



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica

***CREAZIONE E VALIDAZIONE DI UN MODELLO CFD
RELATIVAMENTE AD UN ELETTROLIZZATORE
ALCALINO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO
CREATION AND VALIDATION OF A CFD MODEL
RELATED TO AN ALKALINE ELECTROLYZER FOR
HYDROGEN PRODUCTION***

Relatore:
Prof. Francesco CORVARO

Tesi di Laurea di:
Marco MARIANI

Anno Accademico 2021 – 2022

Prima di continuare, desidero ringraziare il Professor Francesco Corvaro per avermi proposto il seguente argomento e per avermi fatto appassionare a questo settore attraverso i suoi insegnamenti.

Inoltre, ringrazio anche il Dottor Giovanni Biancini, per avermi seguito passo dopo passo durante tutta la stesura di questo elaborato.

Ed infine, un ringraziamento speciale anche alla mia famiglia, alla mia ragazza e ai miei amici per avermi sempre supportato anche nei momenti più difficili di questo percorso.

INDICE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUZIONE | 1 |
| CAPITOLO 1 LO STATO DELL'ARTE RELATIVO AGLI ELETTROLIZZATORI PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO | 3 |
| 1.1 Termodinamica | 4 |
| 1.2 L'elettrochimica..... | 6 |
| 1.3 Celle in serie e in parallelo | 9 |
| 1.4 Generalità e tecnologie di realizzazione | 12 |
| 1.5 Celle alcaline (AWE)..... | 13 |
| 1.5.1 L'elettrolisi dell'acqua..... | 14 |
| 1.5.2 Curve di polarizzazione | 16 |
| 1.5.3 Effetto della temperatura | 16 |
| 1.5.4 Distanza tra gli elettrodi | 17 |
| 1.5.5 Effetto della concentrazione dell'elettrolita..... | 18 |
| 1.6 Celle a membrana a scambio protonico (PEM)..... | 19 |
| 1.7 Celle a membrana a scambio anionico (AEM)..... | 21 |
| 1.8 Celle ad ossido solido | 21 |
| CAPITOLO 2 LA MODELLAZIONE CFD | 25 |
| 2.1 Caratteristiche generali di un programma CFD | 25 |
| 2.1.1 Metodi di discretizzazione..... | 26 |
| 2.1.2 Procedura di analisi | 26 |
| 2.2 Modello Euleriano-Euleriano per un flusso multifase in un elettrolizzatore alcalino (AWE) | 27 |
| 2.2.1 Modello fisico..... | 27 |
| 2.2.2 Equazioni che governano il moto del fluido..... | 28 |
| 2.2.3 Condizioni al contorno | 31 |
| 2.2.4 Mesh | 32 |
| 2.2.5 Validazione del modello..... | 32 |
| 2.2.6 Risultati..... | 34 |
| 2.3 Modello tridimensionale bifase per un elettrolizzatore a membrana | 36 |
| 2.3.1 Modello fisico..... | 36 |
| 2.3.2 Equazioni..... | 36 |
| 2.3.3 Condizioni al contorno | 38 |
| 2.3.4 Mesh | 38 |
| 2.3.5 Validazione del modello..... | 38 |
| 2.3.6 Risultati..... | 39 |
| 2.4 Modello analitico per un flusso multifase relativo ad un elettrolizzatore senza membrana a piastre parallele | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.1 Modello fisico..... | 40 |
| 2.4.2 Modello numerico..... | 41 |
| 2.4.3 Modello analitico: equazioni e condizioni al contorno..... | 41 |
| 2.4.4 Velocità dell'elettrolita | 42 |
| 2.4.5 Frazione di gas sulla superficie dell'elettrodo | 43 |
| 2.4.6 Calo di pressione | 43 |
| 2.4.7 Sforzo tangenziale sulla parete | 44 |
| 2.4.8 Validazione del modello e risultati | 44 |
| 2.5 Modello tridimensionale per un elettrolizzatore PEM al variare delle condizioni | 46 |
| 2.5.1 Modello fisico..... | 46 |
| 2.5.2 Creazione e validazione del modello..... | 47 |
| 2.5.3 Risultati..... | 48 |
| 2.6 Modellazione CFD del processo di evoluzione del gas all'interno di un elettrolizzatore alcalino | 49 |
| 2.6.1 Modello numerico..... | 49 |
| 2.6.2 Equazioni..... | 50 |
| 2.6.3 Condizioni al contorno | 52 |
| 2.6.4 Mesh | 53 |
| 2.6.5 Risultati..... | 53 |
| CAPITOLO 3 ANALISI SPERIMENTALE E NUMERICA DELL'ELETTROLIZZATORE ALCALINO | 56 |
| 3.1 Apparato sperimentale..... | 56 |
| 3.2 Analisi a vuoto..... | 57 |
| 3.2.1 Geometria | 57 |
| 3.2.2 Mesh e setup | 60 |
| 3.2.3 Risultati..... | 61 |
| CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI | 62 |
| BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB | 64 |

INTRODUZIONE

L'idrogeno, come vettore di energia, è destinato a rivestire un ruolo fondamentale nei futuri sistemi energetici di tutto il mondo. Negli ultimi anni, infatti, sono emerse diverse problematiche per quanto riguarda l'energia. In primo luogo, è stato registrato un aumento dei costi energetici dovuto alla costante riduzione della disponibilità di riserve petrolifere, che inevitabilmente va ad influire sulla produzione e sull'approvvigionamento dei combustibili fossili. Inoltre, crescono sempre di più le preoccupazioni dal punto di vista ambientale a causa del riscaldamento globale e dei cambiamenti climatici dovuti alle emissioni di anidride carbonica (CO₂) derivanti dall'impiego di combustibili fossili. L'idrogeno invece si presenta come un carburante pulito, poiché la sua combustione produce soltanto acqua, e soprattutto può essere prodotto utilizzando energie rinnovabili (eolica, solare, idroelettrica, ecc...). In particolare, lo sviluppo nel settore dell'energia rinnovabile ha compiuto passi da gigante nell'ultimo decennio. Nel 2009, la capacità mondiale di energia rinnovabile ha raggiunto circa 1230 GW, il 7% in più rispetto al 2008 (e circa un quarto della capacità globale di generazione di energia, stimata a 4800 GW), ed ha contribuito al 18% della produzione mondiale di elettricità. In questo periodo, l'energia che ha avuto l'aumento più significativo è stata quella eolica (Ursua et al., 2012). Ad oggi, l'economia dell'idrogeno è una priorità del piano di ripresa economica dell'Unione Europea: il Green Deal europeo. Questo è stato lanciato per contrastare la crisi economica causata dalla pandemia mondiale di COVID-19, e verrà finanziato da un terzo dei 1800 miliardi di euro di investimenti del piano per la ripresa NextGenerationEU, e dal bilancio settennale dell'UE. Attraverso il Green Deal europeo, la Commissione europea ha adottato una serie di proposte per trasformare le politiche dell'UE in materia di clima, energia, trasporti e fiscalità in modo da ridurre le emissioni nette di gas a effetto serra di almeno il 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990. L'obiettivo finale è quello di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050. Per raggiungere questo traguardo, sarà fondamentale il ruolo dell'idrogeno prodotto mediante processi di elettrolisi dell'acqua, alimentati da energie rinnovabili (idrogeno verde). In questo studio, composto da tre

capitoli, viene proposto una modellazione CFD di un elettrolizzatore alcalino per la produzione di idrogeno. Nel capitolo 1, si illustra l'attuale stato dell'arte per quanto riguarda gli elettrolizzatori, ovvero quegli strumenti che, attraverso un processo di elettrolisi, permettono la produzione di idrogeno. In particolare, verrà illustrata la termodinamica e l'elettrochimica alla base di questi strumenti, e le tecnologie ad oggi disponibili per la loro realizzazione, per poi focalizzarsi più dettagliatamente sulla tecnologia alcalina. Il capitolo 2 invece, tratta la modellazione CFD, ovvero l'insieme di tutte quelle tecniche che, attraverso strumenti di calcolo, permettono di simulare la fluidodinamica di un sistema. In questo capitolo vengono quindi illustrate le principali caratteristiche di questi programmi ed il loro metodo di lavoro. Inoltre, verranno mostrati alcuni modelli CFD di elettrolizzatori, realizzati da altri ricercatori per i loro studi. Nel capitolo finale invece viene mostrata una modellazione CFD di un elettrolizzatore alcalino su commissione dell'azienda costruttrice. Una prima simulazione è stata effettuata per il sistema a vuoto, ovvero in assenza di corrente, per valutare qualitativamente la fluidodinamica all'interno della camera catodica, per poi effettuarne una seconda per l'analisi fluidodinamica multifase con produzione di idrogeno. Per entrambi i casi, verranno forniti dei dettagli riguardo alla geometria, mesh e al setup con cui sono stati realizzati i modelli.

CAPITOLO 1

LO STATO DELL'ARTE RELATIVO AGLI ELETTROLIZZATORI PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Un elettrolizzatore è uno strumento che, attraverso una corrente elettrica, permette di scindere l'acqua, o altri elettroliti, nei loro elementi costituenti tramite una reazione chimica di elettrolisi. Nel caso di scissione dell'acqua, viene consumata corrente elettrica per scindere la molecola nei suoi due costituenti (idrogeno e ossigeno) in forma gassosa. L'idrogeno può poi essere compresso e immagazzinato in stato aeriforme, oppure liquefatto, mentre l'ossigeno rilasciato durante l'elettrolisi invece può essere disperso nell'ambiente o riutilizzato per alimentare altri processi industriali. In questo capitolo verrà descritta la struttura di un elettrolizzatore, e saranno analizzate le principali tecnologie attualmente disponibili per la sua realizzazione. Il processo chimico alla base del funzionamento dell'elettrolizzatore è l'elettrolisi. Questo avviene in una cella elettrochimica, costituita da tre elementi: due elettrodi (un catodo e un anodo) e un elettrolita che permette il trasferimento di ioni. I principali parametri che influiscono sul funzionamento di una cella elettrolitica sono la corrente elettrica e la tensione. In particolare, ci si riferisce alla densità di corrente per unità di superficie attiva della singola cella [A/cm^2], ed alla tensione data dalla differenza di potenziale tra i due elettrodi. Per quanto riguarda la tensione, in condizioni standard di temperatura e pressione ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $p = 1\text{ atm}$), la tensione ideale, anche detta "reversibile", richiesta per il processo di elettrolisi dell'acqua equivale a 1.23 V. Abbiamo specificato che si tratta di tensione ideale poiché quella reale è maggiore, ed è direttamente proporzionale alla densità di corrente a causa di resistenze interne al processo. Dal punto di vista termodinamico, come vedremo meglio in seguito, nel processo di elettrolisi entrano in gioco due contributi, quello termico e quello elettrico. In particolare, abbiamo che la tensione minima richiesta per il processo di elettrolisi è inversamente proporzionale alla temperatura del sistema. Si può quindi dedurre facilmente che, a parità di idrogeno prodotto, l'elettrolisi ad alta temperatura richiede una tensione minore. Il rendimento elettrico della cella, definito

come il rapporto tra contenuto energetico dell'idrogeno prodotto e potenza termica richiesta, diminuisce invece progressivamente all'aumentare della pressione.

