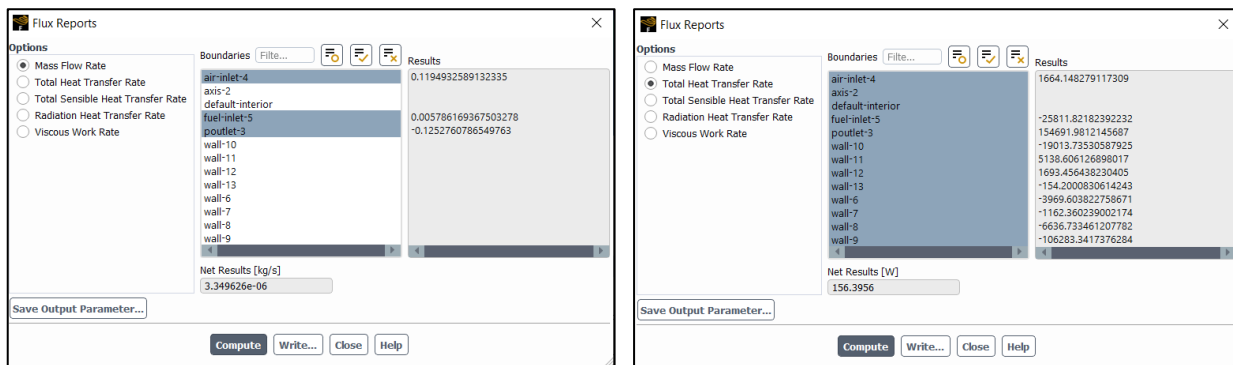


Slika 5.42 Konture magnitude brzina pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana.

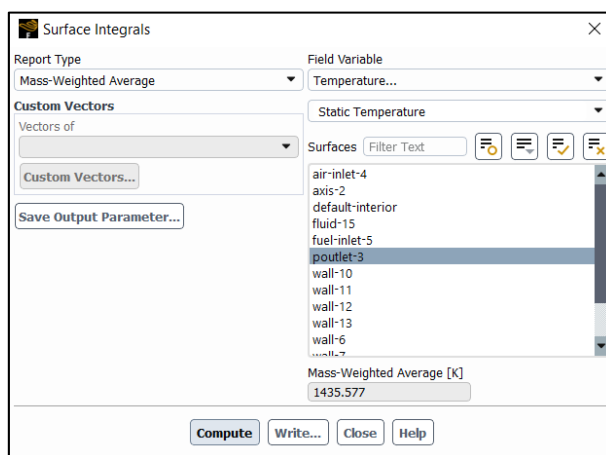
Konture masenih udjela kisika u ložištu dane su na slici 5.43.



Slika 5.43 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana.



Slika 5.44 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja smjese 25% vodika i 75% metana.



Slika 5.45 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana.

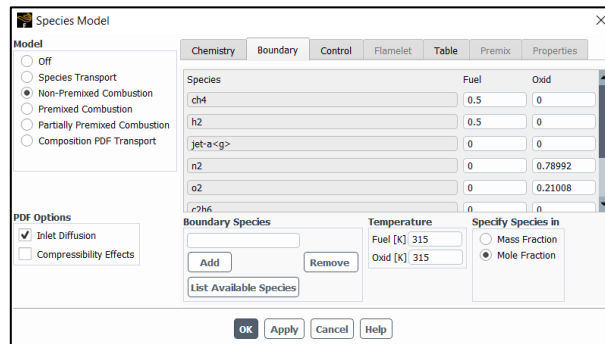
5.5 Izgaranje smjese 50% vodika i 50% metana

5.5.1 Određivanje početne brzine strujanja smjese 50% vodika i 50% metana

Tablica 5.7 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (50% vodik, 50% metan) [10].

| i | plin | r_i | $H_{d,i}$ [kJ/kmol] | M_i [kg/kmol] |
|---|-----------------|-------|---------------------|-----------------|
| 1 | H ₂ | 0,5 | 241 118 | 2,016 |
| 2 | CH ₄ | 0,5 | 800 893 | 16,03 |

Maseni udjeli plinova u smjesi se unose u FLUENT.



Slika 5.46 Maseni udjeli plinova u smjesi.

Korištenjem podataka iz tablice 5.7 te jednadžbi 5.1, 5.2 i 5.3 dobivaju se sljedeće vrijednosti:

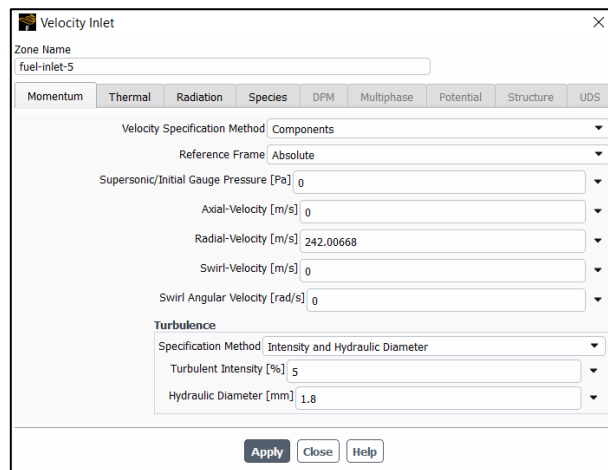
$$H_{d,s} = 57\,741,94 \text{ [kJ/kg]},$$

$$m_s = 0,0053 \text{ [kg/s]},$$

$$\rho_s = 0,36 \text{ [kg/m}^3\text{]},$$

$$v_s = 242,01 \text{ [m/s]}.$$

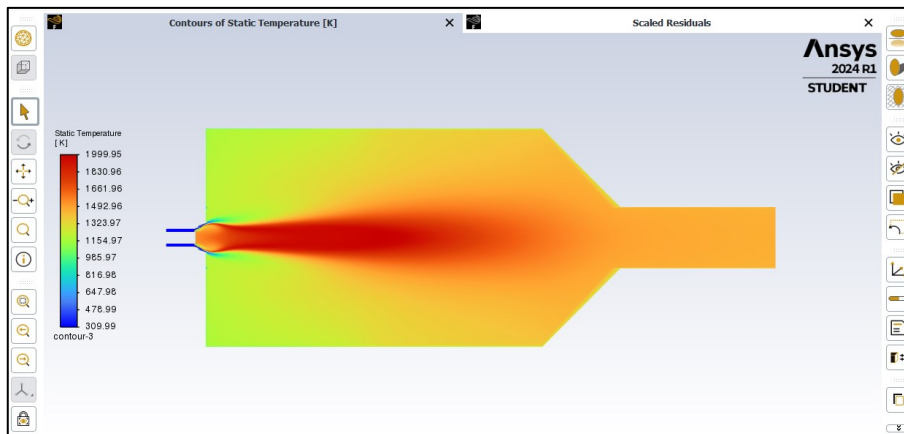
Dobivena vrijednost brzine se upisuje u FLUENT.



Slika 5.47 Unos ulazne brzine.

