



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»**

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΣΧΕΔΙΑΣΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΓΡΑΜΜΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ

ΒΑΡΒΑΤΣΟΥΛΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΑΜ: 02123108

Επιβλέπων Καθηγητής: ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2026

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αφορά την σχεδίαση πιλοτικής γραμμής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού μέσω 3D CAD σχεδιαστικού συστήματος (SolidWorks), με στόχο τη βιώσιμη παραγωγή υδρογόνου. Η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού αποτελεί μια πράσινη τεχνολογία με σημαντικά πλεονεκτήματα, αλλά και σχεδιαστικές προκλήσεις όπως η διάβρωση των ηλεκτροδίων και η παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως το χλώριο.

Η μονάδα θα βασίζεται σε αλκαλική ηλεκτρόλυση (AWE), η οποία είναι μια τεχνολογία χαμηλού κόστους και μεγάλης δυναμικότητας παραγωγής υδρογόνου. Η έρευνα επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση της ηλεκτροκατάλυσης, με χρήση Inconel 625 καθώς και άλλων κραμάτων νικελίου για υψηλή απόδοση και σταθερότητα.

Κύριο πεδίο της παρούσης εργασίας θα είναι η διαστασιολόγηση της πιλοτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου που περιλαμβάνει τον σχεδιασμό των ηλεκτρολυτικών κελιών. Επιπλέον, λαμβάνονται υπόψη παράμετροι λειτουργίας όπως η απόσταση ηλεκτροδίων, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε υδροξείδιο του Νατρίου, που διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ενεργειακή απόδοση.

Abstract

This postgraduate diploma thesis concerns the design of a pilot-scale seawater electrolysis line using a 3D CAD system (SolidWorks), aiming to achieve sustainable hydrogen production. Seawater electrolysis is a green technology with significant advantages, but it also poses design challenges, including electrode corrosion and the formation of undesirable by-products, such as chlorine.

The unit will be based on alkaline water electrolysis (AWE), which is a low-cost technology with high hydrogen production capacity. The research focuses on optimizing electrocatalysis using Inconel 625 and other nickel-based alloys, to achieve high performance and long-term stability.

The primary scope of the present work is the sizing and design of the pilot hydrogen production unit, including the electrolytic cells. In addition, operating parameters such as electrode spacing, temperature, and sodium hydroxide concentration in the electrolyte are taken into account, as they play a critical role in the overall energy efficiency.

Ευχαριστίες

Στην Εμμανουέλα Μαγγιώρου για την αμέριστη θεωρητική και τεχνική υποστήριξη που απλόχερα παρείχε. Αποτελεί λαμπρό παράδειγμα συναδελφικότητας και δεοντολογίας.

Πίνακας Περιεχομένων

Contents

Περίληψη	3
Abstract.....	4
Κατάλογος Σχημάτων.....	10
1 Εισαγωγή.....	12
1.1 Σκοπός Εργασίας	12
1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	13
1.2.1 Βασικές αρχές ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού	13
1.2.2 Τεχνολογίες ηλεκτρολυτών εφαρμόσιμες σε θαλασσινό νερό.....	14
1.2.3 Προκλήσεις διάβρωσης και υλικών	15
1.2.4 Ενεργειακή απόδοση και μοντελοποίηση διεργασιών	17
1.2.5 Στρατηγικές προεπεξεργασίας	18
1.2.6 Πιλοτικές και βιομηχανικές προσπάθειες.....	18
2 Στοιχεία Θεωρίας	20
2.1 Εισαγωγή.....	20
2.2 Ηλεκτροχημικές Θεμελιώσεις	21
2.2.1 Θερμοδυναμική της διάσπασης του νερού	21
2.2.2 Ανταγωνιστικές αντιδράσεις σε θαλασσινό νερό	23
2.2.3 Επιδράσεις Αλατότητας, pH και Ιοντικής Ισχύος.....	24
2.2.4 Πηγές Υπερδυναμικών και Απώλειες Απόδοσης.....	25
2.3 Επιστήμη Υλικών και Διάβρωσης.....	27
2.3.1 Υλικά Ηλεκτροδίων για Ηλεκτρόλυση Θαλασσινού Νερού.....	27
2.3.2 Μεμβράνες και διαχωριστές	28
2.3.3 Μηχανισμοί Διάβρωσης σε Χλωριούχα Περιβάλλοντα	29
2.3.4 Τεχνολογίες Επιστρώσεων και Προστατευτικά Στρώματα	30
2.4 Μοντελοποίηση Συστήματος και Στοιχεία Συστήματος LTI	31

2.4.1	Ηλεκτρολύτης ως δυναμικό σύστημα	32
2.4.2	Γραμμικοποίηση ηλεκτροχημικών συστημάτων.....	33
2.4.3	Προσέγγιση LTI για έλεγχο και ανάλυση	34
2.4.4	Μεταβλητές εξόδου και απόκριση συστήματος.....	35
2.5	Αρχές Μηχανικής Διεργασιών και Σχεδιασμού Πιλοτικού Συστήματος	36
2.5.1	Συνολική ροή διεργασίας	36
2.5.2	Αρχές Σχεδιασμού Ηλεκτρολυτικής Κυψέλης	38
2.5.3	Μεταφορά μάζας και υδροδυναμική	39
2.5.4	Θερμική διαχείριση.....	40
2.5.5	Ζητήματα Ασφάλειας.....	41
2.6	Συμπεράσματα Κεφαλαίου.....	42
3	Κύριο Μέρος Εργασίας	45
3.1	Εισαγωγή.....	45
3.2	Προεπεξεργασία θαλασσινού νερού και διαμόρφωση ρευμάτων τροφοδοσίας	46
3.3	Πρώτο στάδιο διεργασιών: ηλεκτροχημική και χημική αξιοποίηση συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού	47
3.3.1	Αρχιτεκτονική και λειτουργική διάταξη του πρώτου σταδίου διεργασιών	48
3.3.2	Ηλεκτροχημικές και χημικές μετατροπές στο πρώτο στάδιο διεργασιών	49
3.3.3	Παραγωγή, συλλογή και λειτουργικός διαχωρισμός των αερίων ρευμάτων του πρώτου σταδίου	50
3.3.4	Διαχείριση, σύσταση και αξιοποίηση των υγρών ρευμάτων του πρώτου σταδίου	52
3.3.5	Λειτουργική ενσωμάτωση του πρώτου σταδίου διεργασιών στη συνολική πιλοτική γραμμή.....	53
3.4.2	Διάταξη και αρχιτεκτονική του δεύτερου σταδίου αλκαλικής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού	54
3.4.4	Παραγωγή, συλλογή και διαχείριση των αερίων ρευμάτων του δεύτερου σταδίου	55
3.4.5	Λειτουργική ενσωμάτωση του δεύτερου σταδίου στην πιλοτική γραμμή	55
3.5	Στάδιο χημικής μετατροπής: παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου	56

3.5.1 Σκοπός και ρόλος του σταδίου παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου	56
3.5.2 Χημικές αντιδράσεις και μηχανισμός σχηματισμού διοξειδίου του χλωρίου.....	56
3.5.3 Λειτουργική ένταση του σταδίου παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου στη συνολική διεργασία	57
4 Σχεδιασμός, διαστασιολόγηση και λειτουργικές παράμετροι της πιλοτικής γραμμής.....	58
4.1 Εισαγωγή στο σχεδιασμό της πιλοτικής γραμμής	58
4.2 Βασικές παραδοχές και σχεδιαστικά κριτήρια	62
4.3 Επεξήγηση αρχής λειτουργίας και αρχιτεκτονικής σχεδιασμού πιλοτικής γραμμής	63
4.3.1 Συνοπτική περιγραφή κλασματικής απόσταξης υπό κενό.....	64
4.3.2 Αρχή λειτουργίας υποσυστήματος κλασματικής απόσταξης θαλασσινού νερού υπό κενό	65
4.3.3 Αρχή λειτουργίας υποσυστήματος συλλογής παραγόμενων αερίων.....	67
4.4 Πρώτη βαθμίδα ηλεκτρόλυσης Chlor - Alkali.....	67
4.4.1 Συνοπτική περιγραφή λειτουργίας του πρώτου σταδίου διεργασιών	68
4.4.2 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός – ημιαντιδράσεις, συνολική αντίδραση και συσχέτιση προϊόντων.....	72
4.4.3 Ηλεκτροχημικός διαχωρισμός ανόδου–καθόδου μέσω μεμβράνης και συνέπειες στη σύσταση των ρευμάτων	75
4.4.4 Γεωμετρική και ηλεκτρική διαμόρφωση της ηλεκτρολυτικής μονάδας	77
4.4.5 Υπολογισμός θεωρητικών αποδόσεων προϊόντων βάσει του νόμου του Faraday	80
4.4.6 Ενσωμάτωση μη ιδανικών φαινομένων και εκτίμηση ωφέλιμης παραγωγής	82
4.4.7 Ενεργειακή αποτίμηση της διεργασίας και κατανομή κατανάλωσης στα παραγόμενα προϊόντα	83
4.4.8 Θερμοδυναμική ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής λειτουργίας και ανάλυση της τάσης λειτουργίας.....	84
4.4.9 Θερμική συμπεριφορά της ηλεκτρολυτικής μονάδας και απαιτήσεις θερμικής διαχείρισης.....	85
4.4.10 Ισοζύγιο μάζας και εκτίμηση συγκέντρωσης NaOH στο καθοδικό ρεύμα	87

4.4.11 Τεχνική σύνοψη	88
4.5 Δεύτερη Βαθμίδα Αλκαλικής Ηλεκτρόλυσης Θαλασσινού Νερού με NaOH 30%	89
4.5.1 Συνοπτική περιγραφή λειτουργίας του δεύτερου σταδίου διεργασιών.....	90
4.5.2 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά και συνθήκες λειτουργίας.....	95
4.5.3 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	96
4.5.4 Υπολογισμός Ρυθμού Παραγωγής Αερίων σύμφωνα με τον Νόμο του Faraday	97
4.5.5 Πραγματικός Ρυθμός Παραγωγής Αερίων για Απόδοση Ρεύματος 70%.....	99
4.5.6 Ηλεκτρική Ισχύς και Ενεργειακή Απόδοση της Δεύτερης Βαθμίδας	100
4.5.7 Ηλεκτρική κατανάλωση ενέργειας.....	101
4.5.8 Ειδική κατανάλωση ενέργειας (SEC).....	101
4.5.9 Ειδική κατανάλωση ενέργειας (SEC) για απόδοση ρεύματος 70%	102
4.5.10 Συγκριτική Αξιολόγηση Ενεργειακής Απόδοσης Πρώτης και Δεύτερης Βαθμίδας Ηλεκτρόλυσης.....	102
4.6 Στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου.....	104
4.7 Συστήματα συλλογής, αποθήκευσης και διαχείρισης αερίων	104
4.8 Βοηθητικά συστήματα και υποστηρικτικές μονάδες.....	105
4.9 Ζητήματα ασφάλειας και λειτουργικής αξιοπιστίας	107
4.10 Στοιχεία και αυτοματισμός ελέγχου λειτουργίας	107
4.11 Συνολική αξιολόγηση του σχεδιασμού και προοπτικές κλιμάκωσης	108
5 Συμπεράσματα.....	110
6 Βιβλιογραφία	111

Κατάλογος Σχημάτων

Εικόνα 1: 3D Μοντέλο μονάδας παραγωγής υδρογόνου	58
Εικόνα 2: Κοντέινερ μονάδας παραγωγής υδρογόνου	59
Εικόνα 3: Πρόσοψη συστήματος με κοντέινερ	60
Εικόνα 4: Top - Level Bill of Materials (BoM)	61
Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας.....	62
Εικόνα 6: 3D μοντέλο πιλοτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου.....	63
Εικόνα 7: Βασική αρχή λειτουργίας Vacuum Flash Evaporation	64
Εικόνα 8: Υποσύστημα κλασματικής απόσταξης θαλασσινου νερού υπό κενό	65
Εικόνα 9: Τομή δεξαμενής κλασματικής απόσταξης - Υπόδειξη διάταξης παροχής ψεκασμού και φίλτρου υδρατμών	66
Εικόνα 10: Σύστημα συλλογής παραγόμενων αερίων με αισθητήρες αερίων.....	67
Εικόνα 11: Ισομετρική όψη 1ου σταδίου ηλεκτρόλυσης	68
Εικόνα 12: 1ο στάδιο ηλεκτρόλυσης - Top Level BoM	69
Εικόνα 13: Πρόσοψη 1ου σταδίου ηλεκτρόλυσης Chlor-Alkali	70
Εικόνα 14: Μέθοδος συλλογής παραγόμενων αερίων από τα κελιά ηλεκτρόλυσης (τομή)	70
Εικόνα 15: Οπές συλλογής παραγόμενων αερίων.....	71
Εικόνα 16: Chlor-Alkali και Υποσύστημα συλλογής αερίων	71
Εικόνα 17: Λεπτομέρειες κελιών	74
Εικόνα 18: Κατασκευαστικό σχέδιο ηλεκτρολυτικό κελιού και πλαισίου στήριξης μεμβράνης.....	75
Εικόνα 19: Τομή ηλεκτρολυτικού κελιού.....	77
Εικόνα 20: Μέθοδος ομοιόμορφης κατανομής ρεύματος στα ηλεκτρόδια.....	79
Εικόνα 21: Μέθοδος συλλογής παραγόμενων αερίων από τα κελιά ηλεκτρόλυσης.....	81
Εικόνα 22: 2ο Στάδιο Ηλεκτρόλυσης.....	90
Εικόνα 23: Υποσυστήματα στρώσης του δεύτερου σταδίου διεργασιών	91
Εικόνα 24: Πρόσοψη στρώσης 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης	92
Εικόνα 25: Συνδεσμολογία τροφοδοσίας κελιών 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης με NaOH.....	92

Εικόνα 26: Έξοδος βαμίδων 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης	93
Εικόνα 27: Μέθοδος συλλογής παραγόμενων αερίων από τα κελιά ηλεκτρόλυσης (τομή)	94
Εικόνα 28: 2ο στάδιο ηλεκτρόλυσης με ανακυκλοφορία και Υποσύστημα συλλογής αερίων ..	94
Εικόνα 29: Τομή κελιού 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης.....	95
Εικόνα 30: Κατασκευαστικό σχέδιο κελιού 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης	96
Εικόνα 31: Πλακοειδής εναλλάκτης τιτανίου.....	106
Εικόνα 32: Ανέπαφος αισθητήρας στάθμης	1068
Εικόνα 33: Αισθητήρας συγκέντρωσης αερίου.....	1068

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπός Εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να σχεδιάσει και να αναλύσει μια πιλοτική γραμμή ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού ικανή να παράγει υδρογόνο με αποδοτικό, αξιόπιστο και περιβαλλοντικά συμβατό τρόπο, καθώς και να παρουσιάσει το συγκεκριμένο σύστημα με μια συνεκτική και τεχνικά δομημένη μορφή. Καθώς τα παγκόσμια ενεργειακά συστήματα μεταβαίνουν προς την αποανθρακοποίηση, το πράσινο υδρογόνο έχει καταστεί ζωτικός ενεργειακός φορέας για τομείς που δεν μπορούν να ηλεκτροδοτηθούν εύκολα [1]. Ωστόσο, η ευρύτερη αξιοποίησή του περιορίζεται από τις ελλείψεις γλυκού νερού και από τους περιορισμούς κόστους και απόδοσης των συμβατικών μεθόδων ηλεκτρόλυσης. Το θαλασσινό νερό, ως άφθονος και γεωγραφικά προσβάσιμος πόρος, αποτελεί εναλλακτική επιλογή [2]. Παρ' όλα αυτά, η άμεση χρήση του στην ηλεκτρόλυση εισάγει σύνθετες ηλεκτροχημικές, υλικές και λειτουργικές προκλήσεις που απαιτούν αυστηρή μελέτη και προσεκτικό σχεδιασμό σε επίπεδο συστήματος [3].

Η εργασία έχει επομένως διπλό σκοπό. Πρώτον, επιδιώκει να διερευνήσει τις θεμελιώδεις επιστημονικές και μηχανικές παραμέτρους που διέπουν την ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, συμπεριλαμβανομένης της εκλεκτικότητας μεταξύ της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου και της οξειδωσης χλωριδίων, της επίδρασης της υψηλής αλατότητας στην ηλεκτροχημική κινητική και των μηχανισμών διάβρωσης που επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής της κυψέλης. Δεύτερον, και εξίσου σημαντικό, στοχεύει στην ενσωμάτωση των παραπάνω ευρημάτων στον πραγματικό σχεδιασμό ενός ολοκληρωμένου πιλοτικού συστήματος, το οποίο αναπτύσσεται και παρουσιάζεται αναλυτικά στο κύριο σώμα της εργασίας.

Η έρευνα δίνει ιδιαίτερη έμφαση στην επιλογή κατάλληλων αρχιτεκτονικών ηλεκτρολυτικών κυψελών, υλικών ηλεκτροδίων και μεμβρανών, στρατηγικών μετριασμού διάβρωσης και σταδίων προεπεξεργασίας που απαιτούνται για τη διασφάλιση της σταθερότητας της λειτουργίας. Επιπλέον, η μελέτη αξιολογεί βασικές παραμέτρους μηχανολογίας διεργασιών, όπως η μεταφορά μάζας, η θερμική διαχείριση, η ενεργειακή απόδοση, οι κίνδυνοι επικαθίσεων και επιφανειακής ρύπανσης, καθώς και η ασφαλή διαχείριση υποπροϊόντων που περιέχουν χλώριο. Το σχεδιασμένο σύστημα δεν περιορίζεται στην ηλεκτρολυτική κυψέλη, αλλά περιλαμβάνει ολόκληρη την αλυσίδα διεργασιών: λήψη θαλασσινού νερού, προεπεξεργασία, μονάδες ηλεκτρόλυσης, διαχωρισμό και καθαρισμό αερίων και στοιχεία παρακολούθησης και ελέγχου.

Με την ενσωμάτωση θεωρητικών γνώσεων, βιβλιογραφικών ευρημάτων και μηχανικών μεθοδολογιών σχεδιασμού, η εργασία παράγει μια δομημένη και τεχνικά τεκμηριωμένη πιλοτική διαμόρφωση που μπορεί να λειτουργήσει τόσο ως απόδειξη σκοπιμότητας όσο και ως πρότυπο για μελλοντική πειραματική εφαρμογή. Τελικά, ο σκοπός της έρευνας είναι να προωθήσει την τεχνολογική ωριμότητα της παραγωγής υδρογόνου από θαλασσινό νερό και να προσφέρει έναν σαφώς διατυπωμένο σχεδιασμό συστήματος που μπορεί να καθοδηγήσει επόμενες προσπάθειες βελτιστοποίησης, δοκιμών και κλιμάκωσης.

1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.2.1 Βασικές αρχές ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού

Η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού διαφέρει θεμελιωδώς από την ηλεκτρόλυση γλυκού νερού λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων χλωριδίων, πολυσθενών ιόντων, οργανικής ύλης και αιωρούμενων στερεών. Πρώιμες μελέτες για την άμεση ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού ανέδειξαν τον εγγενή ανταγωνισμό μεταξύ της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου (OER) και της αντίδρασης παραγωγής χλωρίου (CER) [4–8]. Ο συγκεκριμένος ανταγωνισμός παραμένει κεντρικός τόσο για την επιστημονική κατανόηση όσο και για τη μηχανική ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου από θαλασσινό νερό [9]. Επειδή τα ιόντα χλωριδίου βρίσκονται σε συγκεντρώσεις περίπου δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τα ιόντα υδροξειδίου στο φυσικό θαλασσινό νερό, η CER συχνά καθίσταται θερμοδυναμικά και κινητικά ευνοημένη στα τυπικά δυναμικά ηλεκτροδίων [10]. Έρευνες από τη δεκαετία του 1980 και μετά έδειξαν ότι ακόμη και σε αλκαλικό περιβάλλον η οξειδωση χλωριδίων μπορεί να λαμβάνει χώρα με ρυθμούς συγκρίσιμους ή και μεγαλύτερους από την επιθυμητή OER, οδηγώντας σε μειωμένη φαρανταϊκή απόδοση για την παραγωγή υδρογόνου και δημιουργώντας προβλήματα σχετικά με τη διαχείριση του παραγόμενου χλωρίου και την υποβάθμιση του ηλεκτρολύτη [11–15].

Επόμενες εξελίξεις επικεντρώθηκαν στη ρύθμιση της κινητικής μέσω της επιλογής υλικών ηλεκτροδίων. Μελέτες έδειξαν ότι τα οξειδία μεταβατικών μετάλλων όπως τα RuO_2 και IrO_2 εμφανίζουν υψηλή εγγενή δραστηριότητα για την OER και ταυτόχρονα προσφέρουν βελτιωμένη εκλεκτικότητα έναντι της CER, ιδιαίτερα σε τροποποιημένο αλκαλικό θαλασσινό νερό [16–19]. Νεότερη έρευνα εξερεύνησε υλικά όπως τα νικελιοσιδηρούχα οξυδροοξειδία, οι σπινελοειδείς δομές και οι περοβσκίτες ως οικονομικότερες εναλλακτικές με αποδεκτή σταθερότητα σε περιβάλλον πλούσιο σε χλωρίδια. Οι μελέτες αυτές αναδεικνύουν σταθερά ότι η επιφανειακή χημεία, η γεωμετρία των καταλυτικών κέντρων και η ηλεκτρονική δομή καθορίζουν την

εκλεκτικότητα μεταξύ OER και CER και επηρεάζουν καθοριστικά τη συνολική απόδοση της κυψέλης [20–24].

Παράλληλη ερευνητική κατεύθυνση εξέτασε την επίδραση της αλατότητας, της ιοντικής ισχύος και της σύστασης του θαλασσινού νερού στην ηλεκτροχημική κινητική. Υψηλές συγκεντρώσεις Na^+ και Mg^{2+} επηρεάζουν την αγωγιμότητα, τις ιδιότητες μεταφοράς μάζας και τη συμπεριφορά του ηλεκτρικού διπλοστρώματος, ενώ τα ιόντα μαγνησίου και ασβεστίου ενισχύουν την επικάθιση σε ηλεκτρόδια και μεμβράνες [25]. Έρευνες έδειξαν ότι η αλατότητα αυξάνει την αγωγιμότητα του διαλύματος και μπορεί να μειώσει τις ωμικές απώλειες, αλλά τα οφέλη αυτά συχνά αντισταθμίζονται από επιταχυνόμενη διάβρωση και φαινόμενα επιφανειακής ρύπανσης. Επιπλέον, η παρουσία όξινων ανθρακικών και θειικών ιόντων εισάγει πλευρικές αντιδράσεις και διαδρομές καθίζησης που δυσχεραίνουν τη μακροχρόνια σταθερότητα [26–29].

Πιο πρόσφατες μελέτες αξιολόγησαν τις διαφορές μεταξύ φυσικού και συνθετικού θαλασσινού νερού, επισημαίνοντας τις διαφοροποιήσεις στην οργανική ύλη, τη μικροβιακή δραστηριότητα και τα αιωρούμενα σωματίδια. Το φυσικό θαλασσινό νερό τείνει να προάγει την απόφραξη των μεμβρανών και να ενισχύει τα ποσοστά διάβρωσης, καθιστώντας τη σωστή προεπεξεργασία και τον ορθό σχεδιασμό του συστήματος ιδιαίτερα σημαντικούς παράγοντες [30–32].

1.2.2 Τεχνολογίες ηλεκτρολυτών εφαρμόσιμες σε θαλασσινό νερό

Πολλές τεχνολογίες ηλεκτρολυτών έχουν εξεταστεί για χρήση με θαλασσινό νερό, καθεμία από τις οποίες προσφέρει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και αντιμετωπίζει διαφορετικούς περιορισμούς όταν λειτουργεί σε περιβάλλον πλούσιο σε χλωρίδια. Μεταξύ αυτών των τεχνολογιών, οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες είναι οι πιο καθιερωμένοι. Εκτιμώνται για την ωριμότητά τους, τη σχετική αντοχή τους σε προσμίξεις και το χαμηλότερο κόστος εγκατάστασης [33]. Λειτουργώντας με υγρά αλκαλικά ηλεκτρολύματα όπως το υδροξείδιο του καλίου, τα συστήματα αυτά μπορούν να επιτύχουν αξιοπρεπείς αποδόσεις και να υποστηρίξουν ευρύ φάσμα υλικών ηλεκτροδίων. Ωστόσο, η απόδοσή τους με θαλασσινό νερό περιορίζεται από διάβρωση που προκαλείται από το χλώριο, από τον ανταγωνισμό μεταξύ της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου και της αντίδρασης παραγωγής χλωρίου και από τον σχηματισμό καθιζήσεων μαγνησίου και ασβεστίου. Παρότι οι αλκαλικές συνθήκες μπορούν να καταστείλουν μερικώς τον σχηματισμό χλωρίου, η καταστολή αυτή σπάνια είναι πλήρης και η συσσώρευση επικαθίσεων συνεχίζει να επηρεάζει τη μακροχρόνια λειτουργικότητα [34–37].

Οι ηλεκτρολύτες τύπου PEM (Proton Exchange Membrane) προσφέρουν υψηλές πυκνότητες ρεύματος, εξαιρετική καθαρότητα αερίων και συμπαγή σχεδίαση. Τα πλεονεκτήματα αυτά

οφείλονται στη χρήση πολυμερικών μεμβρανών που μεταφέρουν πρωτόνια και καταλυτών ευγενών μετάλλων υψηλής δραστηριότητας. Παρά τα θετικά αυτά στοιχεία, τα συστήματα PEM είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στα ιόντα χλωριδίου [38]. Ακόμη και μικρές ποσότητες χλωριδίων μπορούν να υποβαθμίσουν τη δομή της μεμβράνης, να μειώσουν την αγωγιμότητα πρωτονίων και να επιταχύνουν την καταλυτική διάβρωση. Το έντονα οξειδωτικό περιβάλλον στο εσωτερικό ενός ηλεκτρολύτη PEM ενισχύει περαιτέρω αυτές τις διαδρομές υποβάθμισης όταν χρησιμοποιείται φυσικό θαλασσινό νερό. Ως αποτέλεσμα, η υφιστάμενη έρευνα συγκλίνει στο συμπέρασμα ότι η τεχνολογία PEM απαιτεί εκτεταμένη προεπεξεργασία ή πλήρη αφαλάτωση πριν από οποιαδήποτε έκθεση σε τροφοδοσίες προερχόμενες από θαλασσινό νερό [39].

Οι ηλεκτρολύτες τύπου AEM (Anion Exchange Membrane) έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον επειδή λειτουργούν σε αλκαλικό περιβάλλον και χρησιμοποιούν πολυμερικές μεμβράνες που μεταφέρουν ιόντα υδροξειδίου. Η συμβατότητά τους με μη ευγενείς καταλύτες και το χαμηλότερο αναμενόμενο κόστος τους καθιστούν ελκυστικούς για παραγωγή υδρογόνου μεγάλης κλίμακας [40]. Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι το αλκαλικό μικροπεριβάλλον σε συστήματα AEM μπορεί να αυξήσει την εκλεκτικότητα υπέρ της παραγωγής οξυγόνου έναντι της παραγωγής χλωρίου. Παρ' όλα αυτά, η σταθερότητα των μεμβρανών παραμένει σημαντικό εμπόδιο. Τα ιόντα χλωριδίου μπορούν να διαπεράσουν τη μεμβράνη ή να αντιδράσουν με τις λειτουργικές της ομάδες. Η διαδικασία αυτή μπορεί να προκαλέσει δομική υποβάθμιση και απώλεια αγωγιμότητας, γεγονός που περιορίζει τη διάρκεια ζωής των συστημάτων AEM σε άμεσο θαλασσινό νερό [41–43].

Οι υβριδικές διαμορφώσεις αποτελούν μια διαφορετική προσέγγιση. Περιλαμβάνουν αντιδραστήρες που συνδυάζουν αλκαλικά ηλεκτρολύματα με επιλεκτικές μεμβράνες, συστήματα που ενσωματώνουν μερική αφαλάτωση ή προεπεξεργασία στην αρχιτεκτονική της κυψέλης και σχεδιάσεις που χρησιμοποιούν θυσιαζόμενες ανόδους ή μονάδες απομάκρυνσης χλωρίου. Οι συγκεκριμένες έννοιες παρουσιάζουν προοπτικές επειδή επιχειρούν να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα πολλών τεχνολογιών και ταυτόχρονα να περιορίσουν την έκθεση σε χλωρίδια. Ωστόσο, παραμένουν σε πειραματικό στάδιο και στερούνται μακροχρόνιων δεδομένων απόδοσης [44–46].

1.2.3 Προκλήσεις διάβρωσης και υλικών

Η διάβρωση και η υποβάθμιση υλικών αποτελούν ορισμένες από τις πιο κρίσιμες προκλήσεις στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού. Η υψηλή συγκέντρωση χλωριδίων στο φυσικό θαλασσινό νερό επιταχύνει τις ηλεκτροχημικές διεργασίες διάβρωσης σε μεταλλικά και πολυμερή στοιχεία, επηρεάζοντας άμεσα την ανθεκτικότητα, την απόδοση και την ασφάλεια του συστήματος ηλεκτρόλυσης. Μεταξύ των πιο ευαίσθητων εξαρτημάτων συγκαταλέγονται τα ηλεκτρόδια [47].

Υλικά όπως ο ανοξειδωτος χάλυβας και τα κράματα βάσεως νικελίου παρουσιάζουν ικανοποιητική συμπεριφορά σε αλκαλικό γλυκό νερό, ωστόσο η σταθερότητά τους μειώνεται σημαντικά όταν εκτίθενται σε ιόντα χλωριδίου. Φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως η διάβρωση βελονισμού και η διάβρωση σχισμών, αναπτύσσονται γρήγορα υπό ανοδικές συνθήκες [48–49]. Το πρόβλημα αυτό εντείνεται από το ισχυρά οξειδωτικό περιβάλλον που δημιουργείται κατά την αντίδραση παραγωγής οξυγόνου. Ως αποτέλεσμα, η έρευνα έχει στραφεί προς πιο ανθεκτικές καταλυτικές επικαλύψεις, όπως το οξείδιο του ρουθηνίου, το οξείδιο του ιριδίου, τα νικελιοσιδηρούχα οξυδροοξείδια, οι σπινελοειδείς δομές και οι περοβσκίτες. Οι επικαλύψεις αυτές προσφέρουν υψηλότερη εκλεκτικότητα για την παραγωγή οξυγόνου και βελτιωμένη ανοχή έναντι υποβάθμισης που προκαλείται από χλωρίδια, αν και το κόστος και η μακροχρόνια σταθερότητα παραμένουν σημαντικοί παράγοντες [50].

Οι διπολικές πλάκες, οι οποίες λειτουργούν τόσο ως αγωγίμα στοιχεία όσο και ως μηχανικές δομές στήριξης, αντιμετωπίζουν επίσης σημαντικούς κινδύνους υποβάθμισης. Υλικά όπως ο επικαλυμμένος ανοξειδωτος χάλυβας ή τα σύνθετα υλικά γραφίτη χρησιμοποιούνται συχνά [51]. Ωστόσο, τα ιόντα χλωριδίου μπορούν να διεισδύσουν στα προστατευτικά στρώματα, προκαλώντας διάβρωση κάτω από την επίστρωση, γεγονός που μειώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και αποδυναμώνει τη μηχανική αντοχή [52]. Οι μελέτες υπογραμμίζουν την ανάγκη για προηγμένες επιστρώσεις, κεραμικά φράγματα ή κράματα υψηλής αντοχής στη διάβρωση, προκειμένου να εξασφαλιστεί επαρκής διάρκεια ζωής υπό συνθήκες θαλασσινού νερού [53–54].

Οι μεμβράνες αποτελούν ακόμη ένα ευαίσθητο στοιχείο. Είτε πρόκειται για συστήματα PEM είτε για AEM είτε για αλκαλικές διαφραγματικές διατάξεις, τα ιόντα χλωριδίου μπορούν να προκαλέσουν χημική αποδόμηση, απώλεια ιονικής εκλεκτικότητας και δομική εξασθένηση. Η αλληλεπίδραση των χλωριδίων με τις λειτουργικές ομάδες των πολυμερών, σε συνδυασμό με το οξειδωτικό στρες, προάγει τη λέπτυνση της μεμβράνης και τη διεύρυνση των πόρων. Η διαδικασία αυτή μειώνει την απόδοση του συστήματος και μπορεί να οδηγήσει σε διαρροή αερίων, η οποία αποτελεί κίνδυνο για την ασφάλεια [55].

Οι στρατηγικές αντιρρύπανσης παίζουν επίσης ουσιαστικό ρόλο. Το φυσικό θαλασσινό νερό περιέχει αιωρούμενα στερεά, μικροοργανισμούς και οργανικές ενώσεις που προσκολλώνται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και φράζουν τις μεμβράνες. Τεχνικές όπως η περιοδική αντιστροφή πολικότητας, η υδροδυναμική έκπλυση, ο χημικός καθαρισμός και η χρήση υφών ή επικαλύψεων χαμηλής πρόσφυσης έχουν προταθεί για τον περιορισμό της επιφανειακής ρύπανσης. Παρ' όλα αυτά, η μακροχρόνια αποτελεσματικότητα αυτών των στρατηγικών παραμένει αντικείμενο έρευνας [56–58].

1.2.4 Ενεργειακή απόδοση και μοντελοποίηση διεργασιών

Η ενεργειακή απόδοση αποτελεί βασικό ζήτημα στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, καθώς ο συνδυασμός ηλεκτροχημικών υπερδυναμικών, περιορισμών μεταφοράς μάζας και θερμικών επιδράσεων καθορίζει τη συνολική κατανάλωση ενέργειας του συστήματος. Προηγούμενες μελέτες δείχνουν σταθερά ότι η παρουσία ιόντων χλωριδίου και πολυσθενών κατιόντων αυξάνει την απαιτούμενη τάση λειτουργίας. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο ότι τα υπερδυναμικά για την παραγωγή οξυγόνου αυξάνονται όταν τα καταλυτικά κέντρα παρεμποδίζονται μερικώς ή διαβρώνονται, ενώ παράλληλες αντιδράσεις όπως η παραγωγή χλωρίου προσθέτουν περαιτέρω απώλειες. Ως αποτέλεσμα, η απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου από θαλασσινό νερό είναι γενικά υψηλότερη από εκείνη που απαιτείται για καθαρό νερό [59].

Η μοντελοποίηση διεργασιών έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την ποσοτικοποίηση αυτών των επιδράσεων. Μοντέλα που ενσωματώνουν ηλεκτροχημική κινητική, ιοντική μεταφορά και συμπεριφορά επιφανειών ηλεκτροδίων βοηθούν στην πρόβλεψη του τρόπου με τον οποίο οι βαθμίδες συγκέντρωσης, τα επίπεδα αλατότητας και οι συνθήκες ροής επηρεάζουν την απόδοση. Οι θερμικές παράμετροι είναι επίσης σημαντικές, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να μειώσει τα κινητικά εμπόδια, αλλά ταυτόχρονα να επιταχύνει τη διάβρωση και να ενισχύσει την υποβάθμιση των μεμβρανών. Πολλές μελέτες παρουσιάζουν συζευγμένα ηλεκτροχημικά και θερμικά μοντέλα που εκτιμούν τα βέλτιστα θερμοκρασιακά εύρη για την εξισορρόπηση απόδοσης και ανθεκτικότητας [60].

Οι προσεγγίσεις βελτιστοποίησης σε επίπεδο συστήματος υπερβαίνουν τα φαινόμενα της επιμέρους κυψέλης. Περιλαμβάνουν αναλύσεις των ενεργειακών απαιτήσεων των αντλιών, της αποδοτικότητας του διαχωρισμού αερίων, του ενεργειακού κόστους της προεπεξεργασίας και της ενσωμάτωσης αλγορίθμων ελέγχου για τη ρύθμιση της τάσης. Τα μοντέλα πολυκριτηριακής βελτιστοποίησης επιδιώκουν συχνά την ισορροπία μεταξύ απόδοσης υδρογόνου, κατανάλωσης ενέργειας και διάρκειας ζωής των εξαρτημάτων. Συνολικά, η βιβλιογραφία υπογραμμίζει τη σημασία της λεπτομερούς μοντελοποίησης διεργασιών για τον σχεδιασμό συστημάτων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού και για την αναγνώριση συνθηκών λειτουργίας που ελαχιστοποιούν τις ενεργειακές απώλειες και ταυτόχρονα διατηρούν την ακεραιότητα των υλικών [61–63].

1.2.5 Στρατηγικές προεπεξεργασίας

Η προεπεξεργασία αποτελεί βασική προϋπόθεση για τη βελτίωση της απόδοσης και της ανθεκτικότητας των συστημάτων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Το φυσικό θαλασσινό νερό περιέχει αιωρούμενα στερεά, μικροοργανισμούς, οργανικές ενώσεις και υψηλές συγκεντρώσεις πολυσθενών ιόντων, τα οποία παρεμβαίνουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και επιταχύνουν την υποβάθμιση των εξαρτημάτων. Η βασική διήθηση αποτελεί το πρώτο στάδιο στα περισσότερα σχήματα προεπεξεργασίας. Μηχανικά φίλτρα ή φίλτρα μεταλλικού πλέγματος απομακρύνουν μεγάλα σωματίδια και βιολογικό υλικό, ενώ πιο λεπτά στάδια όπως η μικροδιήθηση ή η υπερδιήθηση μειώνουν τη θολότητα και περιορίζουν τη ρύπανση των μεμβρανών. Τα στάδια αυτά βελτιώνουν την ομοιομορφία της ροής και μειώνουν την απόφραξη των επιφανειών των ηλεκτροδίων [7].

Η αποσκλήρυνση του νερού αποτελεί επίσης σημαντική στρατηγική. Οι υψηλές συγκεντρώσεις μαγνησίου και ασβεστίου στο θαλασσινό νερό ενισχύουν τον σχηματισμό επικαθίσεων σε ηλεκτρόδια και μεμβράνες, ιδιαίτερα σε αλκαλικό περιβάλλον. Η χημική αποσκλήρυνση με χρήση ασβέστου ή ανθρακικού νατρίου, καθώς και οι διεργασίες ιοντοανταλλαγής, μπορούν να μειώσουν τη σκληρότητα και να περιορίσουν τον σχηματισμό αδιάλυτων υδροξειδίων κατά την ηλεκτρόλυση. Ορισμένες μελέτες έχουν εξετάσει μαγνητικές ή ηλεκτροστατικές μεθόδους αποσκλήρυνσης, αν και η μακροχρόνια αποτελεσματικότητά τους παραμένει αβέβαιη [7, 11, 23].

Τεχνικές καταστολής χλωριδίων έχουν επίσης διερευνηθεί. Η ρύθμιση του τοπικού pH κοντά στην άνοδο, η προσθήκη θυσιαζόμενων συλλεκτών ή η τροποποίηση της σύστασης του ηλεκτρολύτη μπορούν να μειώσουν τον ρυθμό παραγωγής χλωρίου. Ωστόσο, οι προσεγγίσεις αυτές απαιτούν προσεκτικό έλεγχο, ώστε να αποφευχθεί υπερβολική κατανάλωση αντιδραστηρίων ή ανεπιθύμητες παρενέργειες [30].

Η μερική αφαλάτωση αποτελεί πιο ανθεκτική, αλλά ενεργειακά απαιτητική λύση. Προσεγγίσεις όπως η νανοδιήθηση, η ηλεκτροδιάλυση ή η χωρητική αποϊόντιση μπορούν να μειώσουν τη συγκέντρωση χλωριδίων, διατηρώντας παράλληλα ικανοποιητική αγωγιμότητα. Η μερική αφαλάτωση μειώνει τη διάβρωση, βελτιώνει τη σταθερότητα των μεμβρανών και αυξάνει την εκλεκτικότητα υπέρ της παραγωγής οξυγόνου [31].

1.2.6 Πιλοτικές και βιομηχανικές προσπάθειες

Αν και η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο τεχνολογικής ωριμότητας, αρκετές πιλοτικές και προ-εμπορικές προσπάθειες έχουν επιχειρήσει να αποδείξουν τη σκοπιμότητα χρήσης θαλασσινού νερού ως πρώτης ύλης για την παραγωγή υδρογόνου. Οι

μελέτες αυτές παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με πρακτικές παραμέτρους σχεδιασμού και συμβάλλουν στην ανάπτυξη νέων αρχιτεκτονικών συστημάτων [24].

Μια χαρακτηριστική μελέτη πρότεινε τη χρήση ενός αλκαλικού ηλεκτρολύτη ενσωματωμένου με μονάδα χονδροειδούς διήθησης και αποσκλήρυνσης με ασβέστη. Το σύστημα λειτουργούσε με ελάχιστα επεξεργασμένο θαλασσινό νερό και οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι η διατήρηση υψηλού pH κοντά στην άνοδο θα μπορούσε να περιορίσει την παραγωγή χλωρίου και να μειώσει τη διάβρωση. Η προσέγγισή τους επικεντρώθηκε στην απλοποιημένη προεπεξεργασία με σκοπό τη μείωση του λειτουργικού κόστους [51].

Μια άλλη προσπάθεια αφορούσε ένα σύστημα PEM εργαστηριακής κλίμακας, το οποίο προηγείτο πλήρους αφαλάτωσης μέσω αντίστροφης όσμωσης. Αν και ο ηλεκτρολύτης δεν επεξεργαζόταν άμεσα θαλασσινό νερό, η μελέτη πρότεινε μια υβριδική διαμόρφωση, στην οποία το θαλασσινό νερό θα μπορούσε να υποβάλλεται σε επιτόπια επεξεργασία και να τροφοδοτεί έναν συμβατικό ηλεκτρολύτη PEM. Η προσέγγιση αυτή βασίστηκε στην υψηλή απόδοση των σύγχρονων μονάδων αφαλάτωσης και έδωσε έμφαση στην καθαρότητα των αερίων και στην αξιοπιστία του συστήματος [8, 12].

Μια διαφορετική ομάδα διερεύνησε έναν ηλεκτρολύτη AEM συνδυασμένο με στάδιο νανοδιήθησης, το οποίο μείωνε τη συγκέντρωση χλωριδίων σε ενδιάμεσα επίπεδα. Η πρότασή τους επικεντρώθηκε στην εξισορρόπηση αγωγιμότητας και ανθεκτικότητας. Συνέστησαν τη χρήση τροφοδοσιών χαμηλής περιεκτικότητας σε χλωρίδια, ώστε να διατηρείται η ακεραιότητα των μεμβρανών χωρίς να επιβάλλονται οι ενεργειακές απαιτήσεις της πλήρους αφαλάτωσης [14].

Μια ακόμη ερευνητική ομάδα ανέπτυξε έναν αντιδραστήρα ροής εξοπλισμένο με θυσιαζόμενες ανόδους που καταναλώναν ιόντα χλωριδίου κατά τη λειτουργία. Η προσέγγιση αυτή στόχευε στη μείωση του σχηματισμού χλωρίου και στην παράταση της διάρκειας ζωής των ηλεκτροδίων, απομακρύνοντας τα χλωρίδια από την κύρια καταλυτική επιφάνεια [19].

Τέλος, αρκετές βιομηχανικές έννοιες έχουν εξετάσει αρθρωτά συστήματα, στα οποία η προεπεξεργασία θαλασσινού νερού, η ηλεκτρόλυση και ο καθαρισμός αερίων ενσωματώνονται σε μία ενιαία, μεταφερόμενη μονάδα. Οι μελέτες αυτές πρότειναν κλιμακώσιμες αρχιτεκτονικές που μπορούν να αναπτυχθούν κοντά σε παράκτιες εγκαταστάσεις ανανεώσιμης ενέργειας [32, 47].

2 Στοιχεία Θεωρίας

2.1 Εισαγωγή

Ο σχεδιασμός και η λειτουργία συστημάτων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού απαιτούν ένα ισχυρό θεωρητικό υπόβαθρο που να ενσωματώνει τις αρχές της ηλεκτροχημείας, τα φαινόμενα μεταφοράς, την επιστήμη των υλικών και τη μηχανική διεργασιών. Σε αντίθεση με τη συμβατική ηλεκτρόλυση γλυκού νερού, η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού εισάγει πρόσθετα επίπεδα φυσικοχημικής πολυπλοκότητας, τα οποία απορρέουν από την παρουσία διαλυμένων αλάτων, πολυσθενών ιόντων, οργανικών ενώσεων και αιωρούμενων στερεών. Τα συστατικά αυτά μεταβάλλουν θεμελιωδώς τις αντιδράσεις, τις διεπιφανειακές διεργασίες και τη μακροχρόνια σταθερότητα του συστήματος. Για τον λόγο αυτό, ένα αυστηρό θεωρητικό πλαίσιο είναι απαραίτητο για τον αξιόπιστο σχεδιασμό, την πρόβλεψη της απόδοσης και την ασφαλή λειτουργία πιλοτικών και βιομηχανικών εγκαταστάσεων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού.

Στον πυρήνα κάθε συστήματος ηλεκτρόλυσης βρίσκονται η θερμοδυναμική και η κινητική της διάσπασης του νερού. Οι θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που διέπουν την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου καθορίζουν τις ελάχιστες ενεργειακές απαιτήσεις και υπαγορεύουν τον βαθμό στον οποίο η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί αποδοτικά σε χημική ενέργεια. Στο θαλασσινό νερό, ωστόσο, εμφανίζονται πρόσθετες ανταγωνιστικές αντιδράσεις, με κυριότερη την αντίδραση παραγωγής χλωρίου (CER) στην άνοδο. Οι παρασιτικές αυτές διεργασίες μεταβάλλουν την τάση του στοιχείου, μειώνουν τη φαρανταϊκή απόδοση για την παραγωγή υδρογόνου και εισάγουν επικίνδυνα παραπροϊόντα.

Πέραν της χημείας των αντιδράσεων, τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού. Η μεταφορά των αντιδρώντων προς την επιφάνεια των ηλεκτροδίων και η απομάκρυνση των αερίων προϊόντων διέπονται από μηχανισμούς διάχυσης, συναγωγής και μετανάστευσης. Η υψηλή ιοντική ισχύς επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη δομή του ηλεκτρικού διπλοστρώματος, ενώ η παρουσία μαγνησίου και ασβεστίου ευνοεί φαινόμενα καθίζησης και επικαθίσεων. Οι επιδράσεις αυτές μεταβάλλουν τα τοπικά προφίλ συγκέντρωσης, επηρεάζουν τα υπερδυναμικά και ενδέχεται να προκαλέσουν χωρικές ανομοιομορφίες στην κατανομή του ρεύματος.

Οι μηχανισμοί διάβρωσης καθιστούν επίσης αναγκαία τη θεωρητική τους θεμελίωση. Η υποβάθμιση που προκαλείται από τα χλωριόντα ακολουθεί πολύπλοκες ηλεκτροχημικές διαδρομές, οι οποίες εξαρτώνται από το δυναμικό, το pH, τη θερμοκρασία και τις τοπικές βαθμίδες

συγκέντρωσης. Η κατάρρευση της παθητικοποίησης, η έναρξη τοπικής διάβρωσης (pitting) και η επιταχυνόμενη διάλυση των μετάλλων ελέγχονται από διεπιφανειακές ηλεκτροχημικές ισορροπίες. Αντίστοιχα, οι πολυμερικές μεμβράνες και οι προστατευτικές επικαλύψεις υφίστανται χημική προσβολή, η οποία διέπεται από την κινητική των αντιδράσεων και τα φαινόμενα μεταφοράς εντός των στερεών φάσεων. Η κατανόηση των διεργασιών αυτών επιτρέπει την ορθολογική επιλογή υλικών και υποστηρίζει την ανάπτυξη στρατηγικών προστασίας που ενισχύουν τη διάρκεια ζωής των επιμέρους εξαρτημάτων.