1.1 La termodinamica

L'elettrolizzatore è uno strumento elettrochimico che trasforma l'energia elettrica e termica in energia chimica, immagazzinata in un combustibile (idrogeno). Quando una cella elettrolitica lavora a temperatura e pressione costanti, la quantità di energia richiesta per la reazione di elettrolisi è data dalla variazione di entalpia durante il processo (ΔH) [kJ/mol]. Inoltre, affinché la reazione avvenga, parte dell'energia deve essere elettrica. Questa parte di energia elettrica corrisponde alla variazione di energia libera di Gibbs (ΔG), anch'essa espressa in [kJ/mol]. La restante parte è rappresentata da energia termica, quindi calore (Q), che può essere scritta come il prodotto della temperatura per la variazione di entropia, espressa in [kJ/mol · K], ($Q = T \Delta S$). La variazione di energia libera durante il processo può quindi essere scritta nella seguente forma:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.1)$$

L'elettrolisi è un processo endotermico ($\Delta H > 0$), ovvero con sviluppo di calore, ed è una reazione chimica non spontanea ($\Delta G < 0$). Il voltaggio reversibile della cella V_{rev} è il valore di tensione minimo richiesto per far avvenire l'elettrolisi. Questa quantità di tensione può essere scritta in funzione della variazione di energia libera:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (1.2)$$

Dove z è il numero di elettroni trasferiti da una mole di idrogeno ($z = 2$), ed F è la costante di Faraday, che corrisponde a 96485 [C/mol]. Inoltre, se la quota parte termica dell'energia ($T\Delta S$) è fornita per mezzo di energia elettrica, come nel caso della maggior parte degli elettrolizzatori disponibili in commercio, la minima tensione richiesta per fare avvenire l'elettrolisi dell'acqua è detta tensione termo-neutrale (V_{tn}) (Ulleberg, 2003). In un caso di elettrolisi ideale, questa tensione coincide con la tensione generata dalla variazione di entalpia, dato che tutta l'energia richiesta è data esclusivamente dalla variazione di entalpia. Nel caso ideale quindi:

$$V_{tn} = V_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{z \cdot F} \quad (1.3)$$

Tuttavia, nel caso reale, $V_{tn} > V_{\Delta H}$. Questo è dovuto ad un maggior consumo di energia, sia elettrica che termica, causato dalle irreversibilità termodinamiche, dovute a diversi fattori, quali il vapore acqueo contenuto nei flussi di idrogeno e ossigeno, la minor temperatura di esercizio, la pressione dell'acqua di alimentazione rispetto a quella di funzionamento a regime, ed il fatto che il processo non è adiabatico, ovvero c'è uno scambio di energia con l'ambiente esterno, dovuto a perdite di calore per convezione e irraggiamento. Alle condizioni standard ($T = 25 \text{ °C}$ e $p = 1 \text{ bar}$), $\Delta G^\circ = 237.21 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 0.1631 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$, e $\Delta H^\circ = 285.4 \text{ kJ/mol}$. Sostituendo quindi ΔG° e ΔH° rispettivamente nelle equazioni di V_{rev} e V_{tn} otteniamo quindi che per una cella elettrolitica alle condizioni standard $V_{rev} = 1.229 \text{ V}$ mentre $V_{tn} = 1.481 \text{ V}$. Bisogna poi aggiungere che il consumo di energia durante il processo di elettrolisi dipende dalla temperatura e dalla pressione. La variazione di queste due grandezze influenza, infatti, sia il potenziale reversibile che quello termo-neutrale, come mostrato in Figura 1.

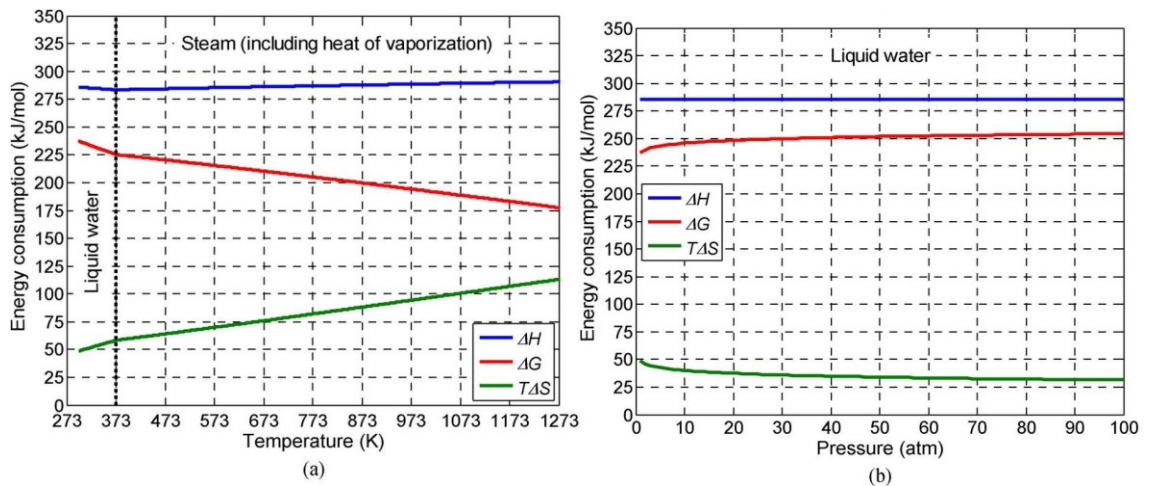


Figura 1: Evoluzione del consumo energetico in un processo di elettrolisi ideale; a) in funzione della temperatura a pressione standard; b) in funzione della pressione a temperatura standard

Da questi due grafici (Ursua et al., 2012) è possibile effettuare alcune interessanti osservazioni. Innanzitutto, alla pressione standard, si nota che il consumo energetico diminuisce all'aumentare della temperatura (caso a). Ovviamente, dover lavorare a temperature elevate comporta un incremento della quantità di energia termica da dover fornire alla cella elettrolitica. Alla temperatura standard invece (caso b), aumentando la

pressione possiamo osservare un incremento logaritmico della quantità di energia elettrica richiesta (ΔG), ma anche una riduzione della quantità di energia termica necessaria per il processo ($T\Delta S$), in maniera molto più significativa rispetto all'aumento della quota parte elettrica. In conclusione, si può affermare che l'efficienza di una cella elettrolitica può essere migliorata aumentando la temperatura a pressione standard, o incrementando la pressione a temperatura standard. Con il primo approccio si ridurrà la quantità di energia elettrica richiesta durante il processo, aumentando però la quota parte termica. Agendo sulla pressione invece, si avrà un leggero aumento dell'energia elettrica richiesta, che sarà però compensato da un'importante diminuzione della quota parte termica.

1.2 L'elettrochimica

Quando ad un elettrolizzatore viene applicata una corrente continua, la tensione globale della cella cresce rispetto al suo valore reversibile (V_{rev}). Ciò è dovuto alla presenza di varie irreversibilità, soprattutto sovratensioni e correnti parassite, le quali provocano delle perdite di energia e quindi una diminuzione dell'efficienza del dispositivo. La tensione globale all'interno della cella può essere definita come la somma della tensione reversibile più delle sovratensioni:

$$V_{tot} = V_{rev} + V_{ohm} + V_{act} + V_{con} \quad (1.4)$$

V_{ohm} : è la sovratensione causata da tutte quelle perdite relative alle resistenze generate dai vari componenti dell'elettrolizzatore, come ad esempio gli elettrodi e i connettori, che ostacolano il flusso di elettroni. Queste perdite sono anche la conseguenza dell'opposizione al flusso elettrico esercitata dalla presenza dell'elettrolita, dallo sviluppo delle bolle di gas che avviene durante il processo di elettrolisi, e dalla presenza del diaframma. La componente ohmica della sovratensione è proporzionale alla quantità di corrente che attraversa la cella elettrochimica.

V_{act} : è detta anche "sovratensione di attivazione", ed è dovuta al trasferimento delle cariche dalle specie chimiche agli elettrodi. Questa barriera energetica che la carica deve superare per andare dai reagenti verso gli elettrodi, e viceversa, dipende fortemente dalle proprietà del materiale con cui gli elettrodi sono realizzati, e provoca una sovratensione

attraverso gli elettrodi. La semi-reazione che avviene all’anodo produce una sovratensione maggiore di quella che si sviluppa al catodo.

V_{con} : è detta “sovratensione di concentrazione” ed è influenzata da tutti i processi che contribuiscono al trasporto di massa (convezione e diffusione). Le limitazioni del trasporto di massa riducono la concentrazione dei reagenti e aumentano quella dei prodotti, all’interfaccia tra elettrodo ed elettrolita. Di solito, la sovratensione di concentrazione è più bassa di quella di attivazione e di quella ohmica, specialmente nel caso di elettrolizzatori alcalini.

La relazione che lega la tensione (V_{tot}) con la corrente elettrica (I) può essere osservata attraverso le curve caratteristiche I-V, che mostrano il comportamento elettrochimico di una cella elettrolitica.

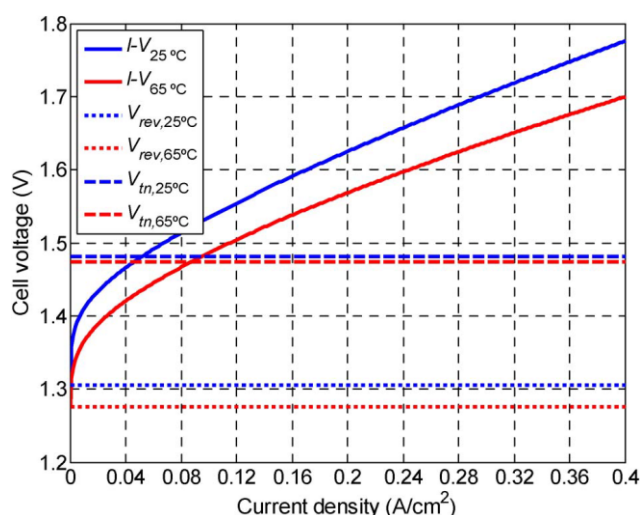


Figura 2: curve I-V di un elettrolizzatore alcalino per una $p = 20$ bar, a $T = 25\text{ °C}$ e $T = 60\text{ °C}$

Si può facilmente osservare come le curve I-V dipendano fortemente dalla temperatura alla quale avviene il processo di elettrolisi. Ad una determinata corrente, infatti, un aumento della temperatura provoca una diminuzione della tensione. Abbiamo già visto nella parte legata alla termodinamica, come entrambi V_{rev} e V_{tn} diminuiscono all’aumentare della temperatura. All’inizio, la tensione aumenta in maniera logaritmica con la corrente, per poi seguire una relazione lineare quando quest’ultima cresce. A bassi valori di corrente la sovratensione dominante è quella relativa all’attivazione, mentre, a correnti elevate, sono considerabili anche le componenti ohmica e di concentrazione. Le curve I-V mostrano inoltre che, se la tensione è inferiore alla V_{rev} , l’elettrolisi non

avviene. Se invece il voltaggio della cella è compreso tra V_{rev} e V_{tn} , bisogna fornire calore per far avvenire la reazione. Questa potenza termica richiesta corrisponde al prodotto della differenza tra V_{tn} e V_{tot} con la corrente I (corrispondente a V_{tot}). Quando il potenziale della cella $V_{tot} > V_{tn}$, la potenza fornita alla cella è sempre maggiore rispetto alla quantità minima richiesta ($V_{tn} \cdot I$) e quindi avviene l'elettrolisi. La cella però consuma anche un'ulteriore quantità di energia, che corrisponde al prodotto della differenza tra V_{tot} e V_{tn} con la corrente I . Questa potenza extra è dovuta alle perdite ed è evidente come il calore provochi un aumento di temperatura durante tutto il processo.

Dalla legge di Faraday, il tasso di produzione di idrogeno di una cella elettrolitica ideale è direttamente proporzionale alla quantità di corrente che attraversa l'elettrolizzatore. Assumendo costante la corrente elettrica I , il tasso di produzione di idrogeno f_{H2} dato dalla seguente relazione:

$$f_{H2} = \eta_F \frac{N_{cell} I}{zF} \frac{22.41}{1000} 3600 \quad (1.5)$$

Dove η_F è l'efficienza di Faraday, N_{cell} è il numero delle celle che costituiscono l'elettrolizzatore, e I è la corrente in A.

L'efficienza di Faraday, η_F , può essere definita come il rapporto tra la corrente elettrica teoricamente necessaria per la produzione di una determinata quantità di idrogeno, e la corrente elettrica effettivamente consumata durante l'elettrolisi. Essendo un rendimento, il suo valore è compreso tra 0 e 1. Questo è dato dalla presenza di correnti parassite che appaiono soltanto nel caso reale all'interno del processo di elettrolisi, e che non contribuiscono alla produzione di idrogeno. Parte di queste correnti parassite fluisce nelle celle senza partecipare alle semi-reazioni di ossidazione e riduzione, o alimentando altre reazioni elettrochimiche indesiderate. La restante parte di queste correnti parassite contribuisce alla produzione di idrogeno, ma si perdono attraverso i diaframmi delle celle costituenti l'elettrolizzatore. L'efficienza di Faraday, η_F , raggiunge il suo valore massimo (intorno allo 0,95) quando l'elettrolizzatore lavora alle condizioni nominali.

Si può inoltre definire anche il consumo energetico specifico C_E , che si riferisce all'energia consumata per produrre una determinata quantità di idrogeno. Il consumo specifico cresce all'aumentare della quantità di idrogeno prodotto ed è di solito espresso

in kWh/Nm³. In un processo di elettrolisi, il consumo energetico specifico in intervallo di tempo Δt può essere ricavato dalla seguente equazione:

$$C_E = \frac{\int_0^{\Delta t} N_{cell} \cdot I \cdot V_{tot} dt}{\int_0^{\Delta t} f_{H2} dt} \quad (1.6)$$

L'equazione appena introdotta, si riferisce solamente all'energia consumata durante il processo di elettrolisi, e non tiene conto dei consumi relativi agli elementi ausiliari e periferici che possono essere presenti in un moderno impianto per la produzione di idrogeno, come ad esempio sensori, valvole, microprocessori, sistemi di raffreddamento dell'elettrolita, e di purificazione per rimuovere eventuali tracce di ossigeno che si mischiano con l'idrogeno prodotto. Allo stesso modo non vengono considerate nemmeno le perdite elettriche o le eventuali perdite di idrogeno che avvengono all'interno dell'elettrolizzatore. Tutte queste ulteriori perdite devono essere considerate nel caso in cui si volesse calcolare il C_E globale del sistema.