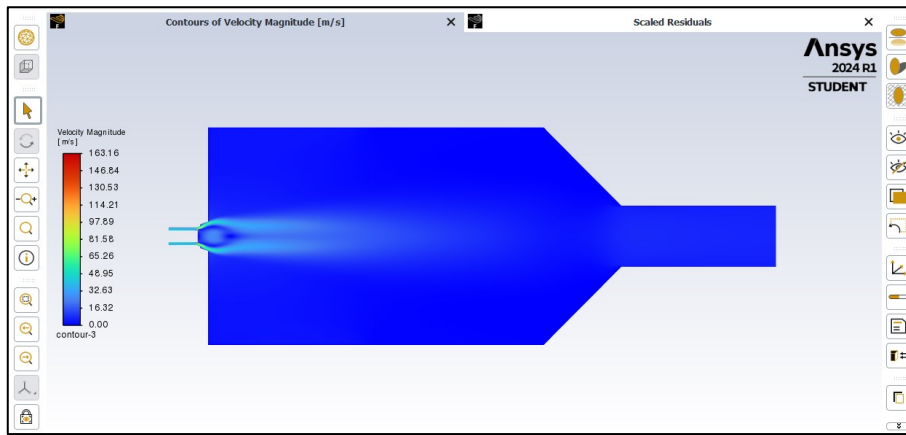
5.5.2 Rezultati numeričke analize za izgaranje smjese 50% vodika i 50% metana

Konture statičkih temperatura u ložištu dane su na slici 5.48.



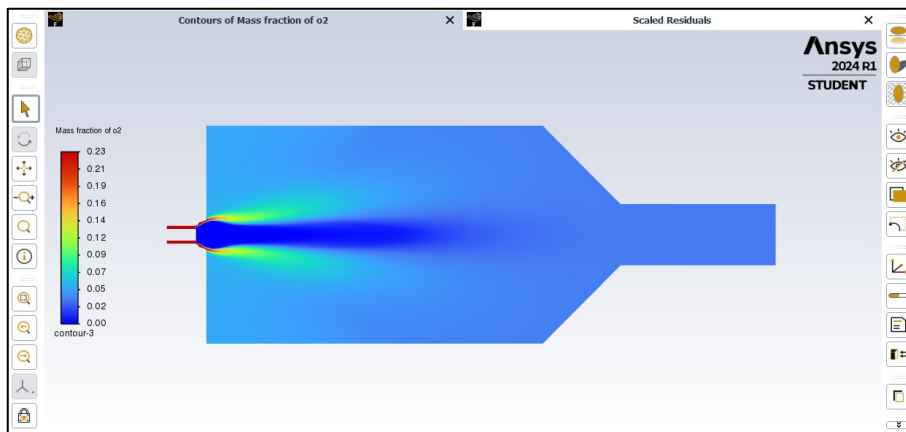
Slika 5.48 Konture statičkih temperatura pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana.

Konture magnituda brzina u ložištu dane su na slici 5.49.

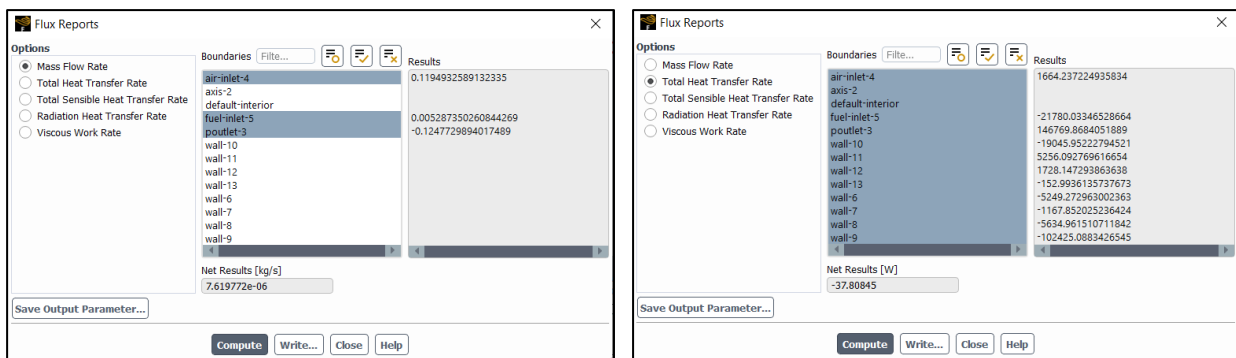


Slika 5.49 Konture magnitude brzina pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana.

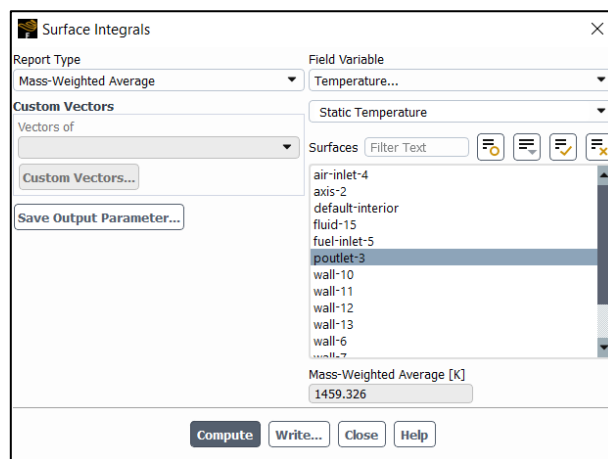
Konture masenih udjela kisika u ložištu dane su na slici 5.50.



Slika 5.50 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana.



Slika 5.51 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja smjese 50% vodika i 50% metana.



Slika 5.52 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana.

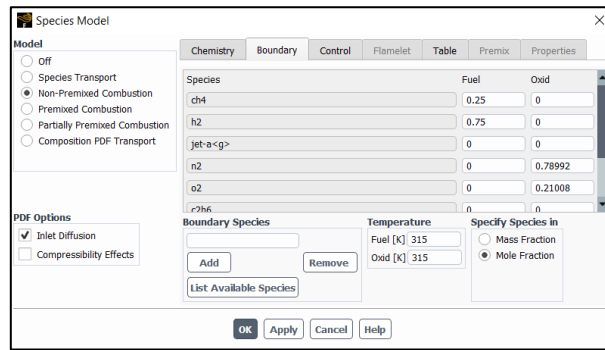
5.6 Izgaranje smjese 75% vodika i 25% metana

5.6.1 Određivanje početne brzine strujanja smjese 75% vodika i 25% metana

Tablica 5.8 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (75% vodik, 25%metan) [10].

| i | plin | r_i | $H_{d,i}$ [kJ/kmol] | M_i [kg/kmol] |
|---|-----------------|-------|---------------------|-----------------|
| 1 | H ₂ | 0,75 | 241 118 | 2,016 |
| 2 | CH ₄ | 0,25 | 800 893 | 16,03 |

Maseni udjeli plinova u smjesi se unose u FLUENT.



Slika 5.53 Maseni udjeli plinova u smjesi.