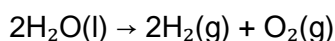
Τέλος, η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού δεν μπορεί να αξιολογηθεί αποκλειστικά στο επίπεδο μεμονωμένων αντιδράσεων ή υλικών, αλλά οφείλει να προσεγγιστεί ως ένα ολοκληρωμένο σύστημα μετατροπής ενέργειας. Η μοντελοποίηση σε επίπεδο συστήματος συνδέει την ηλεκτροχημική απόδοση με τις βοηθητικές ενεργειακές απαιτήσεις, όπως η άντληση, η προεπεξεργασία, ο διαχωρισμός αερίων, ο θερμοκός έλεγχος και τα ηλεκτρονικά ισχύος. Μέσω μαθηματικής μοντελοποίησης και προσομοίωσης καθίσταται δυνατή η αξιολόγηση της συνολικής ενεργειακής απόδοσης, ο εντοπισμός κρίσιμων περιορισμών και η διερεύνηση συμβιβασμών μεταξύ απόδοσης, ανθεκτικότητας και κόστους λειτουργίας.

2.2 Ηλεκτροχημικές Θεμελιώσεις

Η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού διέπεται από τις ίδιες θεμελιώδεις ηλεκτροχημικές αρχές που ισχύουν και για τη συμβατική ηλεκτρόλυση νερού· ωστόσο, η πρακτική της εφαρμογή μεταβάλλεται ουσιαστικά λόγω του πολύπλοκου χημικού περιβάλλοντος του φυσικού θαλασσινού νερού. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριόντων, πολλαπλών ανταγωνιστικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, μεταβαλλόμενης ιοντικής ισχύος και έντονων κινητήριων δυνάμεων διάβρωσης εισάγει πρόσθετους θερμοδυναμικούς, κινητικούς και μεταφορικούς περιορισμούς. Ως εκ τούτου, η σε βάθος κατανόηση αυτών των ηλεκτροχημικών θεμελίων είναι απαραίτητη για τον ακριβή σχεδιασμό των συστημάτων, τη βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης και την αξιολόγηση της μακροχρόνιας ανθεκτικότητας σε πιλοτικές γραμμές ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. [2], [5], [10], [41].

2.2.1 Θερμοδυναμική της διάσπασης του νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού διέπεται θεμελιωδώς από θερμοδυναμικές αρχές που καθορίζουν την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η συνολική αντίδραση της ηλεκτρόλυσης υπό πρότυπες συνθήκες είναι:



Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG της αντίδρασης αυτής καθορίζει το ελάχιστο ηλεκτρικό έργο που απαιτείται για την πραγματοποίηση της διεργασίας. Στους 25°C και υπό πίεση 1 atm, η ΔG είναι περίπου 237.2 kJ mol⁻¹, που αντιστοιχεί σε αναστρέψιμο δυναμικό κυψέλης ίσο με 1.229 V. Η τιμή αυτή αποτελεί το απόλυτο θεωρητικό κατώτατο όριο της τάσης λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης υπό ιδανικές συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας [41, 59]. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH , η οποία εκφράζει τη συνολική ενεργειακή απαίτηση συμπεριλαμβανομένης της θερμικής συνιστώσας, είναι περίπου 285.8 kJ mol⁻¹. Η διαφορά μεταξύ ΔH και ΔG αντιστοιχεί στη θερμική ενέργεια που μπορεί να παρασχεθεί ή να απομακρυνθεί ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας.

Το θεωρητικό αναστρέψιμο δυναμικό εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση του ηλεκτρολύτη. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από την εξίσωση Nernst:

$$E = E^{\circ} - (RT / nF) \ln Q$$

όπου E είναι το δυναμικό ισορροπίας, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, F η σταθερά του Faraday και Q το πηλίκο αντίδρασης. Στην ηλεκτρόλυση του νερού, οι μεταβολές των μερικών πιέσεων του υδρογόνου και του οξυγόνου, καθώς και η ενεργότητα του ηλεκτρολύτη, επηρεάζουν άμεσα το δυναμικό ισορροπίας [2, 41].

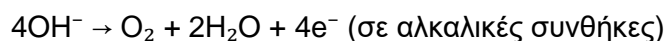
Στην ηλεκτρόλυση του θαλασσινού νερού, η κατάσταση είναι πιο σύνθετη, διότι ο ηλεκτρολύτης δεν αποτελεί καθαρό υδατικό σύστημα. Η υψηλή ιοντική ισχύς μεταβάλλει τους συντελεστές ενεργότητας και μετατοπίζει ελαφρώς τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αν και οι μετατοπίσεις αυτές είναι συνήθως μικρές, επηρεάζουν τόσο το αναστρέψιμο δυναμικό όσο και τη διαθέσιμη κινητήρια δύναμη για τις επιθυμητές αντιδράσεις [3, 10]. Επιπλέον, η παρουσία ιόντων χλωρίου εισάγει εναλλακτικές θερμοδυναμικά επιτρεπτές οξειδωτικές διαδρομές, οι οποίες ανταγωνίζονται την εξέλιξη οξυγόνου, όπως αναλύεται στην επόμενη υποενότητα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τη ΔG και, κατά συνέπεια, το αναστρέψιμο δυναμικό. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η θερμοδυναμική απαίτηση μειώνεται, γεγονός που εξηγεί εν μέρει το ενδιαφέρον για συστήματα ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο, στα συστήματα θαλασσινού νερού, η αύξηση της θερμοκρασίας εντείνει τη διάβρωση, την υποβάθμιση των μεμβρανών και τις ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις [5, 19]. Συνεπώς, το θερμοδυναμικό πλεονέκτημα της υψηλής θερμοκρασίας πρέπει να εξισορροπείται προσεκτικά με τους περιορισμούς ανθεκτικότητας των υλικών.

Συμπεραίνεται ότι η διάσπαση του νερού περιορίζεται θεμελιωδώς από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και το αντίστοιχο αναστρέψιμο δυναμικό. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, αποκλίσεις από την ιδανική θερμοδυναμική συμπεριφορά προκύπτουν από την ιοντική ισχύ, τη χλωριούχο χημεία και τις θερμοκρασιακές εξαρτήσεις. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν το απόλυτο θεωρητικό πλαίσιο εντός του οποίου οφείλουν να λειτουργούν όλοι οι πρακτικοί ηλεκτρολύτες θαλασσινού νερού.

2.2.2 Ανταγωνιστικές αντιδράσεις σε θαλασσινό νερό

Σε αντίθεση με την ηλεκτρόλυση γλυκού νερού, η ηλεκτρόλυση του θαλασσινού νερού πραγματοποιείται σε ένα σύνθετο αντιδραστικό περιβάλλον, στο οποίο πολλαπλές ανοδικές αντιδράσεις είναι τόσο θερμοδυναμικά όσο και κινητικά προσβάσιμες. Η επιθυμητή ανοδική διεργασία είναι η αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου (OER):



Ωστόσο, το θαλασσινό νερό περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων χλωρίου, οι οποίες επιτρέπουν την αντίδραση εξέλιξης χλωρίου (CER):



Από καθαρά θερμοδυναμική άποψη, το πρότυπο δυναμικό της CER σε όξινο περιβάλλον είναι 1.36 V έναντι του πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου, τιμή ελαφρώς υψηλότερη από το πρότυπο δυναμικό της OER στα 1.23 V. Σε αλκαλικές συνθήκες, η διαφορά αυτή μειώνεται περαιτέρω λόγω της εξάρτησης από το pH [26, 27]. Η εγγύτητα των θερμοδυναμικών δυναμικών συνεπάγεται ότι και οι δύο αντιδράσεις μπορούν να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στο άνοδο υπό συνθήκες λειτουργίας.

Η πραγματική κατανομή του ρεύματος μεταξύ OER και CER καθορίζεται κυρίως από κινητικούς παράγοντες και όχι αποκλειστικά από τη θερμοδυναμική. Παράγοντες όπως τα ενεργειακά φράγματα ενεργοποίησης, οι ενέργειες προσρόφησης, η ηλεκτρονιακή δομή του καταλύτη και οι τοπικές συγκεντρώσεις ιόντων ρυθμίζουν την εκλεκτικότητα [6, 14, 15]. Σε πολλά συμβατικά υλικά ηλεκτροδίων, η οξειδωση του χλωρίου εμφανίζει ταχύτερη κινητική από την εξέλιξη οξυγόνου, οδηγώντας σε σημαντική απώλεια της Φαρανταϊκής απόδοσης για την παραγωγή υδρογόνου.

Η Φαρανταϊκή απόδοση εκφράζει το ποσοστό του ηλεκτρικού ρεύματος που συνεισφέρει στην επιθυμητή χημική μετατροπή. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, η Φαρανταϊκή απόδοση για το υδρογόνο μειώνεται όταν σημαντικό μέρος του ανοδικού ρεύματος διοχετεύεται στην

παραγωγή χλωρίου αντί στην παραγωγή οξυγόνου. Αυτό όχι μόνο μειώνει την απόδοση υδρογόνου, αλλά δημιουργεί και σοβαρούς κινδύνους ασφάλειας και διάβρωσης λόγω σχηματισμού χλωρίου και υποχλωριωδών ειδών [2, 34, 35].

Το αντιδραστικό μικροπεριβάλλον κοντά στην άνοδο επηρεάζει έντονα την εκλεκτικότητα. Το τοπικό pH, η συγκέντρωση των χλωριούχων και η δομή της επιφάνειας του καταλύτη καθορίζουν την κυριαρχία της OER ή της CER. Πλήθος μελετών δείχνουν ότι η αύξηση της τοπικής αλκαλικότητας καταστέλλει την CER μετατοπίζοντας την οξειδωση του χλωρίου σε υψηλότερα υπερδυναμικά, ενώ ταυτόχρονα σταθεροποιεί τα ενδιάμεσα της εξέλιξης οξυγόνου σε κατάλληλους καταλύτες [6, 26]. Για τον λόγο αυτό, τα αλκαλικά και τα συστήματα με ανιοντοανταλλακτικές μεμβράνες εμφανίζουν συνήθως υψηλότερη εκλεκτικότητα υπέρ της OER σε σχέση με τα όξινα συστήματα τύπου PEM όταν υπάρχει παρουσία χλωρίου [30, 43].

Η κινητική των αντιδράσεων επηρεάζεται επιπλέον από τη μεταφορά μάζας. Υπό στάσιμες συνθήκες, τα ιόντα χλωρίου μπορούν να συσσωρευτούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ευνοώντας την CER. Ο κατάλληλος υδροδυναμικός σχεδιασμός και η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη μειώνουν την πόλωση συγκέντρωσης και βελτιώνουν την εκλεκτικότητα της OER [25].

2.2.3 Επιδράσεις Αλατότητας, pH και Ιοντικής Ισχύος

Η αλατότητα διαδραματίζει θεμελιώδη ρόλο στη διαμόρφωση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών θαλασσινού νερού. Το φυσικό θαλασσινό νερό περιέχει περίπου 0.6 mol L^{-1} χλωριούχο νάτριο, καθώς και σημαντικές συγκεντρώσεις ιόντων μαγνησίου, ασβεστίου, θειικών και διττανθρακικών. Η υψηλή αυτή ιοντική ισχύς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αγωγιμότητα, την κατανομή φορτίου στη διεπιφάνεια, την κινητική των αντιδράσεων και τη σταθερότητα των υλικών [7, 29].

Από αμιγώς ηλεκτρική σκοπιά, η υψηλή αλατότητα αυξάνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, γεγονός που μειώνει τις ωμικές απώλειες και μπορεί να περιορίσει την απαιτούμενη τάση της κυψέλης για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ευνοϊκό για την ενεργειακή απόδοση και αποτελεί έναν από τους λόγους για τους οποίους το θαλασσινό νερό εμφανίζεται αρχικά ελκυστικό ως ηλεκτρολυτικό μέσο [32]. Ωστόσο, το πλεονέκτημα αυτό αντισταθμίζεται από τις αρνητικές χημικές και κινητικές επιδράσεις των χλωριούχων και των πολυσθενών ιόντων.

Το pH επηρεάζει καθοριστικά τις αντιδραστικές διαδρομές και την κινητική. Σε αλκαλικές συνθήκες, η OER ακολουθεί μηχανισμούς μέσω υδροξειδίων, ενώ η CER καθίσταται κινητικά λιγότερο ευνοϊκή λόγω αύξησης των υπερδυναμικών οξειδωσης του χλωρίου. Συνεπώς, οι

αλκαλικοί ηλεκτρολύτες και οι ηλεκτρολύτες με ανιοντοανταλλακτικές μεμβράνες εμφανίζουν συνήθως μεγαλύτερη εκλεκτικότητα υπέρ της εξέλιξης οξυγόνου σε σχέση με τα όξινα συστήματα [6, 30]. Αντιθέτως, σε όξινες συνθήκες, η CER ευνοείται έντονα, καθιστώντας τη άμεση ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού σε συστήματα PEM θεμελιωδώς ασταθή χωρίς πλήρη αφαλάτωση [35, 38].

Το τοπικό pH στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων συχνά αποκλίνει από την τιμή του ογκώδους ηλεκτρολύτη λόγω δημιουργίας βαθμίδων συγκέντρωσης που προκαλούνται από τις αντιδράσεις. Στο άνοδο, η παραγωγή πρωτονίων κατά την OER μπορεί να μειώσει το τοπικό pH, προάγοντας την οξείδωση του χλωρίου ακόμη και όταν ο ογκώδης ηλεκτρολύτης είναι αλκαλικός. Ο έλεγχος του διεπιφανειακού pH μέσω ρυθμιστικών διαλυμάτων, υδροδυναμικών συνθηκών ή σχεδιασμού καταλυτών είναι επομένως απαραίτητος για τη διατήρηση της εκλεκτικότητας [15, 22].

Η ιοντική ισχύς μεταβάλλει το πάχος και τη δομή του ηλεκτρικού διπλοστρώματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η υψηλή ιοντική ισχύς συμπιέζει το διπλοστρώμα, αυξάνοντας τα διεπιφανειακά ηλεκτρικά πεδία και μεταβάλλοντας τις ενέργειες προσρόφησης των ενδιάμεσων ειδών. Τα φαινόμενα αυτά επηρεάζουν τόσο την OER όσο και την CER με τρόπους που ακόμη αποτελούν αντικείμενο εντατικής έρευνας [10, 17].

Τα πολυσθενή ιόντα, όπως τα Mg^{2+} και Ca^{2+} , εισάγουν πρόσθετες δυσκολίες. Σε αλκαλικές συνθήκες σχηματίζουν ευχερώς αδιάλυτα υδροξείδια, τα οποία επικαθίζονται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και των μεμβρανών. Η επικαθίλωση αυτή φράσσει τις ενεργές θέσεις, αυξάνει την αντίσταση μεταφοράς μάζας και επιταχύνει την υποβάθμιση της απόδοσης [23, 40]. Τα θειικά και τα διττανθρακικά ιόντα συμμετέχουν σε δευτερεύουσες ισορροπίες που επιπλέον περιπλέκουν τη μακροχρόνια σταθερότητα.

2.2.4 Πηγές Υπερδυναμικών και Απώλειες Απόδοσης

Αν και η θερμοδυναμική καθορίζει την ελάχιστη τάση για τη διάσπαση του νερού, η πρακτική ηλεκτρόλυση του θαλασσινού νερού απαιτεί σημαντικά υψηλότερες τάσεις λόγω πολλαπλών μη αντιστρεπτών μηχανισμών απώλειας. Οι απώλειες αυτές περιγράφονται συλλογικά ως υπερδυναμικά και διακρίνονται σε υπερδυναμικά ενεργοποίησης, ωμικά και μεταφοράς μάζας.

Το υπερδυναμικό ενεργοποίησης προκύπτει από τα εγγενή κινητικά φράγματα που συνοδεύουν τη μεταφορά φορτίου στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Τόσο η αντίδραση εξέλιξης υδρογόνου στο καθόδιο όσο και η αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου στο άνοδο απαιτούν πρόσθετη ενέργεια για να υπερβούν τα φράγματα αυτά. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, τα υπερδυναμικά ενεργοποίησης είναι συνήθως υψηλότερα από ό,τι στα συστήματα γλυκού νερού, λόγω

δηλητηρίασης των καταλυτών από χλωριούχα, ανταγωνιστικής προσρόφησης αλογονιδίων και διάβρωσης των επιφανειών [16, 49].

Οι ωμικές απώλειες προέρχονται από την ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, των μεμβρανών, των ηλεκτροδίων και των εξωτερικών κυκλωμάτων. Αν και το θαλασσινό νερό παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα στον όγκο του, οι μεμβράνες συχνά υφίστανται μείωση της αγωγιμότητάς τους λόγω διέλευσης χλωριούχων και χημικής υποβάθμισης. Επιπλέον, οι αντιστάσεις επαφής στα διαβρωμένα διπολικά πλακίδια συμβάλλουν σημαντικά στη συνολική ωμική απώλεια με την πάροδο του χρόνου [51, 52].

Το υπερδυναμικό μεταφοράς μάζας εμφανίζεται όταν τα αντιδρώντα είδη δεν μπορούν να μεταφερθούν προς τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων ή όταν τα προϊόντα δεν απομακρύνονται με ρυθμό αντίστοιχο της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος. Στο θαλασσινό νερό, η συσσώρευση φυσαλίδων, οι βαθμίδες συγκέντρωσης ιόντων και τα επικαθήμενα άλατα αυξάνουν την αντίσταση διάχυσης και μειώνουν τη διαθέσιμη ενεργό επιφάνεια. Τα φαινόμενα αυτά εντείνονται σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος [25, 62].

Οι απώλειες απόδοσης στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού οφείλονται επίσης σε παρασιτικές παράπλευρες αντιδράσεις, κυρίως στην εξέλιξη χλωρίου. Η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται για την παραγωγή χλωρίου δεν συμβάλλει στην παραγωγή υδρογόνου και συνεπώς μειώνει τη συνολική ενεργειακή απόδοση. Πρόσθετες ενεργειακές απώλειες προκύπτουν από τις βοηθητικές μονάδες, όπως αντλίες, συστήματα προεπεξεργασίας, μονάδες διαχωρισμού αερίων και συστήματα ελέγχου [21, 59].

Υπολογιστικά μοντέλα επιβεβαιώνουν ότι το συνδυασμένο αποτέλεσμα των υπερδυναμικών ενεργοποίησης, των ωμικών απωλειών και των περιορισμών μεταφοράς μάζας οδηγεί σε τάσεις λειτουργίας που είναι συνήθως κατά 0.5 έως 1.0 V υψηλότερες από το θερμοδυναμικό ελάχιστο υπό πρακτικές συνθήκες θαλασσινού νερού [60, 63]. Η αύξηση αυτή της τάσης μεταφράζεται άμεσα σε μείωση της ηλεκτρικής απόδοσης.

Καταληκτικά, τα υπερδυναμικά αποτελούν την κυρίαρχη πηγή αναποτελεσματικότητας στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού. Προκύπτουν από θεμελιώδεις κινητικούς περιορισμούς, φαινόμενα μεταφοράς, υποβάθμιση υλικών και παράπλευρες αντιδράσεις. Η ελαχιστοποίησή τους μέσω σχεδιασμού καταλυτών, βελτιστοποίησης μεμβρανών, υδροδυναμικού σχεδιασμού και ολοκλήρωσης σε επίπεδο συστήματος είναι απαραίτητη για την επίτευξη ενεργειακά ανταγωνιστικής παραγωγής υδρογόνου από θαλασσινό νερό.

2.3 Επιστήμη Υλικών και Διάβρωσης

Η απόδοση, η ανθεκτικότητα και η ασφάλεια των συστημάτων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού καθορίζονται θεμελιωδώς από την επιλογή των υλικών και τη συμπεριφορά τους έναντι διάβρωσης. Σε αντίθεση με τη συμβατική ηλεκτρόλυση γλυκού νερού, τα θαλάσσια περιβάλλοντα εκθέτουν τα δομικά και ηλεκτροχημικά στοιχεία του συστήματος σε επιθετικά ιόντα χλωρίου, πολυσθενή άλατα, διαλυμένο οξυγόνο, μεταβαλλόμενα πεδία pH και βιολογικούς ρύπους. Οι συνθήκες αυτές επιταχύνουν την ηλεκτροχημική υποβάθμιση, προάγουν τη δημιουργία τοπικών μηχανισμών διάβρωσης και υπονομεύουν τη μακροχρόνια λειτουργική σταθερότητα. Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού απαιτεί ένα αυστηρό πλαίσιο επιστήμης υλικών που να ενσωματώνει την ηλεκτροκατάλυση, τη χημεία των μεμβρανών, τη θεωρία της διάβρωσης και τη μηχανική επιφανειών. Η παρούσα ενότητα εξετάζει τις βασικές κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιούνται σε συστήματα ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού, καθώς και τους κυρίαρχους μηχανισμούς διάβρωσης που περιορίζουν την απόδοσή τους.

2.3.1 Υλικά Ηλεκτροδίων για Ηλεκτρόλυση Θαλασσινού Νερού

Τα ηλεκτρόδια αποτελούν τα βασικά λειτουργικά στοιχεία κάθε συστήματος ηλεκτρόλυσης και υπόκεινται ταυτόχρονα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, ακραία ηλεκτροχημικά δυναμικά και διαβρωτικά ηλεκτρολύτες πλούσιους σε χλωριούχα ιόντα. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, το άνοδο είναι ιδιαίτερα ευάλωτο, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας ισχυρά οξειδωτικών συνθηκών και χλωριούχων ιόντων που προάγουν την ταχεία υποβάθμιση των υλικών.

Τα κράματα με βάση το νικέλιο συγκαταλέγονται στα πλέον μελετημένα υλικά ηλεκτροδίων για αλκαλική ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού. Το νικέλιο εμφανίζει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την αντίδραση εξέλιξης οξυγόνου υπό αλκαλικές συνθήκες και προσφέρει σχετικά χαμηλό κόστος και υψηλή μηχανική αντοχή. Τα κράματα νικελίου σιδήρου και τα διπλά υδροξείδια νικελίου σιδήρου σε στρωματική δομή βελτιώνουν περαιτέρω την κινητική της εξέλιξης οξυγόνου μέσω συνεργιστικών ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο μετάλλων. Ωστόσο, σε περιβάλλοντα που περιέχουν χλωριούχα, τα κράματα νικελίου υφίστανται εντοπισμένη διάβρωση τύπου βοθρίων και αποδόμηση της παθητικοποίησης της επιφάνειας, γεγονός που οδηγεί σε σταδιακή απώλεια καταλυτικής δραστηριότητας και δομικής ακεραιότητας.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες αποτελούν επίσης ελκυστικά υλικά λόγω του χαμηλού κόστους, της υψηλής μηχανικής αντοχής και της ευκολίας κατεργασίας. Ωστενιτικές ποιότητες όπως ο 316L περιέχουν μολυβδαίνιο, το οποίο ενισχύει την αντοχή έναντι τοπικής διάβρωσης. Παρ' όλα αυτά, υπό συνθήκες ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού, ακόμη και οι υψηλά κραματωμένοι ανοξειδωτοι

χάλυβες εμφανίζουν διάσπαση του παθητικού στρώματος οξειδίου του χρωμίου υπό ανοδική πόλωση. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε επιταχυνόμενη δημιουργία βοθρίων και διαλυτοποίηση σε υπερπαθητική περιοχή, ιδιαίτερα σε ατέλειες της μικροδομής και στα όρια κόκκων.

Επιστρώσεις ευγενών μεταλλικών οξειδίων, όπως το διοξείδιο του ρουθηνίου και το διοξείδιο του ιριδίου, παραμένουν μέχρι σήμερα τα πλέον ανθεκτικά ανοδικά υλικά έναντι διάβρωσης. Τα οξείδια αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική καταλυτική δραστικότητα για την εξέλιξη οξυγόνου, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ισχυρή αντοχή στη χλωριούχο υποβάθμιση. Το διοξείδιο του ιριδίου, ειδικότερα, επιδεικνύει εξαιρετική σταθερότητα σε εξαιρετικά επιθετικές ανοδικές συνθήκες. Εντούτοις, το εξαιρετικά υψηλό κόστος και η περιορισμένη διαθεσιμότητά του περιορίζουν δραστικά τη δυνατότητα μαζικής εφαρμογής. Το διοξείδιο του ρουθηνίου παρουσιάζει υψηλή αρχική δραστικότητα, αλλά υφίσταται σταδιακή διάλυση σε μεγάλους χρόνους λειτουργίας.

Για τον μετριασμό της διάβρωσης με διατήρηση της καταλυτικής απόδοσης έχουν αναπτυχθεί διάφορες αντιδιαβρωτικές στρατηγικές. Σε αυτές περιλαμβάνονται αρχιτεκτονικές επιστρώσεων με βαθμίδες σύστασης, κραματώσεις με στοιχεία αναστολής διάβρωσης όπως το τιτάνιο και το ταντάλιο, καθώς και τεχνικές επιφανειακής αναδόμησης που σχηματίζουν προστατευτικά στρώματα οξυδροξειδίων *in situ*. Επιπλέον, έχουν προταθεί έννοιες θυσιών ανοδίων και ηλεκτροχημικός έλεγχος παθητικοποίησης για τη ρύθμιση της ενεργότητας των χλωριούχων στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου. Παρά τη σημαντική πρόοδο, η επίτευξη μακροχρόνιας σταθερότητας ηλεκτροδίων με αποδεκτό κόστος εξακολουθεί να αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα εμπόδια για την εμπορική αξιοποίηση της ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού.

2.3.2 Μεμβράνες και διαχωριστές

Οι μεμβράνες και τα διαχωριστικά επιτελούν κρίσιμες λειτουργίες στα συστήματα ηλεκτρόλυσης, καθώς διαχωρίζουν τα παραγόμενα αέρια, μεταφέρουν τους φορείς φορτίου και αποτρέπουν τη δημιουργία ηλεκτρικών βραχυκυκλωμάτων. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, τα στοιχεία αυτά εκτίθενται όχι μόνο σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία και δραστικά χημικά είδη, αλλά και σε χλωριούχα ιόντα, διαλυμένα άλατα και μεταβαλλόμενες βαθμίδες pH.

Οι μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων χρησιμοποιούνται ευρέως σε συστήματα υψηλής απόδοσης λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας και των εξαιρετικών ιδιοτήτων διαχωρισμού αερίων. Ωστόσο, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη χλωριούχο ρύπανση. Τα χλωριούχα ιόντα διεισδύουν στη πολυμερική μήτρα και καταλύουν τη χημική υποβάθμιση των σουλφονικών λειτουργικών ομάδων. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας, αύξηση της διαπερατότητας αερίων, μηχανική ευθραυστότητα και πρόωρη αστοχία της

μεμβράνης. Για τον λόγο αυτό, τα συστήματα αυτά απαιτούν σχεδόν πλήρη αφαλάτωση του νερού τροφοδοσίας πριν από τη λειτουργία.

Οι μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων λειτουργούν σε αλκαλικό περιβάλλον και μεταφέρουν ιόντα υδροξειδίου αντί πρωτονίων. Η δυνατότητά τους να συνεργάζονται με καταλύτες μη ευγενών μετάλλων τις καθιστά ελκυστικές για εφαρμογές ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Ωστόσο, τα χλωριούχα ιόντα μεταναστεύουν εύκολα μέσω των μεμβρανών αυτών και ανταγωνίζονται τη μεταφορά των υδροξειδίων. Αυτό μειώνει την ιοντική αγωγιμότητα και προκαλεί χημική προσβολή των τεταρτοταγών αμμωνιακών λειτουργικών ομάδων του πολυμερούς. Η διόγκωση της μεμβράνης, η απώλεια μηχανικής ακεραιότητας και η ταχεία πτώση της ηλεκτροχημικής απόδοσης αποτελούν συνήθεις μηχανισμούς αστοχίας υπό παρατεταμένη έκθεση σε χλωριούχα.

Τα πορώδη διαφράγματα αποτελούν χημικά πιο ανθεκτική εναλλακτική λύση για αλκαλικά συστήματα. Τα διαχωριστικά αυτά βασίζονται στη φυσική δομή των πόρων τους και όχι στη χημεία ανταλλαγής ιόντων για τον διαχωρισμό των ηλεκτροδίων. Κεραμικά διαφράγματα, υποκατάστατα αμιάντου και σύνθετα πολυμερικού κεραμικού παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε χλωριούχα και οξειδωτικές συνθήκες. Παρά ταύτα, τα πορώδη διαφράγματα εμφανίζουν χαμηλότερη ιονική εκλεκτικότητα, αυξημένη ωμική αντίσταση και ευπάθεια σε φραγή πόρων λόγω επικαθίλωσης αλάτων και βιοεπίπλευσης. Συνεπώς, η επιλογή μεμβράνης στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού αποτελεί συμβιβασμό μεταξύ ιοντικής απόδοσης, χημικής σταθερότητας και αξιοπιστίας του συστήματος.

2.3.3 Μηχανισμοί Διάβρωσης σε Χλωριούχα Περιβάλλοντα

Η διάβρωση στα συστήματα ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού κυριαρχείται από εντοπισμένους μηχανισμούς υποβάθμισης, οι οποίοι εξελίσσονται πολύ ταχύτερα από τη γενικευμένη διάβρωση. Η παρουσία χλωριούχων ιόντων διαταράσσει τα παθητικά οξειδικά στρώματα και δημιουργεί ιδιαίτερα επιθετικά ηλεκτροχημικά μικροπεριβάλλοντα σε σημεία ατελειών.

Η διάβρωση τύπου βοθρίων αποτελεί την πλέον καταστροφική μορφή εντοπισμένης προσβολής σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα χλωριούχα ιόντα προσροφώνται στην παθητική μεταλλική επιφάνεια και διεισδύουν σε ατέλειες του προστατευτικού οξειδικού στρώματος. Μόλις επέλθει τοπική αποπαθητικοποίηση, η ανοδική διάλυση επιταχύνεται εντός μικροσκοπικών κοιλοτήτων, σχηματίζοντας βαθιά βοθρία που επεκτείνονται ταχύτατα υπό ανοδική πόλωση. Η διάβρωση αυτή υπονομεύει σοβαρά τη μηχανική ακεραιότητα των ηλεκτροδίων και μπορεί να οδηγήσει σε αιφνίδια μηχανική αστοχία ακόμη και όταν η συνολική απώλεια μάζας είναι μικρή.

Η διάβρωση σχισμών αναπτύσσεται σε γεωμετρικά θωρακισμένες περιοχές όπως διεπιφάνειες παρεμβυσμάτων, ενώσεις κοχλιών και πορώδεις επιστρώσεις. Η περιορισμένη μεταφορά μάζας εντός των σχισμών οδηγεί σε τοπική οξίνιση και συσσώρευση χλωριούχων. Το ιδιαίτερα επιθετικό αυτό μικροπεριβάλλον προκαλεί ταχεία διάλυση του μετάλλου, η οποία είναι δύσκολο να ανιχνευθεί εξωτερικά. Στα συστήματα ηλεκτρόλυσης, η διάβρωση σχισμών εμφανίζεται συχνά σε σημεία έδρασης των ηλεκτροδίων, στις διεπιφάνειες διπολικών πλακών και σε ατέλειες επιστρώσεων.

Η ρηγμάτωση λόγω διάβρωσης υπό τάση αποτελεί έναν ιδιαίτερα επικίνδυνο μηχανισμό υποβάθμισης, καθώς συνδυάζει μηχανικές καταπονήσεις με ηλεκτροχημική προσβολή. Εφελκυστικές τάσεις προκύπτουν από θερμικούς κύκλους, διαφορές πίεσης και περιορισμούς συναρμολόγησης. Σε χλωριούχα περιβάλλοντα, οι τάσεις αυτές προάγουν την έναρξη και τη διάδοση ρωγμών κατά μήκος των ορίων κόκκων. Μετά την εκκίνησή τους, οι ρωγμές μπορούν να εξαπλωθούν ταχέως μέσω φερόντων στοιχείων, προκαλώντας καταστροφική αστοχία χωρίς σημαντική πλαστική παραμόρφωση.

Οι μηχανισμοί αυτοί δρουν συνεργιστικά στα συστήματα ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού και επιτείνονται από τις υψηλές τάσεις λειτουργίας, τις αυξημένες θερμοκρασίες και τις μεταβαλλόμενες ηλεκτροχημικές συνθήκες. Η αποτελεσματική αντιδιαβρωτική προστασία απαιτεί επομένως όχι μόνο κατάλληλη επιλογή υλικών αλλά και προσεκτικό μηχανικό σχεδιασμό, ελεγχόμενες συνθήκες λειτουργίας και συνεχή παρακολούθηση της κατάστασης των στοιχείων.

2.3.4 Τεχνολογίες Επιστρώσεων και Προστατευτικά Στρώματα

Οι προστατευτικές επιστρώσεις αποτελούν μία από τις πλέον αποτελεσματικές προσεγγίσεις για την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής των εξαρτημάτων στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού. Οι επιστρώσεις αυτές επιτελούν πολλαπλές λειτουργίες, όπως αντιδιαβρωτική προστασία, καταλυτική ενίσχυση, έλεγχο ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίσταση στη ρύπανση της επιφάνειας.

Οι επιστρώσεις μεταλλικών οξειδίων με βάση το διοξείδιο του ιριδίου, το διοξείδιο του ρουθηνίου και μικτά μεταλλικά οξείδια χρησιμοποιούνται ευρέως στα άνοδα. Οι επιστρώσεις αυτές συνδυάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με εξαιρετική καταλυτική δραστηριότητα και αντοχή σε οξειδωτική διάλυση. Τα μικτά μεταλλικά οξείδια βελτιώνουν την πρόσφυση και περιορίζουν τη διαρροή ευγενών μετάλλων. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των υλικών αυτών παραμένει σημαντικός οικονομικός περιορισμός.

Τα κεραμικά φραγμοστρώματα, όπως τα οξειδία του τιτανίου, του αργιλίου και του ζirkονίου, προσφέρουν εξαιρετική χημική αντοχή έναντι χλωριούχων ιόντων. Οι επιστρώσεις αυτές λειτουργούν ως φράγματα διάχυσης που εμποδίζουν τη διείσδυση των χλωριούχων, διατηρώντας παράλληλα ηλεκτρική μόνωση ή ελεγχόμενη αγωγιμότητα. Τεχνικές όπως η θερμική εκτόξευση πλάσματος, η μέθοδος sol-gel και η απόθεση κατά ατομικά στρώματα χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή τους. Η κύρια πρόκληση έγκειται στην αποφυγή αποκόλλησης των επιστρώσεων υπό θερμικούς κύκλους και ηλεκτροχημική καταπόνηση.

Οι πολυμερικές επιστρώσεις με βάση φθοριούχα πολυμερή και εποξειδικά συστήματα εφαρμόζονται σε διπολικές πλάκες, σωληνώσεις και δομικά εξαρτήματα. Οι επιστρώσεις αυτές παρέχουν ισχυρή αντοχή σε χλωριούχα και ηλεκτρική μόνωση. Ωστόσο, η μακροχρόνια σταθερότητά τους υπό συνδυασμένη θερμική, χημική και ηλεκτροχημική καταπόνηση παραμένει περιορισμένη.

Προηγμένες τεχνικές επιφανειακής μηχανικής, όπως επιστρώσεις με βαθμίδες σύστασης, πολυστρωματικές αρχιτεκτονικές και in situ ανακατασκευαζόμενες καταλυτικές επιφάνειες, χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο για τον συνδυασμό αντιδιαβρωτικής προστασίας και καταλυτικής απόδοσης. Οι στρατηγικές αυτές επιτρέπουν τον διαχωρισμό του δομικού και του ηλεκτροχημικού ρόλου εντός ενός μόνο εξαρτήματος. Παρά τη σημαντική πρόοδο, η υποβάθμιση των επιστρώσεων, ο σχηματισμός μικροσπών και η μηχανική αστοχία παραμένουν αναπόφευκτα σε μεγάλους χρόνους λειτουργίας. Ως εκ τούτου, η επιστήμη των επιστρώσεων εξακολουθεί να αποτελεί κρίσιμο ερευνητικό μέτωπο για τη βιωσιμότητα των τεχνολογιών ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού.

2.4 Μοντελοποίηση Συστήματος και Στοιχεία Συστήματος LTI

Ο σχεδιασμός και η λειτουργία μιας πιλοτικής γραμμής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού δεν απαιτούν μόνο λεπτομερή ηλεκτροχημική κατανόηση, αλλά και ισχυρή μοντελοποίηση σε επίπεδο συστήματος. Τα συστήματα ηλεκτρόλυσης εμφανίζουν δυναμική συμπεριφορά, η οποία διέπεται από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρικών, χημικών, θερμικών και υδραυλικών διεργασιών. Για την πρόβλεψη της απόδοσης του συστήματος, τη διασφάλιση της ευστάθειας και τη δυνατότητα σχεδίασης συστημάτων ελέγχου, η μαθηματική μοντελοποίηση είναι απολύτως απαραίτητη. Μία από τις πλέον διαδεδομένες προσεγγίσεις στη μηχανική ανάλυση είναι η αναπαράσταση των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων ως δυναμικών συστημάτων και η προσέγγισή τους ως γραμμικών χρονικά αναλλοίωτων συστημάτων γύρω από επιλεγμένα σημεία λειτουργίας. Τα μοντέλα αυτά επιτρέπουν την πρόβλεψη της απόκρισης, τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών

παραμέτρων και την ανάπτυξη προηγμένων στρατηγικών ελέγχου. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, όπου ισχυρές μη γραμμικότητες προκύπτουν από τη χημεία των χλωριούχων, τη διάβρωση και τα φαινόμενα μεταφοράς, η δυναμική μοντελοποίηση καθίσταται ακόμη πιο κρίσιμη [2], [7], [62].

2.4.1 Ηλεκτρολύτης ως δυναμικό σύστημα

Ένας ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως ένα σύνθετο δυναμικό σύστημα, στο οποίο η ηλεκτρική ισχύς εισόδου μετατρέπεται σε χημική ενέργεια αποθηκευμένη στο παραγόμενο υδρογόνο. Η δυναμική συμπεριφορά προκύπτει από τη σύζευξη των ηλεκτρικών κυκλωμάτων, των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, της μεταφοράς μάζας και των θερμικών διεργασιών. Στον πυρήνα της μοντελοποίησης του συστήματος βρίσκεται ο ορισμός των μεταβλητών κατάστασης, οι οποίες περιγράφουν τη στιγμιαία κατάσταση του συστήματος. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, οι σημαντικότερες μεταβλητές κατάστασης περιλαμβάνουν το ρεύμα της κυψέλης, την τάση της κυψέλης, τα προφίλ συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία, τις μερικές πιέσεις των αερίων και την κατανομή των ιοντικών ειδών κοντά στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων [3], [8].

Το εφαρμοζόμενο ρεύμα καθορίζει άμεσα τον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου μέσω του νόμου του Faraday. Ωστόσο, το ρεύμα δεν εξαρτάται μόνο από την εξωτερική πηγή ισχύος αλλά και από τις εσωτερικές ηλεκτρικές αντιστάσεις και την κινητική των αντιδράσεων. Η τάση της κυψέλης αποτελείται από το αναστρέψιμο θερμοδυναμικό δυναμικό και από πρόσθετα υπερδυναμικά που προκύπτουν από απώλειες ενεργοποίησης, ωμικές απώλειες και περιορισμούς μεταφοράς μάζας. Οι συνιστώσες αυτές μεταβάλλονται δυναμικά με τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των ιόντων και την κατάσταση των ηλεκτροδίων [16], [59].

Τα προφίλ συγκέντρωσης στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη αποτελούν μία ακόμη κρίσιμη μεταβλητή κατάσταση. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, αναπτύσσονται βαθμίδες υδροξειδίων, χλωριούχων, διαλυμένων αερίων και μεταλλικών κατιόντων κοντά στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, οι οποίες εξελίσσονται με τον χρόνο. Οι βαθμίδες αυτές επηρεάζουν την εκλεκτικότητα μεταξύ της εξέλιξης οξυγόνου και της εξέλιξης χλωρίου και μεταβάλλουν την αποτελεσματική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη [10], [23]. Η συγκέντρωση αερίων στην περιοχή των ηλεκτροδίων επηρεάζει επίσης τον σχηματισμό φυσαλίδων, ο οποίος με τη σειρά του μεταβάλλει την ενεργό επιφάνεια και τους τοπικούς συντελεστές μεταφοράς.

Η θερμική δυναμική συζεύγνυται επίσης άμεσα με το σύστημα. Η θέρμανση Joule από τις ωμικές απώλειες και η θερμότητα που παράγεται από τις μη αναστρέψιμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αυξάνουν τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας επηρεάζουν την κινητική

των αντιδράσεων, την αγωγιμότητα των μεμβρανών, τους ρυθμούς διάβρωσης και τη διαλυτότητα των αλάτων, καθιστώντας τη θερμοκρασία μία ισχυρά αλληλεπιδρώσα μεταβλητή κατάστασης [60].

Τα δυναμικά μοντέλα περιγράφουν συνήθως τον ηλεκτρολύτη μέσω συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων που εκφράζουν το ισοζύγιο φορτίου, τη μεταφορά ειδών και τη διατήρηση της ενέργειας. Τα μοντέλα αυτά είναι απαραίτητα για την πρόβλεψη της παροδικής συμπεριφοράς κατά τις μεταβολές φορτίου, την εκκίνηση, τη διακοπή λειτουργίας και τις καταστάσεις σφάλματος. Ειδικά στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, η παροδική δυναμική είναι καθοριστική για την κατανόηση της εξέλιξης της συσσώρευσης χλωριούχων, της επικαθήλωσης αλάτων και της διάβρωσης κατά τη μεταβαλλόμενη λειτουργία που προκαλείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [25], [62].

2.4.2 Γραμμικοποίηση ηλεκτροχημικών συστημάτων

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι εκ φύσεως μη γραμμικά. Η μη γραμμικότητα προκύπτει από τις εκθετικές σχέσεις ρεύματος τάσης που περιγράφονται από την κινητική Butler–Volmer, από τους συντελεστές μεταφοράς που εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και από τους ρυθμούς αντίδρασης που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, πρόσθετες μη γραμμικότητες εισάγονται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των αντιδράσεων εξέλιξης οξυγόνου και χλωρίου, από την καθίζηση υδροξειδίων μαγνησίου και ασβεστίου και από τις μεταβολές των ιδιοτήτων της επιφάνειας των ηλεκτροδίων λόγω διάβρωσης [14], [18].

Για να καταστεί δυνατή η αναλυτική επεξεργασία και η σχεδίαση συστημάτων ελέγχου, τα μη γραμμικά αυτά μοντέλα γραμμικοποιούνται συνήθως γύρω από ένα επιλεγμένο σημείο λειτουργίας. Η γραμμικοποίηση πραγματοποιείται με την εφαρμογή ανάπτυξης Taylor πρώτης τάξης στις μη γραμμικές εξισώσεις που διέπουν το σύστημα. Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε ένα γραμμικό προσεγγιστικό μοντέλο, το οποίο αναπαριστά με ακρίβεια τη συμπεριφορά του συστήματος για μικρές αποκλίσεις γύρω από τη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας. Το προκύπτον γραμμικό μοντέλο συσχετίζει μικρές μεταβολές των εισόδων, όπως το ρεύμα ή η συγκέντρωση τροφοδοσίας, με τις αντίστοιχες μεταβολές των εξόδων, όπως η τάση ή ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου [62].

Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, η γραμμικοποίηση επιτρέπει τη μελέτη του τρόπου με τον οποίο μικρές διαταραχές στο ρεύμα επηρεάζουν την απόκριση της τάσης, την αύξηση της θερμοκρασίας και την πόλωση συγκέντρωσης. Επιτρέπει επίσης την ανάλυση ευαισθησίας ως προς τις μεταβολές της αλατότητας ή του pH και την επίδρασή τους στη σταθερότητα του

συστήματος. Αν και το γραμμικό μοντέλο δεν μπορεί να περιγράψει μεταβάσεις μεγάλης κλίμακας, όπως αιφνίδια επικαθήλωση αλάτων ή αστοχία των μεμβρανών, παρέχει ένα εξαιρετικά ισχυρό πλαίσιο για αναλύσεις προσανατολισμένες στον έλεγχο κατά τη κανονική λειτουργία [7], [63].

Η ακρίβεια της γραμμικοποίησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του σημείου λειτουργίας. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, το σημείο αυτό επιλέγεται συνήθως με βάση τη σταθερή, εκλεκτική λειτουργία υπέρ της εξέλιξης οξυγόνου με ελαχιστοποιημένη παραγωγή χλωρίου. Εάν το σύστημα απομακρυνθεί σημαντικά από το σημείο αυτό, όπως σε απότομες διακυμάνσεις ισχύος ή μεταβολές της σύστασης του θαλασσινού νερού, η εγκυρότητα της γραμμικής προσέγγισης μειώνεται. Παρά τους περιορισμούς αυτούς, η γραμμικοποίηση παραμένει αναντικατάστατη για τη σχεδίαση αρχικών ελεγκτών, την ανάλυση στο πεδίο της συχνότητας και την πρόβλεψη της απόκρισης μικρού σήματος υπό ρυθμιζόμενη λειτουργία [21], [62].

2.4.3 Προσέγγιση LTI για έλεγχο και ανάλυση

Μετά τη γραμμικοποίηση, ο ηλεκτρολύτης μπορεί συχνά να αναπαρασταθεί ως γραμμικό χρονικά αναλλοίωτο σύστημα. Ένα σύστημα LTI θεωρεί ότι οι παράμετροι του δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο και ότι η σχέση μεταξύ εισόδων και εξόδων είναι γραμμική. Αν και στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού παρατηρείται βραδεία μεταβολή παραμέτρων λόγω διάβρωσης και επικαθήλωσης, σε μικρά χρονικά διαστήματα η προσέγγιση LTI παραμένει έγκυρη και εξαιρετικά χρήσιμη για σκοπούς ελέγχου και βελτιστοποίησης [59], [63].

Στη μορφή LTI, η δυναμική του ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως μέσω εξισώσεων χώρου καταστάσεων. Το διάνυσμα κατάστασης μπορεί να περιλαμβάνει την πυκνότητα ρεύματος, τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, τις συγκεντρώσεις ιόντων και το ποσοστό πλήρωσης από αέρια. Το διάνυσμα εισόδων περιλαμβάνει την εφαρμοζόμενη τάση, τον ρυθμό παροχής του ηλεκτρολύτη και την ψυκτική ισχύ, ενώ το διάνυσμα εξόδων περιλαμβάνει τον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου, την τάση της κυψέλης, τη θερμοκρασία και την καθαρότητα των αερίων. Η μαθηματική αυτή δομή επιτρέπει αυστηρή ανάλυση της ευστάθειας, της ελεγκσιμότητας και της παρατηρησιμότητας του συστήματος [62].