Infine, un altro importante parametro da definire è l'efficienza dell'elettrolizzatore η_E , data dal rapporto tra l'energia contenuta nell'idrogeno prodotto e l'energia totale consumata per far avvenire l'elettrolisi dell'acqua. In altre parole, η_E può essere calcolato mediante il rapporto tra il potere calorifico superiore dell'idrogeno (HHV) ed il consumo energetico specifico C_E .

$$\eta_E = \frac{HHV \text{ idrogeno}}{C_E} \cdot 100 \quad (1.7)$$

Ovviamente, anche l'efficienza può essere calcolata per il processo di elettrolisi, o per l'intero sistema.

1.3 Celle in serie e in parallelo

La cella elettrolitica è l'elemento base del sistema di produzione di idrogeno mediante elettrolisi. Le celle possono essere tra loro collegate in serie o in parallelo per formare il modulo di elettrolisi.

- **Collegamento in parallelo:** gli elettrodi di ogni cella elettrolitica sono collegati ai rispettivi alimentatori. Questa configurazione, in cui ogni elettrodo ha un solo polo, è detta anche “monopolare” o “unipolare”
- **Collegamento in serie:** le varie celle sono attraversate dalla stessa corrente. In questo caso, ogni elettrodo, ad eccezione dei due agli estremi (il primo e l’ultimo) ha due poli, uno positivo ed uno negativo. Questa configurazione prende il nome di configurazione “bipolare”, il modulo che ne risulta costituisce una pila. Bisogna inoltre specificare che ogni elettrodo bipolare, è costituito a sua volta da due elettrodi unipolari: un catodo (-) e un anodo (+), collegati fisicamente attraverso un connettore, di solito realizzato con una rete metallica, o con lastre di materiali come grafite e acciai inossidabili.

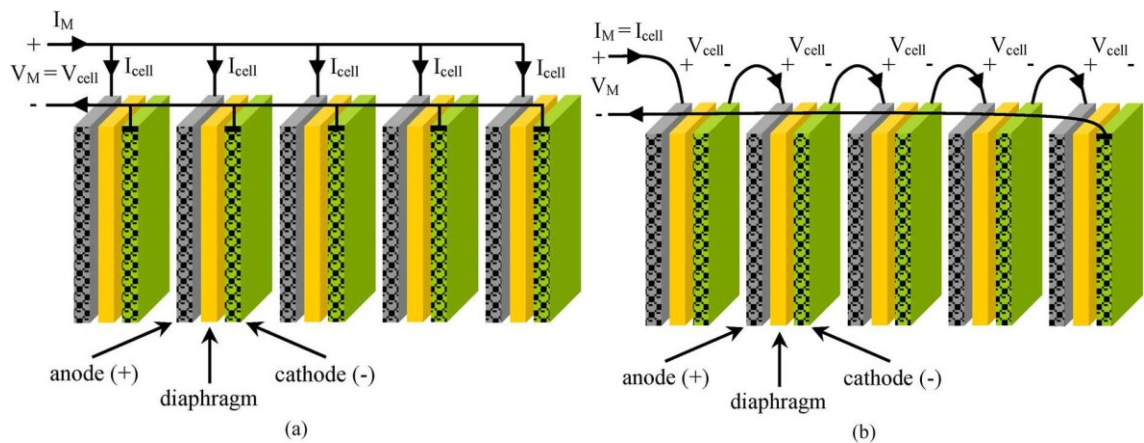


Figura 3: Configurazioni di un modulo per elettrolisi: a) unipolare; b) bipolare

Il modulo di elettrolisi può inoltre essere realizzato con delle connessioni miste, ad esempio con delle celle messe in serie a formare dei rami, poi collegati in parallelo tra di loro. Tuttavia, questo tipo di configurazione non è molto utilizzato.

Assumendo che le celle costituenti il modulo siano le stesse, la tensione agli estremi del modulo V_M è la somma delle tensioni delle varie celle connesse in serie, mentre la corrente che attraversa il modulo I_M è la somma delle correnti che fluiscono attraverso i rami del modulo connessi in parallelo. Quindi, in un modulo monopolare $V_M = V_{tot}$, mentre in una configurazione bipolare, $I = I_M$. Gli elettrolizzatori che contengono un modulo unipolare vengono definiti elettrolizzatori monopolari o a cisterna. Quelli basati su moduli bipolari invece, vengono detti elettrolizzatori bipolari. Ciascun tipo di

elettrolizzatore ha i propri vantaggi e svantaggi. Innanzitutto, quelli monopolari sono più semplici e robusti, ma più ingombranti. Al contrario, quelli bipolari hanno una maggior complessità costruttiva, dovuta all'unione e alla saldatura delle celle in serie, ma sono molto compatti. Inoltre, nella configurazione monopolare è necessario un maggior numero di connettori che si traduce in maggiori perdite di energia. Nei moduli bipolari invece, la densità di corrente in ogni cella è maggiore, e in aggiunta, sono presenti diversi canali, in genere quattro per cella, attraverso i quali può essere fornito l'elettrolita. Tuttavia, la presenza di questi canali favorisce il flusso di correnti parassite. Comunque, queste perdite sono molto inferiori nei moduli a configurazione monopolare. Gli elettrolizzatori monopolari poi, richiedono un alimentatore elettrico a bassa tensione, di circa 1,9-2,5 V, e correnti molto elevate che possono raggiungere alcune migliaia di ampere a seconda della capacità di produzione di idrogeno. I livelli di tensione negli elettrolizzatori bipolari invece, dipendono dal numero di celle collegate in serie e possono raggiungere diverse centinaia di volt a partire dalle tensioni delle singole celle comprese tra 1,7 e 1,9 V. Al contrario, la corrente per lo stesso tasso di produzione di idrogeno è molto più bassa rispetto agli elettrolizzatori monopolari. Inoltre, i monopolari hanno maggiori probabilità di avere una distribuzione non uniforme della corrente attraverso ogni cella a causa delle differenze di resistenza ohmica delle celle stesse. La configurazione monopolare è completamente modulare e consente di effettuare lavori di manutenzione e riparazione su una cella mentre le altre continuano a funzionare normalmente. Nella configurazione bipolare invece, in queste situazioni il processo di produzione deve essere interrotto e in generale l'intero modulo deve essere sostituito. Gli elettrolizzatori possono anche utilizzare moduli collegati tra loro in serie, parallelo o attraverso connessioni miste. Molti produttori utilizzano un modulo di base e poi configurano i loro elettrolizzatori commerciali aggiungendo ulteriori moduli al fine di ottenere la produzione di idrogeno desiderata.

Infine, in generale, in un elettrolizzatore sono presenti delle attrezzature aggiuntive. L'idrogeno e l'ossigeno prodotti vengono raffreddati, purificati, compressi e conservati. In molte installazioni, l'ossigeno non viene conservato ma viene espulso nell'atmosfera. Ci sono anche elettrolizzatori che producono idrogeno a pressioni molto elevate, evitando così la fase di compressione e quindi anche i relativi costi economici ed energetici. Inoltre, le unità di piccole dimensioni evacuano il calore in eccesso generato durante il processo

elettrolitico attraverso un sistema di raffreddamento ad aria, mentre le unità più grandi utilizzano un sistema di raffreddamento ad acqua. L'acqua che entra nell'unità viene precedentemente trattata in modo da soddisfare i requisiti di purezza per evitare la formazione di depositi nelle celle, il rapido deterioramento dei vari componenti, e le reazioni elettrochimiche indesiderate.

1.4 Generalità e tecnologie di realizzazione

Solitamente, gli elettrolizzatori sono dispositivi molto affidabili che non richiedono una particolare manutenzione, poiché raramente sono dotati di componenti mobili. In aggiunta, sono strumenti molto silenziosi ed hanno un alto grado di modulabilità, il che li rende adatti ad applicazioni decentralizzate in ambito residenziale, commerciale o industriale. Nonostante gli elettrolizzatori vengano utilizzati già da svariati anni, per le possibili applicazioni future bisognerà accoppiarli con fonti di energia rinnovabile, in maniera tale da produrre il cosiddetto idrogeno “verde”. A riguardo si stanno svolgendo numerosi studi, come ad esempio relativi alla riduzione dei costi di fabbricazione, di installazione e di distribuzione, alcuni che mirano al miglioramento dell'efficienza dell'elettrolizzatore, ed altri al raggiungimento di temperature e pressioni di lavoro più elevate. Ad oggi, le tecnologie di elettrolisi si dividono principalmente in due gruppi: a bassa e ad alta temperatura. Nelle celle che lavorano a bassa temperatura troviamo le celle alcaline (AWE) e quelle a membrana (a scambio protonico o anionico). L'elettrolisi ad alta temperatura invece è ottenuta mediante l'utilizzo di celle ad ossidi solidi.

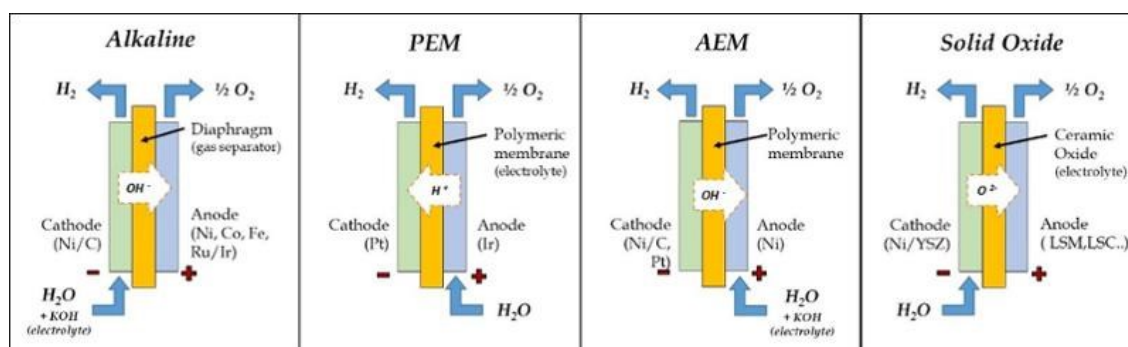


Figura 4: rappresentazione schematica delle 4 principali tecnologie disponibili.