Korištenjem podataka iz tablice 5.8 te jednadžbi 5.1, 5.2 i 5.3 dobivaju se sljedeće vrijednosti:

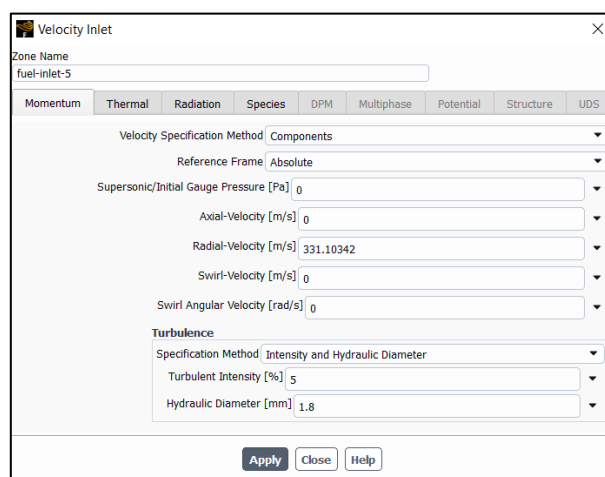
$$H_{d,s} = 69\,039,18 \text{ [kJ/kg]},$$

$$m_s = 0,0044 \text{ [kg/s]},$$

$$\rho_s = 0,22 \text{ [kg/m}^3\text{]},$$

$$v_s = 331,1 \text{ [m/s]}.$$

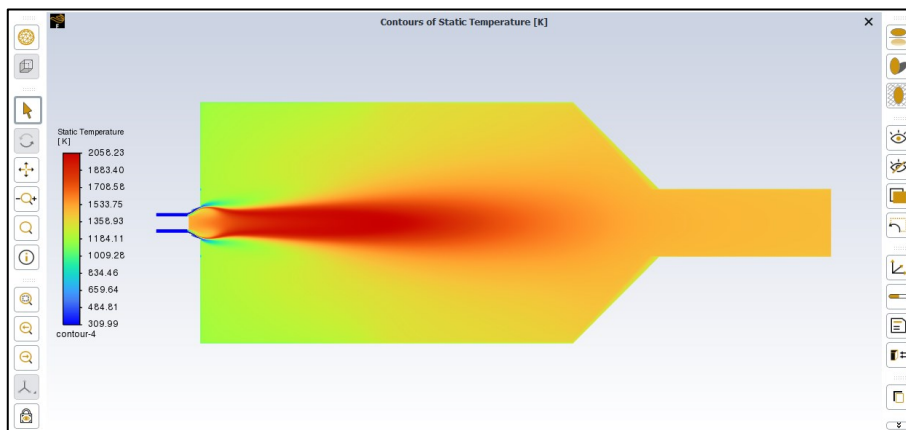
Dobivena vrijednost brzine se upisuje u FLUENT.



Slika 5.54 Unos ulazne brzine.

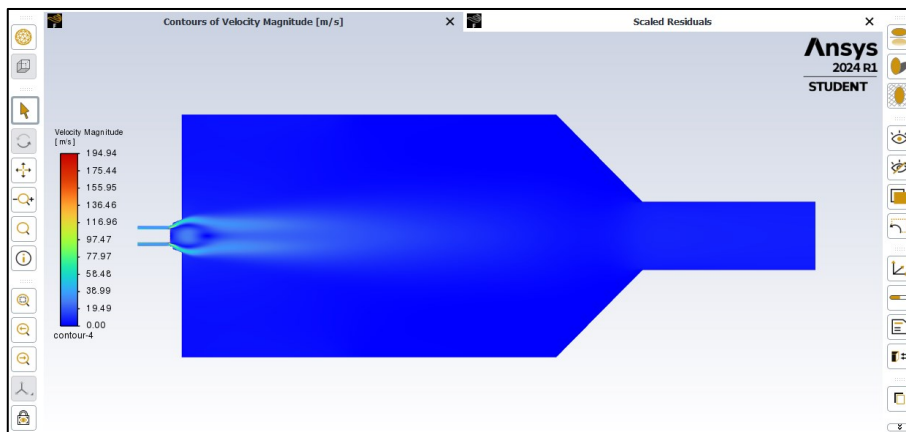
5.6.2 Rezultati numeričke analize za izgaranje smjese 75% vodika i 25% metana

Konture statičkih temperatura u ložištu dane su na slici 5.55.



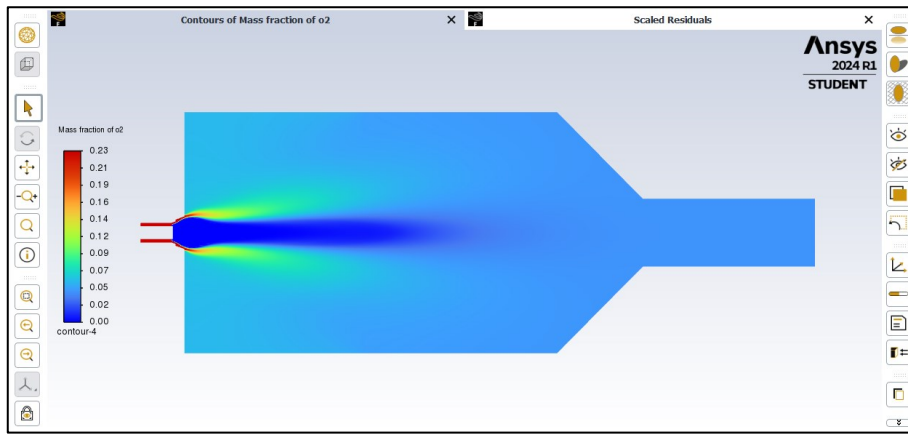
Slika 5.55 Konture statičkih temperatura pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana.

Konture magnitude brzina u ložištu dane su na slici 5.56.

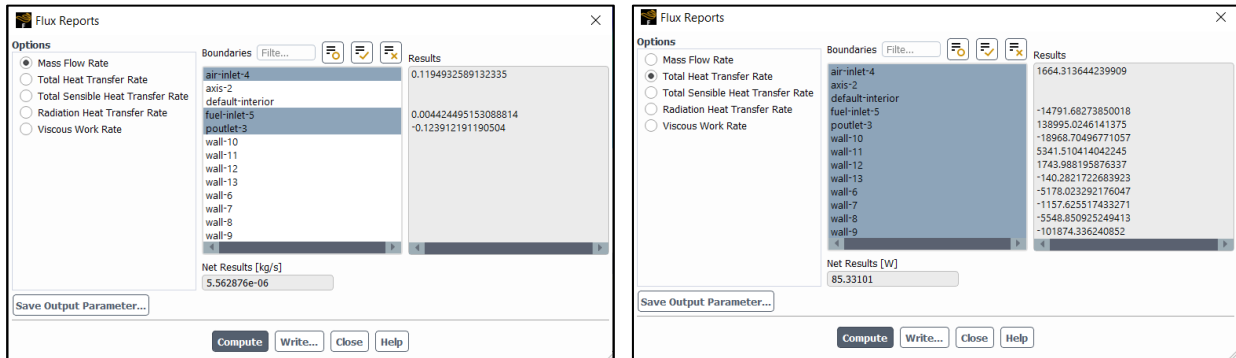


Slika 5.56 Konture magnitude brzina pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana.