Για σκοπούς ελέγχου, το πλαίσιο LTI επιτρέπει τον σχεδιασμό ελεγκτών αναλογικής ολοκληρωτικής διαφορικής δράσης, ρυθμιστών ανάδρασης κατάστασης και αλγορίθμων προγνωστικού ελέγχου. Οι ελεγκτές αυτοί ρυθμίζουν το ρεύμα και τη θερμοκρασία ώστε να διατηρείται η βέλτιστη απόδοση υδρογόνου, να καταστέλλεται η υπερβολική εξέλιξη χλωρίου και να ελαχιστοποιούνται οι ενεργειακές απώλειες. Το ζήτημα αυτό καθίσταται ιδιαίτερα κρίσιμο όταν

η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού τροφοδοτείται από διαλείπουσες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως φωτοβολταϊκά και υπεράκτια αιολικά πάρκα, όπου οι ταχείες διακυμάνσεις ισχύος προκαλούν έντονες δυναμικές διαταραχές [25], [44].

Η ανάλυση στο πεδίο της συχνότητας, η οποία καθίσταται δυνατή μέσω της αναπαράστασης LTI, παρέχει επίσης πληροφορίες για τους χρόνους απόκρισης του συστήματος και για την εμφάνιση συντονισμών. Οι συναρτήσεις μεταφοράς που προκύπτουν από τα μοντέλα LTI περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο ημιτονοειδείς διαταραχές εισόδου διαδίδονται στο σύστημα και επηρεάζουν την τάση, τη θερμοκρασία και την παραγωγή αερίων. Η ανάλυση αυτή είναι κρίσιμη για τον καθορισμό ασφαλών ζωνών λειτουργικού εύρους και για την αποφυγή ταλαντωτικών αστάθειων που θα μπορούσαν να επιταχύνουν τη διάβρωση ή τη διαπερατότητα των αερίων [16], [62].

Οι μελέτες βελτιστοποίησης επωφελούνται επίσης σημαντικά από τη μοντελοποίηση LTI. Τα γραμμικά μοντέλα επιτρέπουν ταχείες προσομοιώσεις μεγάλων χώρων παραμέτρων, διευκολύνοντας την ανάλυση συμβιβασμών μεταξύ απόδοσης, ανθεκτικότητας και παραγωγικότητας υδρογόνου. Αλγόριθμοι πολυκριτηριακής βελτιστοποίησης βασίζονται συχνά σε προσεγγιστικά μοντέλα LTI, ώστε να μειώνεται το υπολογιστικό κόστος διατηρώντας επαρκή προγνωστική ακρίβεια [21], [63]. Στο πλαίσιο αυτό, η μοντελοποίηση LTI λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ της ηλεκτροχημικής φυσικής και της μηχανικής λήψης αποφάσεων.

2.4.4 Μεταβλητές εξόδου και απόκριση συστήματος

Οι μεταβλητές εξόδου ποσοτικοποιούν τη μετρήσιμη απόδοση του ηλεκτρολύτη και καθορίζουν τους στόχους του σχεδιασμού και του ελέγχου του συστήματος. Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, οι σημαντικότερες μεταβλητές εξόδου περιλαμβάνουν τον ρυθμό παραγωγής υδρογόνου, την τάση της κυψέλης, την ενεργειακή απόδοση, την καθαρότητα των αερίων, τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη και τον ρυθμό σχηματισμού χλωρίου [10], [29].

Ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου συνδέεται άμεσα με το εφαρμοζόμενο ρεύμα μέσω του νόμου του Faraday, αλλά μειώνεται λόγω παράπλευρων αντιδράσεων όπως η εξέλιξη χλωρίου. Η Φαρανταϊκή απόδοση, η οποία ορίζεται ως το ποσοστό του ρεύματος που συμβάλλει στη γένεση υδρογόνου, αποτελεί συνεπώς βασική μεταβλητή εξόδου. Στην άμεση ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, η Φαρανταϊκή απόδοση μπορεί να μειωθεί σημαντικά εάν η εξέλιξη χλωρίου καταστεί κυρίαρχη στο άνοδο [26], [35].

Η τάση της κυψέλης αντανακλά το συνολικό ενεργειακό κόστος παραγωγής υδρογόνου. Η αύξηση της τάσης υποδηλώνει ενίσχυση των υπερδυναμικών λόγω πόλωσης συγκέντρωσης, επικαθίλωσης αλάτων ή αύξησης της αντίστασης λόγω διάβρωσης. Η παρακολούθηση της

απόκρισης της τάσης είναι συνεπώς απαραίτητη για τη διάγνωση της υποβάθμισης του συστήματος και την ενεργοποίηση διαδικασιών συντήρησης [16], [59].

Η καθαρότητα των αερίων αποτελεί μία ακόμη κρίσιμη μεταβλητή εξόδου. Η παρουσία χλωρίου στη ροή του οξυγόνου και ο κίνδυνος διέλευσης οξυγόνου στη ροή του υδρογόνου δημιουργούν σοβαρούς κινδύνους ασφάλειας και υποβαθμίζουν την ποιότητα του προϊόντος. Τα μοντέλα εξόδου οφείλουν επομένως να προβλέπουν δυναμικά τη σύσταση των αερίων υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες φορτίου [3], [25].

Οι θερμικές μεταβλητές εξόδου περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη στον όγκο και τις θερμοκρασιακές βαθμίδες στο εσωτερικό της κυψέλης. Η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την υποβάθμιση των μεμβρανών και τη διάβρωση, ενώ η μέτρια θέρμανση μπορεί να βελτιώσει την κινητική των αντιδράσεων. Η δυναμική ισορροπία μεταξύ των φαινομένων αυτών καθορίζει τη μακροχρόνια λειτουργική σταθερότητα [60].

Τέλος, η δυναμική απόκριση του συστήματος σε διαταραχές εισόδου καθορίζει τη συμπεριφορά εκκίνησης, τον χρόνο απόκρισης σε διακυμάνσεις ισχύος και την αποκατάσταση μετά από σφάλματα. Η ακριβής πρόβλεψη των αποκρίσεων αυτών μέσω μοντελοποίησης LTI επιτρέπει ασφαλέστερη λειτουργία, βελτιωμένη ενσωμάτωση με συστήματα ανανεώσιμης ενέργειας και ορθολογική κλιμάκωση από το εργαστήριο σε πιλοτικό και βιομηχανικό επίπεδο [21], [44], [62].

2.5 Αρχές Μηχανικής Διεργασιών και Σχεδιασμού Πιλοτικού Συστήματος

2.5.1 Συνολική ροή διεργασίας

Η συνολική ροή διεργασίας ενός πιλοτικής κλίμακας συστήματος ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού ακολουθεί μία δομημένη αλληλουχία σταδίων, η οποία έχει σχεδιαστεί ώστε να διασφαλίζει τη σταθερή λειτουργία, την προστασία των υλικών και την αποδοτική παραγωγή υδρογόνου. Η βασική αλυσίδα διεργασίας περιλαμβάνει τη λήψη θαλασσινού νερού, την προεπεξεργασία, την ηλεκτρόλυση, τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό των αερίων, καθώς και την απόρριψη της άλμης [2], [7], [40].

Η διεργασία αρχίζει με τη λήψη θαλασσινού νερού, κατά την οποία το ακατέργαστο νερό αντλείται από την πηγή μέσω σωληνώσεων ανθεκτικών στη διάβρωση, με τη χρήση αντλιών χαμηλής πίεσης. Στο στάδιο αυτό εφαρμόζεται χονδροειδής εσχάρωση για την απομάκρυνση μεγάλων στερεών αντικειμένων και βιολογικών υπολειμμάτων που θα μπορούσαν να προκαλέσουν φθορές στον κατάντη εξοπλισμό ή να αποφράξουν τα κανάλια ροής [40].

Μετά τη λήψη, το νερό εισέρχεται στη μονάδα προεπεξεργασίας, η οποία είναι κρίσιμη για τον περιορισμό της ρύπανσης επιφανειών, της επικαθίλωσης αλάτων και της διάβρωσης. Η προεπεξεργασία περιλαμβάνει συνήθως μηχανική διήθηση, προαιρετικά μικροδιήθηση ή υπερδιήθηση και, σε πολλές περιπτώσεις, μερική αφαλάτωση μέσω νανοδιήθησης ή ηλεκτροδιάλυσης, με στόχο τη μείωση της συγκέντρωσης χλωριούχων διατηρώντας ταυτόχρονα επαρκή ιοντική αγωγιμότητα [31], [40]. Επιπλέον, μπορεί να εφαρμοστεί αποσκλήρυνση του νερού για την απομάκρυνση ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, τα οποία προκαλούν καθίζηση υδροξειδίων σε αλκαλικά περιβάλλοντα [7].

Το κατεργασμένο θαλασσινό νερό τροφοδοτεί στη συνέχεια το τμήμα της ηλεκτρόλυσης, το οποίο περιλαμβάνει μία ή περισσότερες ηλεκτρολυτικές κυψέλες διατεταγμένες σε σειρά ή παράλληλα, ανάλογα με την επιθυμητή παραγωγική δυναμικότητα. Η ηλεκτρική ισχύς παρέχεται για την προώθηση της αντίδρασης εξέλιξης υδρογόνου στο καθόδιο και της αντίδρασης εξέλιξης οξυγόνου στο άνοδο. Η λειτουργία του συστήματος ελέγχεται μέσω ρυθμιζόμενης πυκνότητας ρεύματος, θερμοκρασίας, πίεσης και παροχής, ώστε να διατηρείται η εκλεκτικότητα των αντιδράσεων και να ελαχιστοποιείται ο παρασιτικός σχηματισμός χλωρίου [5], [10].

Μετά την ηλεκτρόλυση, τα παραγόμενα αέρια οδηγούνται στο στάδιο διαχωρισμού και καθαρισμού. Το υδρογόνο και το οξυγόνο διαχωρίζονται μέσω διαχωριστών αερίου υγρού και μεμβρανικών μονάδων καθαρισμού αερίων. Ενσωματώνονται συστήματα αφύγρανσης, ρύθμισης πίεσης και ασφαλούς εκτόνωσης για τη διασφάλιση της ποιότητας του προϊόντος και της ασφαλούς λειτουργίας [12], [44]. Σε υβριδικά συστήματα, το υπολειμματικό χλώριο μπορεί να εξουδετερώνεται μέσω χημικής έκπλυσης πριν από την απόρριψη [26].

Το τελικό στάδιο αφορά την απόρριψη της άλμης. Ο χρησιμοποιημένος ηλεκτρολύτης, εμπλουτισμένος πλέον σε παραπροϊόντα των αντιδράσεων και υπολειμματικά άλατα, εξουδετερώνεται και απορρίπτεται μέσω ελεγχόμενων γραμμών εκροής, σε συμμόρφωση με την περιβαλλοντική νομοθεσία. Σε ορισμένα σχέδια συστημάτων, μέρος της ροής της άλμης ανακυκλοφορεί, ώστε να σταθεροποιείται η θερμοκρασία και η αλατότητα εντός των ηλεκτρολυτικών μονάδων [25], [32].

Η ολοκληρωμένη αυτή ροή διεργασίας διασφαλίζει ότι η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού λειτουργεί ως ένα κλειστό, ελεγχόμενο και περιβαλλοντικά συμβατό σύστημα, κατάλληλο για συνεχή πιλοτική λειτουργία [4], [33].

2.5.2 Αρχές Σχεδιασμού Ηλεκτρολυτικής Κυψέλης

Η ηλεκτρολυτική κυψέλη αποτελεί τον πυρήνα λειτουργίας του συστήματος ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού και ο σχεδιασμός της καθορίζει άμεσα την ηλεκτρική απόδοση, την απόδοση μεταφοράς μάζας, την καθαρότητα των αερίων και την ανθεκτικότητα των υλικών. Οι βασικές παράμετροι σχεδιασμού περιλαμβάνουν τη γεωμετρία της κυψέλης, την απόσταση των ηλεκτροδίων, την αρχιτεκτονική των πεδίων ροής και τη διαχείριση της εσωτερικής πίεσης [3], [21], [41].

Η γεωμετρία της κυψέλης επηρεάζει την κατανομή του ρεύματος, την ωμική αντίσταση και τη συμπεριφορά απομάκρυνσης των αερίων. Οι επίπεδες ορθογώνιες κυψέλες χρησιμοποιούνται ευρέως σε πιλοτικά συστήματα λόγω της ευκολίας στοιχειοθέτησης σε συστοιχίες και της αρθρωτής κλιμάκωσης. Οι κυλινδρικοί και σωληνωτοί σχεδιασμοί προσφέρουν αυξημένη μηχανική αντοχή, αλλά εισάγουν προκλήσεις ως προς την ομοιομορφία της ροής και την ομογένεια της κατανομής του ρεύματος [21], [44].

Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, καθώς επηρεάζει την εσωτερική αντίσταση και την απομάκρυνση των φυσαλίδων αερίων. Η μείωση της απόστασης περιορίζει τις ωμικές απώλειες, αλλά αυξάνει τον κίνδυνο συσσώρευσης φυσαλίδων, διασταυρούμενης μεταφοράς ιόντων και υποβάθμισης της μεμβράνης. Τυπικές αποστάσεις κυμαίνονται από 1 έως 5 mm, ανάλογα με την πυκνότητα ρεύματος και την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη [41], [62]. Στα συστήματα θαλασσινού νερού επιλέγονται συχνά ελαφρώς μεγαλύτερες αποστάσεις, ώστε να περιορίζονται φαινόμενα ενισχυμένης διάβρωσης στα άκρα και η διέλευση χλωρίου [49].

Η κατανομή της ροής καθορίζει τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και την απομάκρυνση των αερίων προϊόντων. Απαιτείται ομοιόμορφη στρωτή ή ήπια τυρβώδης ροή για την αποφυγή πόλωσης συγκέντρωσης, τοπικής υπερθέρμανσης και απόθεσης αλάτων. Χρησιμοποιούνται διατάξεις πεδίων ροής τύπου ελικοειδούς, παράλληλων καναλιών και ακτινικής ροής, ανάλογα με την κλίμακα και την πίεση λειτουργίας [3], [25]. Ο κακός σχεδιασμός ροής οδηγεί άμεσα σε εστίες ρύπανσης επιφανειών και σε επιταχυνόμενη υποβάθμιση των ηλεκτροδίων [52].

Η διαχείριση της πίεσης και η στεγανοποίηση διαδραματίζουν επίσης καθοριστικό ρόλο. Η διαφορική πίεση μεταξύ των θαλάμων υδρογόνου και οξυγόνου πρέπει να ελέγχεται αυστηρά, ώστε να αποφεύγεται η ρήξη της μεμβράνης και η διασταυρούμενη διέλευση αερίων. Χρησιμοποιούνται ελαστομερή παρεμβύσματα με σύνθεση ανθεκτική στο χλώριο, ενώ η δύναμη

συμπίεσης ρυθμίζεται προσεκτικά ώστε να εξασφαλίζεται στεγανή λειτουργία χωρίς μηχανική υπερκαταπόνηση [39], [50].

Η θερμική διαχείριση ενσωματώνεται στη δομή της κυψέλης μέσω πλακών ψύξης ή εξωτερικών εναλλακτών θερμότητας. Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την κινητική των αντιδράσεων, την αγωγιμότητα της μεμβράνης και τους ρυθμούς διάβρωσης, καθιστώντας αναγκαία τη διατήρηση ομοιόμορφων θερμοκρασιακών προφίλ για τη σταθερή λειτουργία [60], [63].

2.5.3 Μεταφορά μάζας και υδροδυναμική

Η μεταφορά μάζας και η υδροδυναμική επηρεάζουν καθοριστικά την απόδοση, την εκλεκτικότητα και την ανθεκτικότητα των συστημάτων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Εντός της ηλεκτρολυτικής κυψέλης, η μεταφορά των χημικών ειδών πραγματοποιείται μέσω του συνδυασμού διάχυσης, μετανάστευσης στο ηλεκτρικό πεδίο και συναγωγής που προκαλείται από τη μαζική ροή και την εξέλιξη των αερίων. Η δομή του υδροδυναμικού οριακού στρώματος κοντά στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων ελέγχει τον ρυθμό με τον οποίο αντιδρώντα είδη, όπως το νερό και τα ιόντα υδροξειδίου, φθάνουν στις καταλυτικές ενεργές θέσεις, καθώς και τον ρυθμό με τον οποίο απομακρύνονται τα προϊόντα, όπως το υδρογόνο, το οξυγόνο και το χλώριο [7], [8]. Η ανεπαρκής μεταφορά μάζας οδηγεί στη δημιουργία βαθμίδων συγκέντρωσης, τοπικών μετατοπίσεων του pH και συσσώρευσης χλωριούχων και πολυσθενών κατιόντων στη διεπιφάνεια, γεγονός που με τη σειρά του επιδεινώνει τις παράπλευρες αντιδράσεις, την επικαθήλωση αλάτων και τη διάβρωση.

Στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, η παρουσία διαλυμένων αλάτων τροποποιεί την πυκνότητα, το ιξώδες και την ιοντική ισχύ του ηλεκτρολύτη, επηρεάζοντας τόσο τη στρωτή όσο και την τυρβώδη ροή εντός των καναλιών και των συλλεκτηρίων [7], [25]. Η υψηλή αλατότητα αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και μπορεί να μειώσει τις ωμικές απώλειες, προάγει όμως ταυτόχρονα μη ομοιόμορφες κατανομές ρεύματος και τοπικά ενισχυμένη μεταφορά επιθετικών ιόντων προς τις ανοδικές περιοχές [29], [54]. Για τον λόγο αυτό, η γεωμετρία των καναλιών ροής, η απόσταση των ηλεκτροδίων και ο σχεδιασμός των συλλεκτηρίων εισόδου και εξόδου πρέπει να επιλέγονται έτσι ώστε να εξασφαλίζονται ομοιόμορφα προφίλ ταχύτητας και να ελαχιστοποιούνται ζώνες στάσιμης ροής, στις οποίες είναι πιθανή η ανάπτυξη ρύπανσης επιφανειών και η απόθεση ιζημάτων [32], [54].

Η εξέλιξη των αερίων εισάγει πρόσθετη πολυπλοκότητα. Ο σχηματισμός και η αποκόλληση φυσαλίδων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων μεταβάλλουν την ενεργό επιφάνεια, δημιουργούν τοπικά φαινόμενα θωράκισης και αλλάζουν τη φαινομενική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Σε

υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η συνένωση φυσαλίδων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία στρωμάτων αερίου που αυξάνουν την τάση της κυψέλης και προκαλούν έντονες διακυμάνσεις στην τοπική πυκνότητα ρεύματος [8], [55]. Επιπλέον, οι ροές που προκαλούνται από την άνωση και οι πτώσεις πίεσης διφασικής ροής επηρεάζουν άμεσα τις απαιτήσεις των αντλιών και την κατανάλωση ενέργειας σε επίπεδο συστήματος [54], [59].

Για τους λόγους αυτούς, οι σύγχρονοι σχεδιασμοί βασίζονται ολοένα και περισσότερο σε αρχιτεκτονικές ηλεκτροδίων τύπου διέλευσης ή παράπλευρης ροής, σε δομημένα πεδία ροής και σε βελτιστοποιημένες διαστάσεις καναλιών, ώστε να προάγεται ελεγχόμενη τυρβώδης ροή, ταχεία απομάκρυνση φυσαλίδων και σταθερό πάχος οριακού στρώματος [7], [32], [62]. Αριθμητικά μοντέλα που συνδυάζουν την ηλεκτροχημική κινητική με τη δυναμική ρευστών παρέχουν ένα ποσοτικό πλαίσιο για την πρόβλεψη του τρόπου με τον οποίο η αλατότητα, η παροχή και η γεωμετρία της κυψέλης επηρεάζουν από κοινού τη μεταφορά μάζας και την υδροδυναμική [8], [59], [62]. Τα μοντέλα αυτά είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό λειτουργικών παραθύρων που εξισορροπούν τη μικρή πτώση πίεσης, την υψηλή τροφοδοσία αντιδρώντων και την αποτελεσματική απομάκρυνση αερίων και στερεών προϊόντων σε πιλοτικές γραμμές ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού.

2.5.4 Θερμική διαχείριση

Η θερμική διαχείριση αποτελεί κρίσιμη παράμετρο σχεδιασμού στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού, διότι η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την κινητική των αντιδράσεων, τη μεταφορά μέσω των μεμβρανών, τους ρυθμούς διάβρωσης και τη συνολική ενεργειακή απόδοση. Θερμότητα παράγεται εντός της κυψέλης από τις ωμικές απώλειες στον ηλεκτρολύτη και στη μεμβράνη, από τα υπερδυναμικά ενεργοποίησης στα ηλεκτρόδια και από την αντιστατική θέρμανση στους συλλέκτες ρεύματος και στις συνδέσεις [20], [33]. Πρόσθετες πηγές θερμότητας περιλαμβάνουν την ανάμιξη ρευμάτων διαφορετικής θερμοκρασίας και τις εξώθερμες παράπλευρες αντιδράσεις, ιδιαίτερα εκείνες που περιλαμβάνουν χλωριούχα είδη [5], [11].

Οι μέτριες αυξήσεις της θερμοκρασίας επιταχύνουν γενικά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και βελτιώνουν την ιοντική αγωγιμότητα, γεγονός που μπορεί να μειώσει την τάση της κυψέλης και να αυξήσει την απόδοση [24], [38]. Ωστόσο, οι υψηλότερες θερμοκρασίες εντείνουν τη διάβρωση των μεταλλικών εξαρτημάτων, προάγουν την υποβάθμιση των πολυμερικών μεμβρανών και επιστρώσεων και ενισχύουν τα φαινόμενα επικαθίλωσης και ρύπανσης επιφανειών σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλωριούχα [1], [19], [52]. Στα συστήματα θαλασσινού νερού, η παρουσία πολυσθενών κατιόντων και διαλυμένων αερίων μπορεί να μετατοπίσει τις ισορροπίες διαλυτότητας με τη θερμοκρασία, επηρεάζοντας τον σχηματισμό και την αποκόλληση ιζημάτων

στα ηλεκτρόδια και εντός των καναλιών [41], [54]. Ως εκ τούτου, η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας αποτελεί συμβιβασμό μεταξύ κινητικών πλεονεκτημάτων και σταθερότητας των υλικών και προσδιορίζεται συνήθως μέσω συζευγμένων ηλεκτροχημικών και θερμικών μοντέλων [59], [63].

Σε επίπεδο συστήματος, οι στρατηγικές θερμικής διαχείρισης περιλαμβάνουν εξωτερικούς βρόχους ψύξης, εναλλάκτες θερμότητας τύπου πλακών ή κελύφους και σωληνών, καθώς και ελεγχόμενη ανακυκλοφορία του ηλεκτρολύτη με ρύθμιση της θερμοκρασίας [24], [33]. Σε ολοκληρωμένες διατάξεις, η απορριπτόμενη θερμότητα του ηλεκτρολύτη μπορεί να αξιοποιηθεί, για παράδειγμα με σύζευξη με διεργασίες αφαλάτωσης ή προθέρμανσης των ρευμάτων τροφοδοσίας, βελτιώνοντας τη συνολική ενεργειακή αξιοποίηση [20], [60]. Εξίσου σημαντικός είναι ο έλεγχος των θερμοκρασιακών ανομοιομορφιών εντός των συστοιχιών κυψελών. Οι τοπικές θερμές κηλίδες επιταχύνουν την υποβάθμιση και προκαλούν ανομοιόμορφες κατανομές ρεύματος, γεγονός που καθιστά αναγκαίο έναν σχεδιασμό που εξασφαλίζει ομοιόμορφη κατανομή του ψυκτικού μέσου και επαρκή θερμική επαφή μεταξύ κυψελών και πλακών ψύξης [33], [52].

Προηγμένα ψηφιακά δίδυμα που ενσωματώνουν ηλεκτροχημικά, θερμικά και υδραυλικά υπομοντέλα χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο για την αξιολόγηση της παροδικής θερμικής συμπεριφοράς κατά τις μεταβολές φορτίου και για τον σχεδιασμό στρατηγικών ελέγχου που διατηρούν ασφαλή και αποδοτικά θερμοκρασιακά πεδία σε πιλοτικά συστήματα ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού [59], [63].

2.5.5 Ζητήματα Ασφάλειας

Τα ζητήματα ασφάλειας στην ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού σχετίζονται πρωτίστως με τη διαχείριση επικίνδυνων αερίων, την πρόληψη εκρηκτικών ατμοσφαιρών και τον έλεγχο αστοχιών που προκαλούνται από τη διάβρωση. Πέραν του υδρογόνου και του οξυγόνου, η άμεση ή μερικώς κατεργασμένη τροφοδοσία θαλασσινού νερού μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό χλωρίου και υποχλωριωδών ειδών στην άνοδο, ιδίως όταν η οξειδωση των χλωριούχων ανταγωνίζεται την εξέλιξη οξυγόνου [2], [5], [27]. Το χλώριο είναι τοξικό και ιδιαίτερα διαβρωτικό αέριο, επομένως τα συστήματα απαγωγής αερίων πρέπει να περιλαμβάνουν στεγανές σωληνώσεις, πλυντρίδες ή απορροφητές και κατάλληλο αερισμό, ώστε να αποτρέπεται η συσσώρευσή του σε κλειστούς χώρους [11], [52]. Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης χλωρίου στα ρεύματα εκτόνωσης και στον περιβάλλοντα χώρο του εξοπλισμού είναι απαραίτητη, σε συνδυασμό με διασυνδέσεις ασφάλειας και πρωτόκολλα έκτακτης παύσης λειτουργίας [47], [57].

Το υδρογόνο ενέχει κινδύνους έκρηξης και πυρκαγιάς λόγω του ευρέος εύρους αναφλεξιμότητας στον αέρα και της χαμηλής ενέργειας ανάφλεξης. Η ασφαλής λειτουργία απαιτεί επομένως αυστηρό διαχωρισμό των ρευμάτων υδρογόνου και οξυγόνου, ελαχιστοποίηση της διέλευσης αερίων μέσω των μεμβρανών ή των διαφραγμάτων και αποφυγή νεκρών όγκων στους οποίους θα μπορούσαν να συσσωρευθούν μίγματα πλούσια σε υδρογόνο [16], [19], [58]. Οι γραμμές εξαερισμού, οι διατάξεις ανακούφισης πίεσης και οι αναστολείς φλόγας πρέπει να διαστασιολογούνται με βάση τις αναμενόμενες παροχές και τα σενάρια αστοχίας, ενώ ο ηλεκτρικός εξοπλισμός σε περιοχές με πιθανή διαρροή υδρογόνου πρέπει να συμμορφώνεται με τις αντίστοιχες κατηγοριοποιήσεις επικίνδυνων ζωνών [41], [52]. Η συνεχής παρακολούθηση της πίεσης, της παροχής και της καθαρότητας των αερίων υποστηρίζει την έγκαιρη ανίχνευση διαρροών και ανώμαλων συνθηκών [11], [61].

Η συμβατότητα των υλικών αποτελεί ένα ακόμη κρίσιμο ζήτημα ασφάλειας. Η διάβρωση τύπου βοθρίων, η διάβρωση σχισμών και η ρηγμάτωση λόγω διάβρωσης υπό τάση μπορούν να αποδυναμώσουν δομικά εξαρτήματα και να αυξήσουν την πιθανότητα αιφνίδιων διαρροών ή ρηγμάτων [49], [52], [57]. Η επιλογή κραμάτων ανθεκτικών στη διάβρωση, προστατευτικών επιστρώσεων και χημικά σταθερών πολυμερών συνδέεται άμεσα με την ασφαλή λειτουργία κατά τον κύκλο ζωής του συστήματος. Απαιτούνται τακτικοί έλεγχοι, μη καταστροφικές δοκιμές και προγράμματα συντήρησης ώστε να ανιχνεύονται έγκαιρα οι φθορές πριν καταστούν κρίσιμες [19], [54].

Τέλος, η ασφάλεια σε επίπεδο συστήματος ενισχύεται μέσω σαφών διαδικασιών λειτουργίας, εκπαίδευσης του προσωπικού και ολοκληρωμένων συστημάτων ελέγχου που συντονίζουν τη διαχείριση των αερίων, την ηλεκτρική τροφοδοσία και τις αντιδράσεις έκτακτης ανάγκης. Τα μέτρα αυτά διασφαλίζουν ότι οι πιλοτικές εγκαταστάσεις ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού μπορούν να λειτουργούν εντός αποδεκτών ορίων κινδύνου, παράγοντας υδρογόνο με ελεγχόμενο και κανονιστικά συμμορφωμένο τρόπο [5], [58], [61].

2.6 Συμπεράσματα Κεφαλαίου

Το παρόν κεφάλαιο κατέδειξε τα θεωρητικά και φυσικά θεμέλια που διέπουν τη λειτουργία, την απόδοση και τους περιορισμούς των συστημάτων ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Μέσω της ενοποίησης της ηλεκτροχημικής θερμοδυναμικής, της κινητικής των αντιδράσεων, των φαινομένων μεταφοράς μάζας, της επιστήμης των υλικών και της μηχανικής διεργασιών σε επίπεδο συστήματος, το κεφάλαιο κατέδειξε ότι η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού δεν αποτελεί

απλή επέκταση της συμβατικής ηλεκτρόλυσης νερού, αλλά έναν διακριτό και σημαντικά πιο σύνθετο τεχνολογικό τομέα.

Η ανάλυση των ηλεκτροχημικών θεμελίων κατέστησε σαφές ότι η παραγωγή υδρογόνου από θαλασσινό νερό περιορίζεται εγγενώς από τον ανταγωνισμό μεταξύ της εξέλιξης οξυγόνου και της εξέλιξης χλωρίου, όπως αυτός υπαγορεύεται από τις θερμοδυναμικές ισορροπίες και την κινητική εκλεκτικότητα. Ο καθοριστικός ρόλος της αλατότητας, του pH και της ιοντικής ισχύος στη διαμόρφωση της συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων, των υπερδυναμικών και της ενεργειακής απόδοσης αναδείχθηκε ως κεντρικός τόσο για τον σχεδιασμό των καταλυτών όσο και για τη στρατηγική λειτουργίας. Οι επιδράσεις αυτές εκτείνονται από το μοριακό επίπεδο έως το πλήρες επίπεδο του συστήματος, επηρεάζοντας άμεσα τις απαιτήσεις τάσης, τη Φαρανταϊκή απόδοση και τη μακροχρόνια ανθεκτικότητα.

Η διερεύνηση της επιστήμης των υλικών και της διάβρωσης ανέδειξε ότι η υποβάθμιση που προκαλείται από τα χλωριούχα παραμένει το κυρίαρχο τεχνικό εμπόδιο για τη σταθερή λειτουργία. Τα υλικά των ηλεκτροδίων, οι μεμβράνες, οι διπολικές πλάκες και τα βοηθητικά εξαρτήματα εκτίθενται ταυτόχρονα σε επιθετικές ηλεκτροχημικές, χημικές και μηχανικές καταπονήσεις. Οι μηχανισμοί διάβρωσης, όπως η διάβρωση τύπου βοθρίων, η διάβρωση σχισμών και η υποβάθμιση των πολυμερών, επιβάλλουν αυστηρούς περιορισμούς στην επιλογή υλικών και καθιστούν αναγκαία τη χρήση προστατευτικών επιστρώσεων, προηγμένων κραμάτων και λειτουργικών επιφανειακών τροποποιήσεων. Παράλληλα, η απόδοση των μεμβρανών αναδεικνύεται ως κρίσιμος περιοριστικός παράγοντας για την απόδοση, την καθαρότητα των αερίων και την ασφάλεια του συστήματος.

Μέσα από τη συζήτηση της μοντελοποίησης του συστήματος και της δυναμικής συμπεριφοράς κατέστη επίσης σαφές ότι η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού πρέπει να αντιμετωπίζεται ως μία συζευγμένη, μη γραμμική και πολυφυσική διεργασία. Η διατύπωση της δυναμικής του ηλεκτρολύτη με όρους μεταβλητών κατάστασης και αποκρίσεων εξόδου επιτρέπει την εφαρμογή τεχνικών γραμμικοποίησης και προσεγγίσεων Γραμμικών Χρονικά Αναλλοίωτων συστημάτων για σκοπούς ελέγχου, ανάλυσης ευστάθειας και βελτιστοποίησης. Τα εργαλεία αυτά είναι απαραίτητα για την πρόβλεψη της παροδικής συμπεριφοράς, την απόκριση σε σφάλματα και τη λειτουργική ευρωστία υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες φόρτισης.

Τέλος, η ανάλυση της μηχανικής διεργασιών κατέδειξε ότι ο επιτυχής σχεδιασμός του συστήματος εξαρτάται από τη συνεκτική ολοκλήρωση της λήψης νερού, της προεπεξεργασίας, της ηλεκτρόλυσης, του διαχωρισμού των αερίων, της θερμικής διαχείρισης και της διαχείρισης της ασφάλειας. Οι περιορισμοί στη μεταφορά μάζας, τα υδροδυναμικά φαινόμενα, οι θερμικές

βαθμίδες και τα επικίνδυνα παραπροϊόντα, όπως το χλώριο, πρέπει να αντιμετωπίζονται ταυτόχρονα και όχι αποσπασματικά. Τα ζητήματα ασφάλειας αποδείχθηκαν άρρηκτα συνδεδεμένα με τη συμβατότητα των υλικών και τη διάταξη της διεργασίας, ιδίως σε σχέση με τη συσσώρευση υδρογόνου και την έκθεση σε χλώριο.

3 Κύριο Μέρος Εργασίας

3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται ο αναλυτικός σχεδιασμός και η λειτουργική περιγραφή της προτεινόμενης πιλοτικής γραμμής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Η πιλοτική διάταξη έχει σχεδιαστεί με στόχο την ολοκληρωμένη αξιοποίηση του θαλασσινού νερού τόσο ως πηγής για την παραγωγή υδρογόνου όσο και ως πρώτης ύλης για την παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως το διοξείδιο του χλωρίου. Παράλληλα, η διεργασία ενσωματώνει στάδιο καθαρισμού νερού, με αποτέλεσμα την παραγωγή καθαρού, δυνητικά πόσιμου νερού ως δευτερεύον προϊόν.

Η προτεινόμενη γραμμή βασίζεται σε μια πολυσταδιακή προσέγγιση. Αρχικά, το θαλασσινό νερό υποβάλλεται σε στάδιο επεξεργασίας και καθαρισμού σε ειδικό δοχείο λειτουργίας υπό αυξημένη πίεση. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται διαχωρισμός του εισερχόμενου νερού σε δύο ρεύματα: ένα ρεύμα καθαρού νερού, το οποίο απομακρύνεται από τη διεργασία και μπορεί να αξιοποιηθεί ως πόσιμο ή για άλλες χρήσεις, και ένα ρεύμα συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού, το οποίο παρουσιάζει αυξημένη αλατότητα και αγωγιμότητα.

Το συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό αποτελεί την κύρια τροφοδοσία των ηλεκτρολυτικών σταδίων της πιλοτικής γραμμής. Η επιλογή αυτή επιτρέπει τη βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και τη μείωση των ωμικών απωλειών κατά την ηλεκτρόλυση, χωρίς την ανάγκη πλήρους αφαλάτωσης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται καλύτερη ενεργειακή απόδοση, ενώ ταυτόχρονα αξιοποιείται στο μέγιστο βαθμό ο διαθέσιμος θαλάσσιος πόρος.

Η ηλεκτροχημική διεργασία αναπτύσσεται σε δύο διακριτά στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται άμεση ηλεκτρόλυση του συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού, οδηγώντας στην παραγωγή υδρογόνου, χλωρίου, υδροξειδίου του νατρίου και υποχλωριώδους νατρίου. Στο δεύτερο στάδιο, το διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου που προκύπτει από το πρώτο στάδιο τροφοδοτείται σε δευτερογενή αλκαλική ηλεκτρόλυση, με σκοπό την περαιτέρω παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, καθώς και τον εμπλουτισμό του αλκαλικού διαλύματος.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη χημική αξιοποίηση των χλωριούχων παραπροϊόντων. Το υποχλωριώδες νάτριο που σχηματίζεται στο πρώτο στάδιο, σε συνδυασμό με το παραγόμενο χλώριο, οδηγείται σε ειδική μονάδα χημικής μετατροπής για την παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου. Η ενσωμάτωση της μονάδας αυτής μετατρέπει παραδοσιακά ανεπιθύμητα

παραπροϊόντα της ηλεκτρόλυσης σε χρήσιμα χημικά προϊόντα, αυξάνοντας τη συνολική αποδοτικότητα και λειτουργική αξία της πιλοτικής γραμμής.

Συνολικά, η προτεινόμενη πιλοτική γραμμή συνδυάζει επεξεργασία νερού, ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου και χημική μετατροπή παραπροϊόντων σε ένα ενιαίο και συνεκτικό σύστημα. Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει την ταυτόχρονη παραγωγή ενεργειακών και χημικών προϊόντων, μειώνει τις απώλειες πόρων και δημιουργεί τις προϋποθέσεις για περαιτέρω κλιμάκωση και βιομηχανική αξιοποίηση της τεχνολογίας.

3.2 Προεπεξεργασία θαλασσινού νερού και διαμόρφωση ρευμάτων τροφοδοσίας

Η προεπεξεργασία του θαλασσινού νερού αποτελεί κρίσιμο τμήμα της προτεινόμενης πιλοτικής γραμμής, καθώς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη σταθερότητα λειτουργίας και τη μακροχρόνια ανθεκτικότητα των επόμενων σταδίων. Η διεργασία προεπεξεργασίας οργανώνεται σε δύο διαδοχικά στάδια: αρχικά τη διήθηση και στη συνέχεια τον καθαρισμό σε στήλη λειτουργίας υπό αυξημένη πίεση.

Κατά το στάδιο της διήθησης, το εισερχόμενο θαλασσινό νερό διέρχεται από κατάλληλα φίλτρα, με σκοπό την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών, λεπτόκοκκων σωματιδίων, βιολογικού υλικού και άλλων μη διαλυμένων προσμίξεων. Η απομάκρυνση αυτών των συστατικών είναι απαραίτητη για την αποφυγή μηχανικής καταπόνησης και απόφραξης τόσο της στήλης καθαρισμού όσο και των ηλεκτρολυτικών κελιών που ακολουθούν. Το στάδιο αυτό εξασφαλίζει την ομοιομορφία της ροής και περιορίζει την εμφάνιση επικαθίσεων στις επιφάνειες των υλικών.

Μετά τη διήθηση, το προεπεξεργασμένο νερό οδηγείται σε στήλη καθαρισμού, η οποία λειτουργεί υπό αυξημένη πίεση. Στη στήλη αυτή πραγματοποιείται περαιτέρω επεξεργασία του νερού, με στόχο τη μερική απομάκρυνση προσμίξεων και τον διαχωρισμό του αρχικού ρεύματος σε δύο νέα ρεύματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Το πρώτο ρεύμα αντιστοιχεί σε καθαρό νερό μειωμένης αλατότητας, το οποίο απομακρύνεται από τη γραμμή ηλεκτρόλυσης και μπορεί, μετά από κατάλληλους ελέγχους, να αξιοποιηθεί ως πόσιμο ή για άλλες χρήσεις. Το δεύτερο ρεύμα αποτελεί συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό αυξημένης αλατότητας και αγωγιμότητας.

Το συμπυκνωμένο αυτό ρεύμα επιλέγεται συνειδητά ως τροφοδοσία για τα ηλεκτρολυτικά στάδια της πιλοτικής γραμμής. Η αυξημένη αγωγιμότητα του διαλύματος μειώνει τις ωμικές απώλειες κατά την ηλεκτρόλυση και επιτρέπει τη λειτουργία των κελιών χωρίς την ανάγκη προσθήκης εξωτερικού ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, η επιλογή καθαρισμού σε στήλη, αντί πλήρους

αφαλάτωσης, επιτρέπει τη βελτίωση της ποιότητας της τροφοδοσίας με σαφώς χαμηλότερο ενεργειακό κόστος και μικρότερη πολυπλοκότητα συστήματος.

Με τον τρόπο αυτό, η προεπεξεργασία δεν λειτουργεί απλώς ως προστατευτικό στάδιο, αλλά ενσωματώνεται ενεργά στη συνολική στρατηγική αξιοποίησης του θαλασσινού νερού, δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για την αποδοτική και σταθερή λειτουργία της πιλοτικής γραμμής.

3.3 Πρώτο στάδιο διεργασιών: ηλεκτροχημική και χημική αξιοποίηση συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού

Η παρούσα ενότητα περιγράφει το πρώτο στάδιο διεργασιών της πιλοτικής γραμμής, το οποίο περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική κατεργασία του συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού καθώς και τις άμεσα συνδεδεμένες χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα εντός και κατόπιν της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Το στάδιο αυτό δεν περιορίζεται αποκλειστικά στην παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης, αλλά αποτελεί ένα ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής και διαχείρισης αερίων και υγρών ρευμάτων, τα οποία τροφοδοτούν τα επόμενα στάδια της πιλοτικής γραμμής.

Στο πλαίσιο του πρώτου σταδίου πραγματοποιείται η άμεση ηλεκτροχημική κατεργασία του συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού, η οποία οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου στο καθοδικό τμήμα των κελιών και χλωρίου στο ανοδικό τμήμα. Παράλληλα, η ηλεκτροχημική διεργασία προκαλεί μεταβολή της χημικής σύστασης του υγρού ηλεκτρολύτη, οδηγώντας στον σχηματισμό αλκαλικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, εντός του οποίου αναπτύσσονται και δευτερογενείς χημικές αντιδράσεις σχηματισμού υποχλωριώδους νατρίου.

Τα παραγόμενα αέρια και υγρά προϊόντα του πρώτου σταδίου δεν αντιμετωπίζονται ως ανεξάρτητες ροές, αλλά ενσωματώνονται λειτουργικά στη συνολική διεργασία. Το υδρογόνο οδηγείται σε συστήματα συλλογής και αποθήκευσης, το χλώριο αξιοποιείται χημικά σε επόμενο στάδιο, ενώ το αλκαλικό υγρό ρεύμα κατανέμεται μεταξύ δευτερογενούς ηλεκτροχημικής κατεργασίας και χημικής μετατροπής. Με τον τρόπο αυτό, το πρώτο στάδιο διεργασιών λειτουργεί ως κομβικό σημείο σύνδεσης μεταξύ της προεπεξεργασίας του θαλασσινού νερού και των επόμενων σταδίων παραγωγής υδρογόνου και διοξειδίου του χλωρίου.

Η ανάλυση που ακολουθεί οργανώνεται σε επιμέρους υποενότητες, στις οποίες παρουσιάζονται η αρχιτεκτονική της ηλεκτρολυτικής διάταξης, οι ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, καθώς και η διαχείριση των παραγόμενων αερίων και υγρών ρευμάτων. Η δομή

αυτή επιτρέπει την άμεση συσχέτιση του κειμένου με τα αντίστοιχα σχέδια και διαγράμματα της πιλοτικής γραμμής.

3.3.1 Αρχιτεκτονική και λειτουργική διάταξη του πρώτου σταδίου διεργασιών

Το πρώτο στάδιο διεργασιών της πιλοτικής γραμμής υλοποιείται μέσω μιας ηλεκτροχημικής διάταξης ειδικά σχεδιασμένης για την κατεργασία συμπυκνωμένου θαλασσινού νερού. Η αρχιτεκτονική της διάταξης λαμβάνει υπόψη τόσο τις ηλεκτροχημικές απαιτήσεις της διεργασίας όσο και τις αυξημένες απαιτήσεις αντοχής που προκύπτουν από το διαβρωτικό περιβάλλον υψηλής αλατότητας και χλωριούχων ιόντων. Η συνολική διάταξη οργανώνεται με τρόπο που επιτρέπει την ασφαλή και αποδοτική παραγωγή αερίων και υγρών προϊόντων, καθώς και την ομαλή διασύνδεσή τους με τα επόμενα στάδια της πιλοτικής γραμμής.

Η ηλεκτρολυτική μονάδα αποτελείται από ηλεκτρολυτικά κελιά στα οποία το συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης. Τα κελιά διαμορφώνονται έτσι ώστε να διαχωρίζονται λειτουργικά οι ανοδικές και καθοδικές περιοχές, περιορίζοντας την ανεπιθύμητη ανάμειξη των παραγόμενων αερίων και επιτρέποντας την ελεγχόμενη απομάκρυνσή τους. Η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη εντός των κελιών σχεδιάζεται ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη κατανομή συγκέντρωσης και θερμοκρασίας, μειώνοντας τις τοπικές υπερφορτίσεις και τις ανομοιομορφίες ρεύματος.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη γεωμετρία των κελιών και στη διάταξη των εξόδων αερίων. Οι εξόδοι έχουν τοποθετηθεί στο άνω τμήμα της ηλεκτρολυτικής διάταξης, επιτρέποντας την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων μέσω της φυσικής τους ανόδου. Η σχεδιαστική αυτή επιλογή μειώνει τη συγκράτηση φυσαλίδων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, περιορίζει τις απώλειες μεταφοράς μάζας και συμβάλλει στη σταθερή λειτουργία του συστήματος σε συνεχή βάση.

Η ηλεκτρολυτική διάταξη συνδέεται ανάντη με τη μονάδα προεπεξεργασίας και κατόντη με τα συστήματα συλλογής και διαχείρισης προϊόντων. Το συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό τροφοδοτείται στα κελιά με ελεγχόμενο ρυθμό, ενώ τα παραγόμενα αέρια και υγρά ρεύματα οδηγούνται σε ξεχωριστές γραμμές εξόδου. Η διάκριση αυτή επιτρέπει την ανεξάρτητη διαχείριση κάθε ρεύματος και τη λειτουργική ευελιξία της πιλοτικής γραμμής, ανάλογα με τις απαιτήσεις παραγωγής υδρογόνου και χημικών προϊόντων.

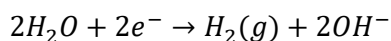
Η αρχιτεκτονική του πρώτου σταδίου έχει σχεδιαστεί με γνώμονα τη δυνατότητα ενσωμάτωσης αισθητήρων και συστημάτων ελέγχου, οι οποίοι επιτρέπουν την παρακολούθηση κρίσιμων παραμέτρων, όπως η τάση, το ρεύμα, η θερμοκρασία και η σύσταση των εξερχόμενων ρευμάτων.

Με τον τρόπο αυτό, το πρώτο στάδιο διεργασιών δεν αποτελεί απλώς μια ηλεκτρολυτική μονάδα, αλλά ένα ελεγχόμενο και προσαρμόσιμο υποσύστημα της συνολικής πιλοτικής γραμμής.

3.3.2 Ηλεκτροχημικές και χημικές μετατροπές στο πρώτο στάδιο διεργασιών

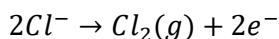
Στο πρώτο στάδιο διεργασιών της πιλοτικής γραμμής λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές μετατροπές σε διαχωρισμένα ημιστοιχεία, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή διακριτών αερίων και υγρών προϊόντων σε κάθε διαμέρισμα του ηλεκτρολυτικού κελιού. Η διάταξη του συστήματος έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε το καθοδικό και το ανοδικό ημιστοιχείο να λειτουργούν υπό διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες, επιτρέποντας τον σχηματισμό διαφορετικών υγρών προϊόντων σε κάθε μισό του κελιού.