1.5 Celle alcaline (AWE)

Gli elettrolizzatori alcalini (*Alkaline Water Electrolyser*, AWE) sono la tecnologia più sviluppata, in particolare per applicazioni stazionarie e/o continue, mentre le applicazioni che sfruttano produzione elettrica intermittente e richiedono funzionamento flessibile sono meno diffuse. Sono inoltre dispositivi sicuri, ed hanno una grande durabilità (fino a 15 anni). I costi di investimento per la realizzazione di un elettrolizzatore alcalino ammontano circa a 1000-5000 \$/kW, a seconda della capacità di produzione. Per quanto riguarda l'efficienza, questa è abbastanza alta, ed è compresa in un range che varia tra il 47%-82%. L'elettrolita è liquido, tipicamente una soluzione acquosa di KOH o NaOH, che circola tra due elettrodi in materiale metallico (generalmente leghe di Ni), trasferendo ioni OH^- tra catodo e anodo, a temperature di 60-80°C. Un diaframma, permeabile all'elettrolita, impedisce il miscelamento di idrogeno e ossigeno che restano separati rispettivamente al lato catodico e anodico. I flussi di gas ed elettrolita uscenti da catodo e anodo vengono inviati a due separatori liquido-vapore, da cui l'elettrolita residuo viene fatto riciclare mentre i gas possono essere ulteriormente purificati ed inviata a impieghi esterni. L'elettrolisi alcalina conta numerose installazioni in ambito industriale, con potenze da medio-piccole fino all'ordine delle decine di MW, spaziando dall'industria della lavorazione dei metalli a casi di produzione di idrogeno su grande scala in ambito chimico o con uso di energia idroelettrica su impianti ad acqua fluente. Un elettrolizzatore alcalino è costituito dai seguenti componenti: due elettrodi (un catodo e un anodo), i quali costituiscono le sedi in cui avvengono le semi-reazioni di ossidazione e riduzione; da un diaframma che svolge la funzione di separatore tra la parte anodica e quella catodica della cella, e impedisce il passaggio degli ioni idrogeno, consentendo invece l'attraversamento da parte degli ioni OH^- , e da un elettrolita, di solito idrossido di potassio (KOH). Applicando una corrente elettrica, si scatena una reazione di elettrolisi che provoca lo sviluppo di idrogeno al catodo e di ossigeno all'anodo. Rispetto alle altre tecnologie, i vantaggi delle celle alcaline risiedono nella loro durabilità nel tempo, nella loro affidabilità e nei bassi costi. Per quanto riguarda gli svantaggi, questi sono rappresentati principalmente dalle basse densità di corrente e dai problemi legati alle condizioni dinamiche di lavoro. Nella pratica, la produzione di idrogeno è limitata a un range di lavoro che va dal 20% al 100% della potenza nominale, in maniera tale da prevenire la

formazione di composti infiammabili dovuta alla diffusione di gas attraverso il diaframma a valori di densità di corrente molto bassi ($< 0.1 \text{ A/cm}^2$). I principali problemi operativi di una cella alcalina sono causati dalle fluttuazioni di potenza fornita, che possono provocare la formazione di composti esplosivi, la corrosione dei materiali, minore efficienza della cella, cali di pressione e variazioni di temperatura. Diventa quindi di fondamentale importanza tenere conto di tutte queste variabili in fase di progettazione della cella per ottimizzarne il funzionamento. Negli ultimi anni, sono stati fatti importanti passi in avanti nel campo degli elettrolizzatori alcalini: la loro efficienza è stata migliorata con lo scopo di ridurre i costi relativi al consumo di elettricità, e allo stesso tempo sono state aumentate le densità di corrente in modo da ridurre i costi di investimento. Nelle pagine seguenti effettueremo un'analisi approfondita di questa tipologia di elettrolizzatori, illustrando inizialmente il processo di elettrolisi che avviene nella cella, per poi concentrarci su tutti quei parametri che influiscono sulla sua efficienza (temperatura, distanza tra gli elettrodi, densità di corrente, pressione...).

1.5.1 L'elettrolisi dell'acqua

L'elettrolisi dell'acqua è un processo elettrolitico nel quale il passaggio di corrente elettrica causa la scomposizione dell'acqua in ossigeno ed idrogeno gassosi. Nel caso di elettrolizzatori alcalini, questo processo avviene attraverso l'applicazione di una corrente continua tra due elettrodi (anodo e catodo) separati da una soluzione acquosa ad alta conducibilità ionica, che prende il nome di elettrolita (di solito KOH o NaOH). La reazione chimica globale che avviene durante la scissione dell'acqua è la seguente:



Di seguito è schematizzata una cella alcalina.

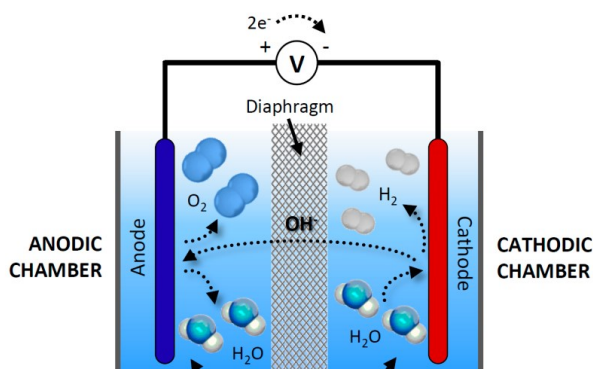
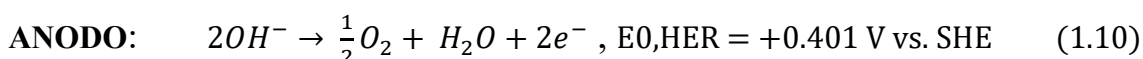
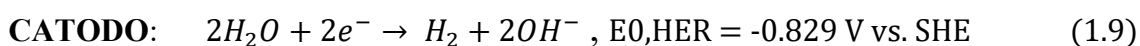


Figura 5: rappresentazione di una cella alcalina

Come possiamo osservare, i due elettrodi sono immersi in una soluzione acquosa di KOH (idrossido di potassio), che rappresenta l'elettrolita. Le due zone anodica e catodica poi, sono separate tra loro da un diaframma, cioè una membrana porosa che consente il passaggio degli ioni OH^- , ma che impedisce il passaggio dei gas. Durante l'elettrolisi, all'anodo e al catodo si sviluppano rispettivamente ossigeno e idrogeno in fase gassosa, e questo porta a una formazione di bolle sulle superfici dei due elettrodi. Queste bolle poi aumentano le loro dimensioni fino ad un valore critico che provoca il loro distacco dalla superficie dell'elettrodo e la risalita in superficie. I due elettrodi, catodo e anodo, sono quindi sedi di due semi-reazioni:



Affinché l'elettrolisi avvenga, occorre applicare una tensione minima (potenziale reversibile, V_{rev}). Questa tensione è data dalla differenza di potenziale tra anodo e catodo, che, in accordo con le due semi-reazioni viste sopra, e in condizioni standard di temperatura e pressione ($T = 25 \text{ °C}$ e $p = 1 \text{ bar}$), ammonta a 1.23 V. Nel caso reale però, la tensione minima richiesta per il processo di elettrolisi è leggermente più alta a causa dell'irreversibilità e di alcune sovratensioni (η). Possiamo quindi definire la tensione minima reale (U) come la somma tra il potenziale reversibile (U_{rev}) e l'insieme delle sovratensioni:

$$V = V_{rev} + \sum \eta \quad (1.11)$$

Il termine “ $\sum \eta$ ” è la sovratensione, che, come abbiamo visto nella parte legata all’elettrochimica, è formata dai contributi di attivazione, ohmica e di concentrazione.

1.5.2 Curve di polarizzazione

Il contributo totale delle varie sovratensioni sopra citate al voltaggio reale della cella (U) può essere analizzato attraverso le curve di polarizzazione della cella elettrolitica rappresentate nella seguente figura.

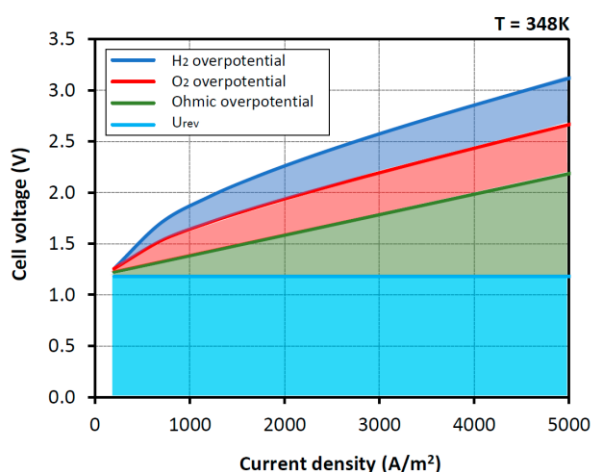


Figura 6: curve di polarizzazione di una cella elettrolitica che evidenziano i contributi di ciascuna sovratensione

1.5.3 Effetto della temperatura

Nelle considerazioni precedenti abbiamo visto come la tensione reale richiesta per permettere il processo di elettrolisi è scomponibile in un potenziale reversibile più la somma totale delle sovratensioni presenti nella cella elettrolitica. Inoltre, il potenziale reversibile del caso ideale è funzione della pressione e della temperatura. In particolare possiamo ridurre la tensione ideale minima richiesta per il processo dell’elettrolisi incrementando la temperatura. Questa dipendenza della tensione richiesta dalla temperatura è stata studiata, tra tutti, da Ulleberg, che ha sviluppato un modello matematico dove la temperatura è l’unica variabile che influisce sull’elettrolisi, mentre tutti gli altri parametri sono ipotizzati costanti, ricavando una relazione del tipo:

$$U = U_{rev} + r \cdot i + s \cdot \log(t \cdot i + 1) \quad (1.12)$$

Dove s e t sono legati alle sovratensioni di attivazione, mentre r corrisponde al contributo ohmico.

1.5.4 Distanza tra gli elettrodi

Anche la distanza tra gli elettrodi influisce sull'efficienza di un elettrolizzatore alcalino. Da questo parametro dipendono tutte le perdite ohmiche all'interno della cella. Questo aspetto è rilevante specialmente ad elevate densità di corrente, poiché la resistenza generata dalla distanza dagli elettrodi deve essere aggiunta alla resistenza esercitata dalle bolle di idrogeno e di ossigeno. In particolare, alcuni studi hanno dimostrato che, fissata un certo valore di corrente elettrica, il voltaggio della cella è linearmente proporzionale alla distanza tra gli elettrodi. Inoltre, si è osservato anche che esiste una distanza ottimale tra gli elettrodi. A tal proposito, Nagai ha sviluppato un metodo per calcolare la distanza ottimale tra gli elettrodi, attraverso la seguente relazione:

$$d_{opt,e-e} = 1.271 \frac{R \cdot (T + 273.15) \cdot H}{F \cdot P \cdot u} \cdot i \quad (1.13)$$

La formula sopra citata mostra come la distanza ottimale tra gli elettrodi varia in maniera inversamente proporzionale con la velocità (u) delle bolle di gas che lasciano la cella elettrolitica, ascendendo verso la superficie. Infatti, più velocemente le bolle lasciano la cella, meno bolle si accumulano sulla superficie degli elettrodi, e quindi la distanza ottimale tra gli elettrodi si riduce. Si può quindi dire che, se aumenta la velocità delle bolle, aumenta anche l'efficienza dell'elettrolizzatore alcalino. Tuttavia, se mantenendo invariati gli altri parametri, la densità di corrente aumenta, la quantità di gas che si libera durante il funzionamento della cella subisce un incremento, riducendo la conduttività dell'elettrolita. In casi estremi, quando la densità di corrente è molto alta, o la velocità dell'elettrolita è molto bassa (come nel caso di convezione naturale), la conduttività dell'elettrolita decresce fortemente al diminuire della distanza tra gli elettrodi, poiché questo spazio verrà occupato dai gas molto velocemente. Per concludere, è importante sottolineare come, nel caso vengano utilizzati elettrodi porosi, o elettrodi a foglio distanti tra loro $d > d_{opt,e-d}$, la resistenza ohmica (q) diminuisce linearmente con la distanza tra gli elettrodi (q) secondo la seguente relazione:

$$q = q_1 + q_2 \cdot d \quad (1.14)$$

Dove q_1 ($\Omega \text{ m}^2$) e q_2 ($\Omega \text{ m}^2 \text{ mm}^{-1}$) sono dei coefficienti che rappresentano la perdita ohmica relativa alla distanza tra elettrodo e diaframma. Infine si osserva come nel caso di elettrodi porosi, con una distanza relativa $d < d_{\text{opt,e-d}}$, la relazione appena introdotta perde la sua validità.