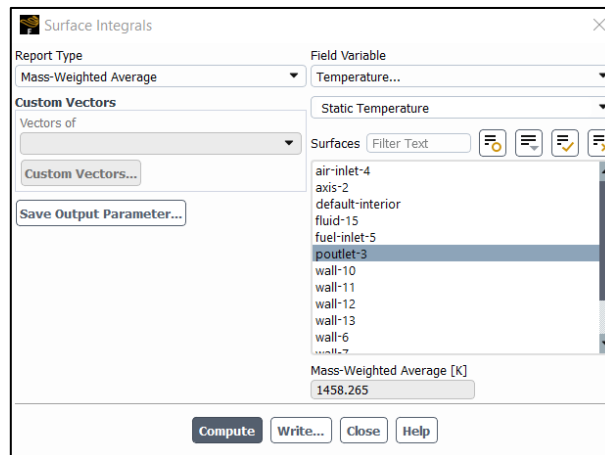
Konture masenih udjela kisika u ložištu dane su na slici 5.57.



Slika 5.57 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana.



Slika 5.58 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja smjese 75% vodika i 25% metana.



Slika 5.59 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana.

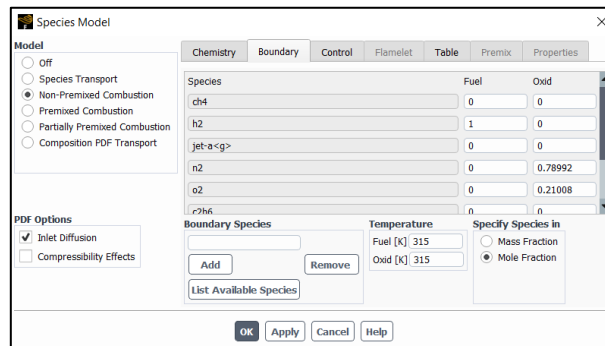
5.7 Izgaranje vodika

5.7.1 Određivanje početne brzine strujanja čistog vodika

Tablica 5.9 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (čisti vodik) [10].

| i | r _i | H _{d,i} [kJ/kmol] | M _i [kg/kmol] |
|-----------------|----------------|----------------------------|--------------------------|
| H ₂ | 1 | 241 118 | 2,016 |
| CH ₄ | 0 | 800 893 | 16,03 |

Maseni udjeli plinova u smjesi se unose u FLUENT.



Slika 5.60 Maseni udjeli plinova u smjesi.

Korištenjem podataka iz tablice 5.9 te jednadžbi 5.1, 5.2 i 5.3 dobivaju se sljedeće vrijednosti:

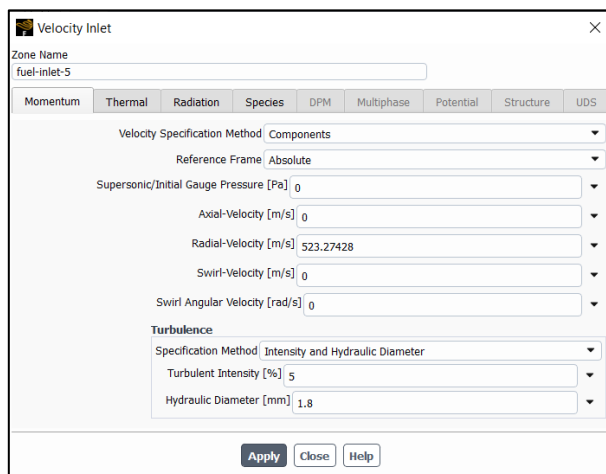
$$H_{d,s} = 119602,18 \text{ [kJ/kg]},$$

$$m_s = 0,0026 \text{ [kg/s]},$$

$$\rho_s = 0,08 \text{ [kg/m}^3\text{]},$$

$$v_s = 523,27 \text{ [m/s]}.$$

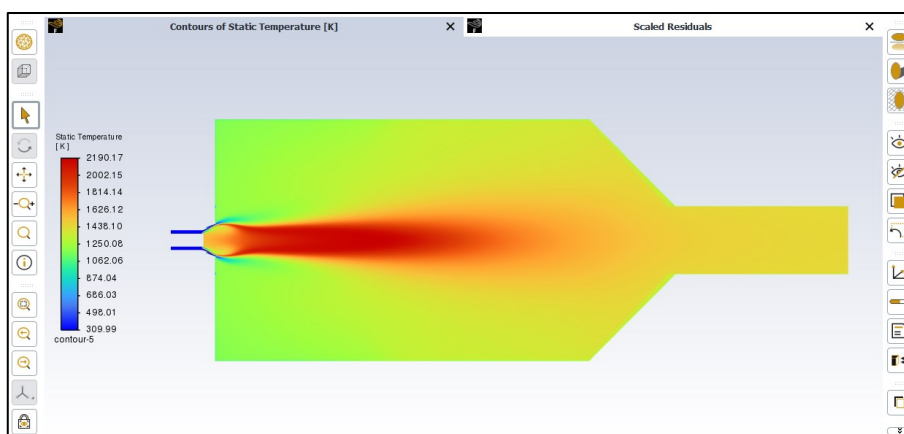
Dobivena vrijednost brzine se upisuje u FLUENT.



Slika 5.61 Unos ulazne brzine.

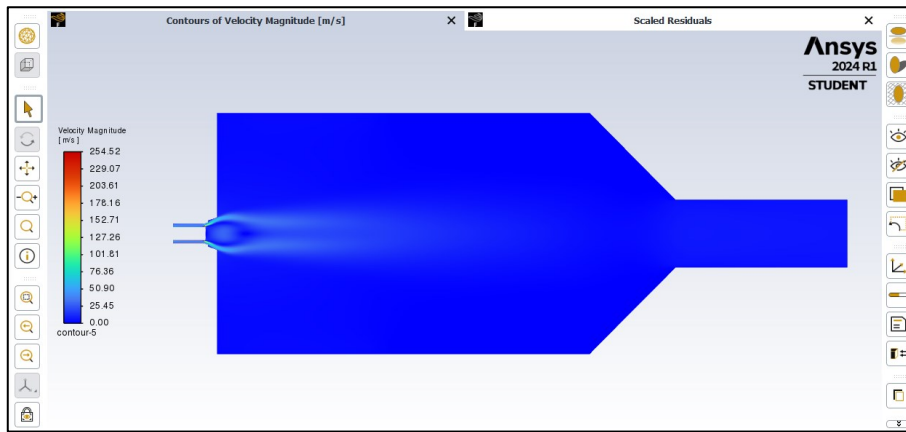
5.7.2 Rezultati numeričke analize za izgaranje čistog vodika

Konture statičkih temperatura u ložištu dane su na slici 5.62.



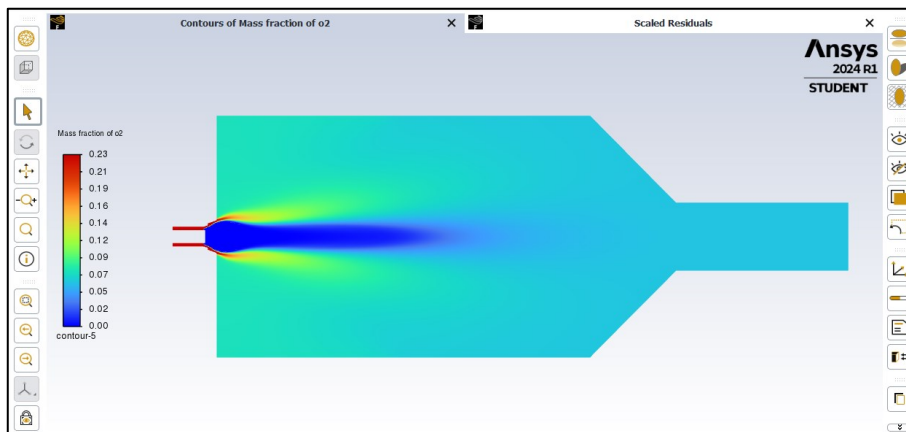
Slika 5.62 Konture statičkih temperatura pri izgaranju čistog vodika.