Στο καθοδικό ημιστοιχείο πραγματοποιείται η αναγωγή του νερού, με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου και υδροξειδικών ιόντων σύμφωνα με την εξίσωση:



Η συσσώρευση υδροξειδικών ιόντων στο καθοδικό διαμέρισμα οδηγεί σε αύξηση της αλκαλικότητας του καθοδικού ηλεκτρολύτη. Παρουσία κατιόντων νατρίου, τα οποία προέρχονται από το συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό, η αλκαλικότητα αυτή εκδηλώνεται ως σχηματισμός υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Το διάλυμα NaOH συλλέγεται ως κύριο υγρό προϊόν του καθοδικού ημιστοιχείου, παράλληλα με την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο απομακρύνεται από το άνω τμήμα του κελιού.

Στο ανοδικό ημιστοιχείο, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης χλωριδίων στο συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό, κυριαρχεί η οξειδωση των ιόντων χλωρίου προς μοριακό χλώριο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το παραγόμενο χλώριο έρχεται άμεσα σε επαφή με το υδατικό περιβάλλον του ανοδικού διαμερίσματος και υφίσταται υδρόλυση, οδηγώντας στον σχηματισμό χλωριωμένων ειδών. Η πρωτογενής υδρόλυση του χλωρίου στο νερό περιγράφεται από την ισορροπία:



Η παρουσία υποχλωριώδους οξέος στο ανοδικό ηλεκτρολύτη αποτελεί κρίσιμο ενδιάμεσο στάδιο. Ανάλογα με το pH του ανοδικού διαμερίσματος, το υποχλωριώδες οξύ υφίσταται περαιτέρω ιοντισμό σύμφωνα με την αντίδραση:



Όταν οι συνθήκες στο ανοδικό ημιστοιχείο είναι τέτοιες ώστε το περιβάλλον να είναι ουδέτερο προς ελαφρώς αλκαλικό, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τον σχηματισμό του υποχλωριώδους ιόντος. Σε παρουσία κατιόντων νατρίου, το υποχλωριώδες ιόν απαντά στο υγρό ρεύμα ως υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl), το οποίο συλλέγεται ως υγρό προϊόν του ανοδικού ημιστοιχείου.

Με τον τρόπο αυτό, το πρώτο στάδιο διεργασιών οδηγεί στον διαχωρισμένο σχηματισμό δύο διαφορετικών υγρών προϊόντων: υδροξειδίου του νατρίου στο καθοδικό διαμέρισμα και υποχλωριώδους νατρίου στο ανοδικό διαμέρισμα, παράλληλα με την παραγωγή υδρογόνου και χλωρίου σε αέρια μορφή. Η διαχωρισμένη παραγωγή των υγρών αυτών ρευμάτων αποτελεί βασικό στοιχείο του σχεδιασμού της πιλοτικής γραμμής, καθώς επιτρέπει την ανεξάρτητη αξιοποίηση του NaOH στο επόμενο ηλεκτροχημικό στάδιο και του NaOCl στη χημική διεργασία παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου.

3.3.3 Παραγωγή, συλλογή και λειτουργικός διαχωρισμός των αερίων ρευμάτων του πρώτου σταδίου

Κατά τη λειτουργία του πρώτου σταδίου διεργασιών της πιλοτικής γραμμής, η παραγωγή αερίων αποτελεί άμεσο αποτέλεσμα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα διαχωρισμένα ημιστοιχεία του ηλεκτρολυτικού κελιού. Η σωστή διαχείριση των αερίων αυτών ρευμάτων είναι κρίσιμη τόσο για τη διατήρηση της ηλεκτροχημικής απόδοσης όσο και για την ασφαλή και αξιόπιστη λειτουργία της εγκατάστασης, δεδομένης της φύσης των παραγόμενων αερίων.

Στο καθοδικό ημιστοιχείο παράγεται υδρογόνο ως αποτέλεσμα της αναγωγής του νερού. Το υδρογόνο εμφανίζεται αρχικά υπό μορφή φυσαλίδων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του καθοδίου και στη συνέχεια αποδεσμεύονται στον υδατικό ηλεκτρολύτη. Λόγω της πολύ χαμηλής πυκνότητάς του σε σχέση με το υδατικό μέσο, το υδρογόνο ανέρχεται ταχύτατα προς το ανώτερο τμήμα του καθοδικού διαμερίσματος. Η ηλεκτρολυτική διάταξη έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε η γεωμετρία του καθοδικού θαλάμου να ευνοεί την ανεμπόδιστη άνοδο των φυσαλίδων και να περιορίζει τη δημιουργία ζωνών στάσιμης ροής, στις οποίες θα μπορούσε να παρατηρηθεί συσσώρευση αερίου.

Στο ανώτερο σημείο του καθοδικού διαμερίσματος προβλέπονται ειδικές οπές συλλογής, μέσω των οποίων το παραγόμενο υδρογόνο απομακρύνεται συνεχώς από τον χώρο αντίδρασης. Η συνεχής απομάκρυνση του υδρογόνου μειώνει τον χρόνο παραμονής του αερίου εντός του κελιού και περιορίζει την πιθανότητα επαναδιάλυσής του στον ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, η απομάκρυνση των φυσαλίδων από την επιφάνεια του καθοδίου συμβάλλει στη διατήρηση της

ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και στην αποφυγή τοπικών αυξήσεων της ωμικής αντίστασης.

Το υδρογόνο που συλλέγεται οδηγείται σε ανεξάρτητη γραμμή εξαγωγής, η οποία συνδέεται με σύστημα συλλογής και αποθήκευσης. Πριν την αποθήκευση, το αέριο μπορεί να διέρχεται από διαχωριστή υγρού–αερίου, ώστε να απομακρύνονται σταγονίδια ηλεκτρολύτη και υδρατμοί, διασφαλίζοντας την ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος. Η ανεξάρτητη διαχείριση του υδρογόνου είναι απαραίτητη τόσο για την ενεργειακή του αξιοποίηση όσο και για την ελαχιστοποίηση κινδύνων που σχετίζονται με τη διαρροή ή τη συσσώρευση του αερίου.

Στο ανοδικό ημιστοιχείο παράγεται χλώριο μέσω της οξειδωσης των ιόντων χλωρίου. Το παραγόμενο χλώριο εμφανίζεται αρχικά διαλυμένο στον ανοδικό ηλεκτρολύτη ή υπό μορφή μικροφουσαλίδων στην επιφάνεια της ανόδου. Η αποδέσμευση του χλωρίου σε αέρια μορφή εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την τοπική συγκέντρωση και τη ροή του ηλεκτρολύτη. Η σχεδίαση του ανοδικού διαμερίσματος λαμβάνει υπόψη τις παραμέτρους αυτές, ώστε να εξασφαλίζεται η σταδιακή και ελεγχόμενη απομάκρυνση του αερίου.

Αντίστοιχα με το καθοδικό διαμέρισμα, το ανοδικό τμήμα της ηλεκτρολυτικής διάταξης διαθέτει εξόδους αερίων στο ανώτερο σημείο, μέσω των οποίων το χλώριο απομακρύνεται από το κελί. Η συλλογή του χλωρίου πραγματοποιείται μέσω ξεχωριστής γραμμής εξαγωγής, πλήρως απομονωμένης από τη γραμμή του υδρογόνου. Η διακριτή αυτή συλλογή είναι απολύτως απαραίτητη, καθώς αποτρέπει τη δημιουργία επικίνδυνων μειγμάτων και επιτρέπει τη στοχευμένη χημική αξιοποίηση του χλωρίου στο επόμενο στάδιο της πιλοτικής γραμμής.

Το συλλεγόμενο χλώριο οδηγείται είτε απευθείας στη μονάδα χημικής μετατροπής είτε σε ενδιάμεσο στάδιο ρύθμισης και σταθεροποίησης, ανάλογα με τις λειτουργικές ανάγκες του συστήματος. Κατά τη μεταφορά του χλωρίου λαμβάνονται υπόψη ζητήματα υλικών κατασκευής και στεγανότητας, δεδομένης της διαβρωτικής και τοξικής φύσης του αερίου. Η επιλογή κατάλληλων υλικών και η ύπαρξη συστημάτων ανίχνευσης διαρροών αποτελούν βασικά στοιχεία του συνολικού σχεδιασμού.

Η συνολική διάταξη παραγωγής και συλλογής των αερίων ρευμάτων του πρώτου σταδίου έχει σχεδιαστεί ώστε να εξασφαλίζει τον λειτουργικό διαχωρισμό των παραγόμενων αερίων, τη σταθερή ηλεκτροχημική λειτουργία των κελιών και την ασφαλή διαχείριση των προϊόντων. Με τον τρόπο αυτό, η πιλοτική γραμμή μπορεί να λειτουργεί σε συνεχή βάση, παρέχοντας αέρια προϊόντα κατάλληλα για περαιτέρω αξιοποίηση, χωρίς να υποβαθμίζεται η απόδοση ή η ασφάλεια του συστήματος.

3.3.4 Διαχείριση, σύσταση και αξιοποίηση των υγρών ρευμάτων του πρώτου σταδίου

Τα υγρά ρεύματα που παράγονται στο πρώτο στάδιο διεργασιών της πιλοτικής γραμμής αποτελούν βασικά ενδιάμεσα της συνολικής μεθοδολογίας, καθώς προκύπτουν σε διαχωρισμένα ημιστοιχεία και παρουσιάζουν διαφορετική χημική σύσταση και λειτουργικό ρόλο. Η διαχείρισή τους σχεδιάζεται έτσι ώστε να διατηρείται ο διαχωρισμός των καθοδικών και ανοδικών προϊόντων, να αποφεύγεται η ανεπιθύμητη ανάμειξη και να εξασφαλίζεται η στοχευμένη αξιοποίησή τους στα επόμενα στάδια.

Στο καθοδικό ημιστοιχείο, η αναγωγή του νερού οδηγεί στη δημιουργία υδροξειδικών ιόντων και στην ανάπτυξη έντονα αλκαλικού περιβάλλοντος. Παρουσία κατιόντων νατρίου, το καθοδικό υγρό ρεύμα αποκτά τη μορφή υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Το διάλυμα αυτό συλλέγεται συνεχώς από το καθοδικό διαμέρισμα και οδηγείται σε ξεχωριστή γραμμή διαχείρισης, ώστε να διατηρείται η χημική του καθαρότητα και να αποτρέπεται η επαφή του με χλωριωμένα είδη.

Η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου στο καθοδικό ρεύμα εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος, τον χρόνο παραμονής του ηλεκτρολύτη και τη λειτουργία της μεμβράνης ή του διαφράγματος που διαχωρίζει τα ημιστοιχεία. Το παραγόμενο διάλυμα NaOH αποτελεί κύριο υγρό προϊόν του πρώτου σταδίου και προορίζεται για περαιτέρω αξιοποίηση στο δευτερογενές ηλεκτροχημικό στάδιο, όπου χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης για την αλκαλική ηλεκτρόλυση. Για τον λόγο αυτό, η διαχείριση του καθοδικού υγρού ρεύματος σχεδιάζεται με τρόπο που επιτρέπει τον έλεγχο της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας του διαλύματος, καθώς και την ασφαλή προσωρινή αποθήκευσή του.

Στο ανοδικό ημιστοιχείο, η οξειδωση των χλωριδίων και η επακόλουθη υδρόλυση του παραγόμενου χλωρίου οδηγούν στη δημιουργία χλωριωμένων ειδών στο υγρό ηλεκτρολύτη. Υπό τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος, και ανάλογα με το pH του ανοδικού διαμερίσματος, σχηματίζεται υποχλωριώδες ιόν, το οποίο στο υδατικό περιβάλλον απαντά ως υποχλωριώδες νάτριο. Το ανοδικό υγρό ρεύμα συλλέγεται ανεξάρτητα από το καθοδικό και οδηγείται σε ξεχωριστή γραμμή διαχείρισης, διατηρώντας τον λειτουργικό διαχωρισμό των δύο προϊόντων.

Η σύσταση του ανοδικού υγρού ρεύματος, και ειδικότερα η συγκέντρωση του υποχλωριώδους νατρίου, εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες pH, τη θερμοκρασία, τον ρυθμό απομάκρυνσης του χλωρίου σε αέρια μορφή και τον χρόνο παραμονής του υγρού στο ανοδικό διαμέρισμα. Η ελεγχόμενη διαχείριση του ανοδικού ρεύματος είναι κρίσιμη, καθώς το υποχλωριώδες νάτριο αποτελεί βασικό χημικό ενδιάμεσο για την επόμενη διεργασία παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου.

Για τον λόγο αυτό, το ανοδικό υγρό ρεύμα μπορεί να οδηγείται είτε απευθείας στη μονάδα χημικής μετατροπής είτε σε ενδιάμεσο δοχείο εξισορρόπησης και σταθεροποίησης.

Η διατήρηση του διαχωρισμού μεταξύ του καθοδικού διαλύματος NaOH και του ανοδικού διαλύματος NaOCl αποτελεί βασικό στοιχείο του συνολικού σχεδιασμού, καθώς αποτρέπει ανεπιθύμητες αντιδράσεις και επιτρέπει την ανεξάρτητη αξιοποίηση κάθε ρεύματος. Με τον τρόπο αυτό, το πρώτο στάδιο διεργασιών παράγει δύο υγρά προϊόντα με διακριτή χημική ταυτότητα και σαφή ρόλο στη συνολική πιλοτική γραμμή, ενισχύοντας την αποδοτικότητα και την ευελιξία της διεργασίας.

3.3.5 Λειτουργική ενσωμάτωση του πρώτου σταδίου διεργασιών στη συνολική πιλοτική γραμμή

Το πρώτο στάδιο διεργασιών της πιλοτικής γραμμής αποτελεί τον κεντρικό κόμβο διασύνδεσης μεταξύ της προεπεξεργασίας του θαλασσινού νερού και των επόμενων σταδίων ηλεκτροχημικής και χημικής αξιοποίησης. Η λειτουργική του ενσωμάτωση στη συνολική διάταξη έχει σχεδιαστεί με τρόπο που επιτρέπει τη συνεχή ροή υλικών και ενέργειας, καθώς και την ανεξάρτητη διαχείριση των παραγόμενων ρευμάτων.

Το συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό, το οποίο προκύπτει από τα προηγούμενα στάδια διήθησης και καθαρισμού, τροφοδοτείται απευθείας στο πρώτο ηλεκτροχημικό στάδιο, όπου μετατρέπεται σε αέρια και υγρά προϊόντα. Τα αέρια προϊόντα, υδρογόνο και χλώριο, απομακρύνονται άμεσα από τα αντίστοιχα ημιστοιχεία και οδηγούνται σε ανεξάρτητες γραμμές διαχείρισης, εξασφαλίζοντας την αποφυγή ανάμειξης και τη δυνατότητα στοχευμένης αξιοποίησής τους. Το υδρογόνο κατευθύνεται προς συστήματα συλλογής και storage, ενώ το χλώριο αξιοποιείται κατάντη της διεργασίας στη χημική παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου.

Παράλληλα με τα αέρια προϊόντα, τα υγρά ρεύματα του πρώτου σταδίου διατηρούνται πλήρως διαχωρισμένα. Το καθοδικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου οδηγείται στο δεύτερο ηλεκτροχημικό στάδιο, όπου χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης για την αλκαλική ηλεκτρόλυση και την περαιτέρω παραγωγή υδρογόνου. Το ανοδικό υγρό ρεύμα, το οποίο περιέχει υποχλωριώδες νάτριο, κατευθύνεται στη μονάδα χημικής μετατροπής, όπου αξιοποιείται σε συνδυασμό με το παραγόμενο χλώριο για την παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου.

Η διάταξη του πρώτου σταδίου επιτρέπει τη ρύθμιση της παροχής και της σύστασης των εξερχόμενων ρευμάτων, προσδίδοντας λειτουργική ευελιξία στη συνολική πιλοτική γραμμή. Με κατάλληλο έλεγχο των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, όπως η πυκνότητα ρεύματος και ο χρόνος παραμονής, καθίσταται δυνατή η προσαρμογή της αναλογίας μεταξύ υδρογόνου, υδροξειδίου του

νατρίου και υποχλωριώδους νατρίου, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε λειτουργικής στρατηγικής.

Με τον τρόπο αυτό, το πρώτο στάδιο διεργασιών δεν λειτουργεί ως απομονωμένη ηλεκτρολυτική μονάδα, αλλά ως βασικό υποσύστημα μιας ολοκληρωμένης πιλοτικής γραμμής, στο οποίο συνδυάζονται ηλεκτροχημικές και χημικές μετατροπές. Η επιτυχής ενσωμάτωσή του στη συνολική διάταξη δημιουργεί τις προϋποθέσεις για την αποδοτική λειτουργία των επόμενων σταδίων και για την επίτευξη του συνολικού στόχου της ταυτόχρονης παραγωγής υδρογόνου και χημικών προϊόντων από θαλασσινό νερό.

3.4.2 Διάταξη και αρχιτεκτονική του δεύτερου σταδίου αλκαλικής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού

Η ηλεκτρολυτική διάταξη του δεύτερου σταδίου έχει σχεδιαστεί ειδικά για τη λειτουργία σε αλκαλικό θαλασσινό νερό, το οποίο προκύπτει από την ηλεκτροχημική κατεργασία του πρώτου σταδίου. Το υγρό αυτό ρεύμα χαρακτηρίζεται από αυξημένη αλκαλικότητα, γεγονός που επιτρέπει την πραγματοποίηση αλκαλικής ηλεκτρόλυσης χωρίς την προσθήκη εξωτερικού ηλεκτρολύτη.

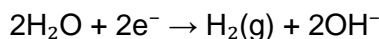
Τα ηλεκτρολυτικά κελιά του δεύτερου σταδίου οργανώνονται σε διακριτούς ορόφους, με κάθε όροφο να περιλαμβάνει πολλαπλά κελιά συνδεδεμένα ηλεκτρικά σε σειρά. Η αρχιτεκτονική αυτή επιτρέπει την επίτευξη της απαιτούμενης συνολικής τάσης λειτουργίας, διατηρώντας σταθερό το ρεύμα διέλευσης. Κάθε κελί αποτελείται από καθοδικό και ανοδικό ηλεκτρόδιο, τα οποία διαχωρίζονται μέσω κατάλληλης μεμβράνης ή διαφράγματος, ώστε να αποτρέπεται η ανάμειξη των παραγόμενων αερίων.

Η τροφοδοσία του αλκαλικού θαλασσινού νερού πραγματοποιείται με τρόπο που εξασφαλίζει ομοιόμορφη κατανομή σε όλα τα κελιά, ενώ η γεωμετρία της διάταξης έχει επιλεγεί έτσι ώστε να ευνοείται η φυσική άνοδος των παραγόμενων αερίων προς το ανώτερο τμήμα των κελιών και η συνεχής απομάκρυνσή τους από τον χώρο αντίδρασης.

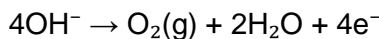
3.4.3 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά την αλκαλική ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού

Το δεύτερο στάδιο διεργασιών βασίζεται στην αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού που περιέχεται στο αλκαλικό θαλασσινό νερό. Η αυξημένη συγκέντρωση υδροξειδικών ιόντων, η οποία έχει δημιουργηθεί στο πρώτο στάδιο, καθορίζει τη φύση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια.

Στο καθοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιείται η αναγωγή του νερού με παραγωγή υδρογόνου, σύμφωνα με την εξίσωση:



Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιείται η οξειδωση των υδροξειδικών ιόντων με παραγωγή οξυγόνου:



Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε αλκαλικό περιβάλλον, στο οποίο η παρουσία υπολειμματικών ιόντων του θαλασσινού νερού δεν επηρεάζει καθοριστικά τη βασική ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συστήματος. Με τον τρόπο αυτό, το δεύτερο στάδιο επιτρέπει την αποδοτική παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου, χωρίς την ανάπτυξη χλωριούχων αντιδράσεων που χαρακτηρίζουν το πρώτο στάδιο.

3.4.4 Παραγωγή, συλλογή και διαχείριση των αερίων ρευμάτων του δεύτερου σταδίου

Κατά τη λειτουργία του δεύτερου σταδίου αλκαλικής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού παράγονται δύο κύρια αέρια ρεύματα, το υδρογόνο στο καθοδικό τμήμα των κελιών και το οξυγόνο στο ανοδικό τμήμα. Τα αέρια αυτά αποδεσμεύονται από τον ηλεκτρολύτη και ανέρχονται προς το ανώτερο τμήμα των κελιών, όπου συλλέγονται μέσω ειδικά διαμορφωμένων οπών εξαγωγής.

Το υδρογόνο που παράγεται στο δεύτερο στάδιο συλλέγεται σε ανεξάρτητη γραμμή και μπορεί να συνδυαστεί με το υδρογόνο του πρώτου σταδίου, οδηγούμενο σε κοινό σύστημα συλλογής και αποθήκευσης. Πριν την αποθήκευση, το αέριο δύναται να διέρχεται από διαχωριστή υγρού–αερίου, ώστε να απομακρύνονται σταγονίδια αλκαλικού θαλασσινού νερού και υδρατμοί.

Το οξυγόνο συλλέγεται μέσω ξεχωριστής γραμμής και διαχειρίζεται ανεξάρτητα από το υδρογόνο. Ανάλογα με τον σχεδιασμό της εγκατάστασης, το οξυγόνο μπορεί είτε να απομακρύνεται ελεγχόμενα είτε να αξιοποιείται σε βοηθητικές διεργασίες.

3.4.5 Λειτουργική ενσωμάτωση του δεύτερου σταδίου στην πιλοτική γραμμή

Το δεύτερο στάδιο αλκαλικής ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού ενσωματώνεται λειτουργικά κατόπιν του πρώτου σταδίου και αποτελεί βασικό κρίκο στην αλυσίδα παραγωγής υδρογόνου της πιλοτικής γραμμής. Το αλκαλικό θαλασσινό νερό που προκύπτει από το πρώτο στάδιο τροφοδοτείται απευθείας στα ηλεκτρολυτικά κελιά του δεύτερου σταδίου, χωρίς να απαιτείται ενδιάμεση χημική κατεργασία.

Τα αέρια προϊόντα του δεύτερου σταδίου διαχειρίζονται μέσω ανεξάρτητων γραμμών, διατηρώντας τον διαχωρισμό μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου και διασφαλίζοντας την ασφαλή λειτουργία της εγκατάστασης. Με τον τρόπο αυτό, το δεύτερο στάδιο ενισχύει τη συνολική παραγωγή υδρογόνου και βελτιστοποιεί την ενεργειακή αξιοποίηση του θαλασσινού νερού, ενώ

παράλληλα προετοιμάζει τη φυσική μετάβαση στο επόμενο στάδιο της πιλοτικής γραμμής, το οποίο αφορά τη χημική μετατροπή των χλωριωμένων ειδών σε διοξείδιο του χλωρίου.

3.5 Στάδιο χημικής μετατροπής: παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου

3.5.1 Σκοπός και ρόλος του σταδίου παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου

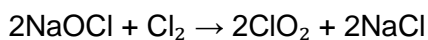
Το στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου αποτελεί το χημικό στάδιο της πιλοτικής γραμμής και έχει ως κύριο σκοπό την αξιοποίηση των χλωριωμένων ειδών που παράγονται στο πρώτο στάδιο διεργασιών. Ειδικότερα, το υποχλωριώδες νάτριο που συλλέγεται στο ανοδικό ημιστοιχείο του πρώτου σταδίου και το παραγόμενο χλώριο σε αέρια μορφή χρησιμοποιούνται ως αντιδρώντα για τη σύνθεση διοξειδίου του χλωρίου, ενός χημικού με υψηλή οξειδωτική ικανότητα και σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές.

Η ένταξη του σταδίου αυτού στην πιλοτική γραμμή επιτρέπει τη μετατροπή παραπροϊόντων της ηλεκτρόλυσης σε προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας, ενισχύοντας τη συνολική αποδοτικότητα και βιωσιμότητα της διεργασίας. Το στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου λειτουργεί κατάντη των ηλεκτροχημικών σταδίων και αποτελεί τον συνδετικό κρίκο μεταξύ της ηλεκτροχημικής παραγωγής και της χημικής αξιοποίησης των παραγόμενων ρευμάτων.

3.5.2 Χημικές αντιδράσεις και μηχανισμός σχηματισμού διοξειδίου του χλωρίου

Η παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου βασίζεται σε χημικές αντιδράσεις μεταξύ υποχλωριωδών ειδών και χλωρίου, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Το υποχλωριώδες νάτριο λειτουργεί ως πηγή υποχλωριώδους ιόντος, ενώ το χλώριο δρα ως οξειδωτικός παράγοντας, οδηγώντας στον σχηματισμό διοξειδίου του χλωρίου.

Η συνολική χημική μετατροπή μπορεί να αποδοθεί σχηματικά από την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή δεν λαμβάνει χώρα στιγμιαία, αλλά μέσω ενδιάμεσων χλωριωμένων ειδών, με την απόδοση και την εκλεκτικότητα προς διοξείδιο του χλωρίου να εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία και τη στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων. Η διατήρηση κατάλληλων συνθηκών είναι κρίσιμη ώστε να περιορίζεται ο σχηματισμός ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και να μεγιστοποιείται η παραγωγή του επιθυμητού προϊόντος.

3.5.3 Λειτουργική ένταξη του σταδίου παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου στη συνολική διεργασία

Το στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου ενσωματώνεται οργανικά στη συνολική πιλοτική γραμμή, αξιοποιώντας τα χλωριωμένα είδη που παράγονται στα προηγούμενα στάδια ηλεκτροχημικής κατεργασίας. Μέσω της συνδυασμένης χρήσης του υποχλωριώδους νατρίου σε υγρή μορφή και του χλωρίου σε αέρια μορφή, επιτυγχάνεται η μετατροπή ενδιάμεσων προϊόντων της ηλεκτρόλυσης σε διοξείδιο του χλωρίου, ένα χημικό με υψηλή προστιθέμενη αξία και ευρεία εφαρμογή.

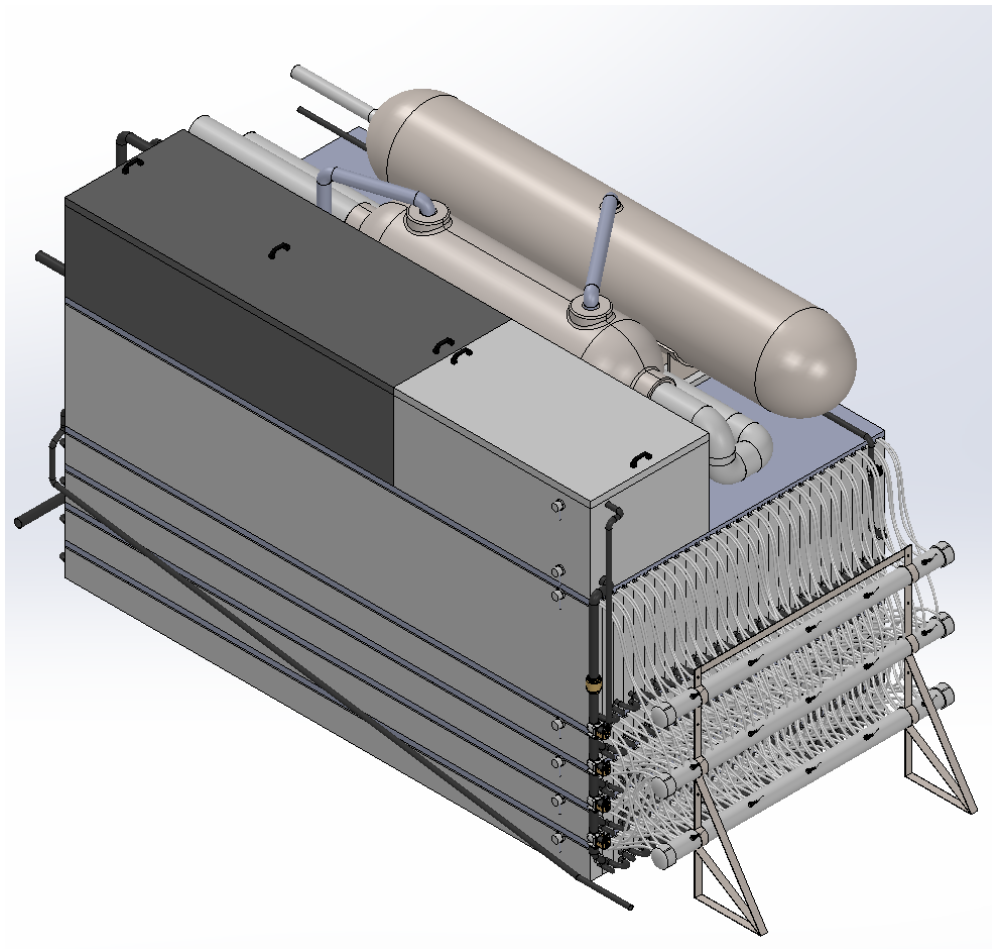
Η λειτουργική διασύνδεση του σταδίου αυτού με τα ηλεκτροχημικά στάδια επιτρέπει την πλήρη αξιοποίηση των παραγόμενων ρευμάτων, χωρίς τη δημιουργία αχρησιμοποίητων παραπροϊόντων. Το υποχλωριώδες νάτριο και το χλώριο, τα οποία σε διαφορετική περίπτωση θα απαιτούσαν ανεξάρτητη διαχείριση, μετατρέπονται σε τελικό προϊόν, ενισχύοντας την αποδοτικότητα και τη συνολική ενεργειακή και χημική ισορροπία της διεργασίας.

Με τον τρόπο αυτό, η πιλοτική γραμμή διαμορφώνεται ως ένα ολοκληρωμένο σύστημα συνδυασμένων ηλεκτροχημικών και χημικών διεργασιών, στο οποίο η παραγωγή υδρογόνου συνυπάρχει με την παραγωγή χημικών προϊόντων. Η ενσωμάτωση του σταδίου παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου ολοκληρώνει τη συνολική μεθοδολογία και δημιουργεί τις προϋποθέσεις για περαιτέρω ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και μελλοντική κλιμάκωση της προτεινόμενης τεχνολογίας.

4 Σχεδιασμός, διαστασιολόγηση και λειτουργικές παράμετροι της πιλοτικής γραμμής

4.1 Εισαγωγή στο σχεδιασμό της πιλοτικής γραμμής

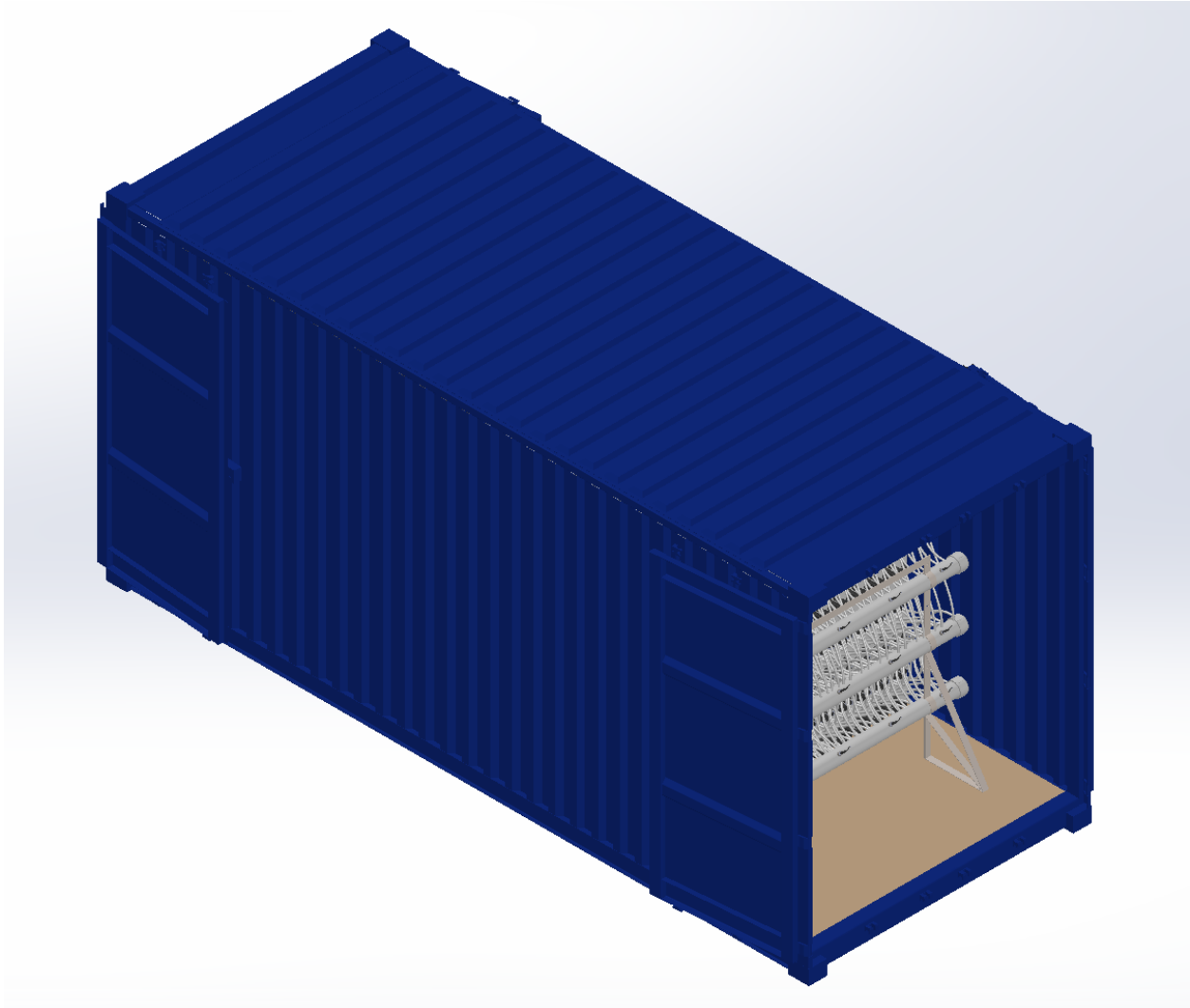
Στην ενότητα θα γίνει η παρουσίαση του σχεδιασμού της μονάδας παραγωγής H_2 και η αρχή λειτουργίας της με αναλυτικές όψεις και τομές από το σχεδιαστικό πρόγραμμα SolidWorks (Student Edition) και κατασκευαστικά σχέδια.



Εικόνα 1: 3D Μοντέλο μονάδας παραγωγής υδρογόνου

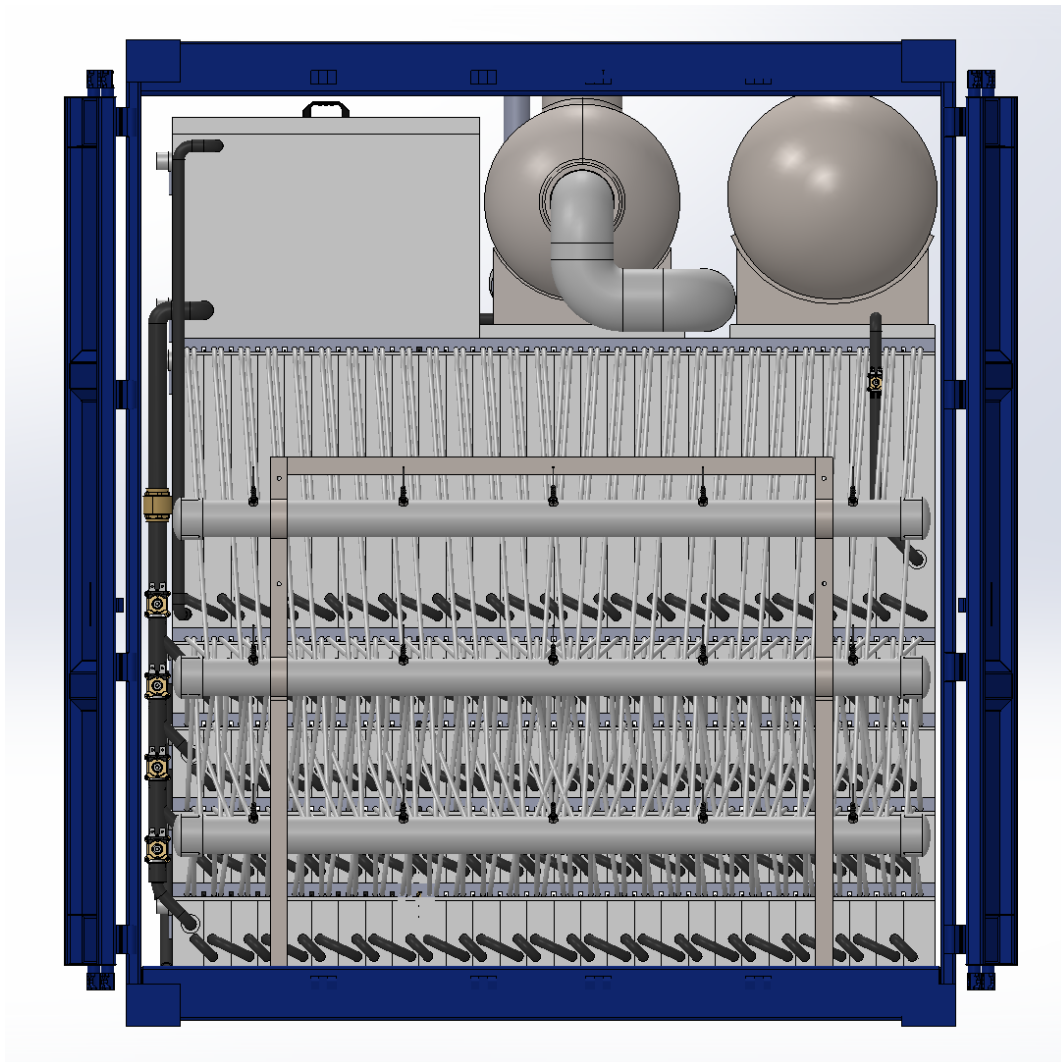
Ο βασικός σχεδιαστικός περιορισμός αφορά την προσαρμογή του συστήματος εντός ενός κοντέινερ. Στην συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκε κοντέινερ τύπου *20ft High Cube* καθώς το αυξημένο ύψος ήταν απαραίτητο για την βελτίωση της ημερήσιας παραγωγής. Το ηλεκτρολογικό

υλικό, ο πίνακας αυτοματισμών και ο ηλεκτρολογικός πίνακας δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εργασίας, αλλά στην περίπτωση που συμπεριληφθούν το σύστημα μπορεί να εγκιβωτιστεί χωρίς καμία περαιτέρω σχεδιαστική προσαρμογή σε ένα μακρύτερο *40ft High Cube* κοντέινερ.



Εικόνα 2: Κοντέινερ μονάδας παραγωγής υδρογόνου

Στην όψη της Εικόνας 3 είναι εμφανή η πλήρης ικανοποίηση του σχεδιαστικού περιορισμού και η πλήρης αξιοποίηση του διαθέσιμου χώρου. Σαφώς εκάστοτε κατασκευαστικοί περιορισμοί μπορούν να ικανοποιηθούν μειώνοντας την έκταση του συστήματος και ως αποτέλεσμα την ημερήσια παραγωγή.



Εικόνα 3: Πρόσοψη συστήματος με κοντέινερ

Τα υποσυστήματα της μονάδας, όπως φαίνονται στην Εικόνα 4, είναι τα κάτωθι:

1^ο Στάδιο Ηλεκτρόλυσης Chlor-Alkali

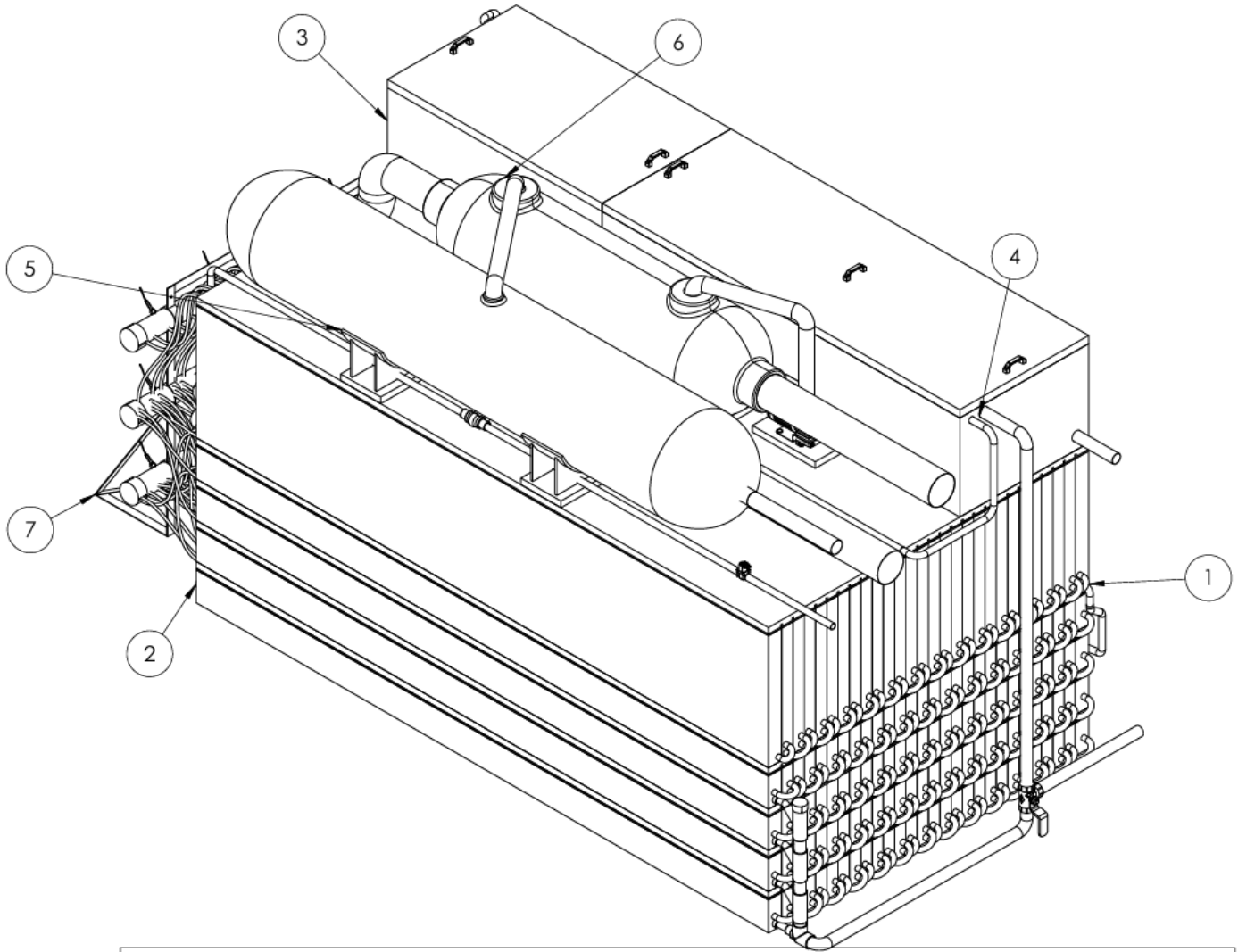
2^ο Στάδιο Ηλεκτρόλυσης

Δεξαμενή ανακυκλοφορίας 2^{ου} Σταδίου Ηλεκτρόλυσης

Δεξαμενή συλλογής αποσταγμένου νερού

Σύστημα Κλασματικής Απόσταξης Κενού

Συμπυκνωτής

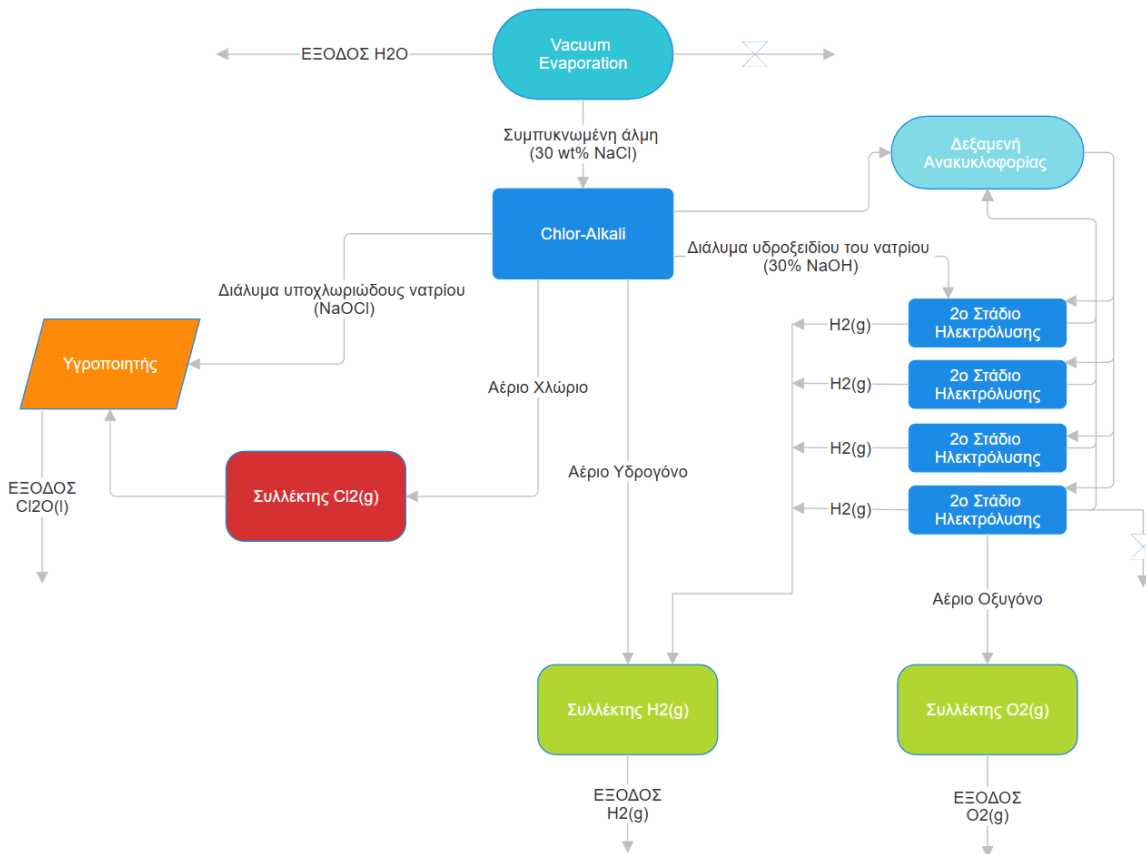


BOM Table			
ITEM NO.	PART NUMBER	DESCRIPTION	QTY.
1	CA_Cell_Floor	1ο Στάδιο Ηλεκτρόλυσης	1
2	Cell_Floor	2ο Στάδιο Ηλεκτρόλυσης	4
3	Recirculation tank	Δεξαμενή Ανακυκλοφορίας 2ου Σταδίου	1
4	Desalinated H2O tank	Δεξαμενή συλλογής αποσταγμένου νερού	1
5	Vacuum Flash Evaporation System	Σύστημα Κλασματικής Απόσταξης Κενού	1
6	Shell&Tube Condenser	Συμπυκνωτής VFE System	1

Εικόνα 4: Top - Level Bill of Materials (BoM)

4.2 Βασικές παραδοχές και σχεδιαστικά κριτήρια

Ο σχεδιασμός της πιλοτικής γραμμής πραγματοποιήθηκε σε επίπεδο εννοιολογικού και λειτουργικού σχεδιασμού συστήματος, με έμφαση στη διάταξη των υποσυστημάτων, στη ροή διεργασιών και στη συμβατότητα των επιμέρους μονάδων. Στο πλαίσιο αυτό, δεν πραγματοποιήθηκε λεπτομερής ρευστομηχανική ανάλυση των ροών εντός της πιλοτικής μονάδας και δεν εξετάστηκαν φαινόμενα που σχετίζονται με την πλήρη υδροδυναμική συμπεριφορά των ρευστών. Επιπλέον, οι ιξώδεις ιδιότητες των επιμέρους διαλυμάτων (θαλασσινό νερό, άλμη, υδροξείδιο του νατρίου, υποχλωριώδες νάτριο) δεν ελήφθησαν υπόψη για την ακριβή διαστασιολόγηση σωληνώσεων, αντλιών ή ταχυτήτων ροής. Οι διάμετροι και οι διαδρομές ροής αποτυπώνονται αποκλειστικά σε επίπεδο χωρικής και λειτουργικής αναπαράστασης και όχι ως αποτέλεσμα υπολογιστικής ρευστομηχανικής μελέτης.



Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας

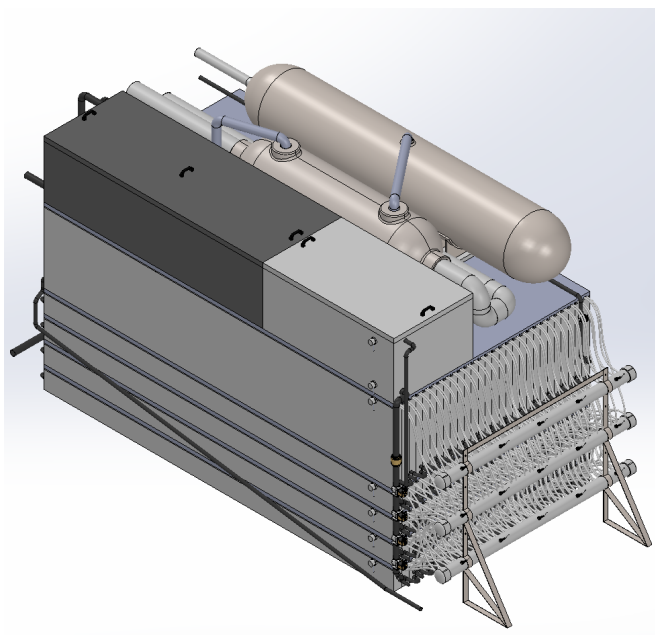
Επιπλέον, η απουσία πειραματικού σταδίου καθιστά τον παρόντα σχεδιασμό κατάλληλο ως προκαταρκτική μηχανολογική και συστημική προσέγγιση, η οποία δύναται να αποτελέσει βάση

για μελλοντική πειραματική διερεύνηση και βελτιστοποίηση. Τέλος το ηλεκτρολογικό μέρος του συστήματος εξετάζεται αποκλειστικά σε επίπεδο επιλογής και χωροθέτησης εξοπλισμού (πηγές ισχύος, αισθητήρες, όργανα μέτρησης), χωρίς ανάλυση ηλεκτρολογικών συνδεσμολογιών, προστασιών, διαστασιολόγησης καλωδιώσεων ή πινάκων ισχύος. Αντίστοιχα, το σύστημα αυτοματισμού προσεγγίζεται σε λειτουργικό επίπεδο, με αναφορά στα απαιτούμενα στοιχεία μέτρησης και ελέγχου.

Παράλληλα το στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου ενσωματώνεται στην παρούσα μελέτη λειτουργικά και εννοιολογικά, ως μονάδα μεταγενέστερης χημικής μετατροπής των παραγόμενων χλωριούχων ειδών, με στόχο την ασφαλή διαχείριση και αξιοποίηση τους σε πιλοτική κλίμακα. Ο αναλυτικός σχεδιασμός και η πλήρης διαστασιολόγηση του αντιδραστήρα παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου δεν αποτέλεσαν αντικείμενο της παρούσας εργασίας αλλά αναφέρεται για λόγους πληρότητας και μελλοντικής αξιοποίησης.

Τέλος, οι δεξαμενές αποθήκευσης των παραγόμενων αερίων δεν έχουν συμπεριληφθεί στην παρούσα εργασία καθώς απαιτούνται εκτενείς διατάξεις για την αποτελεσματική αποθήκευση της μεγάλης ημερήσιας παραγωγής.

4.3 Επεξήγηση αρχής λειτουργίας και αρχιτεκτονικής σχεδιασμού πιλοτικής γραμμής



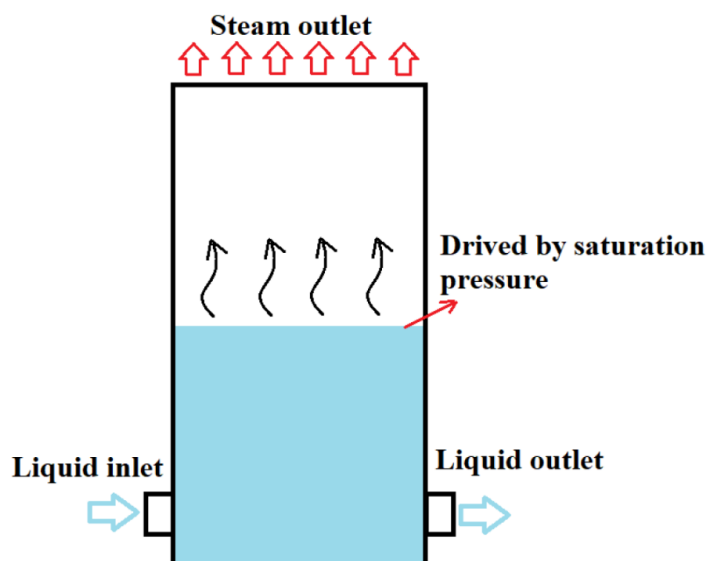
Εικόνα 6: 3D μοντέλο πιλοτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου

4.3.1 Συνοπτική περιγραφή κλασματικής απόσταξης υπό κενό

Το θαλασσινό νερό, όπως κάθε υγρό, καθορίζεται θερμοδυναμικά από τη θερμοκρασία και την απόλυτη πίεση. Ο βρασμός συμβαίνει όταν η τάση ατμών του υγρού εξισωθεί με την πίεση του περιβάλλοντος. Σε κανονική πίεση (~1013 mbar) το νερό βράζει στους 100°C, ενώ με μείωση της πίεσης το σημείο βρασμού μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, αν σε έναν κλειστό θάλαμο με θαλασσινό νερό θερμοκρασίας 20–30°C μειωθεί η απόλυτη πίεση με αντλία κενού, η πίεση μπορεί να γίνει χαμηλότερη από την τάση ατμών του νερού. Τότε το σύστημα γίνεται θερμοδυναμικά ασταθές και ένα μέρος του νερού εξατμίζεται απότομα, φαινόμενο γνωστό ως *vacuum boiling* ή *flash evaporation*. Ο βρασμός αυτός δεν οφείλεται σε θέρμανση αλλά αποκλειστικά στη μείωση της πίεσης.

Η εξάτμιση απαιτεί λανθάνουσα θερμότητα, η οποία αφαιρείται από το ίδιο το υγρό, προκαλώντας αυτοψύξη. Για τον λόγο αυτό, μετά το αρχικό έντονο φαινόμενο, η θερμοκρασία του νερού μειώνεται και ο ρυθμός εξάτμισης περιορίζεται αν δεν υπάρχει εξωτερική παροχή ενέργειας. Παρότι ο έντονος βρασμός δημιουργεί την εντύπωση θέρμανσης, στην πραγματικότητα η θερμοκρασία δεν αυξάνεται.

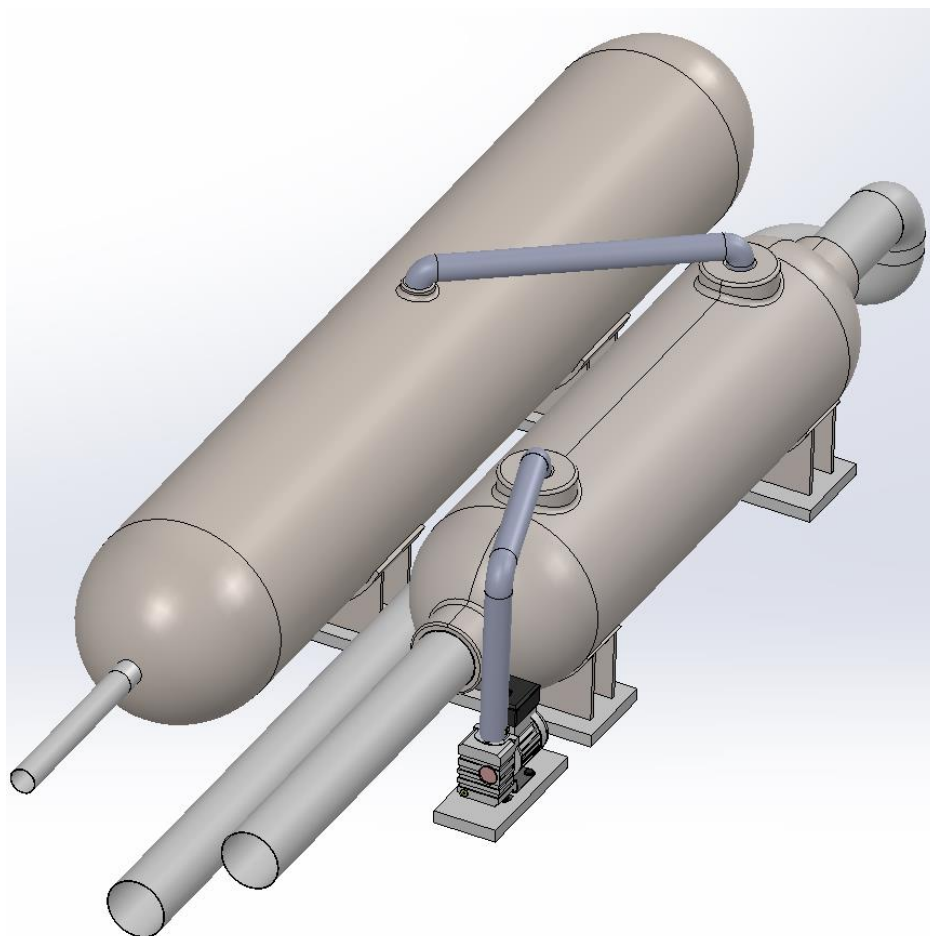
Ενδεικτικά, το καθαρό νερό βράζει περίπου στα 23 mbar στους 20°C και στα 74 mbar στους 40°C. Το θαλασσινό νερό, λόγω αλατότητας, απαιτεί ελαφρώς χαμηλότερη πίεση για την ίδια θερμοκρασία. Χωρίς εισροή θερμότητας ή μηχανικού έργου, το σύστημα δεν μπορεί να διατηρεί συνεχή βρασμό. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί τη βάση των διεργασιών *vacuum evaporation* και *flash systems*, όπου ο βρασμός προκαλείται αποκλειστικά από τη μείωση της απόλυτης πίεσης.



Εικόνα 7: Βασική αρχή λειτουργίας Vacuum Flash Evaporation

4.3.2 Αρχή λειτουργίας υποσυστήματος κλασματικής απόσταξης θαλασσινού νερού υπό κενό

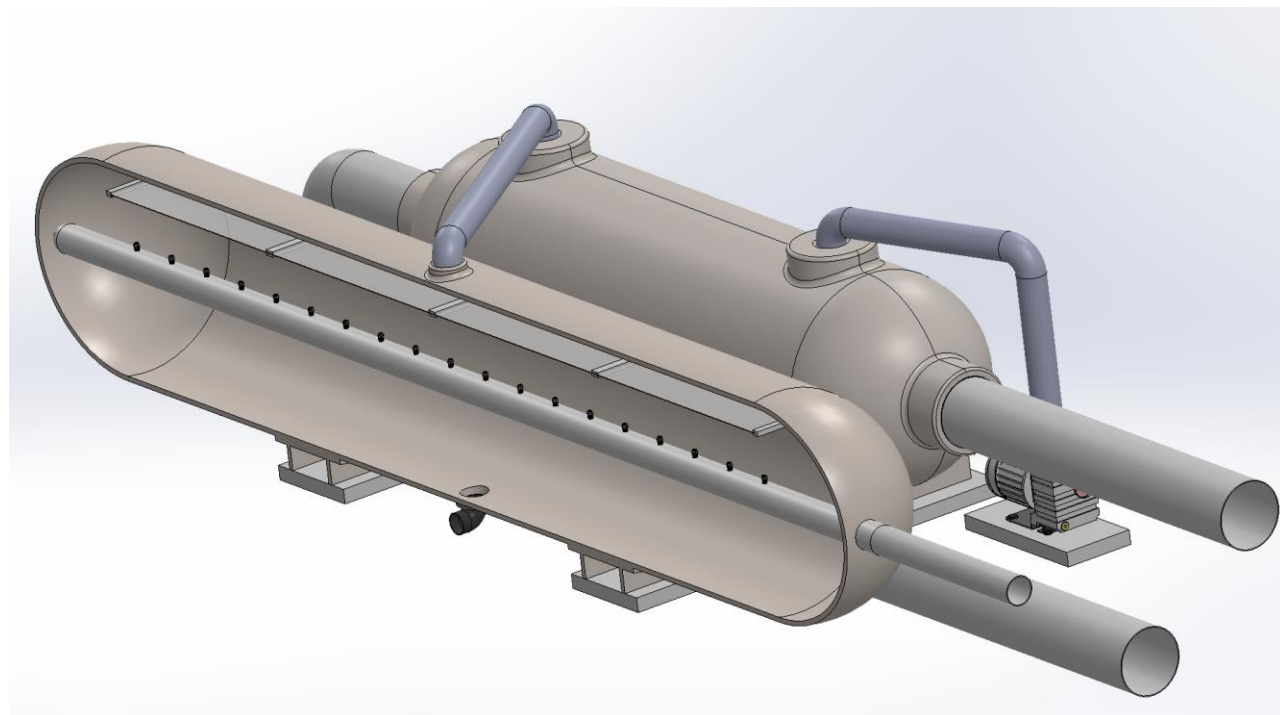
Στη διάταξη του σχεδιαζόμενου υποσυστήματος, θαλασσινό νερό του Αιγαίου εισέρχεται ελεγχόμενα στον θάλαμο κλασματικής απόσταξης, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κράμα τιτανίου ή νικελίου, ώστε να εξασφαλίζεται υψηλή ανθεκτικότητα στη διάβρωση. Στον θάλαμο εφαρμόζεται κενό με τη χρήση κατάλληλης αντλίας κενού. Το ρευστό ψεκάζεται στο εσωτερικό του θαλάμου μέσω spray nozzles, αυξάνοντας σημαντικά την ενεργό επιφάνειά του και, κατά συνέπεια, βελτιώνοντας την απόδοση της απόσταξης καθώς και την ταχύτητα της διεργασίας.



Εικόνα 8: Υποσύστημα κλασματικής απόσταξης θαλασσινού νερού υπό κενό

Το υγρό διάλυμα με αυξημένη αλατότητα, έως περίπου 30% NaCl, το οποίο συσσωρεύεται στον πυθμένα της δεξαμενής, οδηγείται με κατάλληλη αντλία και σταθερό ρυθμό προς το πρώτο στάδιο ηλεκτρόλυσης. Η παροχή ρυθμίζεται έτσι ώστε η στάθμη του υγρού να μην υποχωρεί κάτω από το κατώτερο όριο λειτουργίας του θαλάμου, αποτρέποντας τον κίνδυνο ξηρής λειτουργίας της αντλίας.

Οι υδρατμοί, λόγω της υποπίεσης που επικρατεί στο σύστημα και του γεγονότος ότι η αντλία κενού είναι τοποθετημένη κατάντη του συμπυκνωτή, οδηγούνται προς τον συμπυκνωτή αφού προηγουμένως διέλθουν από το ενσωματωμένο φίλτρο του θαλάμου κλασματικής απόσταξης, το οποίο απομακρύνει υπολειπόμενα μόρια νατρίου. Στον συμπυκνωτή, κατασκευασμένο επίσης από κράμα τιτανίου ή νικελίου υψηλής ανθεκτικότητας στην διάβρωση, οι υδρατμοί υγροποιούνται με το μέσω ψύξης να είναι είτε νερό δικτύου είτε θαλασσινό νερό (ανάλογα με την εποχή και την τοποθεσία).

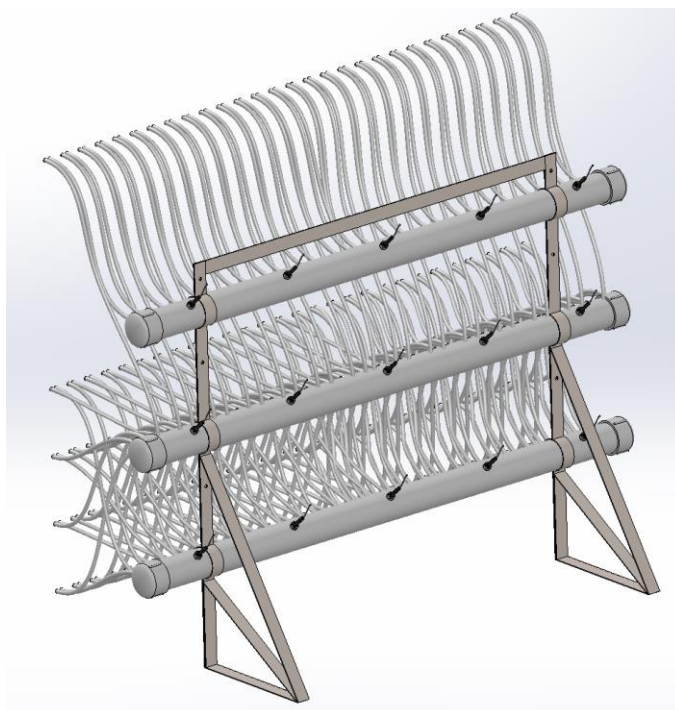


Εικόνα 9: Τομή δεξαμενής κλασματικής απόσταξης - Υπόδειξη διάταξης παροχής ψεκασμού και φίλτρου υδρατμών

Το καθαρό πλέον νερό από τον πυθμένα του συμπυκνωτή οδηγείται προσωρινά προς την δεξαμενή συλλογής καθαρού νερού, από όπου γίνεται διαθέσιμο για χρήση ή εξωτερική αποθήκευση. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση χρήσης μεγαλύτερου container η εν λόγω διάταξη με ελάχιστες διαφοροποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθετη διάταξη, με σημαντική αύξηση της αποδοτικότητάς της ενώ η αρχή λειτουργίας της παραμένει ακριβώς η ίδια.

4.3.3 Αρχή λειτουργίας υποσυστήματος συλλογής παραγόμενων αερίων

Το υποσύστημα συλλογής παραγόμενων αερίων είναι μια απλή διάταξη τριών πλαστικών κολεκτέρ διαμέτρου Φ100 τοποθετημένων καθ' ύψος υποστηριζόμενων από μεταλλική κατασκευή. Το υποσύστημα είναι τοποθετημένο σε μικρή απόσταση από την πιλοτική μονάδα και διαχειρίζεται να παραγόμενα αέρια (χλωρίο, υδρογόνο και οξυγόνο). Τα αέρια δεν έρχονται σε επαφή, ενώ αισθητήρες ανίχνευσης αερίων υψηλής ευαισθησίας τοποθετούνται στεγανά στα κολεκτέρ.



Εικόνα 10: Σύστημα συλλογής παραγόμενων αερίων με αισθητήρες αερίων

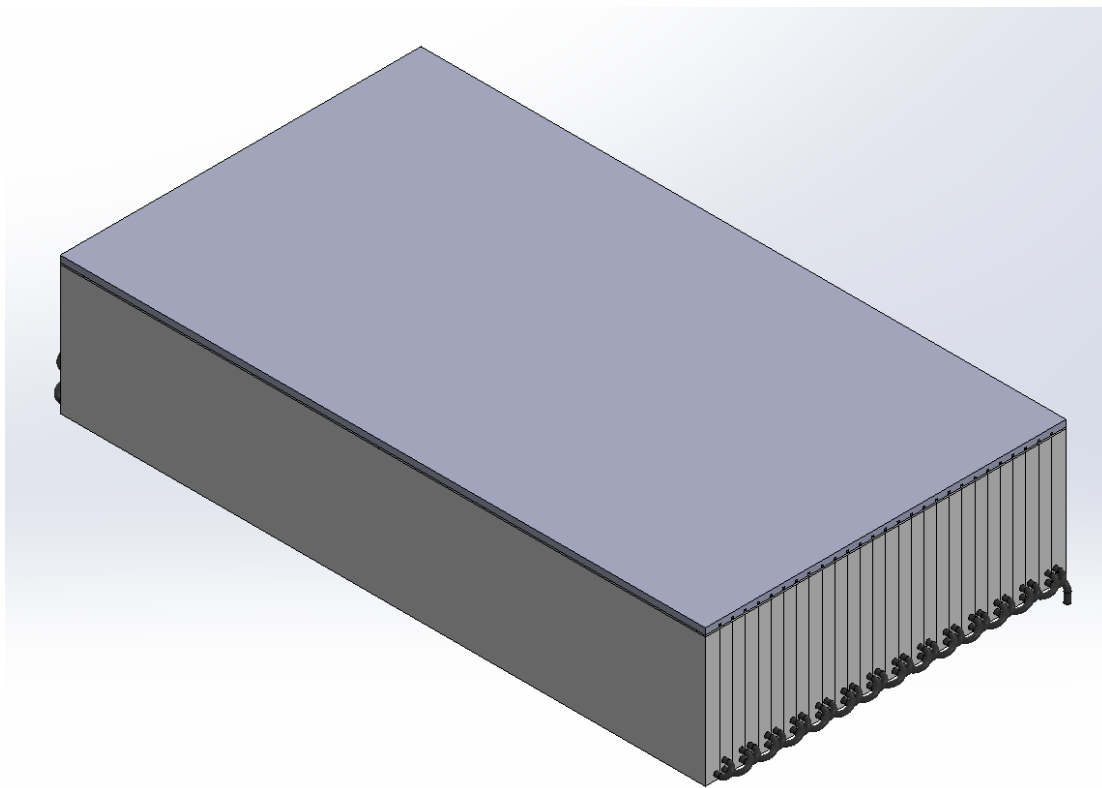
Τα κολεκτέρ χλωρίου και οξυγόνου είναι εξοπλισμένα με ανιχνευτές H_2 ενώ το κολεκτέρ υδρογόνου είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτές O_2 και Cl_2 καθώς συλλέγει αέριο και από τα δύο στάδια ηλεκτρόλυσης. Κατάλληλες αντλίες αναρρόφησης είναι συνδεδεμένες με τα κολεκτέρ δημιουργώντας ροή στα buffer συλλογής αερίων και οδηγούν τα αέρια αρχικά προς τα κολεκτέρ και στην συνέχεια προς τις δεξαμενές αποθήκευσης.

4.4 Πρώτη βαθμίδα ηλεκτρόλυσης Chlor - Alkali

Η πρώτη βαθμίδα της εξεταζόμενης διεργασίας υλοποιείται μέσω ηλεκτρόλυσης συμπυκνωμένης άλμης (30 wt% NaCl) σε θερμοκρασία περίπου $40\text{ }^\circ\text{C}$, ακολουθώντας την κλασική αρχιτεκτονική chlor-alkali. Πρόκειται για διεργασία στην οποία η ηλεκτρική ισχύς τροφοδοτεί μια ηλεκτροχημική

διάταξη με διαχωρισμό ανόδου–καθόδου (μεμβράνη ή διάφραγμα), ώστε να επιτυγχάνεται ταυτόχρονη παραγωγή αερίων προϊόντων (H_2 , Cl_2) και υγρού προϊόντος ($NaOH$).

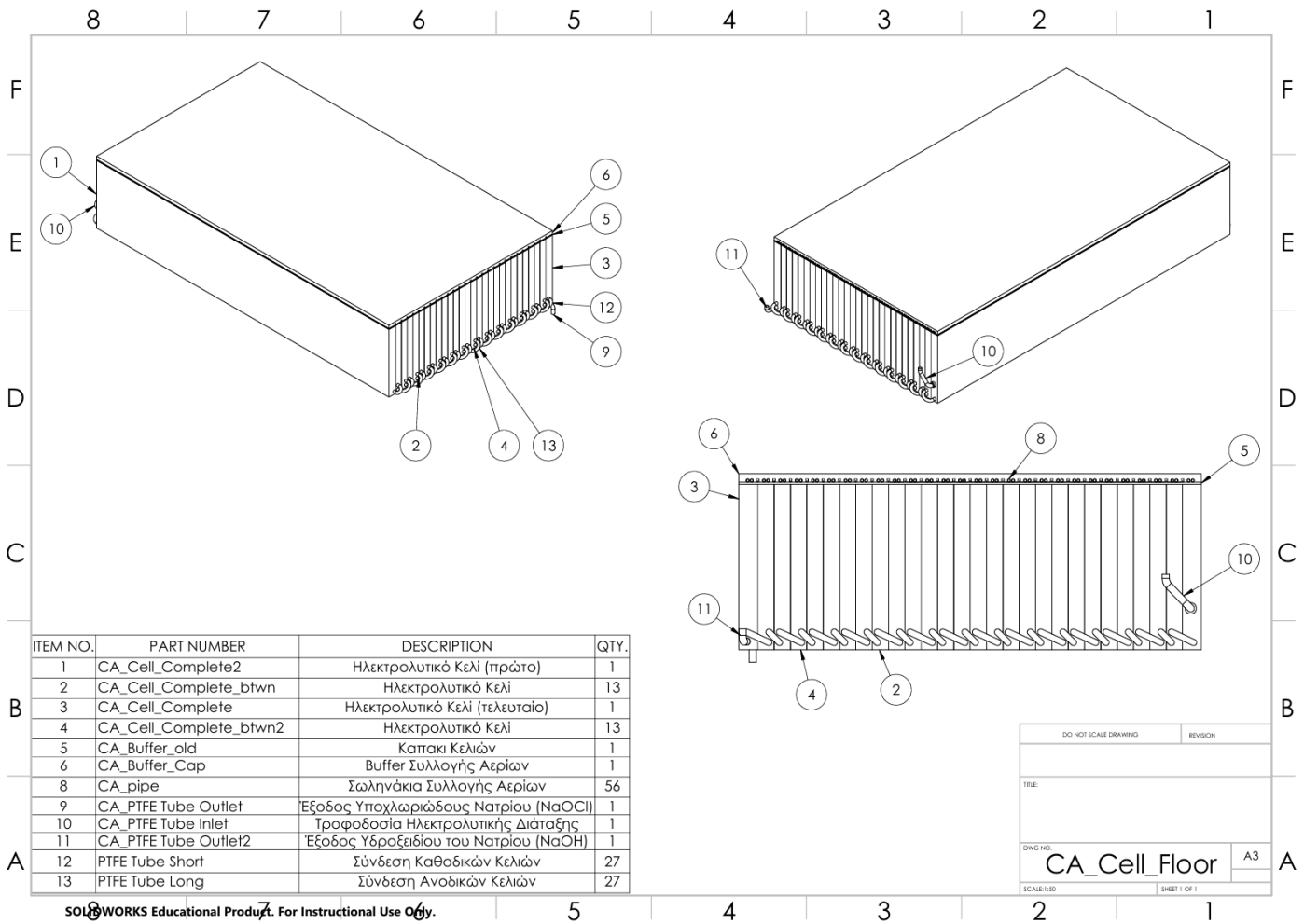
Σε επίπεδο Ηλεκτροχημείας, η διεργασία περιγράφεται από ημιαντιδράσεις με μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ σε επίπεδο Χημικής Μηχανικής Διεργασιών ο στόχος είναι να μεταφραστούν τα ηλεκτρικά μεγέθη (ρεύμα, τάση, ισχύς) σε μετρήσιμες παροχές προϊόντων, απαιτήσεις τροφοδοσίας, σύσταση ρευμάτων και ενεργειακούς δείκτες. Η επιλογή θερμοκρασίας $40\text{ }^\circ\text{C}$ αποτελεί πρακτικό λειτουργικό σημείο που συνδυάζει ικανοποιητική αγωγιμότητα/κινητική με περιορισμό ανεπιθύμητων επιδράσεων (υπερβολικής διάβρωσης, αυξημένης μεταφοράς ειδών, θερμικών καταπονήσεων).



Εικόνα 11: Ισομετρική όψη 1ου σταδίου ηλεκτρόλυσης

4.4.1 Συνοπτική περιγραφή λειτουργίας του πρώτου σταδίου διεργασιών

Τα υποσυστήματα και τα εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται το πρώτο στάδιο ηλεκτρόλυσης chlor-alkali παρουσιάζονται στο κάτωθι κατασκευαστικό σχέδιο:



Εικόνα 12: 1ο στάδιο ηλεκτρόλυσης - Top Level BoM

1. Ηλεκτρολυτικό κελί (πρώτο)
2. Ηλεκτρολυτικό κελί
3. Ηλεκτρολυτικό κελί (τελευταίο)
4. Ηλεκτρολυτικό κελί
5. Αποσπώμενο καπάκι κελιών
6. Buffer συλλογής παραγόμενων αερίων
7. Σωληνάκια συλλογής παραγόμενων αερίων
8. Έξοδος Υποχλωριώδους Νατρίου (NaOCl)
9. Μεταλλικοί σύνδεσμοι ηλεκτροδότησης

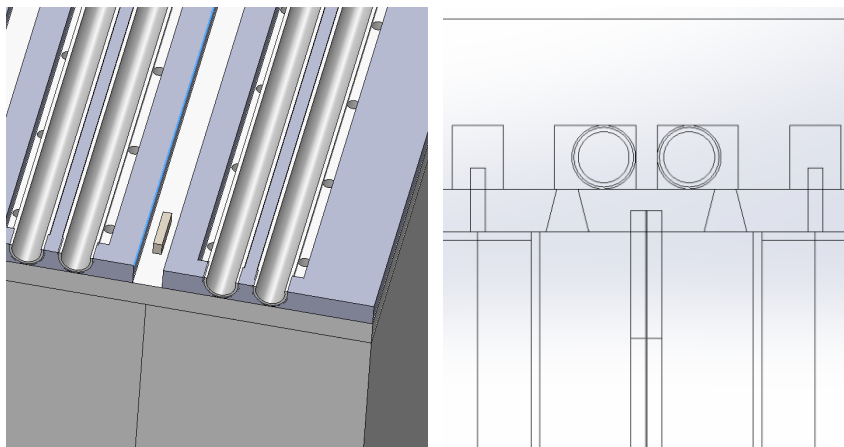
10. Έξοδος Υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH)
11. Σύνδεση Καθοδικών Κελιών (αρχή συγκοινωνούντων δοχείων)
12. Σύνδεση Ανοδικών Κελιών (αρχή συγκοινωνούντων δοχείων)



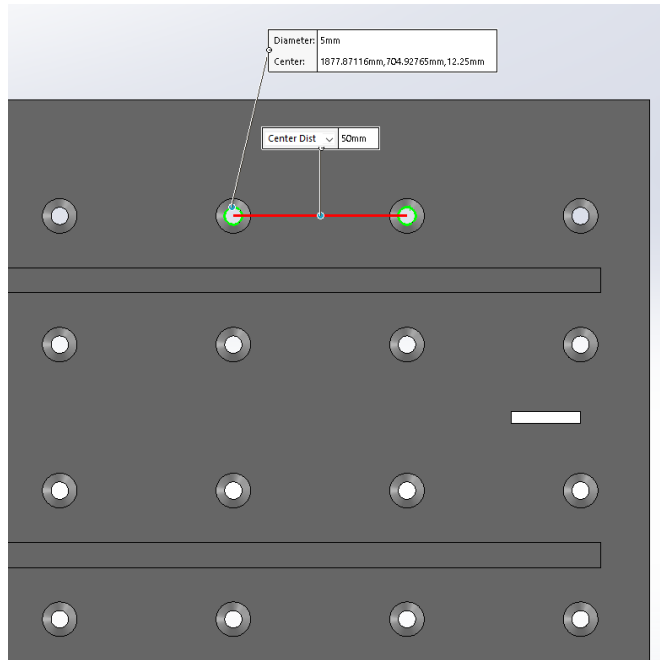
Εικόνα 13: Πρόσωση 1ου σταδίου ηλεκτρόλυσης Chlor-Alkali

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά τροφοδοτούνται από το υγρό διάλυμα αυξημένης αλατότητας (30% NaCl) από την έξοδο της δεξαμενής απόσταξης κενού. Τα κελιά συνδέονται με σωληνάκια ανά ζεύγη με σαφή διαχωρισμό ανοδικών και καθοδικών στοιχείων.

Τα παραγόμενα αέρια συλλέγονται από διάτρητα σωληνάκια τοποθετημένων εντός κατάλληλα σχεδιασμένων θαλάμων εντός του αποσπώμενου καπακιού. Οι θάλαμοι συλλογής είναι στεγανοί και ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Το καπάκι της ηλεκτρολυτικής μονάδας αποτελείται από 2 ανεξάρτητα κομμάτια. Το πρώτο κατά σειρά έχει ειδικά διαμορφωμένες οπές, τοποθετημένες ανά 50mm σε σημείο πλησίον των δύο ηλεκτροδίων όπου η συγκέντρωση παραγόμενων αερίων είναι η μέγιστη, για την συλλογή των αερίων του κελιού.

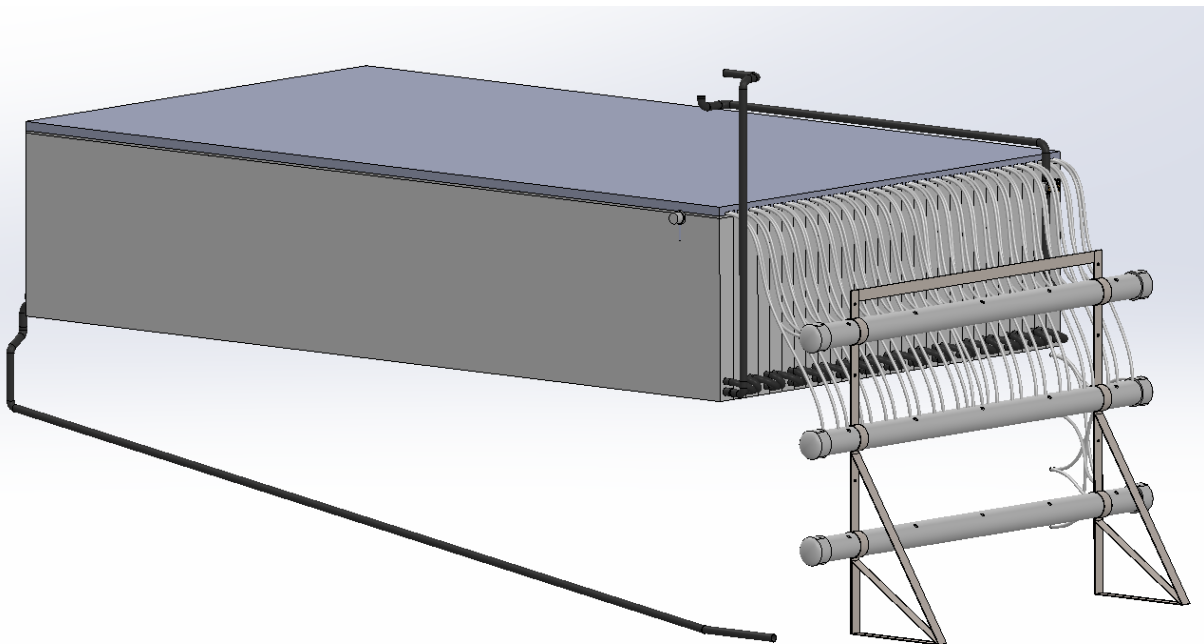


Εικόνα 14: Μέθοδος συλλογής παραγόμενων αερίων από τα κελιά ηλεκτρόλυσης (τομή)



Εικόνα 15: Οπές συλλογής παραγόμενων αερίων

Τα σωληνάκια συνδέονται με το αντίστοιχο κολεκτέρ του υποσυστήματος συλλογής αερίων που το καθένα με την σειρά του είναι συνδεδεμένο με μια αντλία αναρρόφησης που οδηγεί το αέριο υδρογόνο προς το δοχείο αποθήκευσής του και το αέριο χλώριο προς τον υγροποιητή χλωρίου.



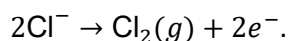
Εικόνα 16: Chlor-Alkali και Υποσύστημα συλλογής αερίων

Το παραγόμενο διάλυμα Υποχλωριώδους Νατρίου (NaOCl) της ανόδου οδηγείται και αυτό προς την μονάδα υγροποίησης όπου με συμπύκνωση του αέριου χλωρίου παράγεται υγρό διάλυμα Cl₂O. Το διάλυμα NaOCl, ανάλογα με την τοποθέτηση του υγροποιητή χλωρίου θα μπορούσε να παροχετεύεται είτε με φυσική ροή είτε με κατάλληλη αντλία.

4.4.2 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός – ημιαντιδράσεις, συνολική αντίδραση και συσχέτιση προϊόντων

Ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός της διεργασίας chlor-alkali εδράζεται στη σαφή χωρική και λειτουργική διάκριση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού, διάκριση η οποία εξασφαλίζεται μέσω της χρήσης μεμβράνης ή διαφράγματος. Η διάταξη αυτή επιτρέπει τον έλεγχο της εκλεκτικότητας των αντιδράσεων, την απομόνωση των παραγόμενων αερίων προϊόντων και τη σταθερή παραγωγή υγρού υδροξειδίου του νατρίου, περιορίζοντας παράλληλα ανεπιθύμητες δευτερογενείς διεργασίες.

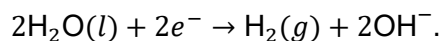
Στην άνοδο του κελιού, η κυρίαρχη και επιθυμητή ηλεκτροχημική διεργασία είναι η οξειδωση των χλωριούχων ιόντων της άλμης προς μοριακό χλώριο. Τα ιόντα Cl⁻, τα οποία βρίσκονται σε υψηλή συγκέντρωση λόγω της χρήσης συμπυκνωμένης άλμης, προσροφώνται στην επιφάνεια της ανόδου και υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού αποβάλλουν ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας χλώριο σε αέρια μορφή σύμφωνα με την αντίδραση



Η υψηλή συγκέντρωση χλωριούχων ιόντων μετατοπίζει τη θερμοδυναμική και κινητική ισορροπία υπέρ της συγκεκριμένης αντίδρασης, καθιστώντας την οξειδωση του Cl⁻ κυρίαρχη έναντι της ανταγωνιστικής οξειδωσης του νερού προς οξυγόνο. Ωστόσο, η πραγματική εκλεκτικότητα της ανόδου εξαρτάται και από το υλικό του ηλεκτροδίου, την πυκνότητα ρεύματος και τη θερμοκρασία λειτουργίας, καθώς σε υψηλότερα δυναμικά μπορεί να εμφανιστούν παράπλευρες αντιδράσεις, οι οποίες αυξάνουν τις υπερτάσεις της ανόδου και μειώνουν την ενεργειακή απόδοση της διεργασίας. Η απομάκρυνση του παραγόμενου χλωρίου από την επιφάνεια της ανόδου είναι επίσης κρίσιμη, καθώς η συσσώρευση φυσαλίδων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ενεργής επιφάνειας και σε αύξηση της πόλωσης.

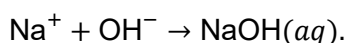
Στην κάθοδο πλευρά, η κύρια ηλεκτροχημική διεργασία είναι η αναγωγή του νερού, δεδομένου ότι το υδατικό περιβάλλον της άλμης παρέχει επαρκή συγκέντρωση μορίων H₂O που μπορούν να δεχθούν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος

καταναλώνονται στην καθοδική επιφάνεια, οδηγώντας στη διάσπαση του νερού και στο σχηματισμό μοριακού υδρογόνου και υδροξειδικών ιόντων, σύμφωνα με την αντίδραση



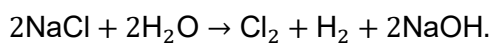
Το παραγόμενο υδρογόνο απομακρύνεται από την καθοδική επιφάνεια σε αέρια μορφή, ενώ τα υδροξειδικά ιόντα παραμένουν στο υδατικό διάλυμα, προκαλώντας σταδιακή αύξηση του pH της καθοδικής περιοχής. Η αύξηση αυτή του pH αποτελεί βασικό λειτουργικό χαρακτηριστικό της διεργασίας, καθώς καθορίζει τόσο τη σταθερότητα των υλικών της καθόδου όσο και τη σύσταση του τελικού υγρού προϊόντος. Παράλληλα, η παρουσία και η συνεχής παραγωγή OH^- επηρεάζουν την κινητική της αντίδρασης και τη μορφολογία των φουσαλίδων υδρογόνου, οι οποίες μπορούν να συνεισφέρουν σε φαινόμενα καθοδικής πόλωσης.

Η διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας στο εσωτερικό του κελιού επιτυγχάνεται μέσω της ιοντικής μεταφοράς κατιόντων νατρίου από την ανόδια προς την καθόδια πλευρά. Τα ιόντα Na^+ , προερχόμενα από τη διάλυση του NaCl στην άλμη, διαπερνούν τη μεμβράνη υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και των κλίσεων συγκέντρωσης και συνδυάζονται με τα παραγόμενα υδροξειδικά ιόντα. Ο συνδυασμός αυτός οδηγεί στο σχηματισμό υδροξειδίου του νατρίου στο καθοδικό υγρό ρεύμα, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση



Η αντίδραση αυτή δεν περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων και συνεπώς δεν αποτελεί ηλεκτροχημική διεργασία με στενή έννοια, αλλά αποτελεί άμεση συνέπεια της ηλεκτροχημικής λειτουργίας του κελιού και της απαίτησης για ηλεκτροουδετερότητα. Η σταδιακή συσσώρευση NaOH στο καθοδικό διάλυμα οδηγεί στον σχηματισμό υδατικού διαλύματος υψηλού pH, το οποίο απομακρύνεται συνεχώς από το σύστημα ως προϊόν της διεργασίας.

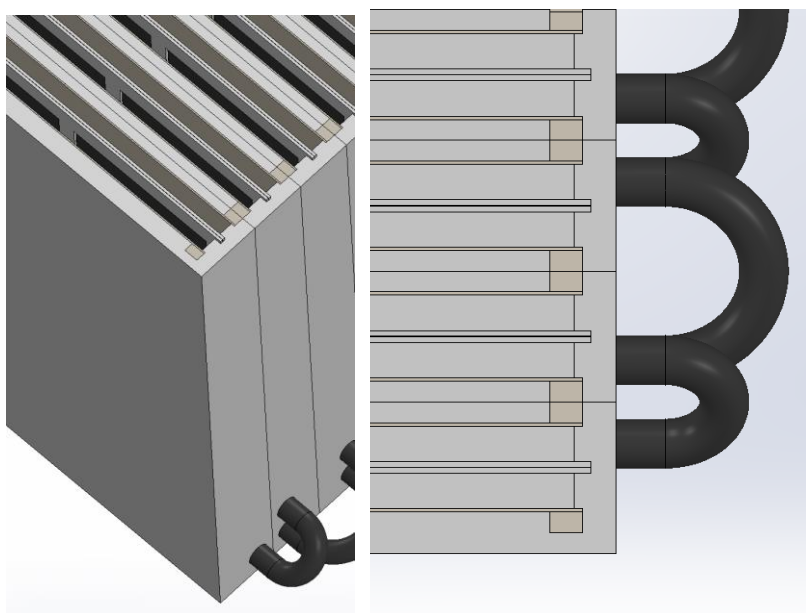
Η συνολική χημική εικόνα της διεργασίας chlor-alkali προκύπτει από τον συνδυασμό των επιμέρους ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο, καθώς και από τη μεταφορά των κατιόντων νατρίου μέσω της μεμβράνης για τη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας. Αθροίζοντας την ανόδια οξείδωση των χλωριούχων ιόντων και την καθοδική αναγωγή του νερού, και λαμβάνοντας υπόψη τη συνδυασμένη παρουσία των ιόντων Na^+ με τα παραγόμενα υδροξειδικά ιόντα, προκύπτει η συνολική ιδανική στοιχειομετρική αντίδραση της διεργασίας, η οποία γράφεται ως



Η αντίδραση αυτή περιγράφει την καθαρή μετατροπή της συμπυκνωμένης άλμης σε αέρια προϊόντα χλωρίου και υδρογόνου, καθώς και σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, υπό την παραδοχή ιδανικής ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και πλήρους Faradaic απόδοσης.

Από τη συνολική στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτουν άμεσα οι αναλογίες των μολικών παροχών των παραγόμενων προϊόντων. Συγκεκριμένα, η μολική παροχή του χλωρίου είναι ίση με τη μολική παροχή του υδρογόνου, δηλαδή $n_{Cl_2} = n_{H_2}$, ενώ η μολική παροχή του υδροξειδίου του νατρίου είναι διπλάσια της αντίστοιχης παροχής υδρογόνου, $n_{NaOH} = 2n_{H_2}$. Οι σχέσεις αυτές εκφράζουν άμεσα τη στοιχειομετρική σύζευξη των προϊόντων της διεργασίας και αποτελούν το βασικό συνδετικό στοιχείο μεταξύ της ηλεκτροχημικής ανάλυσης και της διεργασιακής διαστασιολόγησης.