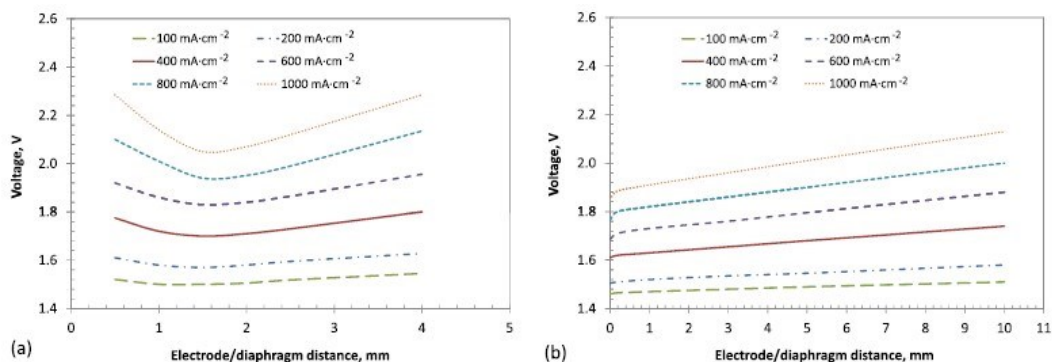


Figura 7: voltaggio della cella in funzione della distanza elettrodo/diaframma nel caso a) elettrodi a foglio e b) elettrodi porosi

1.5.5 Effetto della concentrazione dell'elettrolita

In una cella di elettrolisi, il movimento e la concentrazione degli ioni OH^- all'interno dell'elettrolita ne determinano la conducibilità. Gli elettroliti più utilizzati nel caso di

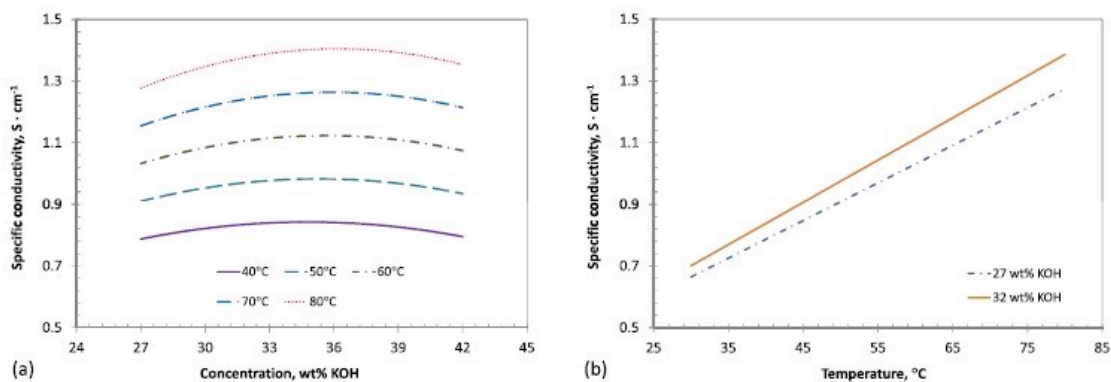


Figura 8: conduttività specifica ottenuta sperimentalmente: a) conduttività in funzione della concentrazione di KOH, a diverse temperature; b) conduttività in funzione della temperatura, ottenuta per diverse concentrazioni di KOH

elettrolizzatori alcalini sono l'idrossido di potassio (KOH) e l'idrossido sodico (NaOH). Nel corso degli anni, sono stati effettuati diversi studi riguardo l'influenza della concentrazione dell'elettrolita nell'efficienza della cella, analizzando l'evoluzione della conduttività dell'elettrolita (k) in funzione della sua concentrazione (C) e della

temperatura di esercizio (T). In uno studio effettuato da Amores, Rodríguez e Carreras, sono state considerate diverse soluzioni di KOH in un range di concentrazione che va dal 22% al 42%, mentre la temperatura è stata portata da 30 °C a 80 °C, aumentandola ogni volta di 5 °C. Ad ogni valore di temperatura ottenuto è stata misurata la conduttività dell'elettrolita. L'esperimento ha permesso di ricavare un valore massimo della conducibilità ad ogni valore di temperatura. Nel caso di elettrolizzatori alcalini, dove la temperatura di esercizio è compresa in un range tra 60 °C e 80 °C, la massima conduttività è stata ottenuta con una concentrazione di KOH intorno al 34-38%. Inoltre, fissato un valore di temperatura, si è osservato come la conducibilità dell'elettrolita sia proporzionale al quadrato della sua concentrazione ($k \propto C^2$). Allo stesso modo, ad un determinato valore di concentrazione dell'elettrolita, la sua conducibilità aumenta all'incrementare della temperatura ($k \propto T$).

1.6 Celle a membrana a scambio protonico (PEM)

Anche le celle PEM sono disponibili commercialmente, seppur meno utilizzate di quelle alcaline, poiché hanno una vita operativa minore, una più bassa capacità di produzione, e richiedono degli investimenti più consistenti. L'elettrolita è una membrana polimerica molto sottile (meno di 0,2 mm di spessore), impermeabile ai gas, con una struttura reticolata ed un forte carattere acido dovuto alla presenza di gruppi funzionali dell'acido solfonico ($-SO_3H$), i quali conferiscono alla membrana la capacità di condurre protoni (H^+). Nelle moderne celle PEM, le membrane più utilizzate per l'elettrolisi sono quelle costituite in Nafion. I moduli che costituiscono gli elettrolizzatori PEM adottano quasi

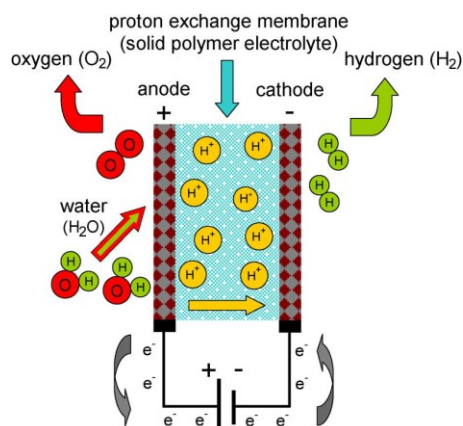
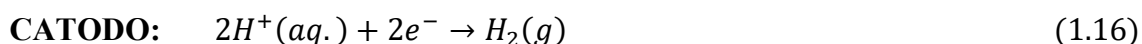
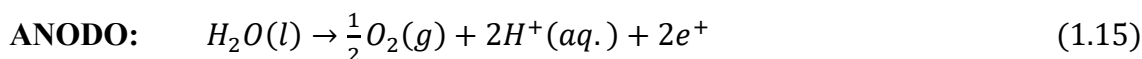


Figura 9: Schematizzazione di un elettrolizzatore a membrana

sempre una configurazione bipolare, in cui le celle sono collegate tra loro per mezzo di connettori bipolari che giocano un importante ruolo anche per quanto riguarda l'evacuazione dei gas sviluppati durante il processo di elettrolisi. Gli elettrodi sono tipicamente realizzati con materiali nobili, come platino o iridio.

La Figura 9 mostra il principio di funzionamento di un elettrolizzatore a membrana a scambio protonico. Come si può osservare, all'anodo avviene una semi-reazione di ossidazione dell'acqua che porta ad uno sviluppo di ossigeno, il quale, assieme ai protoni e agli elettroni, fluisce attraversando la membrana verso il catodo, dove avviene una semi-reazione di riduzione che porta alla formazione di idrogeno gassoso, sottoforma di bolle.



In commercio, gli elettrolizzatori PEM sono disponibili per applicazioni su piccola scala. La portata massima di idrogeno è di circa 30 Nm³/h, con un consumo energetico di circa 174 kW. A differenza degli elettrolizzatori alcalini, il tasso di produzione di idrogeno dei dispositivi PEM copre praticamente l'intero range nominale. Questi elettrolizzatori, inoltre, possono lavorare a densità di corrente molto più elevate rispetto a quelli alcalini, raggiungendo valori anche oltre gli 1,6 A/cm². Per quanto riguarda l'efficienza invece, essa oscilla dal 48% al 65%, un range significativamente più basso rispetto alla tecnologia alcalina. Dal punto di vista della temperatura, questa è limitata, dalla presenza della membrana polimerica, di solito sotto gli 80 °C. In compenso però, gli elettrolizzatori a membrana possono lavorare a pressioni molto elevate, fino a valori di circa 85 bar, grazie alla grande compattezza dei moduli di elettrolisi, ed alle proprietà strutturali delle celle, che possono sopportare grandi differenze di pressione tra gli elettrodi. Questo aspetto consente, ad esempio, la produzione di idrogeno compresso a 35 bar, e di ossigeno alla pressione atmosferica, evitando così i rischi derivanti dal mantenere l'ossigeno ad alte pressioni. Un'altra differenza degli elettrolizzatori a membrana da quelli alcalini risiede nella purezza dell'idrogeno prodotto, più alta negli elettrolizzatori PEM, dove si aggira intorno al 99.99 vol.%, anche se in alcuni casi può raggiungere perfino il 99.999 vol.%, senza l'ausilio di strumenti esterni. Un ulteriore vantaggio degli elettrolizzatori PEM risiede nelle proprietà della membrana polimerica. Questa, infatti, possiede una

bassissima permeabilità ai gas, e questo riduce notevolmente i rischi relativi alle possibili formazioni di composti infiammabili, è possibile pertanto operare a densità di corrente molto basse. La conducibilità elettrica dell'acqua che alimenta l'elettrolizzatore però, deve essere più bassa di 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Un'ulteriore caratteristica interessante degli elettrolizzatori a membrana è la loro capacità di lavorare a potenze di alimentazioni variabili. Questo è permesso dal fatto che il trasporto protonico attraverso la membrana polimerica risponde rapidamente alle fluttuazioni di potenza, in contrasto con gli elettrolizzatori alcalini, dove il trasporto ionico nell'elettrolita mostrava una maggiore inerzia. In conclusione, sebbene siano disponibili in commercio e abbiano diversi vantaggi, gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico hanno alcuni inconvenienti che devono essere tenuti da conto, soprattutto nel breve termine. Il problema principale risiede negli alti costi di investimento, dovuti principalmente ai materiali con cui sono realizzati gli elettrodi e la membrana. Inoltre, gli elettrolizzatori ottenuti da questa tecnologia hanno una durata inferiore rispetto a quelli alcalini, così come la capacità produttiva.

1.7 Celle a membrana a scambio anionico (AEM)

Benché meno noti e di sviluppo più recente, gli elettrolizzatori a membrana a scambio anionico hanno recentemente mostrato ottimi progressi e vi sono diversi produttori a livello proto-commerciale. Operano a bassa temperatura (30-60°C) e possono unire i vantaggi dell'ambiente alcalino (assenza o forte limitazione della presenza di materiali nobili) e dell'elettrolita solido (membrane polimeriche capaci di trasferire selettivamente ioni OH⁻). Un vantaggio rispetto agli AEL è la riduzione della presenza di fluido corrosivo, mentre rispetto ai PEMEL si evidenziano costi inferiori per le membrane e per l'utilizzo di materiali meno costosi.

1.8 Celle ad ossido solido

Gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEL, Solid Oxide Electrolysis) costituiscono una filosofia avanzata che consente l'elettrolisi dell'acqua, o meglio, del vapore acqueo ad alte temperature (600-900 °C). Questo si traduce in una maggior efficienza se confrontati con gli elettrolizzatori alcalini o PEM. La struttura ed il principio di funzionamento di un

elettrolizzatore ad ossido solido sono schematizzati in Figura 10. Come si può osservare, sia l'ossigeno che l'idrogeno riciclato vengono alimentati al catodo, dove avviene la semi-

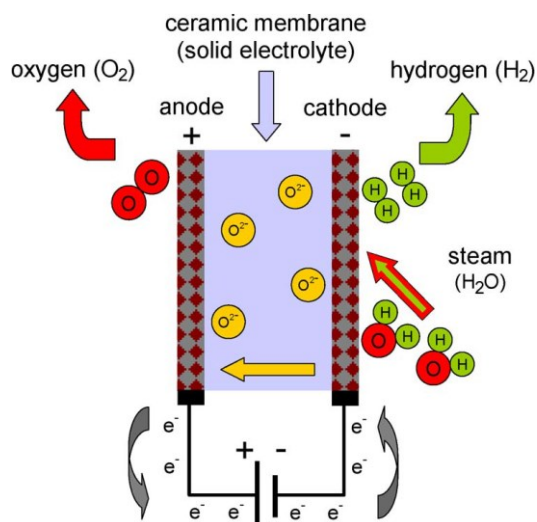
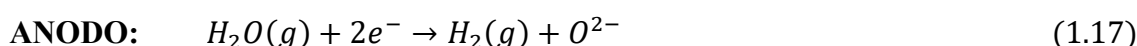


Figura 10: funzionamento di un elettrolizzatore ad ossido solido

reazione di riduzione dell'acqua con conseguente formazione di idrogeno. Gli anioni generati dalla semi-reazione di riduzione fluiscono poi attraverso l'elettrolita solido verso l'anodo, dove avviene una semi-reazione di ossidazione con conseguente formazione di ossigeno.