Konture magnitude brzina u ložištu dane su na slici 5.63.

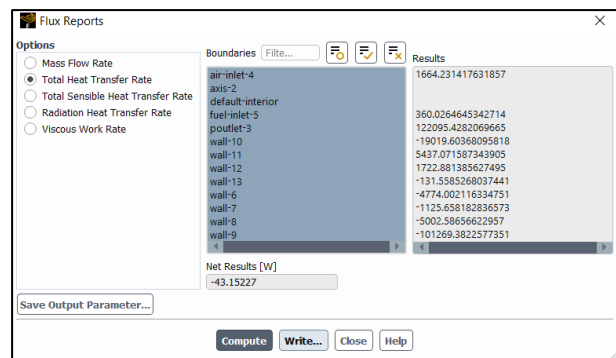
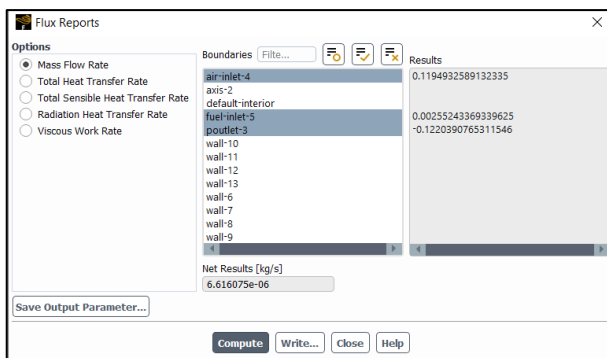


Slika 5.63 Konture magnitude brzina pri izgaranju čistog vodika.

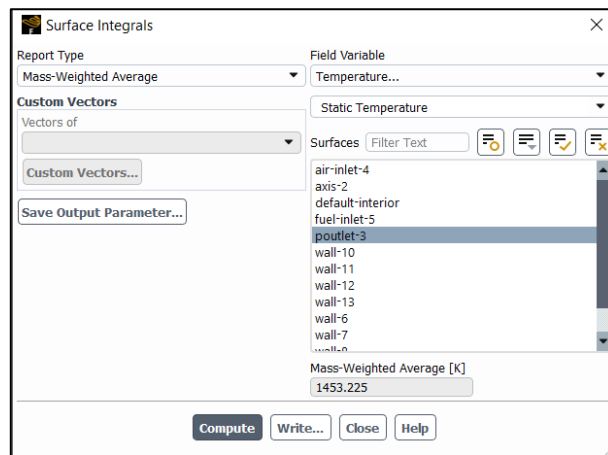
Konture masenih udjela kisika u ložištu dane su na slici 5.64.



Slika 5.64 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju čistog vodika.



Slika 5.65 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja čistog vodika.



Slika 5.66 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju čistog vodika.

6 ZAKLJUČAK

Ovim radom obuhvaćena je simulacija izgaranja vodika i metana u ložištu, kao i položaj vodikovih tehnologija danas na tržištu, pri čemu je pažnja posvećena zamjeni fosilnih goriva vodikom. Osnovu rada činila je numerička simulacija, točnije pet simulacija, pri čemu se omjer vodika u smjesi izgaranja povećavao od 0% do 100% uz korak povećavanja udjela u smjesi od 25%. Rezultati, u obliku traženih vrijednosti polja temperatura, brzina plinova izgaranja, ukupna temperatura izlazne mlaznice te energetske bilance ložišta dani su slikovnim putem. Pokazalo se da za niže udjele vodika u smjesi nema previše odstupanja u odnosu na izgaranje čistog metana, barem što se tiče gore navedenih traženih veličina. Međutim, prilikom izgaranja smjese s udjelom od 75% vodika, kao i prilikom izgaranja čistog vodika, odstupanja su postala značajna, što ukazuje da se trenutna tehnologija ložišta metana ne može jednostavno zamijeniti ložištima na vodik, već će biti potrebno njihovu zamjenu odraditi u koracima. Prvi mogući korak je povećavanje udjela vodika u gorivoj smjesi do one razine u kojoj to neće odstupati od početnih značajki izgaranja, a nakon toga je razvojem novih ložišta na vodik moguće potpuno izbaciti metan iz uporabe. Za takav razvoj bit će potrebno nastaviti sa simulacijama sličnim onoj obrađenoj u radu, ali i prijeći na konstrukciju ložišta za eksperimentiranje u laboratorijskim uvjetima, a potom i razvoj i puštanje tehnologija na tržište. Određene tehnologije takve vrste već postoje, što se vidi na primjerima plinskih turbina, koje već koriste vodik (barem kao značajan dio gorive smjese). Ali, konkretni razvijene tehnologije za tržište još ne postoje, iako neke zemlje spremaju stvaranje uvjeta za njihovo korištenje (kao što se vidjelo na primjeru Njemačke).

Za razvoj tehnologija koje koriste izgaranje vodika potrebno je identificirati industrije gdje bi se najbolje koristile. Trenutna situacija ukazuje na industrije cementa i kemijsku industriju kao najpogodnije kandidate. Međutim, za to će biti potrebno osigurati daljnja financijska sredstva, kao i zakonodavnu podršku.

Od ostalih primjena vodika, očekuje se porast upotrebe gorivih ćelija u prometu, kao i upotreba u energetici i proizvodnji amonijaka. Očekuje se i povećanje količina vodika dobivenog obnovljivim izvorima energije, što i jedino ima smisla ukoliko se žele smanjiti emisije stakleničkih plinova.

7 LITERATURA

- [1] Zohuri, B.: “Hydrogen Energy“, Springer International Publishing AG, internet, 2019.
- [2] Engineering ToolBox (2001) [online] Available at: <https://www.engineeringtoolbox.com>
[Accessed 29. travnja 2024.]
- [3] IEA Publications: “Global Hydrogen Review 2023“, s Interneta,
<https://iea.blob.core.windows.net/assets/ecdfc3bb-d212-4a4c-9ff7-6ce5b1e19cef/GlobalHydrogenReview2023.pdf>, 22. rujna 2023.
- [4] de Miranda, P.E.V.: “Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies“, Academic Press, internet, 2019.
- [5] Predavanja s predmeta Termodinamika 2, prof. dr. sc. Anica Trp
- [6] JEC: “Toyota launches the new Mirai“, s Interneta,
<https://www.jecomposites.com/news/spotted-by-jec/toyoda-gosei-receives-toyotas-technology-development-award-for-development-of-high-pressure-hydrogen-tanks/>, 16. ožujka 2021.
- [7] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: “Physical Hydrogen Storage“, s Interneta,
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage>, 9. srpnja 2015.
- [8] Alkousaa, R.: “Germany presents hydrogen core network plan in bid for 2045 climate neutrality“, s Interneta, <https://www.reuters.com/business/energy/germanys-core-network-hydrogen-fuel-cost-20-bln-euros-by-2032-fnb-gas-chairman-2023-11-14/>, 14. studenog 2023.
- [9] Krishna, R. i dr.: “Hydrogen Storage for Energy Application“, IntechOpen, internet, 2012.
- [10] Predavanja s predmeta Plinska tehnika, izv. prof. dr. sc. Igor Bonefačić i izv. prof. dr. sc. Paolo Blečić
- [11] elektroliti. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2024. Pristupljeno 29.4.2024. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/elektroliti>
- [12] Garche, J.: “Encyclopedia of Electrochemical Power Sources“, Elsevier Science, internet, 2009.
- [13] Abbaspour, A.; Parsa, N.; Sadeghi, M.: “A New Feedback Linearization-NSGA-II based Control Design for PEM Fuel Cell“, *International Journal of Computer Applications*, 97, 25-32, internet, 2014.