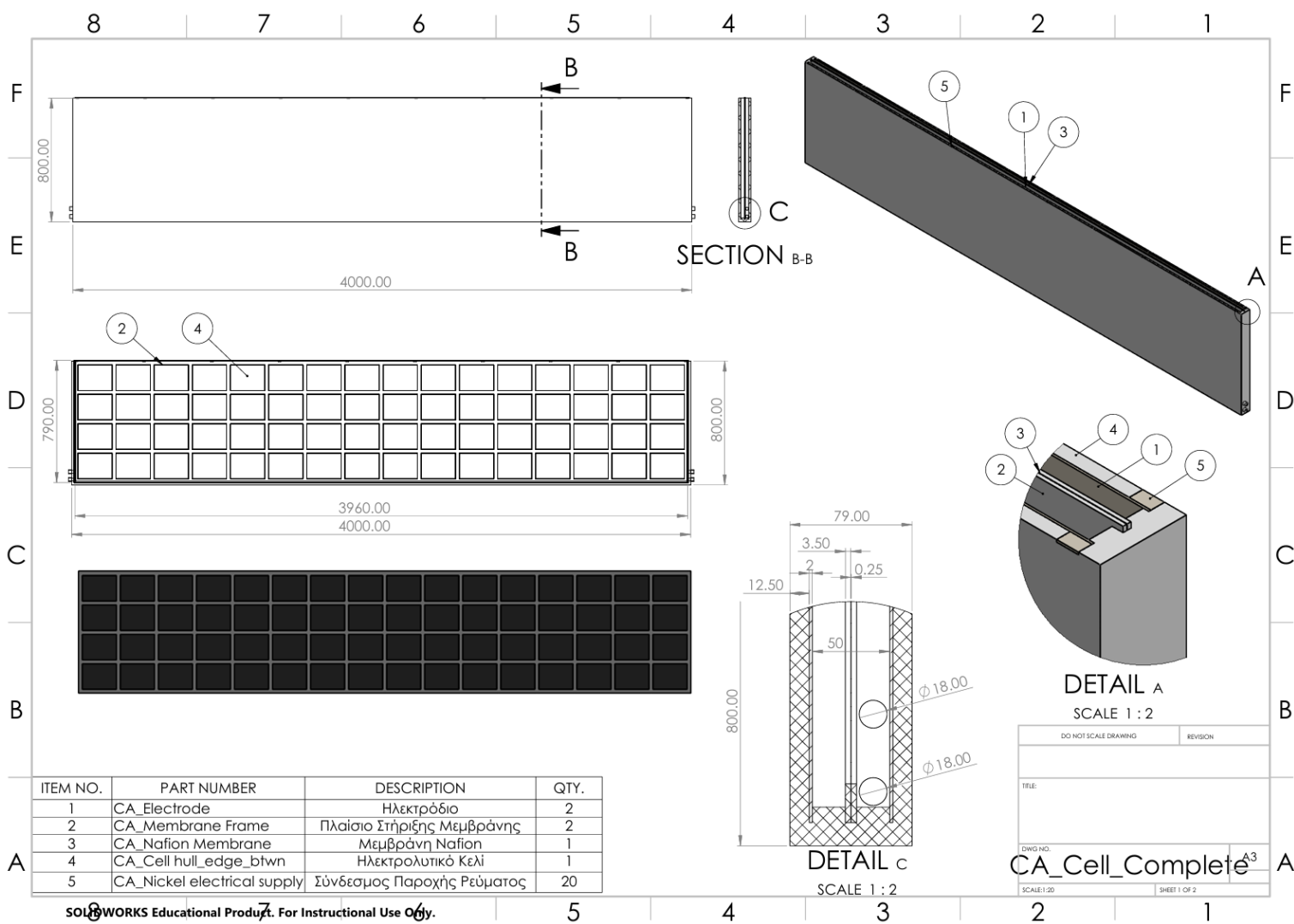
Η σημασία των παραπάνω σχέσεων έγκειται στο γεγονός ότι, εφόσον η παραγωγή ενός εκ των προϊόντων υπολογιστεί μέσω του νόμου του Faraday με βάση το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό ρεύμα, οι παροχές όλων των υπολοίπων προϊόντων καθορίζονται μοναδικά από καθαρά στοιχειομετρικά κριτήρια. Με τον τρόπο αυτό, η συνολική αντίδραση chlor-alkali λειτουργεί ως «γέφυρα» μεταξύ της ηλεκτροχημικής περιγραφής του συστήματος και της μακροσκοπικής ανάλυσης ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, επιτρέποντας τη συνεπή και ενοποιημένη προσέγγιση της διεργασίας σε επίπεδο Χημικής Μηχανικής.



Εικόνα 17: Λεπτομέρειες κελιών

4.4.3 Ηλεκτροχημικός διαχωρισμός ανόδου–καθόδου μέσω μεμβράνης και συνέπειες στη σύσταση των ρευμάτων

Η λειτουργία της διεργασίας chlor-alkali βασίζεται θεμελιωδώς στον φυσικό και ηλεκτροχημικό διαχωρισμό της ανόδου και της καθόδου, ο οποίος επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης μεμβράνης ή διαφράγματος. Ο διαχωρισμός αυτός δεν αποτελεί απλώς κατασκευαστική επιλογή, αλλά κρίσιμη προϋπόθεση για την ασφαλή και αποδοτική λειτουργία της διεργασίας. Η άμεση επαφή των προϊόντων που παράγονται στην άνοδο και στην κάθοδο, και συγκεκριμένα του χλωρίου και του υδρογόνου, είναι ανεπιθύμητη τόσο από χημική όσο και από άποψη ασφάλειας, καθώς η ανάμιξη των δύο αερίων μπορεί να οδηγήσει σε επικίνδυνες καταστάσεις, αλλά και σε δευτερογενείς αντιδράσεις που καταναλώνουν ωφέλιμα προϊόντα και υποβαθμίζουν την καθαρότητα των ρευμάτων εξόδου.



Εικόνα 18: Κατασκευαστικό σχέδιο κελιού και πλαισίου στήριξης μεμβράνης

Η μεμβράνη επιτελεί ταυτόχρονα τον ρόλο του ιοντικού αγωγού και του επιλεκτικού φραγμού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Από τη μία πλευρά, εξασφαλίζει την απαραίτητη ιοντική αγωγιμότητα ώστε να κλείνει το ηλεκτροχημικό κύκλωμα και να διατηρείται η ηλεκτροουδετερότητα στο εσωτερικό του κελιού. Κατά τη λειτουργία της διεργασίας, στην άνοδο λαμβάνει χώρα η οξειδωση των χλωριούχων ιόντων και η απομάκρυνση ηλεκτρονίων προς το εξωτερικό κύκλωμα, ενώ στην κάθοδο καταναλώνονται ηλεκτρόνια για την αναγωγή του νερού. Η μεμβράνη επιτρέπει τη μεταφορά κατιόντων, κυρίως Na^+ , από την άνοδια προς την καθόδια πλευρά, ώστε να αντισταθμίζεται η συσσώρευση αρνητικού φορτίου που προκαλείται από την παραγωγή υδροξειδικών ιόντων στην κάθοδο. Με τον τρόπο αυτό, τα παραγόμενα OH^- οδηγούνται, μέσω της παρουσίας των Na^+ , στο σχηματισμό υδροξειδίου του νατρίου στο καθοδικό υγρό ρεύμα, διασφαλίζοντας τη συνεχή παραγωγή NaOH και τη σταθερότητα της ηλεκτροχημικής λειτουργίας.

Παράλληλα, η μεμβράνη λειτουργεί ως φραγμός που περιορίζει την ανεπιθύμητη μεταφορά ειδών από την άνοδο προς την κάθοδο. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο περιορισμός της μεταφοράς χλωριούχων ιόντων Cl^- , αλλά και ενεργών χλωριωδών ειδών, όπως το διαλυμένο χλώριο ή υποχλωριώδη ενδιάμεσα. Η παρουσία τέτοιων ειδών στην καθοδική περιοχή είναι ανεπιθύμητη, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε κατανάλωση των παραγόμενων υδροξειδικών ιόντων μέσω παράπλευρων αντιδράσεων, μειώνοντας την καθαρή παραγωγή NaOH και υποβαθμίζοντας τη χημική καθαρότητα του καθοδικού διαλύματος. Επιπλέον, η είσοδος ενεργού χλωρίου στην κάθοδο μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τη σταθερότητα των καθοδικών υλικών και να ενισχύσει φαινόμενα διάβρωσης.

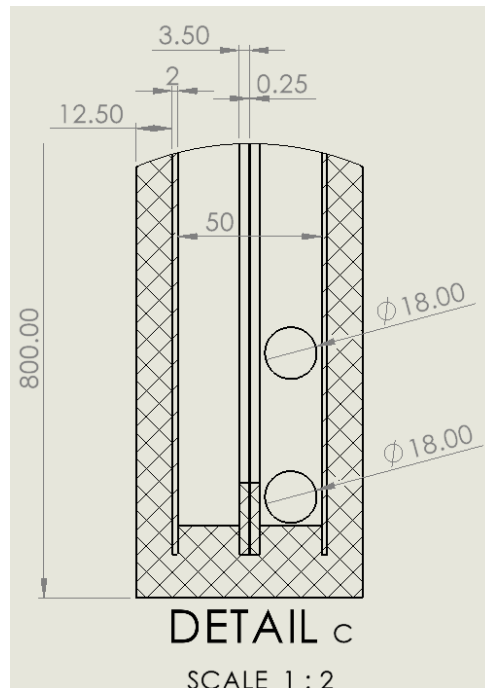
Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, η συμπεριφορά της μεμβράνης αποκλίνει από την ιδανική, γεγονός που επηρεάζει άμεσα τη συνολική απόδοση της διεργασίας. Φαινόμενα όπως η οπισθοδιάχυση (back-diffusion) ιόντων, η οποία οφείλεται στις κλίσεις συγκέντρωσης μεταξύ ανόδου και καθόδου, καθώς και η ηλεκτροωσμωτική μεταφορά νερού (electro-osmotic drag), κατά την οποία μόρια νερού μεταφέρονται διαμέσου της μεμβράνης μαζί με τα κινούμενα ιόντα, μεταβάλλουν τη σύσταση του καθοδικού υγρού προϊόντος. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε αραίωση του παραγόμενου διαλύματος NaOH , σε αυξημένη κατανάλωση ενέργειας για τη διατήρηση των επιθυμητών συνθηκών λειτουργίας και σε μείωση της ωφέλιμης παραγωγής σε σχέση με τη θεωρητικά αναμενόμενη.

Η συνδυασμένη δράση της μη ιδανικής ιοντικής εκλεκτικότητας της μεμβράνης, της μεταφοράς νερού και των παράπλευρων αντιδράσεων εξηγεί, σε διεργασιακό επίπεδο, γιατί η πραγματική ωφέλιμη απόδοση της διεργασίας chlor-alkali είναι συνήθως χαμηλότερη από το θεωρητικό Faradaic όριο. Η κατανόηση του ρόλου της μεμβράνης και των σχετικών φαινομένων είναι

συνεπώς καθοριστική τόσο για την ορθή ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων όσο και για τη βελτιστοποίηση της σχεδίασης και της λειτουργίας της μονάδας.

4.4.4 Γεωμετρική και ηλεκτρική διαμόρφωση της ηλεκτρολυτικής μονάδας

Η γεωμετρική και ηλεκτρική διαμόρφωση της ηλεκτρολυτικής μονάδας καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη λειτουργική συμπεριφορά της διεργασίας chlor-alkali, καθώς συνδέει άμεσα τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της διάταξης με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που ελέγχουν την απόδοση, τις υπερτάσεις και τη σταθερότητα λειτουργίας. Η μονάδα αποτελείται από μια στοίβα ηλεκτρολυτικών κελιών, με είκοσι οκτώ κελιά συνδεδεμένα ηλεκτρικά σύμφωνα με τη σχεδιαστική φιλοσοφία της εγκατάστασης. Συνεπώς, ο συνολικός αριθμός των ενεργών ηλεκτρολυτικών κελιών της μονάδας υπολογίζεται είναι $N_{\text{cells}} = 28$, τιμή που καθορίζει άμεσα τόσο τη συνολική ενεργή επιφάνεια όσο και τη συνολική ηλεκτρική ισχύ της εγκατάστασης.



Εικόνα 19: Τομή ηλεκτρολυτικού κελιού

Η ενεργή επιφάνεια κάθε ηλεκτρολυτικού κελιού προκύπτει από τις γεωμετρικές διαστάσεις της περιοχής όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο. Το μήκος της ενεργής περιοχής δίνεται ίσο με 3960 mm και το ύψος ίσο με 785 mm, τα οποία σε μονάδες SI αντιστοιχούν σε $L = 3.960$ m και $H = 0.785$ m, αντίστοιχα. Η ενεργή επιφάνεια ανά κελί προκύπτει ως το γινόμενο των δύο διαστάσεων και υπολογίζεται από τη σχέση $A_{\text{cell}} = L \cdot H = 3.960 \times 0.785 = 3.1086 \text{ m}^2$. Η τιμή αυτή αποτελεί κρίσιμο μέγεθος, καθώς καθορίζει την κατανομή

του εφαρμοζόμενου ρεύματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και επηρεάζει άμεσα την ένταση των ηλεκτροχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του κελιού.

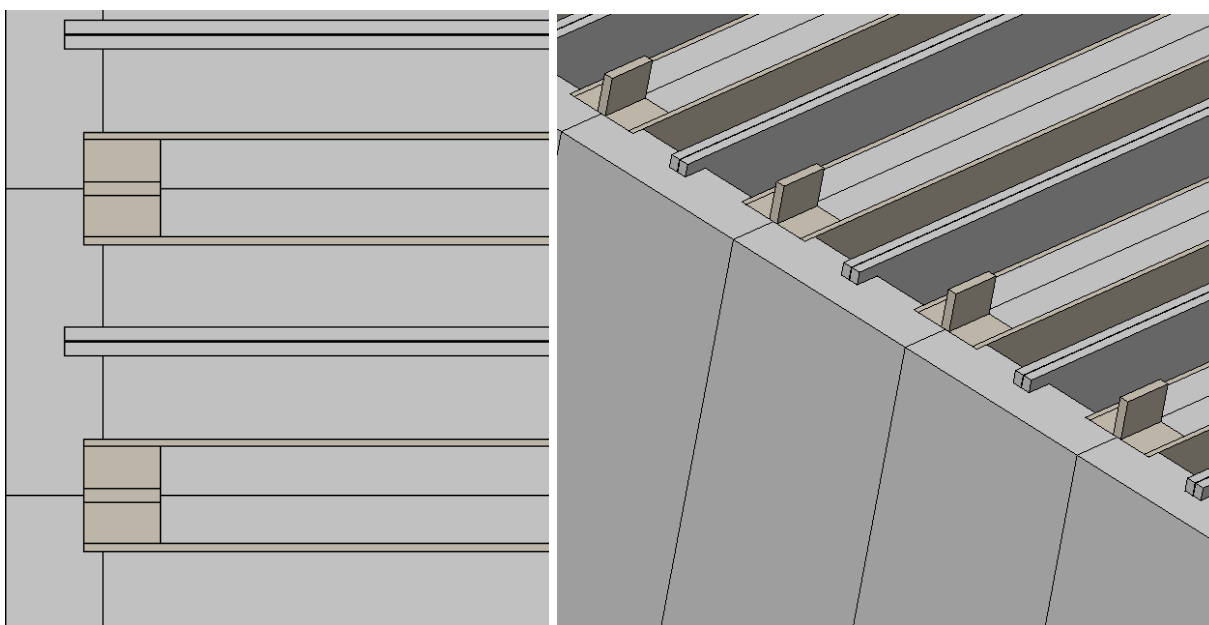
Κάθε ηλεκτρολυτικό κελί λειτουργεί με ένταση ρεύματος ίση με $I_{\text{cell}} = 2000 \text{ A}$, τιμή που επιλέγεται ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή παραγωγικότητα της μονάδας, διατηρώντας ταυτόχρονα αποδεκτά επίπεδα υπερτάσεων και θερμικών απωλειών. Η πυκνότητα ρεύματος, η οποία αποτελεί θεμελιώδες ηλεκτροχημικό μέγεθος, ορίζεται ως ο λόγος του εφαρμοζόμενου ρεύματος προς την ενεργή επιφάνεια του κελιού και δίνεται από τη σχέση $j = \frac{I_{\text{cell}}}{A_{\text{cell}}}$. Αντικαθιστώντας τις αριθμητικές τιμές προκύπτει $j = \frac{2000}{3.1086} = 643.3 \text{ A/m}^2$, που αντιστοιχεί σε 0.0643 A/cm^2 .

Η πυκνότητα ρεύματος αποτελεί έναν από τους πλέον κρίσιμους λειτουργικούς παράγοντες της διεργασίας, καθώς συνδέεται άμεσα με την ένταση των ανόδων και καθοδικών υπερτάσεων, τη δυναμική σχηματοποίηση και αποκόλληση φυσαλίδων αερίων από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων (bubble coverage), καθώς και με τις ωμικές πτώσεις τάσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στη μεμβράνη. Σε περιβάλλον υψηλής ιοντικής ισχύος, όπως αυτό της συμπυκνωμένης άλμης, η επιλογή της πυκνότητας ρεύματος επηρεάζει καθοριστικά τη συνολική ενεργειακή απόδοση, τη θερμική συμπεριφορά του συστήματος και τη μακροχρόνια σταθερότητα των υλικών της ανόδου και της καθόδου. Για τον λόγο αυτό, η συγκεκριμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος αντιπροσωπεύει έναν συμβιβασμό μεταξύ υψηλής παραγωγικότητας και ελεγχόμενης ηλεκτροχημικής και θερμικής καταπόνησης της διάταξης.

Ηλεκτρική αρχιτεκτονική της μονάδας και ενεργειακές απαιτήσεις λειτουργίας

Η ηλεκτρική αρχιτεκτονική της ηλεκτρολυτικής μονάδας καθορίζεται από την τάση λειτουργίας των επιμέρους κελιών, τον τρόπο ηλεκτρικής σύνδεσης των κελιών και των στοιβίων, καθώς και από τη συνολική ηλεκτρική ισχύ και την αντίστοιχη κατανάλωση ενέργειας της εγκατάστασης. Κάθε ηλεκτρολυτικό κελί της μονάδας λειτουργεί σε ονομαστική τάση ίση με $V_{\text{cell}} = 3.5 \text{ V}$, τιμή η οποία αντιπροσωπεύει την ολική τάση λειτουργίας υπό πραγματικές συνθήκες. Η τάση αυτή δεν ταυτίζεται με το θερμοδυναμικό δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης, αλλά περιλαμβάνει το αναστρέψιμο δυναμικό όπως αυτό διορθώνεται μέσω της εξίσωσης Nernst για τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, τις κινητικές υπερτάσεις τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, τις ωμικές πτώσεις τάσης που οφείλονται στη μεμβράνη, στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και στους συλλέκτες ρεύματος, καθώς και ενδεχόμενα φαινόμενα συγκεντρωσιακής πόλωσης. Συνεπώς, η τιμή των 3.5 V ανά κελί αποτυπώνει το πραγματικό ενεργειακό κόστος της ηλεκτροχημικής μετατροπής και αποτελεί βασική παράμετρο για τη συνολική ενεργειακή αποτίμηση της διεργασίας.

Η συνολική ηλεκτρική ισχύς της εγκατάστασης εξαρτάται αποκλειστικά από την ισχύ που καταναλώνεται σε κάθε κελί και από τον συνολικό αριθμό των κελιών, ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο αυτά ομαδοποιούνται ηλεκτρικά σε στοίβες. Εφόσον κάθε κελί λειτουργεί στο ίδιο ζεύγος λειτουργικών μεγεθών ($I_{\text{cell}}, V_{\text{cell}}$), η συνολική ισχύς της μονάδας δίνεται από τη σχέση $P_{\text{total}} = N_{\text{cells}} \cdot V_{\text{cell}} \cdot I_{\text{cell}}$. Αντικαθιστώντας τις αριθμητικές τιμές, με $N_{\text{cells}} = 28$, $V_{\text{cell}} = 3.5 \text{ V}$ και $I_{\text{cell}} = 2000 \text{ A}$, προκύπτει συνολική ηλεκτρική ισχύς ίση με $P_{\text{total}} = 196 \text{ kW}$. Η ισχύς αυτή αποτελεί το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο της μονάδας κατά τη συνεχή λειτουργία της και χρησιμοποιείται ως βάση για τον σχεδιασμό του ηλεκτρολογικού εξοπλισμού.



Εικόνα 20: Μέθοδος ομοιόμορφης κατανομής ρεύματος στα ηλεκτρόδια

Παρότι η συνολική ισχύς παραμένει αμετάβλητη, ο τρόπος ηλεκτρικής σύνδεσης των κελιών επηρεάζει σημαντικά το συνολικό ζεύγος τάσης και ρεύματος της εγκατάστασης και, κατά συνέπεια, τις απαιτήσεις σε ανορθωτές, μετασχηματιστές, συλλεκτήριες ράβδους (busbars) και καλωδιώσεις. Στην περίπτωση σειριακής σύνδεσης, κάθε στοίβα αποτελείται από 28 κελιά συνδεδεμένα σε σειρά, οπότε η τάση της στοίβας προκύπτει ίση με $V_{\text{stack}} = 28V_{\text{cell}} = 98 \text{ V}$, ενώ το ρεύμα παραμένει ίσο με το ρεύμα του κάθε κελιού, δηλαδή $I_{\text{stack}} = 2000 \text{ A}$. Με μια στοίβα, η συνολική τάση της εγκατάστασης ανέρχεται σε $V_{\text{total}} = V_{\text{stack}} = 98 \text{ V}$, ενώ το συνολικό ρεύμα παραμένει ίσο με $I_{\text{total}} = 2000 \text{ A}$. Αντίθετα, στην περίπτωση παράλληλης σύνδεσης των 28 κελιών εντός κάθε στοίβας, η τάση της στοίβας παραμένει ίση με την τάση ενός κελιού, δηλαδή $V_{\text{stack}} = 3.5 \text{ V}$, ενώ το ρεύμα της στοίβας αυξάνεται σε $I_{\text{stack}} = 28I_{\text{cell}} = 56\,000 \text{ A}$. Με μιας στοίβα, η

συνολική τάση της εγκατάστασης διαμορφώνεται σε $V_{\text{total}} = V_{\text{stack}} = 3.5 \text{ V}$, ενώ το συνολικό ρεύμα παραμένει ίσο με $I_{\text{total}} = 56\,000 \text{ A}$. Οι δύο αυτές εναλλακτικές ηλεκτρικές διαμορφώσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, ωστόσο οδηγούν σε εντελώς διαφορετικές απαιτήσεις ως προς τον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό και τη διαχείριση των υψηλών ρευμάτων ή τάσεων.

Η ημερήσια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας της μονάδας προκύπτει άμεσα από τη συνολική ηλεκτρική ισχύ και τον χρόνο συνεχούς λειτουργίας και δίνεται από τη σχέση $E_{24h} = 24 \cdot P_{\text{total}}$. Για συνολική ισχύ ίση με 196 kW , η ημερήσια κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται ίση με $E_{24h} = 4.704 \text{ MWh/day}$. Η τιμή αυτή αποτελεί βασικό ενεργειακό δείκτη της διεργασίας και χρησιμοποιείται τόσο για την εκτίμηση του λειτουργικού κόστους όσο και για τη σύγκριση της συγκεκριμένης διάταξης με εναλλακτικές τεχνολογικές επιλογές ηλεκτρολυτικής παραγωγής.

4.4.5 Υπολογισμός θεωρητικών αποδόσεων προϊόντων βάσει του νόμου του Faraday

Ο υπολογισμός των θεωρητικών παραγωγών της ηλεκτρολυτικής μονάδας βασίζεται άμεσα στον νόμο του Faraday, ο οποίος συνδέει το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται από το ηλεκτροχημικό σύστημα με τη μολική ποσότητα των παραγόμενων χημικών ειδών. Στη διεργασία chlor-alkali, τόσο η παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο όσο και η παραγωγή χλωρίου στην άνοδο απαιτούν τη μεταφορά δύο ηλεκτρονίων ανά mol προϊόντος, γεγονός που εκφράζεται μέσω του αριθμού ηλεκτρονίων $z = 2$. Η θεμελιώδης σταθερά που συνδέει το ηλεκτρικό φορτίο με τη μολική ποσότητα ηλεκτρονίων είναι η σταθερά του Faraday, η οποία λαμβάνεται ίση με $F = 96\,485 \text{ C/mol}$.

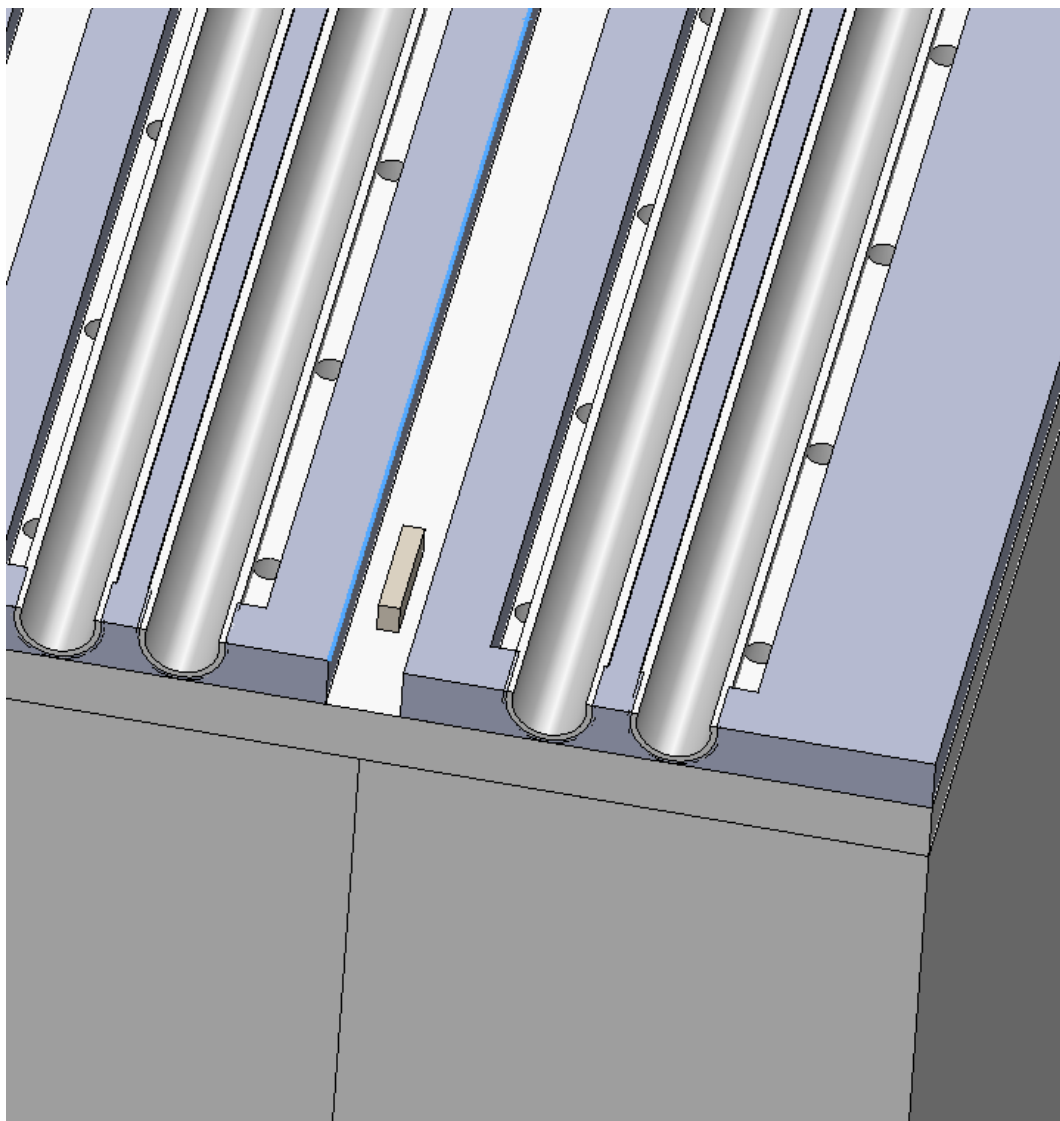
Η μολική παραγωγή υδρογόνου ανά ηλεκτρολυτικό κελί σε βάση ώρας προκύπτει από την εφαρμογή του νόμου του Faraday, λαμβάνοντας υπόψη ότι το ρεύμα που διαρρέει κάθε κελί είναι ίσο με $I_{\text{cell}} = 2000 \text{ A}$. Το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται από το κελί σε χρονικό διάστημα μίας ώρας είναι $I_{\text{cell}} \cdot 3600$, και συνεπώς η μολική παροχή υδρογόνου υπολογίζεται από τη σχέση

$$n_{H_2, \text{cell}} = \frac{I_{\text{cell}} \cdot 3600}{zF}.$$

Αντικαθιστώντας τις αριθμητικές τιμές, προκύπτει $n_{H_2, \text{cell}} = \frac{2000 \cdot 3600}{2 \cdot 96\,485} = 37.3115 \text{ mol/h}$. Με βάση τη στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης της διεργασίας, η μολική παραγωγή χλωρίου ανά κελί είναι ίση με τη μολική παραγωγή υδρογόνου, δηλαδή $n_{Cl_2, \text{cell}} = 37.3115 \text{ mol/h}$, ενώ η παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου είναι διπλάσια και ανέρχεται σε $n_{NaOH, \text{cell}} = 74.6230 \text{ mol/h}$.

Για τη μετατροπή των μολικών παροχών σε μαζικές, χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχες μοριακές μάζες των παραγόμενων προϊόντων, οι οποίες λαμβάνονται ίσες με $M_{H_2} = 2.016 \text{ g/mol}$, $M_{Cl_2} =$

70.906 g/mol και $M_{NaOH} = 39.997$ g/mol. Οι μαζικές παροχές ανά κελί προκύπτουν από τη γενική σχέση $\dot{m}_{i,cell} = n_{i,cell} \cdot M_i$. Εφαρμόζοντας τη σχέση αυτή, η μαζική παροχή υδρογόνου ανά κελί υπολογίζεται ίση με $\dot{m}_{H_2,cell} = 0.07522$ kg/h, η αντίστοιχη παροχή χλωρίου ίση με $\dot{m}_{Cl_2,cell} = 2.64561$ kg/h, ενώ η μαζική παροχή υδροξειδίου του νατρίου ανέρχεται σε $\dot{m}_{NaOH,cell} = 2.98470$ kg/h.



Εικόνα 21: Μέθοδος συλλογής παραγόμενων αερίων από τα κελιά ηλεκτρόλυσης

Οι συνολικές θεωρητικές παραγωγές της μονάδας προκύπτουν από τον πολλαπλασιασμό των μαζικών παροχών ανά κελί με τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρολυτικών κελιών, ο οποίος είναι ίσος με $N_{cells} = 28$. Συνεπώς, οι συνολικές θεωρητικές μαζικές παροχές της μονάδας υπολογίζονται από τη σχέση $\dot{m}_{i,ideal} = N_{cells} \cdot \dot{m}_{i,cell}$. Αντικαθιστώντας τις αντίστοιχες τιμές,

προκύπτει συνολική παραγωγή υδρογόνου ίση με $\dot{m}_{H_2,ideal} = 2.10616 \text{ kg/h}$, συνολική παραγωγή χλωρίου ίση με $\dot{m}_{Cl_2,ideal} = 74.077 \text{ kg/h}$ και συνολική παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου ίση με $\dot{m}_{NaOH,ideal} = 83.5715 \text{ kg/h}$.

Σε ημερήσια βάση συνεχούς λειτουργίας, οι θεωρητικές παραγωγές υπολογίζονται πολλαπλασιάζοντας τις ωριαίες παροχές επί 24 ώρες. Έτσι, η ημερήσια θεωρητική παραγωγή υδρογόνου ανέρχεται σε $m_{H_2,ideal,day} = 50.54784 \text{ kg/day}$, η αντίστοιχη παραγωγή χλωρίου σε $m_{Cl_2,ideal,day} = 1777.848 \text{ kg/day}$, ενώ η ημερήσια θεωρητική παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου υπολογίζεται ίση με $m_{NaOH,ideal,day} = 2005.716 \text{ kg/day}$. Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν το ανώτατο θεωρητικό όριο παραγωγής της μονάδας υπό την παραδοχή απόλυτης Faradaic απόδοσης και αποτελούν τη βάση αναφοράς για την αξιολόγηση των πραγματικών ωφέλιμων αποδόσεων που λαμβάνονται υπό μη ιδανικές συνθήκες λειτουργίας.

4.4.6 Ενσωμάτωση μη ιδανικών φαινομένων και εκτίμηση ωφέλιμης παραγωγής

Οι θεωρητικές παραγωγές που υπολογίζονται βάσει του νόμου του Faraday αντιπροσωπεύουν το ανώτατο δυνατό όριο της διεργασίας υπό την παραδοχή ιδανικής ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και πλήρους μετατροπής του ηλεκτρικού φορτίου σε ωφέλιμα χημικά προϊόντα. Στην πράξη, ωστόσο, η λειτουργία μιας ηλεκτρολυτικής μονάδας συνοδεύεται από πλήθος μη ιδανικών φαινομένων, τα οποία οδηγούν σε απόκλιση της πραγματικής παραγωγής από το θεωρητικό Faradaic όριο. Για τον λόγο αυτό, κρίνεται αναγκαία η εισαγωγή μιας συνολικής ωφέλιμης απόδοσης, η οποία ενσωματώνει συγκεντρωτικά τις απώλειες που οφείλονται σε παράπλευρες αντιδράσεις, διαρροές αερίων, μη πλήρη συλλογή προϊόντων, καθώς και φαινόμενα μεταφοράς ειδών μέσω της μεμβράνης, όπως η οπισθοδιάχυση ιόντων και η ηλεκτροωσμωτική μεταφορά νερού.

Η συνολική ωφέλιμη απόδοση της διεργασίας ορίζεται ως ο λόγος της πραγματικής, ωφέλιμης παραγωγής προς τη θεωρητική παραγωγή και λαμβάνεται ίση με $\eta = 0.60$, τιμή η οποία θεωρείται αντιπροσωπευτική για τη συγκεκριμένη κλίμακα και τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας. Με βάση τον ορισμό αυτό, η ωφέλιμη μαζική παροχή κάθε προϊόντος προκύπτει από τη σχέση $\dot{m}_{i,useful} = \eta \cdot \dot{m}_{i,ideal}$, όπου $\dot{m}_{i,ideal}$ είναι η αντίστοιχη θεωρητική μαζική παροχή.

Εφαρμόζοντας τη σχέση αυτή στις θεωρητικές ωριαίες παραγωγές της μονάδας, προκύπτει ότι η ωφέλιμη παραγωγή υδρογόνου ανέρχεται σε $\dot{m}_{H_2,useful} = 1.2637 \text{ kg/h}$, η αντίστοιχη ωφέλιμη παραγωγή χλωρίου σε $\dot{m}_{Cl_2,useful} = 44.446 \text{ kg/h}$, ενώ η ωφέλιμη παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου υπολογίζεται ίση με $\dot{m}_{NaOH,useful} = 50.143 \text{ kg/h}$. Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν τις πραγματικά διαθέσιμες ποσότητες προϊόντων υπό συνεχή λειτουργία της μονάδας και αποτελούν

τη βάση για την περαιτέρω διεργασιακή, ενεργειακή και οικονομοτεχνική αξιολόγηση της εγκατάστασης.

Η εισαγωγή της συνολικής ωφέλιμης απόδοσης επιτρέπει τη ρεαλιστική αποτίμηση της συμπεριφοράς της διεργασίας, καθώς συνδέει άμεσα τα θεωρητικά ηλεκτροχημικά όρια με τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, αναδεικνύει τη σημασία της βελτιστοποίησης της μεμβράνης, των ηλεκτροδίων και των λειτουργικών παραμέτρων, καθώς οποιαδήποτε μείωση των απωλειών που ενσωματώνονται στον συντελεστή ηοδηγεί άμεσα σε αύξηση της ωφέλιμης παραγωγής χωρίς μεταβολή της εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος.

4.4.7 Ενεργειακή αποτίμηση της διεργασίας και κατανομή κατανάλωσης στα παραγόμενα προϊόντα

Η ενεργειακή αποτίμηση της διεργασίας chlor-alkali πραγματοποιείται μέσω της εισαγωγής της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας (Specific Energy Consumption, SEC), η οποία αποτελεί βασικό δείκτη απόδοσης και συνδέει άμεσα τη συνολική ηλεκτρική ισχύ της μονάδας με τις ωφέλιμες παροχές των παραγόμενων προϊόντων. Η ειδική κατανάλωση ενέργειας ως προς κάθε προϊόν ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής ηλεκτρικής ισχύος της εγκατάστασης προς τη μαζική παροχή του αντίστοιχου ωφέλιμου προϊόντος και εκφράζεται από τη γενική σχέση

$$SEC_i = \frac{P_{total}}{\dot{m}_{i,useful}}.$$

Ο δείκτης αυτός εκφράζει την απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή μονάδας μάζας προϊόντος και επιτρέπει την άμεση σύγκριση της ενεργειακής απόδοσης τόσο μεταξύ διαφορετικών προϊόντων της ίδιας διεργασίας όσο και μεταξύ διαφορετικών τεχνολογικών διατάξεων.

Εφαρμόζοντας τον παραπάνω ορισμό στις ωφέλιμες παροχές προϊόντων που προκύπτουν από τη λειτουργία της μονάδας και λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική ηλεκτρική ισχύ $P_{total} = 196 \text{ kW}$, η ειδική κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου υπολογίζεται ίση με $SEC_{H_2} = 155.1 \text{ kWh/kg}$. Η υψηλή αυτή τιμή αντανakλά αφενός τη χαμηλή μαζική παροχή του υδρογόνου σε σχέση με την καταναλισκόμενη ισχύ και αφετέρου το γεγονός ότι το υδρογόνο αποτελεί προϊόν χαμηλής μοριακής μάζας, για το οποίο η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια ανά μονάδα μάζας είναι εγγενώς αυξημένη. Αντίθετα, για το χλώριο η ειδική κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται ίση με $SEC_{Cl_2} = 4.41 \text{ kWh/kg}$, ενώ για το υδροξείδιο του νατρίου προκύπτει τιμή $SEC_{NaOH} = 3.91 \text{ kWh/kg}$. Οι σημαντικά χαμηλότερες τιμές των δεικτών SEC για τα δύο αυτά προϊόντα σχετίζονται με τις

υψηλές μαζικές παροχές τους και με το γεγονός ότι παράγονται ως κύρια συν-προϊόντα της ίδιας ηλεκτροχημικής διεργασίας χωρίς πρόσθετη κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος.

Η ανάλυση των ειδικών καταναλώσεων ενέργειας αποκτά ιδιαίτερη σημασία στο πλαίσιο της θερμοχημικής ερμηνείας της διεργασίας. Η συνολική ηλεκτρική ισχύς που καταναλώνεται από τη μονάδα κατανέμεται ουσιαστικά στην υπέρβαση των θερμοδυναμικών ορίων της αντίδρασης, στις κινητικές υπερτάσεις των ηλεκτροδίων και στις ωμικές απώλειες του συστήματος. Η κατανομή αυτής της ενέργειας στα επιμέρους προϊόντα δεν είναι συμμετρική, αλλά εξαρτάται από τη στοιχειομετρία, τις μαζικές παροχές και τον τρόπο με τον οποίο αξιολογείται κάθε προϊόν από ενεργειακή και οικονομική σκοπιά. Στην πράξη, οι δείκτες SEC χρησιμοποιούνται ως βασικά KPIs της διεργασίας, καθώς επιτρέπουν τη σύγκριση της ενεργειακής απόδοσης με αντίστοιχες διεργασίες στη βιβλιογραφία, τη διερεύνηση σεναρίων βελτιστοποίησης και την κατανομή του ενεργειακού κόστους μεταξύ των συν-παραγόμενων προϊόντων, ιδίως σε περιπτώσεις όπου απαιτείται αναλυτική οικονομοτεχνική αποτίμηση της εγκατάστασης.

4.4.8 Θερμοδυναμική ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής λειτουργίας και ανάλυση της τάσης λειτουργίας

Η θερμοδυναμική τεκμηρίωση της λειτουργίας της ηλεκτρολυτικής διεργασίας chlor-alkali στους 40 °C παρέχει το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για την ερμηνεία της πραγματικής τάσης λειτουργίας των κελιών και τη σύνδεσή της με τα θεμελιώδη ενεργειακά όρια της αντίδρασης. Κεντρική έννοια στη θερμοδυναμική ανάλυση αποτελεί η αναστρέψιμη τάση, η οποία αντιστοιχεί στο ελάχιστο θεωρητικό ηλεκτρικό δυναμικό που απαιτείται για την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης υπό συνθήκες ισορροπίας, χωρίς απώλειες. Η αναστρέψιμη τάση ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs προς το ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται και εκφράζεται από τη σχέση $E_{rev}(T) = \frac{\Delta G(T)}{zF}$. Στη θερμοκρασία λειτουργίας των 40 °C, η τιμή της αναστρέψιμης τάσης είναι ελαφρώς μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή στους 25 °C, λόγω της θερμοκρασιακής εξάρτησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, και χρησιμοποιείται ως θερμοδυναμική αναφορά τάξης μεγέθους 1.21–1.22 V.

Πέραν της αναστρέψιμης τάσης, ιδιαίτερη σημασία για την ενεργειακή ερμηνεία της διεργασίας έχει η θερμοουδέτερη τάση, η οποία συνδέεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας της συνολικής αντίδρασης και εκφράζεται από τη σχέση $E_{th}(T) = \frac{\Delta H(T)}{zF}$. Η θερμοουδέτερη τάση αντιπροσωπεύει το ηλεκτρικό δυναμικό στο οποίο η ηλεκτροχημική διεργασία δεν συνοδεύεται ούτε από καθαρή απορρόφηση ούτε από καθαρή παραγωγή θερμότητας. Για τη διεργασία chlor-alkali και στη θερμοκρασία των 40 °C, η θερμοουδέτερη τάση παραμένει κοντά στα 1.47–1.48 V. Η λειτουργία

της μονάδας σε τάσεις υψηλότερες από τη θερμοουδέτερη συνεπάγεται ότι μέρος της εισαγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα, γεγονός που έχει άμεσες συνέπειες στη θερμική διαχείριση της εγκατάστασης.

Το ισορροπιακό δυναμικό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης υπό πραγματικές συνθήκες λειτουργίας διορθώνεται μέσω της εξίσωσης Nernst, η οποία λαμβάνει υπόψη τις δραστηριότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων, καθώς και τις μερικές πιέσεις των αερίων. Η εξίσωση αυτή δίνεται από τη σχέση $E(T) = E^\circ(T) - \frac{RT}{zF} \ln Q$, όπου Q είναι το πηλίκιο αντίδρασης. Στην περίπτωση της συμπυκνωμένης άλμης, η υψηλή ιοντική ισχύς του ηλεκτρολύτη επηρεάζει σημαντικά τις δραστηριότητες των ιοντικών ειδών και ιδίως τη δραστηριότητα του νερού. Παρ' όλα αυτά, οι διορθώσεις που προκύπτουν από την εξίσωση Nernst παραμένουν συνήθως της τάξης μερικών δεκάδων mV και συνεπώς είναι μικρές σε σύγκριση με τη συνολική τάση λειτουργίας των 3.5 V ανά κελί, η οποία απαιτείται για την πραγματική λειτουργία της μονάδας.

Η πραγματική τάση λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού μπορεί να αναλυθεί ως το άθροισμα του ισορροπιακού δυναμικού και των επιμέρους απωλειών που προκύπτουν κατά τη λειτουργία. Η τάση αυτή προσεγγίζεται από τη σχέση $V_{\text{cell}} = E(T) + \eta_{\text{an}} + \eta_{\text{cat}} + IR_{\Omega} + \eta_{\text{conc}}$, όπου οι όροι η_{an} και η_{cat} αντιστοιχούν στις κινητικές υπερτάσεις στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα, ο όρος IR_{Ω} εκφράζει τις ωμικές πτώσεις τάσης στη μεμβράνη, στον ηλεκτρολύτη και στους συλλέκτες ρεύματος, ενώ ο όρος η_{conc} αντιπροσωπεύει τις υπερτάσεις συγκέντρωσης που σχετίζονται με φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η σχέση αυτή συνοψίζει με σαφή τρόπο ότι η διαφορά μεταξύ των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ορίων της αντίδρασης και της πραγματικής τάσης λειτουργίας «χτίζεται» σταδιακά από κινητικούς, ωμικούς και μεταφορικούς περιορισμούς, οι οποίοι ενισχύονται περαιτέρω από την παρουσία φυσαλίδων αερίων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και από τη συγκεκριμένη γεωμετρία και απόσταση ανόδου–καθόδου της διάταξης.

4.4.9 Θερμική συμπεριφορά της ηλεκτρολυτικής μονάδας και απαιτήσεις θερμικής διαχείρισης

Η λειτουργία της ηλεκτρολυτικής μονάδας chlor-alkali σε τάσεις σημαντικά υψηλότερες από τη θερμοουδέτερη τάση της αντίδρασης συνεπάγεται αναπόφευκτα καθαρή παραγωγή θερμότητας, η οποία πρέπει να απομακρύνεται αποτελεσματικά ώστε να διατηρείται η επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας στους 40 °C. Η θερμοπαραγωγή αυτή αποτελεί άμεση συνέπεια του γεγονότος ότι μέρος της εισαγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας δεν μετατρέπεται σε χημική ενέργεια των προϊόντων, αλλά αποδίδεται στο σύστημα υπό μορφή θερμότητας λόγω των κινητικών υπερτάσεων, των ωμικών απωλειών και των φαινομένων μαζομεταφοράς.

Το θερμικό φορτίο που παράγεται σε κάθε ηλεκτρολυτικό κελί μπορεί να εκτιμηθεί προσεγγιστικά από τη διαφορά μεταξύ της πραγματικής τάσης λειτουργίας και της θερμοουδέτερης τάσης της αντίδρασης, σύμφωνα με τη σχέση

$$\dot{Q}_{\text{cell}} \approx I_{\text{cell}}(V_{\text{cell}} - E_{\text{th}}).$$

Η σχέση αυτή εκφράζει τη θερμική ισχύ που παράγεται στο κελί λόγω της λειτουργίας του σε μη ιδανικές συνθήκες, όπου V_{cell} είναι η πραγματική τάση λειτουργίας και E_{th} η θερμοουδέτερη τάση. Για τις συνθήκες λειτουργίας της εξεταζόμενης μονάδας, με $V_{\text{cell}} = 3.5 \text{ V}$ και $E_{\text{th}} \approx 1.47 - 1.48 \text{ V}$, προκύπτει ότι ένα σημαντικό ποσοστό της ηλεκτρικής ισχύος που εισάγεται στο κελί μετατρέπεται σε θερμότητα.

Το συνολικό θερμικό φορτίο της εγκατάστασης προκύπτει από το άθροισμα της θερμοπαραγωγής όλων των ηλεκτρολυτικών κελιών και εκφράζεται από τη σχέση

$$\dot{Q}_{\text{total}} \approx N_{\text{cells}} \cdot \dot{Q}_{\text{cell}}.$$

Με δεδομένο τον συνολικό αριθμό κελιών $N_{\text{cells}} = 28$, το συνολικό θερμικό φορτίο της μονάδας ανέρχεται σε τιμές της τάξης εκατοντάδων kW. Το μέγεθος αυτό είναι συγκρίσιμο με τη συνολική ηλεκτρική ισχύ της εγκατάστασης και καθιστά σαφές ότι η θερμική διαχείριση αποτελεί κρίσιμο υποσύστημα της διεργασίας και όχι δευτερεύον βοηθητικό στοιχείο.

Σε διεργασιακό επίπεδο, η ύπαρξη τόσο υψηλού θερμικού φορτίου επιβάλλει την ενσωμάτωση συστήματος ανακυκλοφορίας του ηλεκτρολύτη σε συνδυασμό με κατάλληλη ψύξη, ώστε να αποφεύγονται ανεξέλεγκτες αυξήσεις της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία λειτουργίας επηρεάζει άμεσα την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, τις κινητικές υπερτάσεις ανόδου και καθόδου, τη συμπεριφορά της μεμβράνης, καθώς και τη σταθερότητα των υλικών της διάταξης. Κατά συνέπεια, η θερμοκρασία δεν μπορεί να θεωρηθεί απλώς ως μία σταθερή παράμετρος λειτουργίας, αλλά ως ενεργά ελεγχόμενο μέγεθος, του οποίου οι διακυμάνσεις έχουν άμεσο αντίκτυπο στη συνολική απόδοση, την ενεργειακή κατανάλωση και τη μακροχρόνια αξιοπιστία της μονάδας.

Η σωστή θερμική διαχείριση διασφαλίζει ότι η διεργασία λειτουργεί εντός του επιθυμητού θερμοκρασιακού παραθύρου, επιτρέποντας τη διατήρηση σταθερών ηλεκτροχημικών συνθηκών και τη βελτιστοποίηση της απόδοσης χωρίς επιπλέον αύξηση της εγκατεστημένης ηλεκτρικής ισχύος. Για τον λόγο αυτό, το θερμικό ισοζύγιο της μονάδας αποτελεί βασικό στοιχείο του

συνολικού σχεδιασμού και συνδέεται άρρηκτα με τη θερμοδυναμική και ηλεκτροχημική ανάλυση της διεργασίας.