Queste reazioni si sviluppano con gli elettrodi in contatto con una fase gassosa, in netto contrasto con ciò che avveniva negli elettrolizzatori alcalini o PEM, e quindi introduce il problema di dover massimizzare la superficie di contatto tra elettrodo e specie chimiche gassose. Questa è il motivo del carattere poroso degli elettrodi in questo tipo di celle. Come elettrolita solido, si utilizza in genere un film sottile di ossido di ittrio (Y_2O_3) stabilizzato con zirconia (ZrO_2), che costituiscono l'YSZ (Yttria-stabilized zirconia). Questo materiale possiede una buona conducibilità ionica alle alte temperature, prevalenti durante l'esercizio, attraverso un meccanismo che coinvolge le vacanze degli atomi di ossigeno presenti nel reticolo cristallino dell'ossido solido. Il catodo è un cermet (una ceramica tecnica), di solito composto da Nichel (Ni) e YSZ, mentre l'anodo è

generalmente un composto di YSZ e perovskiti, come manganite di lantanio (LaMnO_3), ferrite di lantanio (LaFeO_3), o cobaltite di lantanio (LaCoO_3), parzialmente sostituite dall'aggiunta di stronzio in modo da favorire la presenza di difetti strutturali ed elettronici nel reticolo che aumentano l'attività elettrolitica. L'elettrolisi a vapore è nata con l'obiettivo di ridurre l'intensità energetica e quindi i costi operativi derivanti dalla più convenzionale elettrolisi dell'acqua. Come era stato osservato nella precedente sezione relativa alla termodinamica, infatti, mentre l'energia totale necessaria per il processo di elettrolisi aumenta leggermente all'aumentare della temperatura, l'energia elettrica richiesta diminuisce notevolmente. Ciò significa che l'energia necessaria che può essere fornita sotto forma di calore aumenta con l'aumentare della temperatura a cui avviene l'elettrolisi. Per fare un esempio, la tensione termo-neutrale (V_{tn}) della cella passa da 1.48 V a 1.52 V se la temperatura aumenta da 25 °C a 1000 °C. Allo stesso tempo però, la tensione reversibile (V_{rev}) diminuisce da 1.23 V a 0.91V. Quindi, teoricamente, per produrre idrogeno mediante un'elettrolisi di vapore a 1000 °C, sarebbe possibile fornire il 40.1 % dell'energia richiesta sotto forma di calore. Queste caratteristiche degli elettrolizzatori ad ossidi solidi li rendono quindi un'alternativa molto invitante quando sono disponibili fonti di calore che consentono di lavorare a temperature molto elevate. Questo è il motivo del grande interesse del settore dell'energia nucleare nell'elettrolisi a vapore, vista la capacità dei reattori nucleari raffreddati ad aria ad alta temperatura di agire come sorgenti di calore per temperature fino a 950 °C. Inoltre, è stato dimostrato che fonti di energia rinnovabili, come quella geotermica, hanno il potenziale di essere utilizzate come sorgenti di calore nell'elettrolisi a vapore. Se da una parte le altre temperature riducono la tensione minima richiesta e velocizzano la reazione elettrochimica, dall'altra possono rappresentare un problema per quanto riguarda l'instabilità termica dei materiali e la tenuta. In aggiunta, il vapore che ascende dal catodo è una miscela di idrogeno e vapore acqueo e necessita quindi di essere ulteriormente processato, con conseguente aumento dei costi che risulteranno significativamente più alti rispetto ad un elettrolizzatore ad acqua. A tal proposito, infatti, nonostante il Dipartimento di Energia degli Stati Uniti abbia stabilito per il costo di investimento di un elettrolizzatore un target di 170 \$/kW, per i modelli economici attuali il target sale a 1000 \$/kW, poiché la tecnologia non è ancora matura. Per quanto riguarda la riduzione dei costi di investimento, vale la pena notare i progressi fatti attraverso l'uso di ceramiche a

conduzione protonica, come gli zirconati di stronzio, anziché l'YSZ. Queste ceramiche posseggono una buona conducibilità protonica a temperature intermedie (700 °C), ed inoltre fanno sì che al catodo si ottenga idrogeno con una purezza molto elevata, semplificando quindi l'impianto di elettrolisi. In questo caso, le reazioni elettrochimiche agli elettrodi sono le stesse che avvengono negli elettrolizzatori PEM. Si pensa che questa configurazione abbia un grande potenziale nel lungo periodo. Ad oggi, l'ostacolo principale per le applicazioni degli elettrolizzatori ad ossido solido nel campo industriale è rappresentato dalla stabilità a lungo termine della cella elettrolitica. Sono stati infatti individuati dei problemi rappresentati dall'invecchiamento dell'elettrolita e dalla disattivazione degli elettrodi.

Tabella 1: Riepilogo delle principali differenze tra le tecnologie di elettrolizzatori oggi disponibili

| | AWE | PEMEL | AEMEL | SOEL |
|---|---|--|--|---|
| Elettrolita | Soluzione acquosa di idrossido di potassio (20-40% _{wt} KOH) | Membrana polimerica | Soluzione acquosa di idrossido di potassio (<1-5% _{wt} KOH) + membrana polimerica | Ossido ceramico, generalmente Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) |
| Ione trasferito | OH ⁻ | H ⁺ | OH ⁻ | O ²⁻ |
| Materiali impiegati | Ni, leghe Ni-Mo, Ni-Co, acciaio inox | Platino, Pt-Pd, RuO ₂ , IrO ₂ , leghe di titanio | Ni, leghe Ni, Fe, Co, acciaio inox | Ni/YSZ, LSM/LSC, leghe Fe-Cr-Mn |
| Temperatura operativa [°C] | 60-80 | 50-70 | 30-60 | 600-900 |
| Densità di corrente [A/cm ²] | 0.2-1.2 | 0.6-3.0 | 0.2-1.0 | 0.5-1.5 |
| Rendimento elettrico [% Rif. PCI] | 45-75 | 50-70 | 50-70 | >80-85 |
| Impianto di capacità massima dimostrato o in costruzione [MW] | 100 | 10-20 | 0.1-0.2 | 1 |
| Vita utile dimostrata [h] | 60,000-90,000 | 30,000-80,000 | < 30,000 | < 30,000 |

CAPITOLO 2

LA MODELLAZIONE CFD

2.1 Caratteristiche generali di un programma CFD

CFD è l'acronimo di Computational Fluid Dynamics. La fluidodinamica computazionale comprende tutte quelle tecniche che, attraverso l'utilizzo di strumenti di calcolo, permettono di simulare la dinamica dei fluidi. Questo consente di risolvere tutti quei problemi relativi al flusso e alla termodinamica che si presentano quando si ha a che fare con un fluido, come ad esempio il calcolo delle grandezze fluide (forze, pressioni, velocità, temperature...), e permette inoltre un'analisi visiva dei vari fenomeni mediante delle rappresentazioni grafiche, mappe o diagrammi relativi al dominio fluido oggetto di studio. Il principale utilizzo dei programmi CFD è quello di risolvere le equazioni di Navier-Stokes, che sono le relazioni che governano il moto dei fluidi. Per svolgere questo compito, sono stati sviluppati diversi metodi, ognuno dei quali è basato su dei modelli:

- **Simulazione numerica diretta (DNS):** rappresenta l'approccio più semplice. Consiste nel discretizzare spazio e tempo attraverso l'ausilio di griglie di dimensioni prefissate, sulle quali poi si andranno ad eseguire i calcoli. L'approccio DNS è quello che fornisce i risultati più accurati, ma è anche il più costoso dal punto di vista computazionale (necessita l'ausilio di supercomputer), e per questo poco utilizzato in ambito industriale.
- **Equazioni di Navier-Stokes mediate (RANS):** viene considerato il moto turbolento come composizione di un moto medio con una sua fluttuazione nel tempo. Con questo metodo, le grandezze dell'equazione iniziale vengono quindi mediate in un certo intervallo di tempo. Questo metodo permette di ridurre sensibilmente i tempi di calcolo, poiché le scale del moto medio sono molto maggiori di quelle del moto turbolento. Tuttavia, per la risoluzione del problema, sono richieste ulteriori equazioni, come ad esempio il modello $k-\epsilon$, che approfondiremo in seguito.

- **Large Eddy Simulation (LES):** consiste nel calcolare numericamente il comportamento delle scale turbolente più grandi e modellare opportunamente le scale più piccole (Sub-grid Scale o scale di Kolmogorov). Per far ciò si introducono dei filtri numerici creati opportunamente per questo scopo. Il metodo LES è sempre più utilizzato poiché fornisce dei risultati più accurati di quelli generati dal metodo RANS, ma al tempo stesso richiede costi computazionali più bassi rispetto al metodo DNS.

2.1.1 Metodi di discretizzazione

La procedura di discretizzazione può essere effettuata in diversi modi:

- **Metodo dei volumi finiti:** è il metodo standard, utilizzato nella maggior parte dei codici CFD commerciali. Consiste nel risolvere le equazioni all'interno di un volume di controllo discreto.
- **Metodo degli elementi finiti:** è utilizzato generalmente in campo strutturale, ma viene talvolta impiegato nella fluidodinamica quando il numero di Reynolds è molto elevato (nell'ordine delle decine di migliaia).
- **Metodo delle differenze finite:** uno dei primi approcci sviluppati. Ad oggi è impiegato soltanto in alcuni codici specializzati e per geometrie semplificate.

2.1.2 Procedura di analisi

In tutti gli approcci precedentemente introdotti la procedura di analisi che si segue è pressoché identica e si articola nelle seguenti fasi:

1. Si definisce la geometria o il dominio fluido da analizzare;
2. Si discretizza il volume occupato dal fluido generando una griglia di calcolo che prende il nome di “mesh”;
3. Vengono definiti il modello fisico e il modello numerico;
4. Si definiscono le condizioni al contorno e le condizioni iniziali;
5. Si avvia la procedura di risoluzione delle equazioni. Questa viene interrotta una volta raggiunto il grado di accuratezza desiderato;
6. Un post-processore si occupa di mostrare i risultati ottenuti;
7. Si analizzano infine questi risultati.

Di seguito saranno mostrati alcuni esempi di modelli CFD di diversa complessità, realizzati per simulare la fluidodinamica all'interno di un elettrolizzatore alcalino o a membrana. Ognuno di questi modelli sarà poi analizzato nel dettaglio ponendo particolari attenzioni sulle equazioni che governano il sistema, sul software impiegato per risolvere tali equazioni, sulle condizioni al contorno e sulla precisione con cui tali modelli rappresentano la realtà.

2.2 Modello Euleriano-Euleriano per un flusso multifase in un elettrolizzatore alcalino (AWE)

Il modello, sviluppato da (Zarghami et al., 2020) simula il comportamento di un flusso multifase all'interno di un elettrolizzatore alcalino, in un certo intervallo di densità di corrente. Con questo approccio è stato osservato che, se vengono considerate solamente la forza di trascinamento e quella di galleggiamento, non si riesce a prevedere accuratamente la diffusione dei gas che si andranno a formare sulle superfici degli elettrodi. Occorrerà infatti tener conto anche della forza di dispersione della turbolenza per raggiungere dei risultati concordi con quelli sperimentali.

2.2.1. Modello fisico

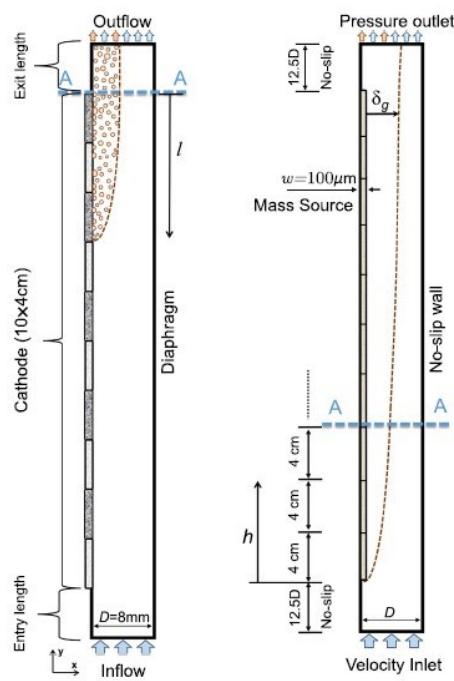


Figura 11: a) schema della semicella catodica b) schema delle condizioni al contorno assunte

L'apparato sperimentale era costituito da due compartimenti, quello anodico e quello catodico, separati da un diaframma. I gas venivano generati attraverso dieci paia di elettrodi montati nella parte superiore dell'elettrolizzatore. La cella catodica è schematizzata nella figura seguente. Per quanto riguarda le dimensioni, gli elettrodi sono ognuno di 4 cm e possono essere attivati uno dopo l'altro, dall'alto verso il basso, in modo da far variare la lunghezza del catodo (l) da 4 cm a 40cm. Sono state poi effettuate delle misurazioni a diverse densità di corrente. Inoltre, la larghezza della cella era $D = 8$ mm, e la soluzione di KOH veniva pompata all'interno dell'elettrolizzatore ad una velocità di $u_{in} = 0,68$ m/s. La misurazione della frazione di gas è stata misurata appena sopra l'elettrodo superiore (A-A della figura), ed a quella altezza è stata montata una fila di 9 elettrodi di platino, perpendicolare alla parete del canale.