- [14] Bettenhausen, C.: “ Can FuelCell Energy’s molten carbonate fuel cell help solve the CO₂ problem?“, s Interneta, <https://cen.acs.org/energy/FuelCell-Energys-molten-carbonate-fuel/99/i11>, 27. ožujka 2021.
- [15] Seefeldt, J.: “ Analyzing the Composition of a Solid Oxide Fuel Cell During Thermal Cycling“, s Interneta, <https://www.thermofisher.com/blog/materials/analyzing-the-composition-of-a-solid-oxide-fuel-cell-during-thermal-cycling/>, 4. rujna 2019.
- [16] Toyota Motor Sales, U.S.A., Inc.: “ 2024 Mirai“, s Interneta, <https://www.toyota.com/mirai/>, 6. ožujka 2023.
- [17] Hyundai Motor America, I.: “ NEXO Fuel Cell“, s Interneta, <https://www.hyundaiusa.com/us/en/vehicles/nexo/compare-specs>, 17. srpnja 2020.
- [18] American Honda Motor Co., Inc.: “ Specifications“, s Interneta, <https://www.hondainfocenter.com/2021/Clarity-Fuel-Cell/Feature-Guide/Specifications/>, 30. rujna 2022.
- [19] Omoto, Y.: “ Honda discontinues fuel cell car Clarity on weak demand“, s Interneta, <https://asia.nikkei.com/Business/Automobiles/Honda-discontinues-fuel-cell-car-Clarity-on-weak-demand>, 16. lipnja 2021.
- [20] L, J.: “ Toyota’s Hydrogen Fuel Cell Vehicle Sales Saw 166% Increase“, s Interneta, <https://carboncredits.com/toyotas-hydrogen-fuel-cell-vehicle-sales-saw-166-increase/>, 6. studenog 2023.
- [21] Kim, D.: “ Hyundai Motor sells 10,000 hydrogen fuel cell vehicles“, s Interneta, <https://www.donga.com/en/article/all/20200706/2111750/1>, 6. srpnja 2023.
- [22] Randall, C.: “37 new H2 refuelling stations built in Europe in 2023“, s Interneta, <https://www.electrive.com/2024/02/01/37-new-h2-refuelling-stations-built-in-europe-in-2023/>, 1. veljače 2024.
- [23] Barnard, M.: “ On Hydrogen Forklifts, Bitcoin Mining and Green Fertilizer“, s Interneta, <https://cleantechnica.com/2024/01/02/on-hydrogen-forklifts-bitcoin-mining-and-green-fertilizer/>, 2. siječnja 2024.
- [24] Market Reports World: “ Hydrogen Fuel Cell Forklift Market (2023-2030) Development Strategies Explained in Detail“, s Interneta, <https://www.linkedin.com/pulse/hydrogen-fuel-cell-forklift-market-2023-2030-development/>, 23. srpnja 2023.

- [25] Hyster-Yale Group: “HYDROGEN FUEL CELLS TECHNOLOGY“, s Interneta, <https://www.hyster.com/en-us/north-america/technology/power-sources/hydrogen-fuel-cells/>, 29. studenog 2022.
- [26] Ivys, Inc.: “SimpleFuel“, s Interneta, <https://www.ivysinc.com/simplefuel-main-pagehttps://www.ivysinc.com/simplefuel-main-page>, 29. siječnja 2017.
- [27] uredništvo: “Fuel cell bus projects in the spotlight: fleets, manufacturers, trends“, s Interneta, <https://www.sustainable-bus.com/fuel-cell-bus/fuel-cell-bus-hydrogen/>, 21. siječnja 2021.
- [28] Hyundai Motor Company.: “XCIENT Fuel Cell Truck“, s Interneta, <https://ecv.hyundai.com/global/en/products/xcient-fuel-cell-truck-fcev/>, 26. listopada 2023.
- [29] Worrell, C.: “Alstom Concludes Demonstration of Coradia iLint“, s Interneta, <https://www.railwayage.com/passenger/alstom-concludes-demonstration-of-coradia-ilint/>, 10. listopada 2023.
- [30] Østvik, I.: “MF Hydra – world’s first LH2 driven ship and the challenges ahead towards zero-emission shipping“, s Interneta, https://www.uib.no/sites/w3.uib.no/files/attachments/norled_mf_hydra_dec_2021.pdf, 15. ožujka 2022.
- [31] Minnehan, J.: “Non-Nuclear Submarines? Choose Fuel Cells“, s Interneta, <https://www.usni.org/magazines/proceedings/2019/june/non-nuclear-submarines-choose-fuel-cells>, 1. lipnja 2019.
- [32] Gallucci, M.: “WHY THE SHIPPING INDUSTRY IS BETTING BIG ON AMMONIA“, s Interneta, <https://spectrum.ieee.org/why-the-shipping-industry-is-betting-big-on-ammonia>, 23. veljače 2021.
- [33] AIRBUS: “ZEROe Towards the world’s first hydrogen-powered commercial aircraft“, s Interneta, <https://www.airbus.com/en/innovation/low-carbon-aviation/hydrogen/zeroe>, 15. studenog 2022.
- [34] Parkes, R.: “'World first' | German aviators fly liquid hydrogen-powered plane for three hours“, s Interneta, <https://www.hydrogeninsight.com/transport/world-first-german-aviators-fly-liquid-hydrogen-powered-plane-for-three-hours/2-1-1514524>, 7. rujna 2023.

[35] Doosan Fuel Cell Co.: “ World’s Largest Hydrogen Fuel Cell Power Plant Jointly Built By Doosan Fuel Cell Put Into Service“, s Interneta, https://www.doosanfuelcell.com/en/media-center/medi-0101_view/?id=57, 2. studenog 2021.

[36] Deloitte Development LLC.: “ Assessment of green hydrogen for industrial heat“, s Interneta, <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/us/Documents/Advisory/us-advisory-assessment-of-green-hydrogen-for-industrial-heat.pdf>, 20. travnja 2023.