4.4.10 Ισοζύγιο μάζας και εκτίμηση συγκέντρωσης NaOH στο καθοδικό ρεύμα

Η εκτίμηση των ισοζυγίων μάζας της διεργασίας αποτελεί κρίσιμο στάδιο για τη σύνδεση της ηλεκτροχημικής ανάλυσης με τις απαιτήσεις τροφοδοσίας και τη σύσταση των παραγόμενων ρευμάτων. Για τη διεργασία chlor-alkali, η κατανάλωση χλωριούχου νατρίου προκύπτει άμεσα από τη στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης, σύμφωνα με την οποία η παραγωγή ενός mol υδροξειδίου του νατρίου αντιστοιχεί στην κατανάλωση ενός mol NaCl. Σε μαζική βάση, η κατανάλωση NaCl εκφράζεται από τη σχέση

$$\dot{m}_{\text{NaCl,cons}} = \dot{m}_{\text{NaOH,useful}} \frac{M_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaOH}}},$$

όπου $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g/mol}$ και $M_{\text{NaOH}} = 40.00 \text{ g/mol}$. Με δεδομένη την ωφέλιμη μαζική παροχή υδροξειδίου του νατρίου, η κατανάλωση χλωριούχου νατρίου υπολογίζεται ίση με $\dot{m}_{\text{NaCl,cons}} = 73.25 \text{ kg/h}$.

Η τροφοδοσία της μονάδας πραγματοποιείται με άλμη περιεκτικότητας 30 wt% NaCl, γεγονός που καθορίζει άμεσα τη συνολική απαιτούμενη παροχή τροφοδοσίας. Η μαζική παροχή άλμης προκύπτει από τη σχέση

$$\dot{m}_{\text{brine}} = \frac{\dot{m}_{\text{NaCl,cons}}}{0.30},$$

και για τις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας υπολογίζεται ίση με $\dot{m}_{\text{brine}} = 244.17 \text{ kg/h}$. Από την παροχή αυτή, το ποσοστό που αντιστοιχεί στο νερό της τροφοδοσίας είναι 70 wt%, συνεπώς η εισερχόμενη παροχή νερού υπολογίζεται ως $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O,in}} = 0.70 \cdot \dot{m}_{\text{brine}} = 170.92 \text{ kg/h}$.

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, μέρος του νερού καταναλώνεται στοιχειομετρικά για την παραγωγή υδρογόνου και υδροξειδικών ιόντων. Η κατανάλωση νερού ανά μονάδα παραγόμενου υδροξειδίου του νατρίου προκύπτει από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και ισούται με 18/40, δηλαδή 0.45 kg H₂O ανά kg NaOH. Συνεπώς, η ωριαία κατανάλωση νερού λόγω της αντίδρασης υπολογίζεται από τη σχέση

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O,cons}} = 0.45 \cdot \dot{m}_{\text{NaOH,useful}},$$

και προκύπτει ίση με $\dot{m}_{H_2O,cons} = 22.565 \text{ kg/h}$.

Το υπόλοιπο νερό που δεν καταναλώνεται στη στοιχειομετρική αντίδραση παραμένει στο καθοδικό υγρό προϊόν. Η εξερχόμενη παροχή νερού από τη μονάδα υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ της εισερχόμενης παροχής και της κατανάλωσης αντίδρασης, δηλαδή

$$\dot{m}_{H_2O,out} = \dot{m}_{H_2O,in} - \dot{m}_{H_2O,cons},$$

και ανέρχεται σε $\dot{m}_{H_2O,out} = 148.35 \text{ kg/h}$.

Σε πρώτη προσέγγιση, η συνολική μάζα του υγρού προϊόντος που εξέρχεται από τη μονάδα θεωρείται ότι αποτελείται από το παραγόμενο υδροξείδιο του νατρίου και το υπολειπόμενο νερό. Η συνολική μαζική παροχή του υγρού προϊόντος δίνεται από τη σχέση

$$\dot{m}_{liq,out} = \dot{m}_{NaOH,useful} + \dot{m}_{H_2O,out},$$

και υπολογίζεται ίση με $\dot{m}_{liq,out} = 198.5 \text{ kg/h}$.

Η κατά βάρος συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου στο παραγόμενο υδατικό διάλυμα προκύπτει ως ο λόγος της μαζικής παροχής NaOH προς τη συνολική παροχή του υγρού προϊόντος και εκφράζεται από τη σχέση

$$w_{NaOH} = \frac{\dot{m}_{NaOH,useful}}{\dot{m}_{liq,out}}.$$

Αντικαθιστώντας τις αντίστοιχες τιμές, προκύπτει $w_{NaOH} = 0.2525$, δηλαδή περίπου 25.3 wt% NaOH. Η τιμή αυτή είναι απολύτως συνεπής με τη λειτουργία της διεργασίας chlor-alkali σε μεμβρανικές διατάξεις και επιβεβαιώνει ότι, υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες, το παραγόμενο καθοδικό ρεύμα αποτελεί υδατικό διάλυμα μέσης συγκέντρωσης υδροξειδίου του νατρίου, το οποίο μπορεί στη συνέχεια είτε να χρησιμοποιηθεί απευθείας είτε να υποβληθεί σε περαιτέρω συμπύκνωση, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής.

4.4.11 Τεχνική σύνοψη

Η πρώτη βαθμίδα chlor-alkali στους 40 °C, με 24 κελιά που λειτουργούν στα 2000 A και 3.5 V, απαιτεί συνολική ηλεκτρική ισχύ 196 kW και καταναλώνει 4.704 MWh/day. Οι θεωρητικές παραγωγές (100% Faraday) υπολογίζονται σε 50.55 kg/day H₂, 1777.85 kg/day Cl₂ και 2005.725

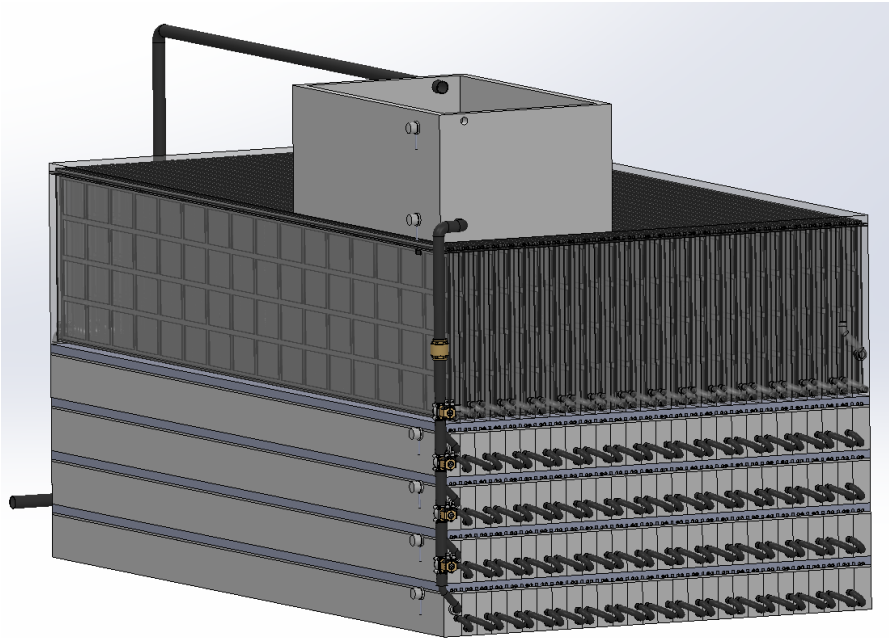
kg/day NaOH, ενώ με συνολική ωφέλιμη απόδοση 60% οι ωφέλιμες παραγωγές ανέρχονται σε 30.325 kg/day H₂, 1066.5 kg/day Cl₂ και 1203.425 kg/day NaOH. Το ισοζύγιο μάζας για τροφοδοσία 30 wt% NaCl οδηγεί σε κατανάλωση 73,25 kg/h NaCl και απαιτούμενη παροχή άλμης 244.17 kg/h, ενώ η στοιχειομετρική εκτίμηση της σύστασης του υγρού προϊόντος δίνει περίπου 25.3 wt% NaOH.

Η ηλεκτροχημική αποσύνθεση της τάσης λειτουργίας (δυναμικό Nernst, υπερτάσεις, ωμικές πτώσεις και μαζομεταφορά) ερμηνεύει την απόκλιση της πραγματικής τάσης από τα θερμοδυναμικά όρια. Επιπλέον, η λειτουργία πάνω από τη θερμοουδέτερη τάση συνεπάγεται σημαντική θερμική παραγωγή, γεγονός που καθιστά αναγκαία την ενσωμάτωση συστήματος θερμικής διαχείρισης για σταθερή λειτουργία στους 40 °C.

4.5 Δεύτερη Βαθμίδα Αλκαλικής Ηλεκτρόλυσης Θαλασσινού Νερού με NaOH 30%

Η δεύτερη βαθμίδα της προτεινόμενης διάταξης αφορά την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού με τη χρήση υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 30% κ.β., με σκοπό την αποδοτική και ελεγχόμενη παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Η διεργασία αυτή λειτουργεί ανεξάρτητα από την πρώτη βαθμίδα ηλεκτρόλυσης τύπου chlor-alkali και αποσκοπεί αποκλειστικά στην ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, χωρίς την παραγωγή χλωρίου.

Η επιλογή της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης βασίζεται στην υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του συμπυκνωμένου αλκαλικού ηλεκτρολύτη, η οποία επιτρέπει τη λειτουργία του ηλεκτρολυτικού κελιού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος με περιορισμένες ωμικές απώλειες. Παράλληλα, η απαιτούμενη τάση λειτουργίας του κελιού παραμένει χαμηλή ακόμη και σε έντονες συνθήκες φόρτισης, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη ενεργειακή απόδοση της διεργασίας. Για τον λόγο αυτό, η αλκαλική ηλεκτρόλυση θεωρείται σημαντικά αποδοτικότερη σε σύγκριση με διεργασίες τύπου chlor-alkali, όταν ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή υδρογόνου και όχι η ταυτόχρονη παραγωγή χημικών προϊόντων.



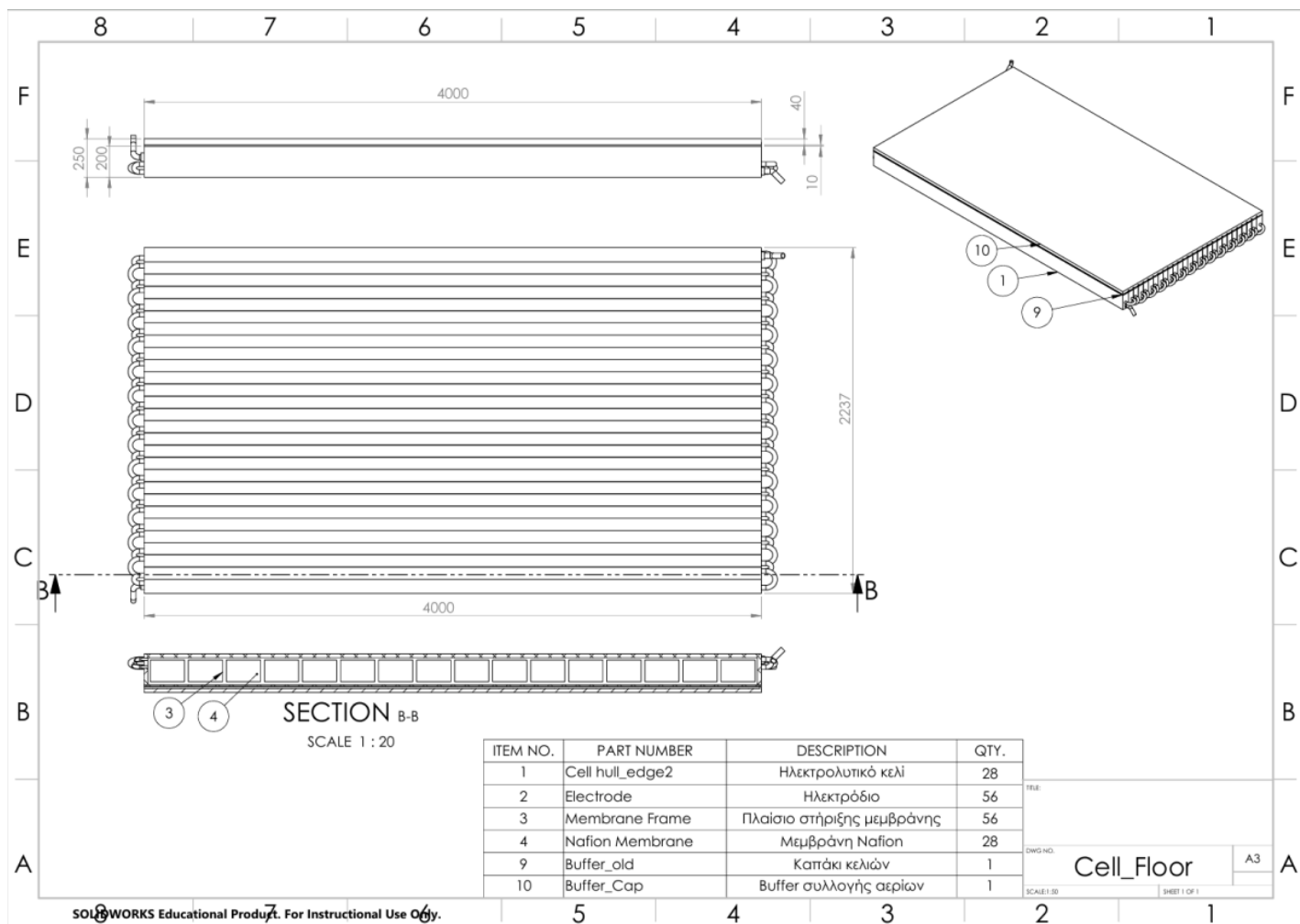
Εικόνα 22: 2ο Στάδιο Ηλεκτρόλυσης

Η δεύτερη βαθμίδα της προτεινόμενης διάταξης αφορά την αλκαλική ηλεκτρόλυση νερού με τη χρήση υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 30% κ.β., με σκοπό την αποδοτική και ελεγχόμενη παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Η διεργασία αυτή λειτουργεί ανεξάρτητα από την πρώτη στρώση ηλεκτρόλυσης τύπου chlor-alkali και αποσκοπεί αποκλειστικά στην ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού, χωρίς την παραγωγή χλωρίου.

Η επιλογή της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης βασίζεται στην υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του συμπυκνωμένου αλκαλικού ηλεκτρολύτη, η οποία επιτρέπει τη λειτουργία του ηλεκτρολυτικού κελιού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος με περιορισμένες ωμικές απώλειες. Παράλληλα, η απαιτούμενη τάση λειτουργίας του κελιού παραμένει χαμηλή ακόμη και σε έντονες συνθήκες φόρτισης, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη ενεργειακή απόδοση της διεργασίας. Για τον λόγο αυτό, η αλκαλική ηλεκτρόλυση θεωρείται σημαντικά αποδοτικότερη σε σύγκριση με διεργασίες τύπου chlor-alkali, όταν ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή υδρογόνου και όχι η ταυτόχρονη παραγωγή χημικών προϊόντων.

4.5.1 Συνοπτική περιγραφή λειτουργίας του δεύτερου σταδίου διεργασιών

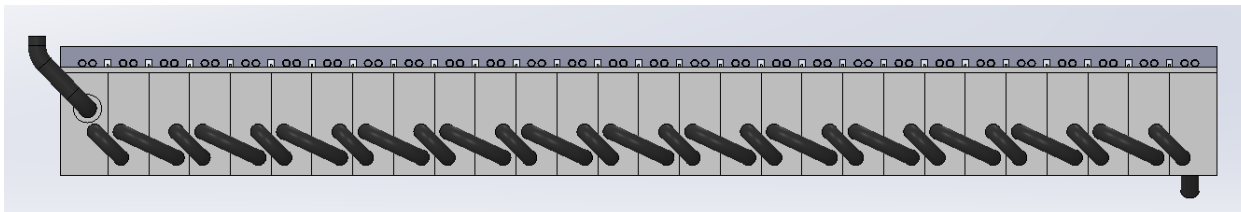
Τα υποσυστήματα και τα εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται το δεύτερο στάδιο ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται στο κάτωθι κατασκευαστικό σχέδιο:



Εικόνα 23: Υποσυστήματα στρώσης του δεύτερου σταδίου διεργασιών

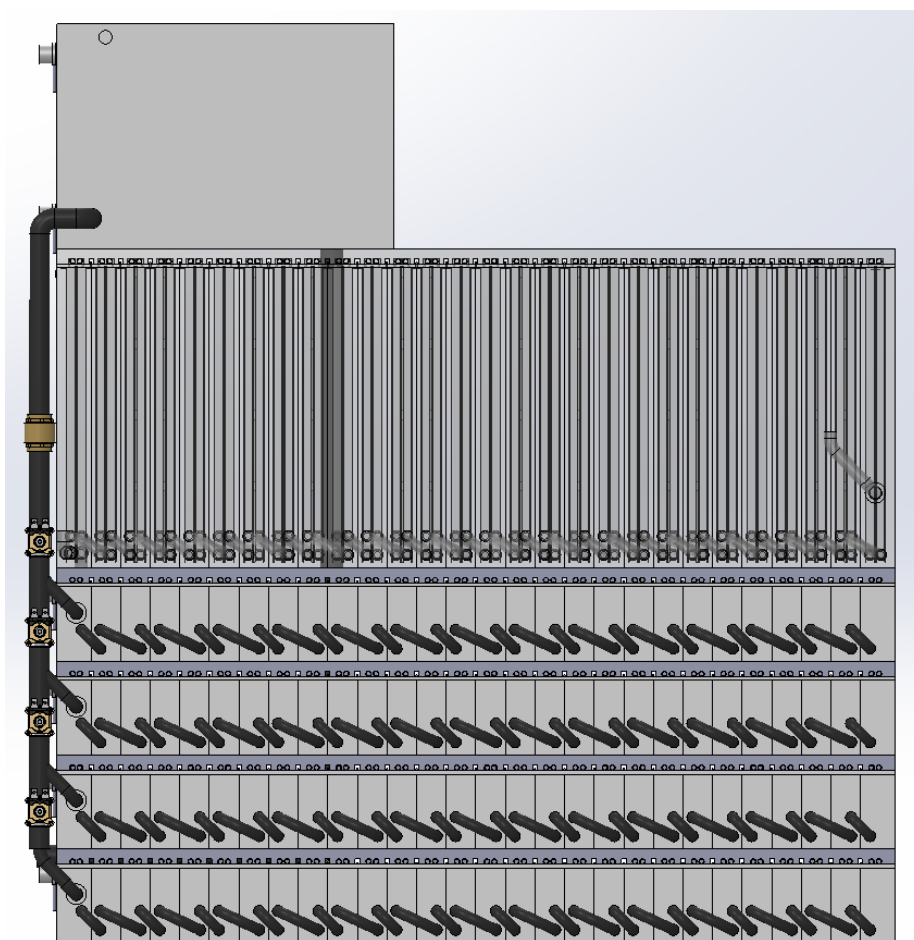
1. Ηλεκτρολυτικό κελί
2. Ηλεκτρόδιο
3. Πλαίσιο στήριξης μεμβράνης
4. Μεμβράνη Nafion
5. Καπάκι κελιών
6. Buffer συλλογής αερίων

Το υγρό διάλυμα Υδροξειδίου του Νατρίου (30% NaOH) από την έξοδο της καθόδου του πρώτου σταδίου ηλεκτρόλυσης chlor-alkali οδηγείται μέσω αντλίας στην δεξαμενή ανακυκλοφορίας του δεύτερου σταδίου. Από την δεξαμενή ανακυκλοφορίας η αντλία ανακυκλοφορίας του δεύτερου σταδίου ηλεκτρόλυσης τροφοδοτεί τις βαθμίδες του σταδίου.



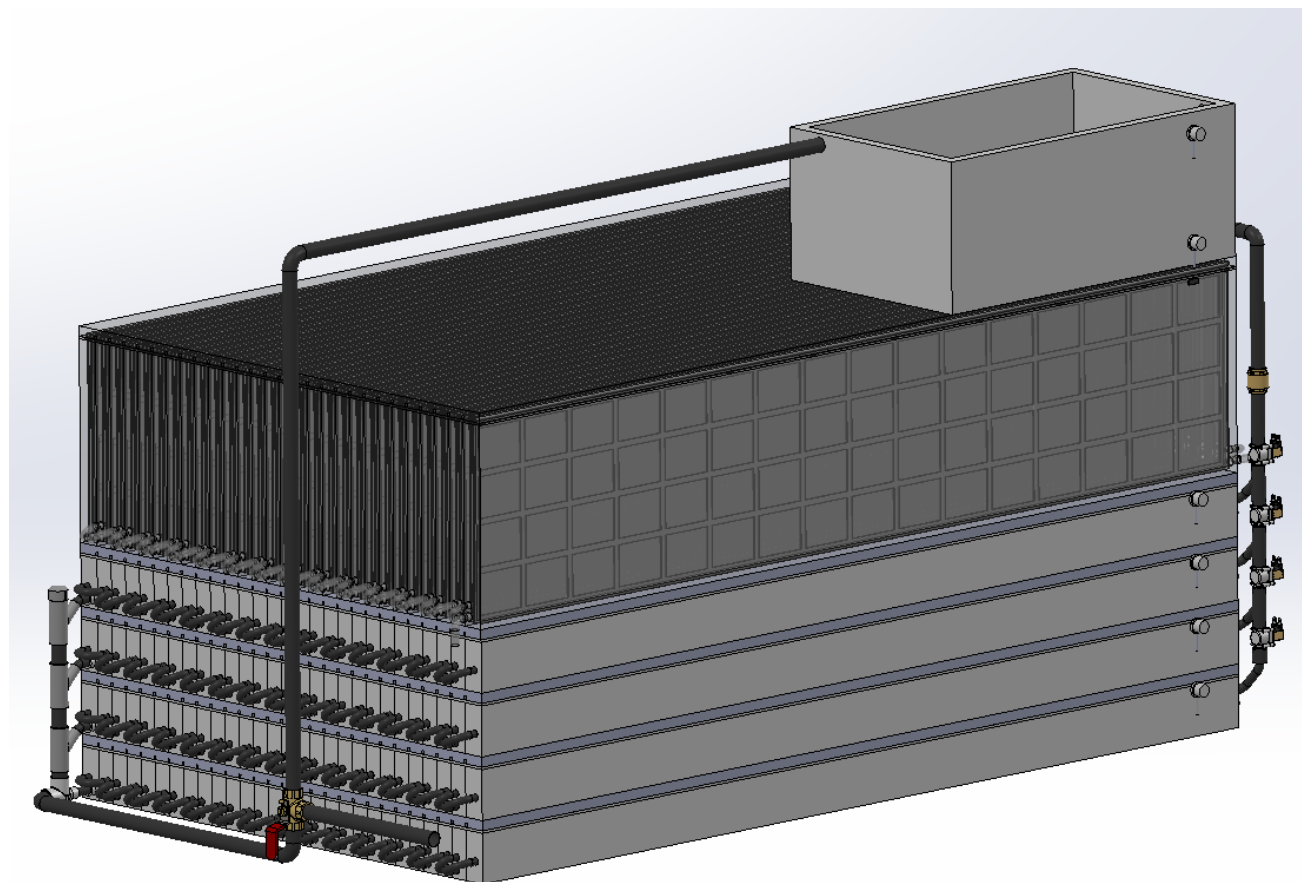
Εικόνα 24: Πρόσψη στρώσης 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης

Τα κελιά της κάθε στρώσης τροφοδοτούνται ταυτόχρονα και μια διάταξη ηλεκτροβαλβίδων, ανέπαφων αισθητήρων στάθμης και ανεπίστροφων βαλβίδων περιορίζουν την στάθμη των κελιών στο επιθυμητό επίπεδο. Όπως και στο προηγούμενο στάδιο ηλεκτρόλυσης τα κελιά συνδέονται με σωληνάκια ανά ζεύγη με σαφή διαχωρισμό ανοδικών και καθοδικών στοιχείων, με συνέπεια να απαιτείται μόνο ένας αισθητήρας στάθμης και μια ηλεκτροβαλβίδα ανά στρώση.



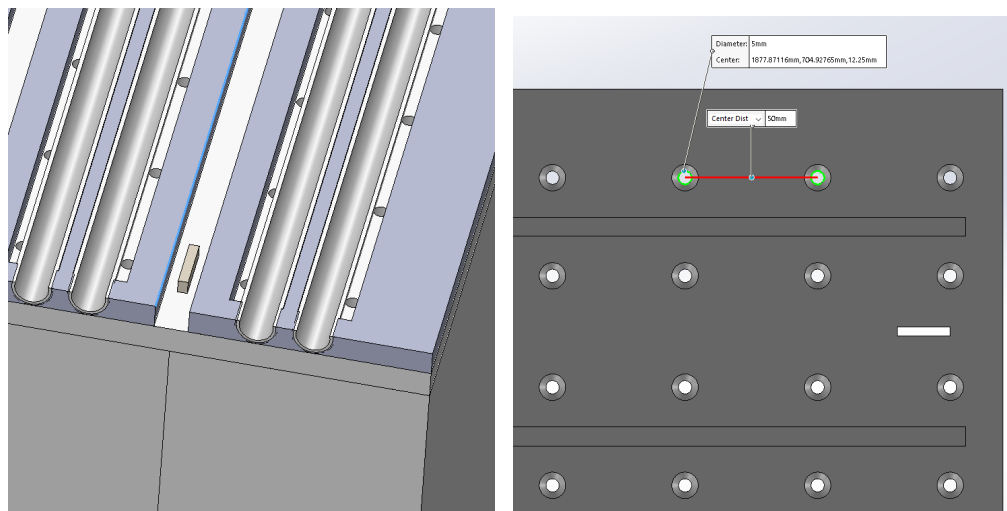
Εικόνα 25: Συνδεσμολογία τροφοδοσίας κελιών 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης με NaOH

Στην έξοδο των βαθμίδων του δεύτερου σταδίου ηλεκτρόλυσης, κατάλληλη συνδεσμολογία σωληνώσεων και πλαστικών συνδέσμων συλλέγει τα διαλύματα ανόδου και καθόδου και τα οδηγεί στην δεξαμενή ανακυκλοφορίας ολοκληρώνοντας την ανακυκλοφορία. Οι φάσεις πλήρωσης και λειτουργίας του δεύτερου σταδίου ελέγχονται από αυτοματισμό βαλβίδας με πνευματικά actuators. Η ύπαρξη τρίοδης βάνας στο κολεκτέρ συλλογής στην έξοδο των κελιών επιτρέπει την αποστράγγιση των κελιών κατά την συντήρηση της μονάδας.



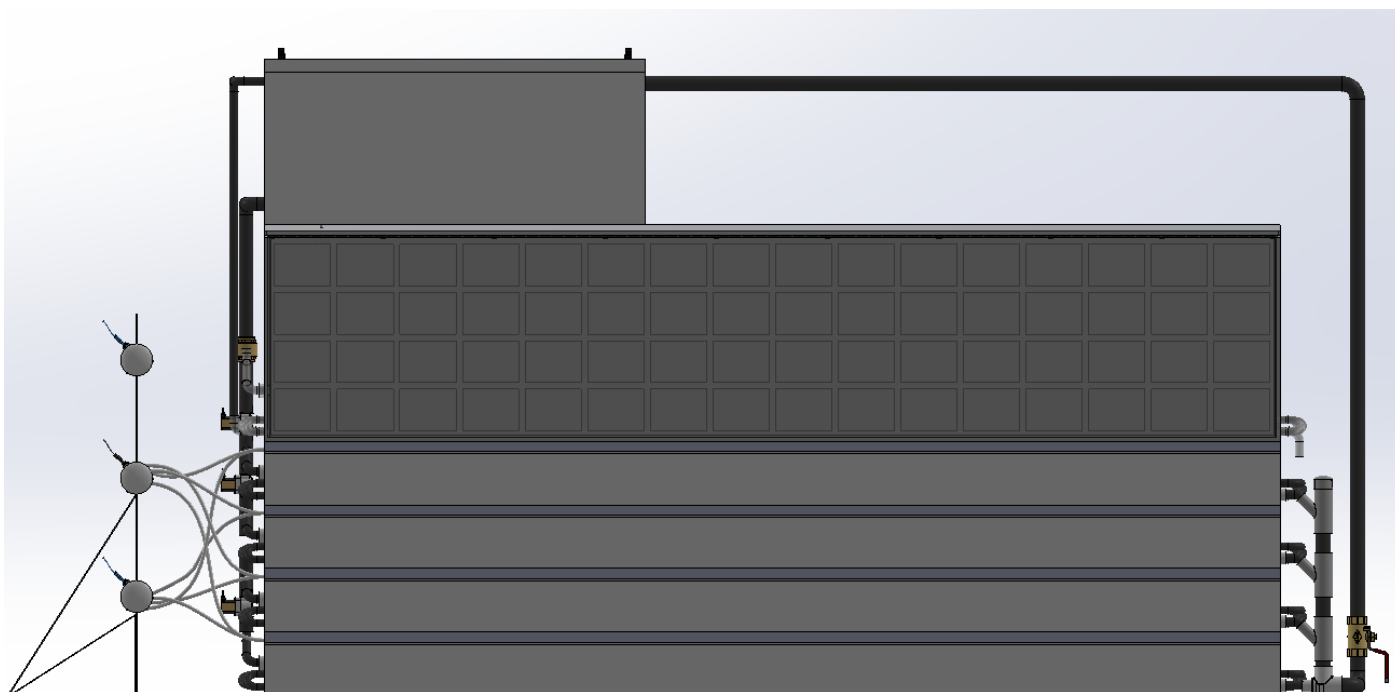
Εικόνα 26: Έξοδος βαθμίδων 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης

Τα παραγόμενα αέρια συλλέγονται από διάτρητα σωληνάκια τοποθετημένων εντός κατάλληλα σχεδιασμένων θαλάμων εντός του αποσπώμενου καπακιού. Οι θάλαμοι συλλογής είναι στεγανοί και ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Το καπάκι της ηλεκτρολυτικής μονάδας αποτελείται από 2 ανεξάρτητα κομμάτια. Το πρώτο κατά σειρά έχει ειδικά διαμορφωμένες οπές, τοποθετημένες ανά 50mm σε σημείο πλησίον των δύο ηλεκτροδίων όπου η συγκέντρωση παραγόμενων αερίων είναι η μέγιστη, για την συλλογή των αερίων του κελιού.



Εικόνα 27: Μέθοδος συλλογής παραγόμενων αερίων από τα κελιά ηλεκτρόλυσης (τομή)

Τα σωληνάκια συνδέονται με το αντίστοιχο κολεκτέρ του υποσυστήματος συλλογής αερίων που το καθένα με την σειρά του είναι συνδεδεμένο με μια αντλία αναρρόφησης που οδηγεί τα παραγόμενα αέρια προς τα εξωτερικά δοχεία αποθήκευσης.

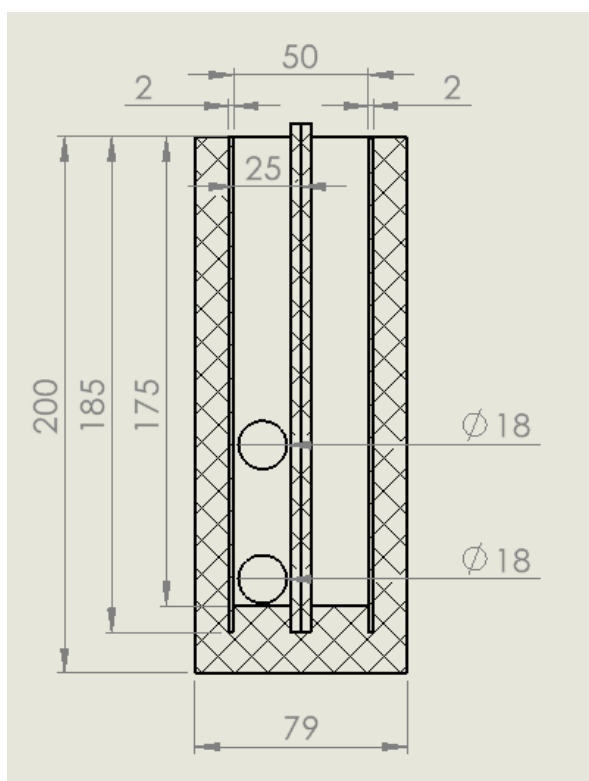


Εικόνα 28: 2ο στάδιο ηλεκτρόλυσης με ανακυκλοφορία και Υποσύστημα συλλογής αερίων

4.5.2 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά και συνθήκες λειτουργίας

Η στοίβα της δεύτερης βαθμίδας ηλεκτρόλυσης αποτελείται συνολικά από 112 ηλεκτρολυτικά κελιά, τα οποία είναι διατεταγμένα σε τέσσερις παράλληλες στρώσεις των 28 κελιών η καθεμία. Κάθε ηλεκτρολυτικό κελί περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόδια, ανόδου και καθόδου, τα οποία διαχωρίζονται με μεμβράνη και βρίσκονται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 30% κ.β.

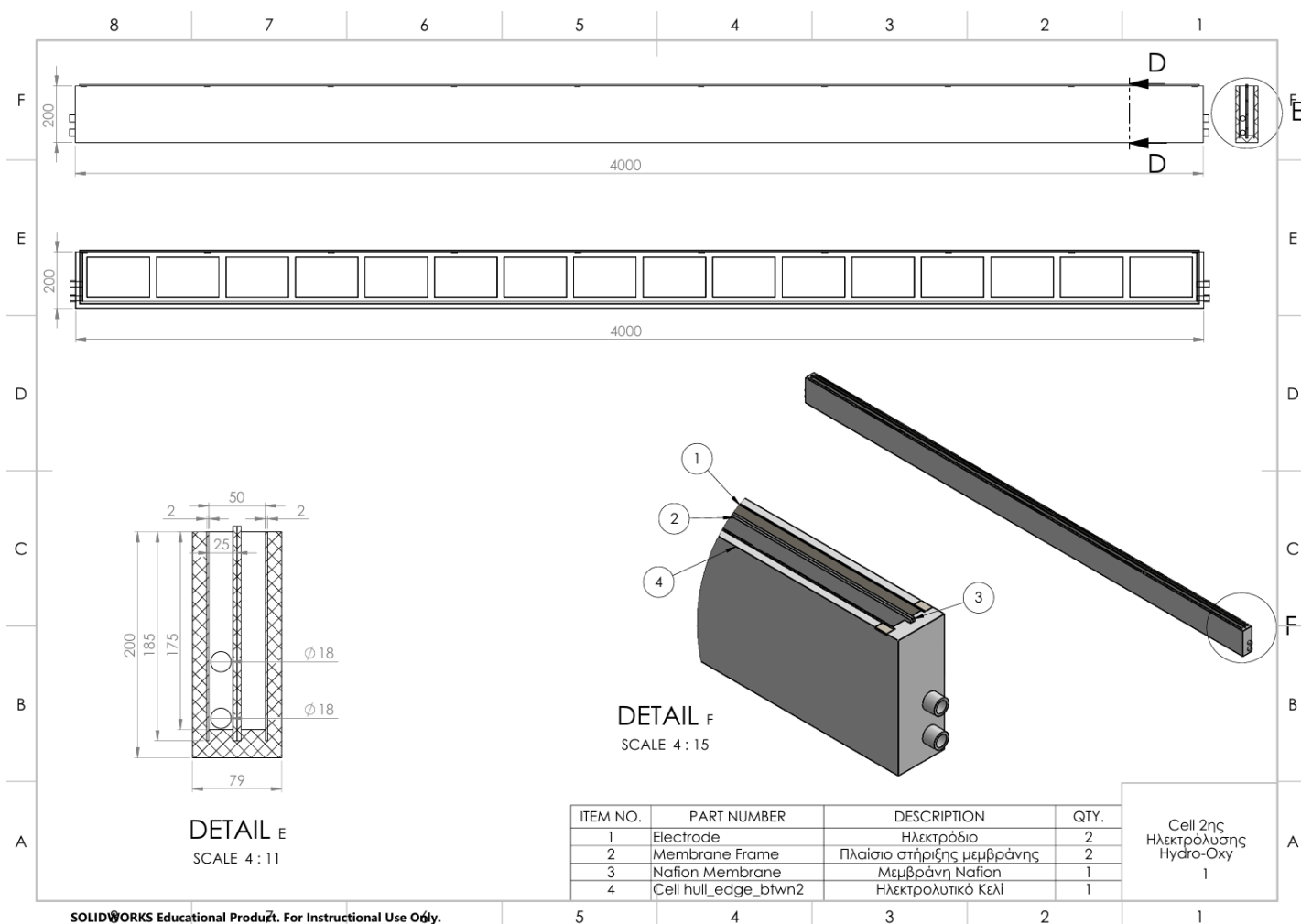
Η ενεργή επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου ανά κελί ισούται με 0.7326 m^2 , τιμή που αντιστοιχεί σε 7326 cm^2 . Η επιλογή της συγκεκριμένης επιφάνειας έγινε με στόχο την επίτευξη υψηλής παραγωγικότητας υδρογόνου, διατηρώντας ταυτόχρονα τις ηλεκτροχημικές απώλειες σε αποδεκτά επίπεδα. Η στοίβα έχει σχεδιαστεί ώστε να λειτουργεί σε ονομαστική πυκνότητα ρεύματος ίση με 0.85 A/cm^2 , τιμή χαρακτηριστική σύγχρονων αλκαλικών ηλεκτρολυτών υψηλής απόδοσης.



Εικόνα 29: Τομή κελιού 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης

Με βάση τα παραπάνω γεωμετρικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά, το ονομαστικό ρεύμα που διαρρέει κάθε ηλεκτρολυτικό κελί προκύπτει από το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος επί την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συγκεκριμένα, για πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm^2 και ενεργή επιφάνεια 7326 cm^2 , το ρεύμα λειτουργίας κάθε κελιού υπολογίζεται ίσο με 6227 A . Το υψηλό

αυτό ρεύμα είναι ενδεικτικό της έντονης ηλεκτροχημικής δραστηριότητας της διεργασίας και αποτελεί βασικό παράγοντα για την αυξημένη παραγωγή υδρογόνου που επιτυγχάνεται στη δεύτερη βαθμίδα ηλεκτρόλυσης.

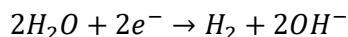


Εικόνα 30: Κατασκευαστικό σχέδιο κελιού 2ου σταδίου ηλεκτρόλυσης

4.5.3 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

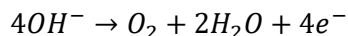
Η αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού στη δεύτερη βαθμίδα της προτεινόμενης διάταξης πραγματοποιείται σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον, λόγω της παρουσίας υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 30% κ.β. Στο περιβάλλον αυτό, ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι καθοριστικός, καθώς εξασφαλίζει την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα του συστήματος μέσω της μεταφοράς ιόντων υδροξειδίου (OH^-), τα οποία αποτελούν τους βασικούς φορείς φορτίου εντός του ηλεκτρολυτικού κελιού.

Στην καθοδική περιοχή του κελιού λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αναγωγή του νερού και η παραγωγή υδρογόνου. Ειδικότερα, τα μόρια του νερού προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και διασπώνται, οδηγώντας στον σχηματισμό μοριακού υδρογόνου και ιόντων υδροξειδίου. Η καθοδική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την ακόλουθη στοιχειομετρική εξίσωση:



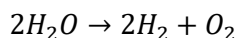
Η αντίδραση αυτή αποτελεί τη βασική πηγή παραγωγής υδρογόνου στη δεύτερη βαθμίδα ηλεκτρόλυσης και είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελί, σύμφωνα με τον νόμο του Faraday. Τα παραγόμενα ιόντα υδροξειδίου μετακινούνται εντός του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, συμβάλλοντας στη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας του συστήματος.

Στην ανοδική περιοχή του ηλεκτρολυτικού κελιού πραγματοποιείται η οξειδωση των ιόντων υδροξειδίου και η παραγωγή μοριακού οξυγόνου. Κατά τη διεργασία αυτή, τα ιόντα OH^- αποβάλλουν ηλεκτρόνια προς το εξωτερικό κύκλωμα και μετατρέπονται σε μόρια οξυγόνου και νερού. Η ανοδική αντίδραση περιγράφεται από την εξίσωση:



Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια επιστρέφουν μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος στην κάθοδο, κλείνοντας το ηλεκτροχημικό κύκλωμα, ενώ το οξυγόνο συλλέγεται ως διακριτό αέριο προϊόν της διεργασίας.

Συνδυάζοντας τις επιμέρους αντιδράσεις άνοδου και καθόδου, προκύπτει η συνολική αντίδραση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού, η οποία εκφράζει τη στοιχειομετρική μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο:



Η συνολική αυτή αντίδραση αναδεικνύει ότι το υδροξείδιο του νατρίου δεν καταναλώνεται χημικά κατά τη διάρκεια της διεργασίας, αλλά λειτουργεί αποκλειστικά ως μέσο μεταφοράς φορτίου και διατήρησης του αλκαλικού περιβάλλοντος, γεγονός που συμβάλλει στη σταθερότητα και την υψηλή απόδοση της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης.

4.5.4 Υπολογισμός Ρυθμού Παραγωγής Αερίων σύμφωνα με τον Νόμο του Faraday

Ο υπολογισμός του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου στη δεύτερη βαθμίδα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης βασίζεται στον νόμο του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο η παραγόμενη ποσότητα ενός ηλεκτροχημικού προϊόντος είναι ευθέως ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που διέρχεται από το κελί. Για την εφαρμογή του νόμου απαιτείται ο ακριβής προσδιορισμός του ρεύματος

λειτουργίας ανά κελί, το οποίο στην παρούσα διάταξη προκύπτει από το μέγεθος των ηλεκτροδίων (ενεργή επιφάνεια) και την επιλεγμένη πυκνότητα ρεύματος.

Η ενεργή επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου σε κάθε κελί είναι ίση με 0.7326 m^2 . Η τιμή αυτή προκύπτει από τις γεωμετρικές διαστάσεις του ηλεκτροδίου, με μήκος 3.960 m και ύψος 0.185 m , ώστε η ενεργή επιφάνεια να υπολογίζεται ως γινόμενο μήκους επί ύψους, δηλαδή $A = 3.960 \times 0.185 = 0.7326 \text{ m}^2$. Σε μονάδες cm^2 , η ίδια επιφάνεια αντιστοιχεί σε 7326 cm^2 . Η στοιβα έχει σχεδιαστεί να λειτουργεί σε πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm^2 . συνεπώς το ρεύμα λειτουργίας ανά κελί υπολογίζεται ως:

$$I_{\text{cell}} = j \cdot A = 0.85 \times 7326 = 6227 \text{ A}$$

Στην παρούσα ενότητα υιοθετείται η υπόθεση 100% απόδοσης ρεύματος (Faradaic efficiency = 100%), δηλαδή θεωρείται ότι το σύνολο του ρεύματος που διέρχεται από την κάθοδο αξιοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς παρασιτικές αντιδράσεις, καθώς και ότι δεν υπάρχουν απώλειες συλλογής του παραγόμενου αερίου.

Στην αλκαλική ηλεκτρόλυση, η παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια ανά mole H_2 . Συνεπώς, ο μοριακός ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ανά κελί δίνεται από:

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{cell}} = \frac{I_{\text{cell}}}{2F}$$

όπου $F = 96485 \text{ C/mol}$ είναι η σταθερά του Faraday. Αντικαθιστώντας το ρεύμα κελιού, προκύπτει:

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{cell}} = \frac{6227}{2 \times 96485} = 0.03227 \text{ mol/s}$$

Σε ωριαία βάση, ο ρυθμός παραγωγής ανά κελί ισούται με:

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{cell}}(h) = 0.03227 \times 3600 = 116.17 \text{ mol/h}$$

Η στοιβα της δεύτερης βαθμίδας περιλαμβάνει συνολικά 112 κελιά. Επομένως, ο συνολικός μοριακός ρυθμός παραγωγής υδρογόνου υπολογίζεται:

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{tot}} = 116.17 \times 112 = 13011 \text{ mol/h}$$

Μετατρέποντας σε μαζική παροχή, με μοριακή μάζα υδρογόνου $M_{\text{H}_2} = 2.016 \text{ g/mol}$, προκύπτει:

$$\dot{m}_{\text{H}_2, \text{tot}} = 13011 \times 2.016 = 26229 \text{ g/h} = 26.23 \text{ kg/h}$$

Σε ημερήσια βάση η συνολική παραγωγή υδρογόνου ισούται με:

$$m_{\text{H}_2, \text{day}} = 26.23 \times 24 = 629.53 \text{ kg/day}$$

Η παραγωγή οξυγόνου στην άνοδο προκύπτει από τη στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης του νερού. Η συνολική αντίδραση δείχνει ότι για κάθε δύο mole υδρογόνου σχηματίζεται ένα mole οξυγόνου, δηλαδή ισχύει αναλογία 2 mol H₂ προς 1 mol O₂. Επομένως, ο συνολικός ρυθμός παραγωγής οξυγόνου είναι ίσος με το ήμισυ του αντίστοιχου μοριακού ρυθμού παραγωγής υδρογόνου. Με μετατροπή σε μαζική παροχή και μοριακή μάζα οξυγόνου $M_{O_2} = 31.998 \text{ g/mol}$, προκύπτει συνολική παραγωγή οξυγόνου ίση με 208.18 kg/h, δηλαδή:

$$m_{O_2, day} = 4996.29 \text{ kg/day}$$

Οι παραπάνω υπολογισμοί τεκμηριώνουν ότι, υπό την υπόθεση 100% απόδοσης ρεύματος και πλήρους συλλογής των αερίων, ο ρυθμός παραγωγής των προϊόντων εξαρτάται γραμμικά από το ρεύμα λειτουργίας και, συνεπώς, από την ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων και την επιλεγμένη πυκνότητα ρεύματος. Στην επόμενη ενότητα θα εξεταστεί η επίδραση απόδοσης μικρότερης του 100% (Faradaic efficiency < 100%) και πιθανών απωλειών συλλογής στα τελικά ισοζύγια παραγωγής.

4.5.5 Πραγματικός Ρυθμός Παραγωγής Αερίων για Απόδοση Ρεύματος 70%

Στην προηγούμενη ενότητα ο υπολογισμός του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου βασίστηκε στην υπόθεση ιδανικής λειτουργίας της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, δηλαδή σε απόδοση ρεύματος ίση με 100%. Η υπόθεση αυτή αντιστοιχεί σε θεωρητική μέγιστη απόδοση, κατά την οποία το σύνολο του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κελί αξιοποιείται αποκλειστικά για την επιθυμητή ηλεκτροχημική αντίδραση παραγωγής υδρογόνου στην κάθοδο και οξυγόνου στην άνοδο, χωρίς την εμφάνιση παρασιτικών αντιδράσεων ή απωλειών συλλογής των παραγόμενων αερίων.

Στην πραγματική λειτουργία ενός αλκαλικού ηλεκτρολύτη, ωστόσο, η απόδοση ρεύματος είναι συνήθως μικρότερη της μονάδας. Οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά οφείλονται σε παράγοντες όπως η μερική επανασύνδεση των παραγόμενων αερίων, η ύπαρξη παράπλευρων ηλεκτροχημικών διεργασιών, η παρεμπόδιση ενεργών περιοχών των ηλεκτροδίων από φυσαλίδες αερίων, καθώς και απώλειες κατά τη συλλογή και απομάκρυνση των προϊόντων. Για τον λόγο αυτό, στη συνέχεια εξετάζεται μια πιο ρεαλιστική περίπτωση λειτουργίας, με συνολική απόδοση ίση με 70%.