2.2.2. Equazioni che governano il moto del fluido

Per la simulazione del flusso multifase, è stato utilizzato il software ANSYS FLUENT, ed il flusso è considerato newtoniano, viscoso e incomprimibile. Inoltre, si ipotizza anche la costanza della temperatura in modo da garantire la non variabilità delle proprietà fisiche delle fasi. Si assume poi la pressione operativa uguale a $p = 1$ bar. Per quanto riguarda l'elettrolita, questo è una soluzione di KOH al 30%, con densità $\rho_l = 1250$ kg/m³ e una viscosità $\mu_l = 0.9 \times 10^{-3}$ kg/m·s. La fase gassosa, infine, è una miscela di idrogeno e vapore acqueo, con densità $\rho_g = 0.21$ kg/m³ ed una viscosità di $\mu_g = 2 \times 10^{-5}$ kg/m·s. Per quanto riguarda il regime di flusso, questo si assume turbolento, a causa del valore elevato del numero di Reynolds del liquido all'interno del catodo ($Re = 7600$). Per rappresentare il comportamento del flusso multifase viene quindi impiegato un modello Euleriano-Euleriano che utilizza per ciascuna fase, l'equazione di bilancio del momento e quella di continuità. Per quanto riguarda la fase gassosa (dispersa), le equazioni di continuità e del momento sono rispettivamente:

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \mathbf{u}_g) = \sigma_{V,g} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g u_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g \mathbf{u}_g) = \alpha_g \rho_g g - \alpha_g \nabla p + \nabla \cdot (\alpha_g T_g) + S \quad (2.2)$$

Dove $\sigma_{v,g}$ rappresenta la frazione volumetrica di gas che si sviluppa agli elettrodi, ed è definita come:

$$\sigma_{v,g} = C \frac{M_g F_g}{w} \quad (2.3)$$

Con M_g , F_g e w rispettivamente, la massa molare [kg/mol], il flusso molare [mol/m²·s] e il diametro delle bolle. C è un coefficiente che dipende dalle frazioni molari di acqua e idrogeno in fase gassosa, ad una temperatura di 80 °C.

Per quanto riguarda la fase liquida (continua) invece:

$$\frac{\partial \alpha_l \rho_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l u_l) = 0 \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \alpha_l \rho_l u_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l u_l u_l) = \alpha_l \rho_l g - \alpha_l \nabla p + \nabla \cdot (\alpha_l T_l) - S \quad (2.5)$$

Dove i termini α , ρ e μ rappresentano rispettivamente la frazione di vuoto, la densità e la viscosità dinamica, mentre u rappresenta il vettore velocità. Bisogna poi notare che la pressione nel modello euleriano è condivisa da entrambe le fasi, e che le frazioni volumetriche di gas e liquido sono funzioni continue dello spazio e del tempo, e la loro somma è uguale a 1 ($\alpha_l + \alpha_g = 1$). T rappresenta il tensore delle tensioni, che per la fase liquida può essere calcolato mediante la (2.6):

$$T_l = 2\mu_l^{mol} \left(D_l - \frac{1}{3} tr(D_l) I \right) - \rho_l R_l \quad (2.6)$$

Dove μ_l^{mol} è la viscosità dinamica molecolare, I è la matrice identità, e D_l è il tensore del tasso di deformazione, ricavabile dalla seguente relazione:

$$D_l = 0.5(\nabla u_l + (\nabla u_l)^T) \quad (2.7)$$

Il termine R_l nella (2.6) rappresenta il tensore degli sforzi di Reynolds, definito, in termini di fluttuazioni di velocità dovute alla turbolenza, come $R_l = \langle u_l' u_l' \rangle$. In questo lavoro, per la modellazione del tensore dello stress è stato applicato il modello turbolento dell'equazione dello stress di Reynolds (RSE). Questo modello tiene conto dell'anisotropia degli sforzi di Reynolds e consente quindi spesso di ottenere una

precisione maggiore dei modelli isotropi. Dato che poi la concentrazione della specie gassosa è molto bassa, viene utilizzato un modello di turbolenza dispersa. In questo modo, le equazioni di trasporto per le quantità turbolente sono risolte solamente per la fase liquida. L'equazione di trasporto del tensore degli sforzi di Reynolds viene calcolata attraverso la seguente relazione:

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l R_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l u_l \otimes R_l) = \nabla \cdot (\alpha_l (\mu_l^{mol} + C_s \mu_l^{turb}) \nabla \otimes R_l) + \alpha_l \rho_l \left(P_l + \phi_l - \frac{2}{3} \varepsilon_l I \right) \quad (2.8)$$

Mentre il tasso di dissipazione turbolenta, ε_l è dato dalla:

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l \varepsilon_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l u_l \varepsilon_l) = \nabla \cdot (\alpha_l (\mu_l^{mol} + C_\varepsilon \mu_l^{turb}) \nabla \varepsilon_l) + \alpha_l \rho_l \frac{\varepsilon_l}{k_l} \left(C_{\varepsilon,1} \frac{1}{2} tr(P_l) - C_{\varepsilon,2} \varepsilon_l \right) \quad (2.9)$$

Per quanto riguarda il termine S contenuto nell'equazione del momento invece, questo rappresenta le forze che si scambiano le due fasi liquida e gassosa. Detto ciò, possiamo scomporre S come somma di due forze, una di trascinamento ed una di dispersione turbolenta:

$$S = F_d + F_{td} \quad (2.10)$$

Queste due forze giocano un ruolo fondamentale nel prevedere la distribuzione del gas che si sviluppa durante il processo di elettrolisi. La componente di trascinamento è la forza resistente che si oppone al movimento delle bolle di gas, ed è definita da:

$$F_d = -\frac{3}{4} \frac{C_d \rho_l \alpha_g}{d_b} |u_g - u_l| (u_g - u_l) \quad (2.11)$$

Dove d_b è il diametro delle bolle di gas, e C_d , il coefficiente di trascinamento, che vale:

$$C_d = \begin{cases} \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}) & \text{per } Re \leq 1000 \\ 0.44 & \text{per } Re > 1000 \end{cases} \quad (2.12)$$

Per quanto riguarda la forza di dispersione turbolenta invece, questa rappresenta la ridistribuzione delle bolle di gas dovuta a delle fluttuazioni turbolente che producono gradienti di velocità tra le fasi, con conseguenti oscillazioni anche della forza di

trascinamento. La forza di dispersione turbolenta può essere quindi calcolata con la seguente relazione:

$$F_{td} = -\frac{3 C_d}{4 d_b} \alpha_g |u_g - u_l| \frac{\mu_l^{turb}}{Sc_{td}} \left(\frac{1}{\alpha_g} + \frac{1}{\alpha_l} \right) \nabla \alpha_g \quad (2.13)$$

Dove Sc_{td} è il numero di Schmidt della dispersione turbolenta, che in questo studio vale 0.9. Infine, bisogna specificare che anche la dimensione (il diametro) delle bolle riveste un ruolo molto importante. In particolare, ci sono dei fenomeni che provocano una variazione delle dimensioni delle bolle di gas, questi sono: il cambiamento di pressione idrostatica durante la risalita in superficie delle bolle; il trasferimento di massa dovuto all'assorbimento di gas da parte dell'elettrolita; la coalescenza delle bolle. Tuttavia, queste variazioni non sono molto rilevanti, e, per questo caso, si è assunto un diametro delle bolle costante e pari a $d_b = 150 \mu\text{m}$ per $i = 500 \text{ A/m}^2$ e $d_b = 100 \mu\text{m}$ per valori di i maggiori o uguali a 1000 A/m^2 .

2.2.3. Condizioni al contorno

Con riferimento allo schema b della Figura 11 la velocità di ingresso è imposta uguale a un vettore u di componenti:

$$u_{l,x} = 0; u_{l,y} = 0.69 \frac{m}{s}; u_{g,x} = 0; u_{g,y} = 0.69 \frac{m}{s}$$

Mentre, il bordo di ingresso è posto ad una distanza $12.5D = 10 \text{ cm}$.

Per quanto riguarda le condizioni di uscita, è assunta una pressione costante, ed il bordo di uscita è posto ad una distanza di 10 cm dalla cima dell'elettrodo, così da avere un dominio di calcolo complessivo di 60 cm .

Tutte le altre condizioni al contorno sono condizioni di aderenza del fluido alla parete.

2.2.4. Mesh

Una scelta accurata della geometria della mesh è di fondamentale importanza per avere dei risultati precisi. Per questa prova è stata utilizzata una mesh composta da $N_x = 30$ nodi distanti $\Delta y = 1$ mm tra loro, che come si può osservare dal seguente diagramma interpola molto bene i dati sperimentali.

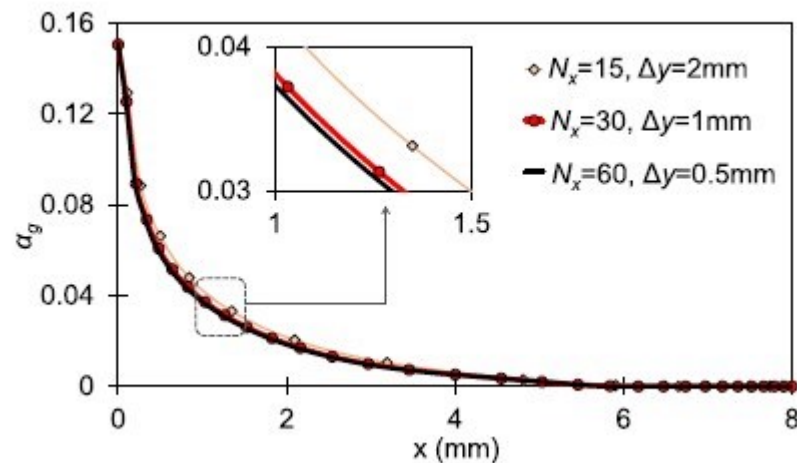


Figura 12: Previsione dell'andamento dei dati relativa a delle mesh con un diverso numero di punti

2.2.5. Validazione del modello

Come già detto nel 2.2.2, è stato applicato il modello RSE dell'equazione dello sforzo di Reynolds. In questo caso, le forze di trascinamento e di dispersione turbolenta sono considerate le due forze che influiscono maggiormente nell'interazione tra le due fasi liquida e gassosa. La validazione del momento è stata effettuata basandosi sull'equazione di bilancio del momento della fase gassosa. In particolare, è stato dimostrato che all'interno dell'equazione del momento, le componenti viscosi, quelle di convezione e di gradiente di pressione sono trascurabili rispetto alle forze. Lo stesso vale per le derivate

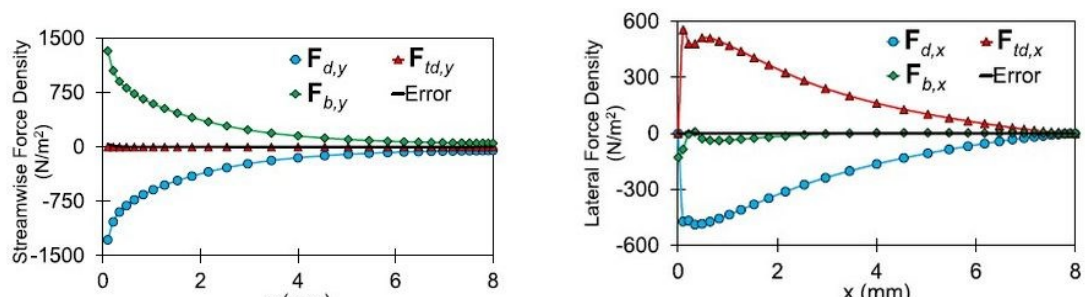


Figura 13: andamento dell'errore in direzione longitudinale (a) e in direzione laterale (b)

fatte rispetto al tempo. Pertanto, le uniche componenti rimanenti sono la forza di galleggiamento, quella di trascinamento e quella di dispersione turbolenta. Affinché il bilancio del momento sia verificato, la somma di queste tre forze deve essere prossima allo zero, ed ogni deviazione corrisponderà ad un certo grado di errore. In particolare, è stato riscontrato che lungo la direzione del flusso il massimo errore raggiunge il 7% della forza di trascinamento in prossimità della superficie dell'elettrodo. Tuttavia, nella direzione laterale la deviazione è stata più importante. In prossimità dell'elettrodo, infatti, l'errore ha raggiunto il 20% della forza di trascinamento. In aggiunta, è stato dimostrato anche che il modello RSE dell'equazione dello sforzo di Reynolds è quello che meglio rappresenta la realtà, infatti utilizzando altri modelli di turbolenza, come il modello $k-\varepsilon$, o quello SST $k-\omega$, l'errore è più consistente. Infine, per cercare di correggere questo errore sono state introdotte delle funzioni definite dall'utente (UDFs) sia per la forza di trascinamento che per quella di dispersione turbolenta. In questo modo, utilizzando queste equazioni appena introdotte al posto di quelle già preinstallate in Fluent, il bilancio del momento risulta pienamente soddisfatto.