8 POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 2.1 Odnos fosilnih goriva (izvora) i tehnologije proizvodnje vodika [4]. | 3 |
| Slika 2.2 Reaktor reformiranje metana vodenom parom; toplina se dovodi grijačima izvana [4]. | 4 |
| Slika 2.3 Reaktor za parcijalnu oksidaciju fosilnih goriva [4]. | 5 |
| Slika 2.4 Reaktor za parcijalnu oksidaciju ugljena [5]. | 6 |
| Slika 2.5 Tri vrste elektrolizera prema odabiru elektrolita: alkalni, s polimernom membranom i s krutim oksidom [4]. | 7 |
| Slika 2.6 Cijene vodika prema načinu proizvodnje 2021., 2022. i procjena za 2030. prema planu za nultu stopu emisija do 2050. (NZE) [3]. | 8 |
| Slika 2.7 Količina vodika proizvedenog različitim načinima 2020., 2021. i 2022 [3]. | 9 |
| Slika 2.8 Količina vodika proizvedenog bez emisije stakleničkih plinova 2022. te procjene za 2030. i 2050 prema NZE-u [3]. | 10 |
| Slika 3.1 Fizikalni i materijalni principi skladištenja vodika; fizikalni se trenutno preferiraju [1]. | 11 |
| Slika 3.2 Spremnik vodika korišten u Toyoti Mirai, s prikazanim slojevima [6]. | 12 |
| Slika 3.3 Presjek općenitog izgleda automobilske spremnika vodika [7]. | 13 |
| Slika 3.4 Usporedba goriva po volumetrijskoj i gravimetrijskoj gustoći [1]. | 13 |
| Slika 3.5 Uređaj za ukapljivanje vodika [1]. | 16 |
| Slika 3.6 Spremnik za prijevoz tekućeg vodika [1]. | 17 |
| Slika 3.7 Spremnik za vodik kao tekuće gorivo s naznačenim dijelovima [9]. | 17 |
| Slika 3.8 Pogled na spremnik izvana [1]. | 18 |
| Slika 3.9 Spojevi vodika i veza njihove sorpcije i otpuštanja vodika [1]. | 19 |
| Slika 4.1 Izgled gorionika komore izgaranja i grupe provrta na ploči [4]. | 21 |
| Slika 4.2 Veza volumetrijskog udjela vodika u smjesi i brzine širenja plamena [4]. | 22 |
| Slika 4.3 Dijagram zatvorenog tipa plinsko turbinskog postrojenja: (A) vodik i kisik, (B) komora izgaranja, (C) generator električne energije, (D) visokotlačna turbina, (E) niskotlačna turbina, (F) jedinica za opskrbu vodom, (G) kondenzator, vrijednosti napojne vode od ① do ⑥ nalaze se u tablici 4.1 [4]. | 23 |
| Slika 4.4 Dijagram zatvorenog tipa plinsko turbinskog postrojenja s dodatnom komorama izgaranja: (A) vodik i kisik, (B) komora izgaranja, (C) dodatna komora izgaranja, (D) generator električne energije, (E) visokotlačna turbina, (F) niskotlačna turbina, (G) jedinica za opskrbu vodom, (H) kondenzator, vrijednosti napojne vode od ① do ⑨ nalaze se u tablici 4.2 [4]. | 25 |

| | |
|--|----|
| Slika 4.5 Prikaz djelovanja gorive ćelije s polimernom membranom. 1) Elektron vodika se odvaja od protona; 2) Elektron putuje kroz krug stvarajući struju, a nakon toga protoni putuju do katode; 3) isparavanje vode; 4) proizvodnja topline [1]. | 28 |
| Slika 4.6 Goriva ćelija s vanjskim izvorom goriva i oksidansa [10]. | 29 |
| Slika 4.7 Goriva ćelija s vanjskim izvorom goriva u kemijskom spoju i oksidansa [10]. | 30 |
| Slika 4.8 Goriva ćelija s vanjskim izvorom goriva u kemijskom spoju i oksidansa [10]. | 30 |
| Slika 4.9 Honda Clarity, Toyota Mirai i Hyundai Nexa [16, 17, 18]. | 36 |
| Slika 4.10 Viličar na vodik grupe Hyster; punjenje viličara vodikom. [25] | 36 |
| Slika 4.11 Uređaj za elektrolizu tvrtke Ivys Energy Solutions s označenim dijelovima. [26] | 37 |
| Slika 4.12 Autobusi na vodik proizvođača Safran i Van Hool [27]. | 37 |
| Slika 4.13 Hyundai Xcient [28]. | 38 |
| Slika 4.14 Alstom Coradia iLint [29]. | 38 |
| Slika 4.15 MF Hydra i podmornica Tipa 212 [30, 31]. | 39 |
| Slika 4.16 Najveća elektrana na vodikove gorive ćelije na svijetu, Shinincheon Bitdream Hydrogen Fuel Cell Power [35]. | 40 |
| Slika 4.17 Trenutno stanje vodika na tržištu podijeljeno na udjele upotrebe u industriji (lijevo) i porijeklo proizvodnje (desno) [36]. | 42 |
| Slika 5.1 Početno sučelje prilikom pokretanja FLUENT-a. | 43 |
| Slika 5.2 Odabir milimetara kao jedinica. | 44 |
| Slika 5.3 Prikaz računalne mreže te odabir postavki u podizborniku general. | 45 |
| Slika 5.4 Odabir „k-epsilon modela“. | 45 |
| Slika 5.5 Odabir „Discrete Ordinates“ modela. | 46 |
| Slika 5.6 Odabir vrijednosti u tabu „Chemistry“. | 46 |
| Slika 5.7 Upisivanje vrijednosti molnih udjela plinova u smjesi, u FLUENT. | 47 |
| Slika 5.8 Popis plinova isključenih iz ravnotežne jednadžbe. | 47 |
| Slika 5.9 „Tab“ za stvaranje PDF tablice (lijevo) i podaci za izračun PDF tablice. | 48 |
| Slika 5.10 Vizualni prikaz pdf-a. | 48 |
| Slika 5.11 Unos fizikalnih veličina plinske smjese. | 49 |
| Slika 5.12 Upis uvjeta strujanja na izlazu iz ložišta. | 49 |
| Slika 5.13 Temperatura i ostale vrijednosti. | 50 |
| Slika 5.14 Odabir rubnih uvjeta strujanja zraka. | 50 |
| Slika 5.15 Odabir rubnih uvjeta strujanja gorive plinske smjese. | 51 |
| Slika 5.16 Odabir rubnih uvjeta izmjene topline. | 51 |
| Slika 5.17 Odabir podataka za x i y os dijagrama temperatura. | 52 |
| Slika 5.18 Dijagram temperatura i položaja. | 52 |