Η μειωμένη αυτή απόδοση μπορεί να εκφραστεί μέσω ενός συνολικού συντελεστή απόδοσης η , ο οποίος περιλαμβάνει τόσο τη Faradaic απόδοση όσο και τυχόν απώλειες συλλογής των αερίων. Στην παρούσα ανάλυση υιοθετείται τιμή $\eta = 0.70$, η οποία εφαρμόζεται απευθείας στον θεωρητικό ρυθμό παραγωγής που προέκυψε από τον νόμο του Faraday.

Ο γενικός τύπος για τον μοριακό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου γράφεται πλέον ως:

$$\dot{n}_{H_2} = \eta \cdot \frac{I}{2F}$$

όπου $\eta = 0.70$.

Με βάση τους υπολογισμούς της προηγούμενης ενότητας, η θεωρητική ημερήσια παραγωγή υδρογόνου για απόδοση 100% ήταν ίση με 629.53 kg/day. Εφαρμόζοντας τον συντελεστή απόδοσης 70%, η πραγματική ημερήσια παραγωγή υδρογόνου προκύπτει:

$$m_{H_2, \text{day}}^{70\%} = 0.70 \times 629.53 = 440.67 \text{ kg/day}$$

Αντίστοιχα, η ωριαία παραγωγή υδρογόνου υπολογίζεται:

$$m_{H_2, \text{hour}}^{70\%} = \frac{440.67}{24} = 18.36 \text{ kg/h}$$

Η παραγωγή οξυγόνου επηρεάζεται με τον ίδιο τρόπο από τη μειωμένη απόδοση, καθώς εξαρτάται άμεσα από τη στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης ηλεκτρόλυσης του νερού. Στην ιδανική περίπτωση, η ημερήσια παραγωγή οξυγόνου είχε υπολογιστεί ίση με 4996.29 kg/day. Εφαρμόζοντας τον ίδιο συντελεστή απόδοσης, η πραγματική ημερήσια παραγωγή οξυγόνου για απόδοση 70% προκύπτει:

$$m_{O_2, \text{day}}^{70\%} = 0.70 \times 4996.29 = 3497.40 \text{ kg/day}$$

Σε ωριαία βάση, η παραγωγή οξυγόνου ισούται με:

$$m_{O_2, \text{hour}}^{70\%} = \frac{3497.40}{24} = 145.73 \text{ kg/h}$$

Οι παραπάνω υπολογισμοί καταδεικνύουν ότι η μείωση της απόδοσης ρεύματος έχει άμεση και γραμμική επίδραση στον ρυθμό παραγωγής των αερίων προϊόντων, χωρίς να μεταβάλλει τις απαιτήσεις σε ηλεκτρικό ρεύμα ή τις γεωμετρικές παραμέτρους της στοίβας. Η επίδραση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ενεργειακή αξιολόγηση της διεργασίας, καθώς η καταναλισκόμενη ηλεκτρική ισχύς παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη, ενώ η πραγματική παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου μειώνεται.

4.5.6 Ηλεκτρική Ισχύς και Ενεργειακή Απόδοση της Δεύτερης Βαθμίδας

Η συνολική ηλεκτρική ισχύς που απαιτείται για τη λειτουργία της στοίβας της δεύτερης βαθμίδας αλκαλικής ηλεκτρόλυσης υπολογίζεται ως το γινόμενο του αριθμού των ηλεκτρολυτικών κελιών, του ρεύματος λειτουργίας ανά κελί και της τάσης λειτουργίας του κελιού. Η συνολική ισχύς της στοίβας δίνεται από τη σχέση:

$$P = N_{\text{cells}} \cdot I_{\text{cell}} \cdot V_{\text{cell}}$$

όπου N_{cells} είναι ο συνολικός αριθμός κελιών της στοίβας, I_{cell} το ρεύμα λειτουργίας κάθε κελιού και V_{cell} η τάση λειτουργίας του κελιού.

Για τη δεύτερη βαθμίδα ηλεκτρόλυσης επιλέγεται ένα ρεαλιστικό σημείο λειτουργίας, βασισμένο σε βιβλιογραφικά δεδομένα για σύγχρονους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες υψηλής απόδοσης. Η τάση λειτουργίας κάθε κελιού λαμβάνεται ίση με:

$$V_{\text{cell}} = 1.96 \text{ V}$$

Με δεδομένο ότι η στοίβα αποτελείται από 112 ηλεκτρολυτικά κελιά και ότι το ρεύμα λειτουργίας ανά κελί έχει υπολογιστεί ίσο με 6227 A, η συνολική ηλεκτρική ισχύς της στοίβας προκύπτει:

$$P_{\text{tot}} = 112 \times 6227 \times 1.96 = 1367 \text{ kW}$$

Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει την ονομαστική ηλεκτρική ισχύ που απαιτείται για τη συνεχή λειτουργία της δεύτερης βαθμίδας αλκαλικής ηλεκτρόλυσης στις εξεταζόμενες συνθήκες.

4.5.7 Ηλεκτρική κατανάλωση ενέργειας

Η ημερήσια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας προκύπτει από το γινόμενο της συνολικής ισχύος επί τον χρόνο λειτουργίας. Θεωρώντας συνεχή λειτουργία της στοίβας σε 24ωρη βάση, η ημερήσια κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται ως:

$$E_{\text{day}} = P_{\text{tot}} \times 24 = 1367 \times 24 = 32.81 \text{ MWh/day}$$

Η παραπάνω τιμή αντιστοιχεί στην καθαρή ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται ημερησίως για τη λειτουργία της δεύτερης βαθμίδας ηλεκτρόλυσης.

Για πληρότητα της ενεργειακής ανάλυσης, η ετήσια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, υπό την υπόθεση συνεχούς λειτουργίας καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, προκύπτει ως:

$$E_{\text{year}} = 32.81 \times 365 = 11\,976 \text{ MWh/year}$$

δηλαδή περίπου 11.98 GWh ανά έτος.

4.5.8 Ειδική κατανάλωση ενέργειας (SEC)

Η ενεργειακή απόδοση της διεργασίας αξιολογείται μέσω της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου (Specific Energy Consumption, SEC), η οποία ορίζεται ως ο λόγος της ημερήσιας καταναλισκόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς την ημερήσια παραγόμενη μάζα υδρογόνου.

Για την περίπτωση ιδανικής απόδοσης ρεύματος (100%), η ημερήσια παραγωγή υδρογόνου έχει υπολογιστεί ίση με 629.53 kg/day. Συνεπώς, η ειδική κατανάλωση ενέργειας υπολογίζεται ως:

$$SEC_{H_2} = \frac{E_{\text{day}}}{m_{H_2, \text{day}}} = \frac{32.81 \times 10^3}{629.53} = 52.1 \text{ kWh/kg } H_2$$

Η τιμή αυτή επιβεβαιώνει ότι η αλκαλική ηλεκτρόλυση παρουσιάζει σημαντικά υψηλή ενεργειακή απόδοση, ιδίως όταν συγκρίνεται με διεργασίες τύπου chlor-alkali, στις οποίες η ηλεκτρική ισχύς δεν αξιοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή υδρογόνου, αλλά επιμερίζεται και στη σύνθεση άλλων χημικών προϊόντων, όπως το υδροξείδιο του νατρίου και το χλώριο.

4.5.9 Ειδική κατανάλωση ενέργειας (SEC) για απόδοση ρεύματος 70%

Στην περίπτωση μειωμένης απόδοσης ρεύματος, η ηλεκτρική ισχύς της διατάξης παραμένει ουσιαστικά ίδια (καθώς $N_{\text{cells}}, I_{\text{cell}}, V_{\text{cell}}$ δεν αλλάζουν), ενώ μειώνεται γραμμικά η πραγματική παραγωγή υδρογόνου. Επομένως, η ειδική κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται.

Για $N_{\text{cells}} = 112$, $I_{\text{cell}} = 6227$ Α και $V_{\text{cell}} = 1.96$ V, η συνολική ισχύς παραμένει:

$$P_{\text{tot}} = N_{\text{cells}} \cdot I_{\text{cell}} \cdot V_{\text{cell}} = 1367 \text{ kW}$$

και η ημερήσια κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (για 24 h λειτουργία):

$$E_{\text{day}} = 1367 \times 24 = 32.81 \text{ MWh/day}$$

Για απόδοση ρεύματος $\eta = 0.70$, η ημερήσια παραγωγή υδρογόνου έχει υπολογιστεί:

$$m_{H_2, \text{day}}^{70\%} = 440.67 \text{ kg/day}$$

Συνεπώς, η ειδική κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου (SEC) στην περίπτωση απόδοσης 70% προκύπτει:

$$SEC_{H_2}^{70\%} = \frac{E_{\text{day}}}{m_{H_2, \text{day}}^{70\%}} = \frac{32.81 \times 10^3}{440.67} = 74.5 \text{ kWh/kg } H_2$$

Η αύξηση του SEC σε σχέση με την ιδανική περίπτωση (100%) είναι αναμενόμενη, δεδομένου ότι η κατανάλωση ενέργειας παραμένει σταθερή, ενώ η πραγματική παραγωγή υδρογόνου μειώνεται λόγω μη ιδανικής αξιοποίησης του ρεύματος.

4.5.10 Συγκριτική Αξιολόγηση Ενεργειακής Απόδοσης Πρώτης και Δεύτερης Βαθμίδας Ηλεκτρόλυσης

Η ενεργειακή απόδοση του συνολικού συστήματος αξιολογείται μέσω της σύγκρισης της πρώτης βαθμίδας ηλεκτρόλυσης τύπου chlor-alkali και της δεύτερης βαθμίδας αλκαλικής ηλεκτρόλυσης νερού, με βασικό κριτήριο την ειδική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ανά παραγόμενη μονάδα υδρογόνου. Η σύγκριση αυτή είναι κρίσιμη, καθώς οι δύο βαθμίδες διαφέρουν τόσο ως προς τον πρωταρχικό σκοπό τους όσο και ως προς τον τρόπο κατανομής της ηλεκτρικής ισχύος.

Στην πρώτη βαθμίδα, η ηλεκτρική ενέργεια δεν αξιοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή υδρογόνου, αλλά επιμερίζεται στη ταυτόχρονη παραγωγή υδροξειδίου του νατρίου, χλωρίου και υποχλωριωδών ενώσεων. Ως αποτέλεσμα, η ειδική κατανάλωση ενέργειας ανά μονάδα παραγόμενου υδρογόνου εμφανίζεται ιδιαίτερα αυξημένη, εάν η συνολική ηλεκτρική ισχύς αποδοθεί λογιστικά μόνο στο υδρογόνο. Η προσέγγιση αυτή, αν και αυστηρή, αναδεικνύει τον επικουρικό ρόλο της παραγωγής υδρογόνου στην πρώτη βαθμίδα και καταδεικνύει ότι το σύστημα chlor-alkali δεν είναι ενεργειακά βελτιστοποιημένο για αποκλειστική παραγωγή H_2 .

Αντιθέτως, στη δεύτερη βαθμίδα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, η ηλεκτρική ισχύς αξιοποιείται αποκλειστικά για τη διάσπαση του νερού και την παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Για τάση κελιού ίση με 1.96 V και πυκνότητα ρεύματος 0.85 A/cm², η ειδική κατανάλωση ενέργειας υπό ιδανικές συνθήκες (100% απόδοση ρεύματος) υπολογίζεται ίση με 52.1 kWh/kg H_2 . Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει το θεωρητικό κατώτατο όριο της διεργασίας, καθώς βασίζεται αποκλειστικά στον νόμο του Faraday και δεν λαμβάνει υπόψη μη ιδανικές επιδράσεις.

Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας, ωστόσο, η απόδοση ρεύματος της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης είναι μικρότερη της μονάδας, ενώ παράλληλα εμφανίζονται πρόσθετες ενεργειακές απώλειες λόγω υπερτάσεων, αντίστασης μεμβρανών, κάλυψης ηλεκτροδίων από φυσαλίδες και βοηθητικών καταναλώσεων (κυκλοφορία ηλεκτρολύτη, έλεγχος συστήματος, απομάκρυνση και ξήρανση αερίων). Υπό τις συνθήκες αυτές, η ειδική κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται και τυπικά κυμαίνεται γύρω στα 55 kWh/kg H_2 , τιμή που συμφωνεί πλήρως με τα περισσότερα βιβλιογραφικά δεδομένα για σύγχρονες αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης.

Η ανάλυση της δεύτερης βαθμίδας για απόδοση ρεύματος 70% δείχνει περαιτέρω αύξηση της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας, η οποία φθάνει περίπου τα 74.5 kWh/kg H_2 . Το αποτέλεσμα αυτό υπογραμμίζει τη σημασία της διατήρησης υψηλής Faradaic απόδοσης και αποτελεσματικής διαχείρισης των απωλειών, προκειμένου η αλκαλική ηλεκτρόλυση να παραμένει ενεργειακά ανταγωνιστική.

Συνολικά, η σύγκριση των δύο βαθμίδων καταδεικνύει ότι η δεύτερη βαθμίδα αλκαλικής ηλεκτρόλυσης αποτελεί τον κύριο ενεργειακά αποδοτικό μηχανισμό παραγωγής υδρογόνου του συστήματος, ενώ η πρώτη βαθμίδα εξυπηρετεί κυρίως τη συμπαραγωγή χημικών προϊόντων. Η διακριτή αυτή κατανομή ρόλων επιτρέπει τη βέλτιστη αξιοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος και ενισχύει τη συνολική ενεργειακή αποδοτικότητα της προτεινόμενης πολυβάθμιας διάταξης.

4.6 Στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου

Το στάδιο παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου εντάσσεται λειτουργικά μετά το πρώτο στάδιο ηλεκτρόλυσης, αξιοποιώντας τις παροχές χλωριούχων ειδών που όπως αυτές έχουν υπολογιστεί στο Κεφάλαιο 4. Η διαστασιολόγηση του δεν αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αλλά είναι απαραίτητη καθώς αποσκοπεί στην ασφαλή και ελεγχόμενη παραγωγή και διαχείριση ClO_2 σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Η μονάδα παραγωγής διοξειδίου του χλωρίου δέχεται ως τροφοδοσίες το υγρό ρεύμα υποχλωριώδους νατρίου και το αέριο ρεύμα χλωρίου από το πρώτο στάδιο διεργασιών. Οι τροφοδοσίες αυτές εισάγονται σε αντιδραστήρα κατάλληλα διαμορφωμένο για τη διεξαγωγή της χημικής αντίδρασης σε ελεγχόμενο περιβάλλον.

Η λειτουργία της μονάδας βασίζεται στην ελεγχόμενη επαφή των αντιδρώντων, με ρύθμιση της παροχής και του χρόνου παραμονής, ώστε να επιτυγχάνεται σταθερή παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου. Ο αντιδραστήρας σχεδιάζεται ώστε να επιτρέπει την απομάκρυνση του παραγόμενου διοξειδίου του χλωρίου σε αέρια μορφή, περιορίζοντας τη διαλυτότητά του στο υδατικό μέσο και μειώνοντας τον κίνδυνο αποσύνθεσης.

Το διοξείδιο του χλωρίου που παράγεται στη μονάδα χημικής μετατροπής συλλέγεται μέσω ανεξάρτητης γραμμής εξαγωγής και οδηγείται είτε σε σύστημα άμεσης χρήσης είτε σε κατάλληλη μονάδα αποθήκευσης, ανάλογα με τις ανάγκες της πιλοτικής εφαρμογής. Λόγω της υψηλής οξειδωτικής ικανότητας και της αστάθειας του διοξειδίου του χλωρίου σε υψηλές συγκεντρώσεις, η διαχείρισή του πραγματοποιείται με αυξημένα μέτρα ασφαλείας.

Η λειτουργία της μονάδας περιλαμβάνει συστήματα ελέγχου συγκέντρωσης, εξαερισμού και ανίχνευσης διαρροών, ώστε να διασφαλίζεται η ασφαλής λειτουργία της πιλοτικής γραμμής. Η παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου σε επιτόπια και ελεγχόμενη μορφή μειώνει την ανάγκη μεταφοράς και αποθήκευσης μεγάλων ποσοτήτων, γεγονός που ενισχύει περαιτέρω την ασφάλεια της διεργασίας.

4.7 Συστήματα συλλογής, αποθήκευσης και διαχείρισης αερίων

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε πρωτίστως στον σχεδιασμό και την ανάλυση της ηλεκτρολυτικής διεργασίας και της πιλοτικής γραμμής παραγωγής υδρογόνου από θαλασσινό νερό. Τα συστήματα μακροχρόνιας αποθήκευσης αερίων δεν αποτέλεσαν αντικείμενο λεπτομερούς σχεδιασμού, καθώς αφενός δεν επηρεάζουν άμεσα την ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης και αφετέρου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από εξωγενείς παράγοντες όπως ο

διαθέσιμος χώρος της εγκατάστασης, η δυνατότητα και συχνότητα μεταφοράς προς μεγαλύτερες μονάδες αποθήκευσης κ.α.

Το υδρογόνο αποθηκεύεται συνήθως υπό ελεγχόμενες πιέσεις σε δοχεία αερίου, με χρήση υλικών συμβατών με την υψηλή διαπερατότητα στο υδρογόνο και ανθεκτικών στην κόπωση λόγω κυκλικών φορτίσεων. Η μεταφορά και προσωρινή αποθήκευση πρέπει να διασφαλίζουν ότι δεν υπάρχει πιθανότητα διαρροής, καθώς το υδρογόνο μπορεί να εισέλθει σε επίπεδα όπου αυξάνονται οι πιθανότητες ανάφλεξης. Ειδικά για πιλοτικές μονάδες, η επιτόπια συμπίεση και συνδυασμός με εξισορρόπηση πίεσης εξασφαλίζει σταθερή λειτουργία χωρίς εξωτερικούς συμπιεστές.

Για το οξυγόνο, η συλλογή και διαχείριση δεν απαιτούν τόσο αυστηρά μέτρα πίεσης όσο για το υδρογόνο, αλλά είναι κρίσιμη για την αποφυγή ανάμιξής του με το υδρογόνο και για τη μείωση των πιθανών κινδύνων εκδήλωσης φωτιάς σε περίπτωση απελευθέρωσης. Λόγω της πιθανότητας παραγωγής υπόλειπων χλωρίου ή άλλων οξειδωτικών προϊόντων κατά τη λειτουργία με θαλασσινό νερό, τα ανοδικά αέρια θα πρέπει να ψύχονται ή επεξεργάζονται ώστε τυχόν χλωριούχα αέρια να μην συσσωρεύονται στο σύστημα, μειώνοντας έτσι τη διάβρωση και επιμηκύνοντας την διάρκεια ζωής των στοιχείων συλλογής.

Τέλος, η ενσωμάτωση της μονάδας χημικής μετατροπής καθιστά τη συνολική διάταξη λειτουργικά ασφαλέστερη επιτρέποντας την αξιοποίηση ή ασφαλή διαχείριση του διαλύματος χλωρίου χωρίς την ανάγκη πολύπλοκων συστημάτων αέριας αποθήκευσης.

4.8 Βοηθητικά συστήματα και υποστηρικτικές μονάδες

Η λειτουργία της πιλοτικής γραμμής προϋποθέτει την ύπαρξη βοηθητικών συστημάτων που υποστηρίζουν τόσο το στάδιο της ηλεκτρόλυσης όσο και τη μονάδα χημικής μετατροπής του χλωρίου. Κεντρικό ρόλο διαδραματίζουν τα συστήματα παροχής και ανακυκλοφορίας υγρών, τα οποία εξασφαλίζουν ελεγχόμενες και σταθερές παροχές διαλυμάτων στις ηλεκτρολυτικές κυψέλες και ομοιόμορφες συνθήκες λειτουργίας.

Η παροχή θαλασσινού νερού στην μονάδα κλασματικής απόσταξης υπό κενό προκύπτει με χρήση κατάλληλης αντλίας με προφίλτρα για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών. Το υπολειπόμενο παραπροϊόν υψηλής αλατότητας της δεξαμενής κλασματικής απόσταξης υπό κενό επίσης τροφοδοτείται στα κελιά του πρώτου σταδίου ηλεκτρόλυσης chlor-alkali με χρήση αντλίας η οποία ενεργοποιείται από σήμα αισθητήρων αλατότητας κατόπιν επίτευξης της ζητούμενης σύστασης διαλύματος.

Η ανακυκλοφορία του αλκαλικού ηλεκτρολύτη συγκεκριμένα, συμβάλλει στην απομάκρυνση φυσαλίδων αερίου από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και στον περιορισμό των φαινομένων επικάθησης ύλης στα ηλεκτρόδια. Αντίστοιχα, ξεχωριστό υδραυλικό κύκλωμα προβλέπεται για τη μονάδα χημικής μετατροπής, όπου το διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) παροχετεύεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες ροής και με ταυτόχρονη συμπύκνωση του αερίου χλωρίου, εξασφαλίζεται η αποτελεσματική παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου (ClO_2).

Η θερμική διαχείριση αποτελεί επίσης κρίσιμο παράγοντα για την απρόσκοπτη λειτουργία της μονάδας, καθώς τόσο η ηλεκτρόλυση όσο και οι χημικές αντιδράσεις συνοδεύονται από φαινόμενα καθαρής παραγωγής θερμότητας. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα η θερμοκρασία λειτουργίας επηρεάζει άμεσα την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, τις κινητικές υπερτάσεις ανόδου και καθόδου, τη συμπεριφορά της μεμβράνης, καθώς και τη σταθερότητα των υλικών της διάταξης. Κατά συνέπεια η διατήρηση της θερμοκρασίας εντός προκαθορισμένων ορίων είναι απαραίτητη και σε πιλοτική κλίμακα. Η ψύξη των υγρών μαζών μπορεί να επιτευχθεί με συνδιασμό της ανακυκλοφορίας με κατάλληλους εναλλάκτες θερμότητας (πλακοειδείς τιτανίου) ή απλά κυκλώματα ψύξης νερού.



Εικόνα 31: Πλακοειδής εναλλάκτης τιτανίου

Τέλος, το σύστημα ελέγχου και αυτοματισμού παρακολουθεί κρίσιμες παραμέτρους, όπως ρεύμα, τάση, θερμοκρασία, pH, παροχές και συγκεντρώσεις υγρών και αερίων. Η συνεχής εποπτεία επιτρέπει την έγκαιρη ανίχνευση αποκλίσεων και τη ρύθμιση της λειτουργίας τόσο της ηλεκτρολυτικής μονάδας όσο και της μονάδας χημικής μετατροπής, εξασφαλίζοντας σταθερή και ασφαλή λειτουργία της συνολικής διάταξης.

4.9 Ζητήματα ασφάλειας και λειτουργικής αξιοπιστίας

Η πολυπλοκότητα της πιλοτικής διάταξης, η οποία περιλαμβάνει ηλεκτρολυτική παραγωγή υδρογόνου και χλωρίου καθώς και χημική μετατροπή του χλωρίου, καθιστά κρίσιμο τον παράγοντα της ασφάλειας. Ο κύριος κίνδυνος σχετίζεται με τη διαχείριση του υδρογόνου, το οποίο είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο και απαιτεί αυστηρό διαχωρισμό από οξειδωτικά αέρια. Η διάταξη προβλέπει ανεξάρτητα κυκλώματα συλλογής και επαρκή εξαερισμό, ώστε να αποτρέπεται η συσσώρευση εκρηκτικών μιγμάτων.

Το χλώριο, αν και παράγεται στο στάδιο της ηλεκτρόλυσης, δεν αποθηκεύεται ως αέριο. Η άμεση διοχέτευσή του σε μονάδα χημικής μετατροπής και η δέσμευσή του σε υγρή μορφή μέσω NaOCl μειώνει δραστικά τους κινδύνους τοξικότητας και διάβρωσης. Παρόλα αυτά, η λειτουργία της μονάδας απαιτεί προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών pH, θερμοκρασίας, συγκέντρωσης και ροής, ώστε να διασφαλίζεται η αποτελεσματική και ασφαλής μετατροπή.

Η λειτουργική αξιοπιστία της εγκατάστασης εξαρτάται επίσης από τη σταθερότητα των ηλεκτρολυτικών κυψελών και την αντοχή των υλικών σε χλωριούχο περιβάλλον. Ταυτόχρονα απότομες μεταβολές ρεύματος ή θερμοκρασίας μπορούν να οδηγήσουν σε υπερδυναμικά, επιτάχυνση της διάβρωσης και μείωση της διάρκειας ζωής των εξαρτημάτων. Ως εκ τούτου, προβλέπονται σαφή όρια ασφαλείας και αυτοματισμός διακοπής λειτουργίας που ενεργοποιείται σε περίπτωση απόκλισης από τα προκαθορισμένα όρια.

4.10 Στοιχεία και αυτοματισμός ελέγχου λειτουργίας

Το σύστημα αυτόματου ελέγχου είναι καίριας σημασίας για την αποτελεσματική και ασφαλή λειτουργία της πιλοτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου. Κατά τον σχεδιασμό του συστήματος αρκετές φάσεις λειτουργίας του συστήματος εξαρτώνται από την χρήση αισθητήρων, τα σήματα των οποίων εντάσσονται σε ένα κεντρικό σύστημα αυτοματισμού που επιβλέπει και ρυθμίζει την λειτουργία του συστήματος.

Συνοπτικά οι αισθητήρες που συμπεριλήφθηκαν στο σύστημα αυτόματου ελέγχου της μονάδας:

Αισθητήρες στάθμης, χωρίς επαφή με το υγρό, χρησιμοποιήθηκαν στην δεξαμενή ανακυκλοφορίας για τον ορισμό της ανώτατης και κατώτατης στάθμης λειτουργίας και στα δύο στάδια ηλεκτρόλυσης. Τα αισθητήρια οδηγούν ηλεκτροβαλβίδες που ενεργοποιούν και απενεργοποιούν γραμμές τροφοδοσίας υγρών.



Εικόνα 32: Ανέπαφος αισθητήρας στάθμης

Αισθητήρες συγκέντρωσης αερίων χρησιμοποιήθηκαν στα κολεκτέρ του υποσυστήματος συλλογής αερίων. Σκοπός της χρήσης τους είναι ο εντοπισμός πιθανών αναμίξεων αερίων που θα σημάνει την διακοπή λειτουργίας του συστήματος ως την αποκατάσταση της διαρροής. Συγκεκριμένα απαιτούνται αισθητήρες συγκέντρωσης χλωρίου, υδρογόνου και οξυγόνου. Επίσης αισθητήρες ροής υγρών καθώς και αισθητήρες πίεσης και θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται σε όλο το μήκος του υδραυλικού δικτύου της πιλοτικής μονάδας.



Εικόνα 33: Αισθητήρας συγκέντρωσης

4.11 Συνολική αξιολόγηση του σχεδιασμού και προοπτικές κλιμάκωσης

Ο σχεδιασμός της πιλοτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου αντλεί τις κατευθυντήριες γραμμές του από τους κύριους θερμοδυναμικούς και ηλεκτροχημικούς παράγοντες των διεργασιών και τις χημικές συνθήκες που επικρατούν σε όλα τα στάδια ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Η σχεδιαστική προσέγγιση των επιμέρους τμημάτων πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψιν

ρεαλιστικές κατασκευαστικές δυνατότητες από υπαρκτές μεθόδους κατεργασίας υλικού και τυποποιημένες διατάξεις όπου αυτό ήταν εφικτό. Παρόλα αυτά επισημαίνεται πως τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυστηρά βιβλιογραφικά και υπολογιστικά.

Η μετάβαση σε βιομηχανική κλίμακα κρίνεται εφικτή υπό την προϋπόθεση ότι θα προηγηθεί ένα στάδιο πειραματικών μετρήσεων. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αναμένεται να υποδείξουν τις πραγματικές τιμές και όρια λειτουργίας και να αναδείξουν επιπλέον περιορισμούς που δεν είναι εμφανείς στην θεωρητική μοντελοποίηση. Τα νέα δεδομένα, αναπόφευκτα, θα επιβάλλουν τροποποιήσεις του σχεδιασμού, στοχεύοντας στην δημιουργία μιας αποδοτικότερης, ασφαλέστερης και λειτουργικά σταθερότερης εκδοχής της εν λόγω πιλοτικής μονάδας.

Κρίσιμο πεδίο πειραματικού ελέγχου αναμένεται να αποτελέσει η ρευστομηχανική μελέτη του συστήματος. Με λήψη πραγματικών δεδομένων θα προσδιοριστούν με ακρίβεια κρίσιμα μεγέθη όπως τα κινηματικά ιξώδη των παραγόμενων διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης, οι ικανότητες συμπίκνωσης των βοηθητικών υποσυστημάτων, ο ρυθμός παροχής ρευστού σε κάθε στάδιο, οι απώλειες πίεσης στις σωληνώσεις και συνεπώς οι απαιτήσεις ισχύος των αντλιών καθώς και η μελέτη ροής.

Επιπλέον, η προοπτική κλιμάκωσης εξαρτάται άμεσα από διαστασιολόγηση και ενσωμάτωση των υποσυστημάτων που εξαιρέθηκαν από την παρούσα μελέτη. Συγκεκριμένα:

- Σύστημα αυτόματου ελέγχου: Μια εφαρμογή βιομηχανικού τύπου απαιτεί την ανάπτυξη εντός ολοκληρωμένου συστήματος αυτόματου ελέγχου για την παρακολούθηση και την καταγραφή κρίσιμων παραμέτρων (pH, θερμοκρασία, στάθμες υγρών, συγκεντρώσεις αερίων, ρυθμός παροχής) σε πραγματικό και την αποστολή σημάτων - εντολών σε αντίστοιχα actuators.
- Ηλεκτρολογική εγκατάσταση: Απαιτείται λεπτομερής σχεδιασμός ηλεκτρολογικών συνδέσεων και διατάξεων ισχύος.
- Διαχείριση χλωρίου: Ανάπτυξη του υποσυστήματος χημικής μετατροπής για την παραγωγή διοξειδίου του χλωρίου, το οποίο παρουσιάστηκε σε εννοιολογικό επίπεδο, ώστε να διασφαλιστεί η ασφαλής και αποδοτική διαχείριση των παραπροϊόντων της ανόδου του πρώτου σταδίου ηλεκτρόλυσης.

Συμπερασματικά, η παρούσα μελέτη προσφέρει μια στέρεη σχεδιαστική βάση, αποδεικνύοντας τη μηχανολογική σκοπιμότητα της μονάδας και τις προοπτικές της συγκεκριμένης τεχνολογίας, που με ορθολογική κλιμάκωση μπορεί να αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτική.

5 Συμπεράσματα

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία τεκμηρίωσε θεωρητικά και υπέδειξε τον μηχανολογικό σχεδιασμό μιας πιλοτικής μονάδας παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης θαλασσινού νερού. Με χρήση ηλεκτροχημικών και θερμοδυναμικών υπολογισμών και σχεδιαστικού εργαλείου 3D CAD (SolidWorks) αναπτύχθηκε μια ολοκληρωμένη πιλοτική πρόταση με τα βασικά συμπεράσματα να παρατίθενται ως κάτωθι.

Η λεπτομερής σχεδίαση των δύο σταδίων ηλεκτρόλυσης και των περιφερειακών υποσυστημάτων αποδεικνύει ότι η ανάπτυξη της μονάδας είναι κατασκευαστικά εφικτή με τη χρήση συμβατικών μεθόδων κατεργασίας και τυποποιημένων υλικών. Η επιλογή της αρθρωτής (modular) αρχιτεκτονικής προσφέρει ευελιξία στη συναρμολόγηση και ευκολία στην συντήρηση ή την αντικατάσταση των επιμέρους κελιών. Η επιλογή του περιορισμού της πιλοτικής μονάδας εντός τυποποιημένων διαστάσεων container προσδίδει σαφή εμπορική αξία στην διάταξη και την διαχωρίζει από αντίστοιχες εργαστηριακές απόπειρες. Επίσης η αξιοποίηση των παραπροϊόντων της εκάστοτε διεργασίας και η μετατροπή τους σε χρήσιμα προϊόντα ενισχύει ιδιαίτερα την περιβαλλοντική αξία της μονάδας.

Συμπερασματικά, η μελέτη επιβεβαιώνει ότι η ηλεκτρόλυση θαλασσινού νερού για παραγωγή υδρογόνου, αποτελεί, παρά τις τεχνικές δυσκολίες, μια απόλυτα βιώσιμη επιλογή. Η πιλοτική γραμμή που σχεδιάστηκε και παρουσιάστηκε στα πλαίσια αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας προσφέρει μια στέρεη βάση για πειραματική έρευνα και βιομηχανική κλιμάκωση της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

6 Βιβλιογραφία

- [1] Hu H, Wang X, Atfield JP, Yang M. Metal nitrides for seawater electrolysis. *Chemical Society Reviews*. 2024;53(1):163-203.
- [2] Khan MA, Al-Attas T, Roy S, Rahman MM, Ghaffour N, Thangadurai V, Larter S, Hu J, Ajayan PM, Kibria MG. Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem?. *Energy & Environmental Science*. 2021;14(9):4831-9.
- [3] Jiang, S., Suo, H., Zhang, T., Liao, C., Wang, Y., Zhao, Q., & Lai, W. (2022). Recent advances in seawater electrolysis. *Catalysts*, 12(2), 123.
- [4] He W, Li X, Tang C, Zhou S, Lu X, Li W, Li X, Zeng X, Dong P, Zhang Y, Zhang Q. Materials design and system innovation for direct and indirect seawater electrolysis. *ACS nano*. 2023 Nov 15;17(22):22227-39.
- [5] Chen L, Yu C, Dong J, Han Y, Huang H, Li W, Zhang Y, Tan X, Qiu J. Seawater electrolysis for fuels and chemicals production: fundamentals, achievements, and perspectives. *Chemical Society Reviews*. 2024;53(14):7455-88.
- [6] Guo J, Zheng Y, Hu Z, Zheng C, Mao J, Du K, Jaroniec M, Qiao SZ, Ling T. Direct seawater electrolysis by adjusting the local reaction environment of a catalyst. *Nature Energy*. 2023 Mar;8(3):264-72.
- [7] Gao FY, Yu PC, Gao MR. Seawater electrolysis technologies for green hydrogen production: challenges and opportunities. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022 Jun 1;36:100827.
- [8] Bolar S, Shit S, Murmu NC, Kuila T. Progress in theoretical and experimental investigation on seawater electrolysis: opportunities and challenges. *Sustainable Energy & Fuels*. 2021;5(23):5915-45.
- [9] Chang J, Wang G, Yang Z, Li B, Wang Q, Kuliiev R, Orlovskaya N, Gu M, Du Y, Wang G, Yang Y. Dual-doping and synergism toward high-performance seawater electrolysis. *Advanced Materials*. 2021 Aug;33(33):2101425.
- [10] Yu L, Ning M, Wang Y, Yuan C, Ren Z. Direct seawater electrolysis for hydrogen production. *Nature Reviews Materials*. 2025 Nov;10(11):857-73.
- [11] Fei H, Liu R, Liu T, Ju M, Lei J, Wang Z, Wang S, Zhang Y, Chen W, Wu Z, Ni M. Direct seawater electrolysis: from catalyst design to device applications. *Advanced Materials*. 2024 Apr;36(17):2309211.

- [12] Zhang Y, Zhang Y, Li Z, Yu E, Ye H, Li Z, Guo X, Zhou D, Wang C, Sha Q, Kuang Y. A review of hydrogen production via seawater electrolysis: current status and challenges. *Catalysts*. 2024 Oct 4;14(10):691.
- [13] Yu Z, Liu L. Recent advances in hybrid seawater electrolysis for hydrogen production. *Advanced Materials*. 2024 Mar;36(13):2308647.
- [14] Haq TU, Haik Y. Strategies of anode design for seawater electrolysis: recent development and future perspective. *Small Science*. 2022 Sep;2(9):2200030.
- [15] Gao Y, Xue Y, He F, Li Y. Controlled growth of a high selectivity interface for seawater electrolysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2022 Sep 6;119(36):e2206946119.
- [16] Asghari E, Abdullah MI, Foroughi F, Lamb JJ, Pollet BG. Advances, opportunities, and challenges of hydrogen and oxygen production from seawater electrolysis: An electrocatalysis perspective. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022 Feb 1;31:100879.
- [17] Li J, Fu G, Sheng X, Li G, Chen H, Shu K, Dong Y, Wang T, Deng Y. A comprehensive review on catalysts for seawater electrolysis. *Advanced Powder Materials*. 2024 Oct 1;3(5):100227.
- [18] Feng Z, Zhang M, Gu C, Zhang A, Wang L. Seawater Electrolysis: Challenges, Recent Advances, and Future Perspectives. *Advanced Sustainable Systems*. 2025 Jan;9(1):2400689.
- [19] Liu Y, Wang Y, Fornasiero P, Tian G, Strasser P, Yang XY. Long-term durability of seawater electrolysis for hydrogen: from catalysts to systems. *Angewandte Chemie*. 2024 Nov 18;136(47):e202412087.
- [20] Zhang L, Wang Z, Qiu J. Energy-saving hydrogen production by seawater electrolysis coupling sulfion degradation. *Advanced Materials*. 2022 Apr;34(16):2109321.
- [21] d'Amore-Domenech R, Santiago O, Leo TJ. Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020 Nov 1;133:110166.
- [22] Zhang S, Xu W, Chen H, Yang Q, Liu H, Bao S, Tian Z, Slavcheva E, Lu Z. Progress in anode stability improvement for seawater electrolysis to produce hydrogen. *Advanced Materials*. 2024 Sep;36(37):2311322.
- [23] Ning M, Zhang F, Wu L, Xing X, Wang D, Song S, Zhou Q, Yu L, Bao J, Chen S, Ren Z. Boosting efficient alkaline fresh water and seawater electrolysis via electrochemical reconstruction. *Energy & Environmental Science*. 2022;15(9):3945-57.

- [24] Liu X, Yu Q, Qu X, Wang X, Chi J, Wang L. Manipulating electron redistribution in Ni₂P for enhanced alkaline seawater electrolysis. *Advanced Materials*. 2024 Jan;36(1):2307395.
- [25] Liu T, Zhao Z, Tang W, Chen Y, Lan C, Zhu L, Jiang W, Wu Y, Wang Y, Yang Z, Yang D. In-situ direct seawater electrolysis using floating platform in ocean with uncontrollable wave motion. *Nature Communications*. 2024 Jun 21;15(1):5305.
- [26] Amikam G, Nativ P, Gendel Y. Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018 Mar 29;43(13):6504-14.
- [27] Dresp S, Dionigi F, Klingenhof M, Strasser P. Direct electrolytic splitting of seawater: opportunities and challenges. *ACS Energy Letters*. 2019 Mar 19;4(4):933-42.
- [28] Moon GH, Lim J, Kim BJ, Han DS, Park H. Perspective on direct seawater electrolysis and electrodesalination: innovations and future directions for mining green X. *Green Chemistry*. 2025;27(4):982-1005.
- [29] Bamba JN, Dumlao AT, Lazaro RM, Matienzo DD, Ocon J. Green hydrogen from seawater electrolysis: Recent developments and future perspectives. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2024 Dec 1;48:101592.
- [30] Wang Y, Wang M, Yang Y, Kong D, Meng C, Zhang D, Hu H, Wu M. Potential technology for seawater electrolysis: Anion-exchange membrane water electrolysis. *Chem Catalysis*. 2023 Jul 20;3(7).
- [31] Badreldin A, El Ghenymy A, Al-Zubi AR, Ashour A, Hassan N, Prakash A, Kozusznik M, Esposito DV, Solim SU, Abdel-Wahab A. Stepwise strategies for overcoming limitations of membraneless electrolysis for direct seawater electrolysis. *Journal of Power Sources*. 2024 Feb 15;593:233991.
- [32] Mohammed-Ibrahim J, Moussab H. Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis. *Materials Science for Energy Technologies*. 2020 Jan 1;3:780-807.
- [33] Chang J, Yang Y. Advancements in seawater electrolysis: progressing from fundamental research to applied electrolyzer application. *Renewables*. 2023 Aug 14;1(4):415-54.
- [34] Hausmann JN, Winter LR, Khan MA, Elimelech M, Kibria MG, Sontheimer T, Menezes PW. Hying direct seawater electrolysis hinders electrolyzer development. *Joule*. 2024 Sep 18;8(9):2436-42.

- [35] Saada H, Fabre B, Loget G, Benoit G. Is direct seawater splitting realistic with conventional electrolyzer technologies?. *ACS Energy Letters*. 2024 Jun 14;9(7):3351-68.
- [36] d'Amore-Domenech R, Santiago O, Leo TJ. Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020 Nov 1;133:110166.
- [37] Khan MA, Al-Attas T, Roy S, Rahman MM, Ghaffour N, Thangadurai V, Larter S, Hu J, Ajayan PM, Kibria MG. Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem?. *Energy & Environmental Science*. 2021;14(9):4831-9.
- [38] Liu D, Cai Y, Wang X, Zhuo Y, Sui X, Pan H, Wang Z. Innovations in electrocatalysts, hybrid anodic oxidation, and electrolyzers for enhanced direct seawater electrolysis. *Energy & Environmental Science*. 2024;17(19):6897-942.
- [39] Tang J, Su C, Shao Z. Advanced membrane-based electrode engineering toward efficient and durable water electrolysis and cost-effective seawater electrolysis in membrane electrolyzers. In *Exploration* 2024 Feb (Vol. 4, No. 1, p. 20220112).
- [40] Mika Ł, Sztekler K, Bujok T, Boruta P, Radomska E. Seawater treatment technologies for hydrogen production by electrolysis—A review. *Energies*. 2024 Dec 11;17(24):6255.
- [41] Badea GE, Hora C, Maior I, Cojocaru A, Secui C, Filip SM, Dan FC. Sustainable hydrogen production from seawater electrolysis: through fundamental electrochemical principles to the most recent development. *Energies*. 2022 Nov 16;15(22):8560.
- [42] Ren Y, Fan F, Zhang S, Liu Z, Zhang Y, Sun F, Li J, Chen L, Wang Z, Zhao J, Qiu J. A Zero-Gap Electrolyzer Enables Supporting Electrolyte-Free Seawater Splitting for Energy-Saving Hydrogen Production. *Angewandte Chemie International Edition*. 2025 Mar 24;64(13):e202422840.
- [43] Zhang Y, Zhang Y, Li Z, Yu E, Ye H, Li Z, Guo X, Zhou D, Wang C, Sha Q, Kuang Y. A review of hydrogen production via seawater electrolysis: current status and challenges. *Catalysts*. 2024 Oct 4;14(10):691.
- [44] d'Amore-Domenech R, Leo TJ. Sustainable hydrogen production from offshore marine renewable farms: techno-energetic insight on seawater electrolysis technologies. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019 Mar 28;7(9):8006-22.
- [45] He W, Li X, Tang C, Zhou S, Lu X, Li W, Li X, Zeng X, Dong P, Zhang Y, Zhang Q. Materials design and system innovation for direct and indirect seawater electrolysis. *ACS nano*. 2023 Nov 15;17(22):22227-39.

- [46] Chen L, Yu C, Dong J, Han Y, Huang H, Li W, Zhang Y, Tan X, Qiu J. Seawater electrolysis for fuels and chemicals production: fundamentals, achievements, and perspectives. *Chemical Society Reviews*. 2024;53(14):7455-88.
- [47] Cui B, Shi Y, Li G, Chen Y, Chen W, Deng Y, Hu W. Challenges and opportunities for seawater electrolysis: a mini-review on advanced materials in chlorine-involved electrochemistry. *Acta Phys.-Chim. Sin.*. 2022 Jun 15;38(6):2106010.
- [48] Zhang Y, Zhang Y, Li Z, Yu E, Ye H, Li Z, Guo X, Zhou D, Wang C, Sha Q, Kuang Y. A review of hydrogen production via seawater electrolysis: current status and challenges. *Catalysts*. 2024 Oct 4;14(10):691.
- [49] Asghari E, Abdullah MI, Foroughi F, Lamb JJ, Pollet BG. Advances, opportunities, and challenges of hydrogen and oxygen production from seawater electrolysis: An electrocatalysis perspective. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022 Feb 1;31:100879.
- [50] Hu L, Tan X, Yang X, Zhang K. Electrolysis of direct seawater: challenges, strategies, and future prospects. *Chinese Journal of Chemistry*. 2023 Dec 1;41(23):3484-92.
- [51] Lokesh S, Srivastava R. Advanced two-dimensional materials for green hydrogen generation: strategies toward corrosion resistance seawater electrolysis— review and future perspectives. *Energy & Fuels*. 2022 Oct 28;36(22):13417-50.
- [52] Feng Z, Zhang M, Gu C, Zhang A, Wang L. Seawater Electrolysis: Challenges, Recent Advances, and Future Perspectives. *Advanced Sustainable Systems*. 2025 Jan;9(1):2400689.
- [53] Fayemi OE, Atofarati EO, Kanu-Uchenna OR, Enweremadu CC. Seawater electrolysis for hydrogen production: Challenges, innovations, and future pathways. *International Journal of Green Energy*. 2025 Oct 15:1-22.
- [54] Gao FY, Yu PC, Gao MR. Seawater electrolysis technologies for green hydrogen production: challenges and opportunities. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022 Jun 1;36:100827.
- [55] Bolar S, Shit S, Murmu NC, Kuila T. Progress in theoretical and experimental investigation on seawater electrolysis: opportunities and challenges. *Sustainable Energy & Fuels*. 2021;5(23):5915-45.
- [56] Kim J, Seo JH, Lee JK, Oh MH, Jang HW. Challenges and strategies in catalysts design towards efficient and durable alkaline seawater electrolysis for green hydrogen production. *Energy Materials*. 2025 Mar 21;5(7):N-A.

- [57] Zhao L, Li X, Yu J, Zhou W. Design strategy of corrosion-resistant electrodes for seawater electrolysis. *Materials*. 2023 Mar 28;16(7):2709.
- [58] Chen L, Yu C, Dong J, Han Y, Huang H, Li W, Zhang Y, Tan X, Qiu J. Seawater electrolysis for fuels and chemicals production: fundamentals, achievements, and perspectives. *Chemical Society Reviews*. 2024;53(14):7455-88.
- [59] Varras G, Chalaris M. Critical review of hydrogen production via seawater electrolysis and desalination: evaluating current practices. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. 2024 Nov 1;21(4):044001.
- [60] Huang Q. Enhancing energy efficiency with a photovoltaic-based multi-product system with integration of electrolysis and desalination. *Chemical Product and Process Modeling*. 2025 Oct 22(0).
- [61] Fayemi OE, Atofarati EO, Kanu-Uchenna OR, Enweremadu CC. Seawater electrolysis for hydrogen production: Challenges, innovations, and future pathways. *International Journal of Green Energy*. 2025 Oct 15:1-22.
- [62] Yang S, Wang Z, Han Z, Pan X. Performance modelling of seawater electrolysis in an undivided cell: Effects of current density and seawater salinity. *Chemical Engineering Research and Design*. 2019 Mar 1;143:79-89.
- [63] Shash AY, Abdeltawab NM, Hassan DM, Darweesh M, Hegazy YG. Computational methods, artificial intelligence, modeling, and simulation applications in green hydrogen production through water electrolysis: A review. *Hydrogen*. 2025 Mar 25;6(2):21.