| | |
|---|----|
| Slika 5.19 Dijagram aksijalne brzina i položaja..... | 53 |
| Slika 5.20 Dijagram aksijalne brzina i položaja..... | 53 |
| Slika 5.21 Upis vrijednosti tlaka. | 53 |
| Slika 5.22 Odabir metoda rješavanja..... | 54 |
| Slika 5.23 Tablica za unos podrelaksacijskih faktora..... | 55 |
| Slika 5.24 Unos uvjeta za konvergenciju proračuna. | 56 |
| Slika 5.25 Postavljanje početnih veličina..... | 56 |
| Slika 5.26 Tablica za pokretanje proračuna..... | 57 |
| Slika 5.27 Izbornik za izbor prikaza kontura i konture statičkih temperatura. | 57 |
| Slika 5.28 Izbornik za izbor prikaza kontura i konture magnitude brzine. | 58 |
| Slika 5.29 Izbornik za izbor prikaza kontura i masenog udjela kisika..... | 58 |
| Slika 5.30 Odstupanja mase i energije u simulaciji..... | 59 |
| Slika 5.31 Temperatura izlazne mlaznice..... | 59 |
| Slika 5.32 Maseni udjeli plinova u smjesi..... | 63 |
| Slika 5.33 Unos ulazne brzine..... | 63 |
| Slika 5.34 Konture statičkih temperatura pri izgaranju čistog metana. | 64 |
| Slika 5.35 Konture magnitude brzina pri izgaranju čistog metana. | 64 |
| Slika 5.36 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju čistog metana. | 65 |
| Slika 5.37 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja čistog metana..... | 65 |
| Slika 5.38 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju čistog metana. | 65 |
| Slika 5.39 Maseni udjeli plinova u smjesi..... | 66 |
| Slika 5.40 Unos ulazne brzine..... | 67 |
| Slika 5.41 Konture statičkih temperatura pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana. | 67 |
| Slika 5.42 Konture magnitude brzina pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana. | 68 |
| Slika 5.43 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana. | 68 |
| Slika 5.44 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja smjese 25% vodika i 75% metana. | 69 |
| Slika 5.45 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju smjese 25% vodika i 75% metana. | 69 |
| Slika 5.46 Maseni udjeli plinova u smjesi..... | 70 |
| Slika 5.47 Unos ulazne brzine..... | 71 |
| Slika 5.48 Konture statičkih temperatura pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana. | 71 |
| Slika 5.49 Konture magnitude brzina pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana. | 72 |
| Slika 5.50 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana. | 72 |
| Slika 5.51 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja smjese 50% vodika i 50% metana. | 72 |

| | |
|---|----|
| Slika 5.52 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju smjese 50% vodika i 50% metana. | 73 |
| Slika 5.53 Maseni udjeli plinova u smjesi..... | 74 |
| Slika 5.54 Unos ulazne brzine..... | 74 |
| Slika 5.55 Konture statičkih temperatura pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana. | 75 |
| Slika 5.56 Konture magnitude brzina pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana. | 75 |
| Slika 5.57 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana. | 76 |
| Slika 5.58 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja smjese 75% vodika i 25% metana. | 76 |
| Slika 5.59 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju smjese 75% vodika i 25% metana. | 76 |
| Slika 5.60 Maseni udjeli plinova u smjesi..... | 77 |
| Slika 5.61 Unos ulazne brzine..... | 78 |
| Slika 5.62 Konture statičkih temperatura pri izgaranju čistog vodika. | 78 |
| Slika 5.63 Konture magnitude brzina pri izgaranju čistog vodika. | 79 |
| Slika 5.64 Konture masenih udjela kisika pri izgaranju čistog vodika. | 79 |
| Slika 5.65 Odstupanja mase i energije u simulaciji izgaranja čistog vodika. | 79 |
| Slika 5.66 Temperatura izlazne mlaznice pri izgaranju čistog vodika. | 80 |

9 POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1.1 Fizikalne veličine vodika (sve vrijednosti su za 25 °C i 1 atm) [2]. | 2 |
| Tablica 1.2 Fizikalne veličine metana (sve vrijednosti su za 25 °C i 1 atm) [2]. | 2 |
| Tablica 3.1 Usporedba nekih fizikalnih svojstava ukapljenih plinskih goriva [4]. | 15 |
| Tablica 4.1 Vrijednosti tlaka, temperature, entalpije i masenog protoka postrojenja na slici 4.3 [4]. | 24 |
| Tablica 4.2 Vrijednosti tlaka, temperature, entalpije i masenog protoka postrojenja na slici 4.4 [4]. | 26 |
| Tablica 4.3 Tipovi gorivih ćelija prema elektrolitu te reakcije na anodi i katodi [10]. | 32 |
| Tablica 4.4 Prednosti i nedostaci AFC, PAFC i PEMFC tipova [10]. | 33 |
| Tablica 4.5 Prednosti i nedostaci MCFC i SOFC tipova [10]. | 34 |
| Tablica 4.6 Automobili s gorivim ćelijama dostupni na tržištu 2024 [16, 17, 18]. | 35 |
| Tablica 5.1 Molni (volumni) udjeli plinova u smjesi. | 47 |
| Tablica 5.2 Vrijednosti temperatura i unutarnje emisivnosti ploha. | 52 |
| Tablica 5.3 Podrelaksacijski faktori i njihove vrijednosti. | 55 |
| Tablica 5.4 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika [10]. | 61 |
| Tablica 5.5 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (čisti metan) [10]. | 62 |
| Tablica 5.6 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (25% vodik, 75% metan) [10]. | 66 |
| Tablica 5.7 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (50% vodik, 50% metan) [10]. | 69 |
| Tablica 5.8 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (75% vodik, 25%metan) [10]. | 73 |
| Tablica 5.9 Donje ogrjevne moći i molne mase plinova sudionika (čisti vodik) [10]. | 77 |

10 SAŽETAK

Osnova rada je numerička simulacija izgaranja smjese vodika i metana. Točnije, na temelju primjera iz uputa za korištenje FLUENT-a, izrađeno je pet simulacija, počevši od izgaranja čistog metana, preko smjese dvaju plinova (povećavajući koncentraciju vodika za 25% u svakoj simulaciji) pa sve do izgaranja čistog vodika. Rezultati izgaranja dani su tabličnim i slikovnim putem, dok je zaključak numeričkih analiza sročen u zaključku ovoga rada. S obzirom na raznovrsnost moguće uporabe vodika, pređeni su i primjeri korištenja vodika u industriji, bilo da je riječ o izgaranju vodika ili korištenju u gorivim ćelijama. Također je obrađeno dobivanje, skladištenje i prijevoz vodika. Osim njegovog korištenja u simulacijama, metan nije obrađivan kao tema ovog rada.

Ključne riječi: vodik, metan, numerička analiza, računalna simulacija, izgaranje vodika, gorive ćelije, tipovi gorivih ćelija, proizvodnja vodika, elektroliza, skladištenje vodika, prijevoz vodika.

11 SUMMARY

The basic part of this work is the simulation of a mixture of hydrogen and methane. That is, following the instructions from the FLUENT tutorial, five simulations were made, starting from the case of combustion of pure methane to the case of combustion of pure hydrogen, with the cases of mixture combustion in between those two. The amount of hydrogen increased in each mixture by 25%. Tables and screenshots (of the FLUENT interface) show the results of simulations. The conclusion of the numerical analysis can be found in the conclusion part of this work (in Croatian). Given the versatility of hydrogen use, many examples from various industries are also given, whether they are showing combustion applications or use in fuel cells. The ways to produce, store, and transport hydrogen are also described. Except for its use in the simulations, methane itself is not the subject of this work, and therefore it is not described.

Keywords: hydrogen, methane, numerical analysis, computer simulation, hydrogen combustion, fuel cells, types of fuel cells, hydrogen production, electrolysis, hydrogen storage, hydrogen production.