In questo modo, anche utilizzando modelli turbolenti diversi da quello RSE, come ad esempio il $k-\varepsilon$, o quello SST $k-\omega$, si ottiene un risultato che ben approssima la realtà, a discapito di quanto visto nella simulazione senza l'ausilio delle UDFs (User-Defined functions).

2.2.6. Risultati

La figura 15 mostra i risultati ottenuti nella simulazione al variare del numero di elettrodi, con una densità di corrente fissata $i = 1500 \text{ A/m}^2$. Si può immediatamente osservare come in generale i risultati della simulazione CFD rispettano in maniera abbastanza accurata i dati sperimentali, e questa accuratezza aumenta con l'aumentare del numero di elettrodi in funzione. All'aumentare del numero di elettrodi, inoltre, aumenta anche la frazione volumetrica di gas che si sviluppa in prossimità dell'elettrodo. Inoltre, gioca un ruolo importante anche la densità di corrente. È stato infatti dimostrato che la precisione del modello CFD è migliore a valori di densità di corrente elevati.

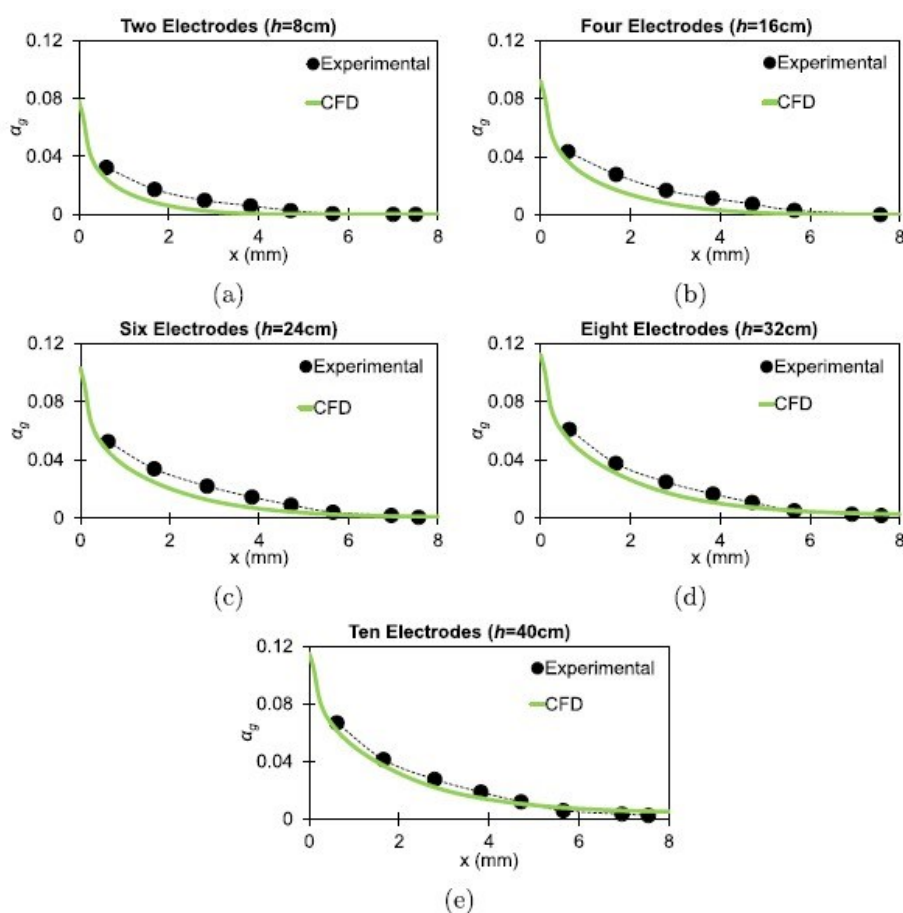


Figura 14: Risultati in funzione del numero di elettrodi ad una corrente di densità $i = 1500 \text{ A/m}^2$

Infine, per quanto riguarda il modello turbolento, quello $k-\varepsilon$ prevede una quantità di gas leggermente più bassa rispetto al modello RSE. Questa differenza diventa più importante ad elevate densità di corrente, come è mostrato in figura 16. Al contrario, il modello SST $k-\omega$, prevede una frazione volumetrica di gas maggiore rispetto alla stima fatta dal RSE. Nelle zone lontane dalla superficie dell'elettrodo invece, il modello SST $k-\omega$ prevede una frazione di gas più bassa in confronto al $k-\varepsilon$. Ecco perché questi due modelli producono delle variazioni maggiori rispetto a quello RSE. Inoltre, la velocità del gas prevista dal modello SST $k-\omega$ tende maggiormente verso la superficie dell'elettrodo rispetto agli altri due modelli, a causa del maggior volume di gas previsto in prossimità dell'elettrodo. Infine, per quanto riguarda la viscosità, il modello SST $k-\omega$ prevede una viscosità della turbolenza inferiore, che comporta una minor dispersione della fase gassosa, e quindi un maggior accumulo di gas sulla superficie dell'elettrodo.

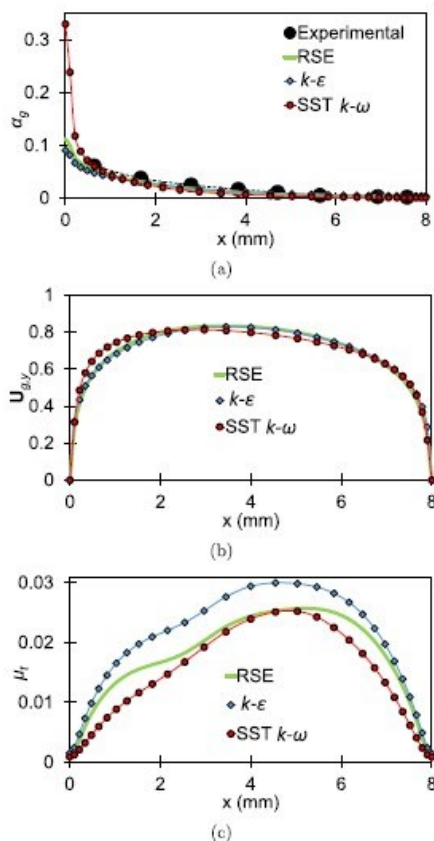


Figura 15: andamento della deviazione dai dati sperimentali dei vari modelli per (a) frazione di gas, (b) velocità, (c) viscosità

2.3 Modello tridimensionale bifase per un elettrolizzatore a membrana

In questo modello, realizzato per un elettrolizzatore a membrana (PEM) (Jia et al., 2021), si ipotizza un flusso tridimensionale, bifase (liquido e gas) ed instabile. Il consumo di acqua e la produzione di idrogeno sono stati simulati con un modello misto, in un intervallo di tempo di 5 secondi.

2.3.1 Modello fisico

Il modello realizzato ipotizza un flusso laminare, incomprimibile, instabile, bifase e tridimensionale ed è realizzato in due step. Il primo passo è costituito dalla modellazione della sola fase liquida, che verrà poi impiegato poi come prerequisito per la simulazione in funzione del tempo, dove la produzione di ossigeno inizia da 0 s per arrivare alla produzione completa. In questa simulazione, il tempo di risoluzione per tre canali è di circa 2,5 h e per 18 canali è di circa 15 h. Sono poi state introdotte due funzioni definite dall'utente (UDFs): la prima influisce sul flusso locale di ossigeno che va da 1 a 0 quando la frazione di volume di ossigeno si avvicina a 1. Questa UDF migliora la convergenza. La seconda UDF viene utilizzata per aumentare il flusso di ossigeno da zero quando viene applicata la dipendenza dal tempo ed inoltre diminuisce il tempo di elaborazione.

2.3.2 Equazioni

Anche in questo caso le equazioni prese in considerazione sono l'equazione di continuità e l'equazione di equilibrio del momento che sono rispettivamente la (2.14) e la (2.15):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (2.14)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla p - \nabla \cdot [(\rho C_d(1 - C_d))u_{slip}u_{slip}] + \nabla \cdot (\mu(\nabla u + (\nabla u)^T)) + \rho g + F_{drag} \quad (2.15)$$

dove u , ρ , μ e g rappresentano rispettivamente velocità, densità, viscosità e accelerazione di gravità.

La velocità della fase mista è definita come:

$$u = \frac{\phi_c \rho_c u_c + \phi_d \rho_d u_d}{\rho} \quad (2.16)$$

Dove ϕ rappresenta la frazione volumetrica, mentre i pedici c e d indicano rispettivamente la fase continua (liquido) e la fase dispersa (gas).

Il termine u_{slip} è la velocità relativa ed è data dalla relazione:

$$u_{slip} = u_d - u_c \quad (2.17)$$

Mentre densità e viscosità della miscela bifase sono ricavabili dalle:

$$\rho = \rho_d \phi_d + \rho_c \phi_c \quad (2.18)$$

$$\mu = \mu_d \phi_d + \mu_c \phi_c \quad (2.19)$$

Il termine C_d rappresenta la frazione di massa della fase dispersa ed è dato dal rapporto:

$$C_d = \frac{\rho_d \phi_d}{\rho} \quad (2.20)$$

Per quanto riguarda la forza di trascinamento, ed il coefficiente di trascinamento, queste sono le stesse definite in precedenza nel paragrafo 2.2 con le (2.11) e (2.12).

Sono state inoltre introdotte l'equazione di trasporto della massa per la fase dispersa:

$$\frac{\partial(\phi_d \rho_d)}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi_d \rho_d u_d) = -m_{dc} \quad (2.21)$$

Dove m_{dc} è la massa scambiata tra le due fasi.

Infine, definiamo l'equazione dell'energia:

$$\nabla \cdot \left((\rho_d C_{p,d}) \phi_d u_d T + (\rho_c C_{p,c}) \phi_c u_c T \right) = k(\nabla^2 T) \quad (2.22)$$

Con T , k e C_p , che rappresentano rispettivamente temperatura, conduttività termica e calore specifico a pressione costante.

2.3.3 Condizioni al contorno

Per quanto riguarda l'ingresso e l'uscita, sono utilizzate come condizioni al contorno i rispettivi valori di velocità. In tutti gli altri punti sono imposte delle condizioni di aderenza e di non flusso della fase dispersa. Gli effetti del galleggiamento, dovuti alla forza di gravità sono inclusi nel modello, con l'assunzione del vettore gravità lungo la direzione z , che punta verso il basso. Infine, la produzione di ossigeno gassoso in combinazione con la fuoriuscita di massa è controllata mediante una condizione al contorno in ingresso, assumendo la produzione complessiva di ossigeno. All'ingresso è poi utilizzata anche una condizione al contorno relativa al flusso della fase dispersa.

2.3.4 Mesh

In questo studio sono state utilizzate due differenti tipologie di griglie. La prima è una mesh triangolare che copre i punti di ingresso e di uscita. La seconda mesh invece ha una geometria quadrata ed è usata per rappresentare i canali. La mesh finale è mostrata nella figura seguente, ed è composta da 97,262 punti.

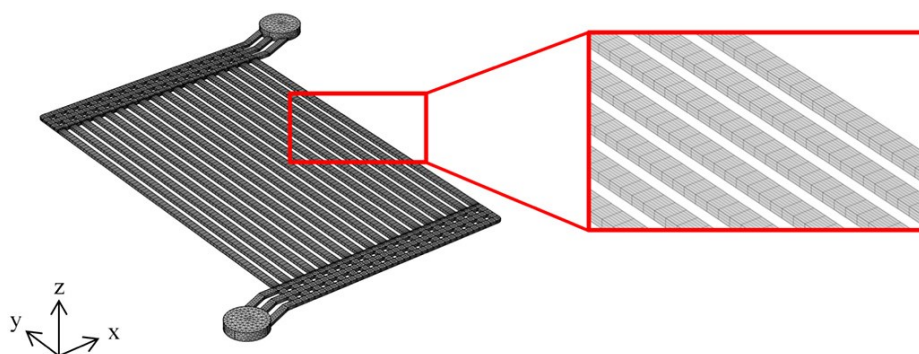


Figura 16: Modello della mesh utilizzata per la simulazione.

I canali devono avere una maglia con una struttura fine con lo strato limite per poter fornire una previsione accurata del comportamento dell'elettrolizzatore in esame.

2.3.5 Validazione del modello

Per il processo di validazione del modello, è stato utilizzato un metodo ad una sola fase; il regime di flusso è stato considerato stazionario, e le proprietà termofisiche dei materiali

costanti nel tempo. È stato preso come riferimento un valore di pressione pari a 8 bar, ed è stata presa in considerazione una superficie di $A = 0.01 \text{ m}^2$. Inoltre, alle pareti è stata

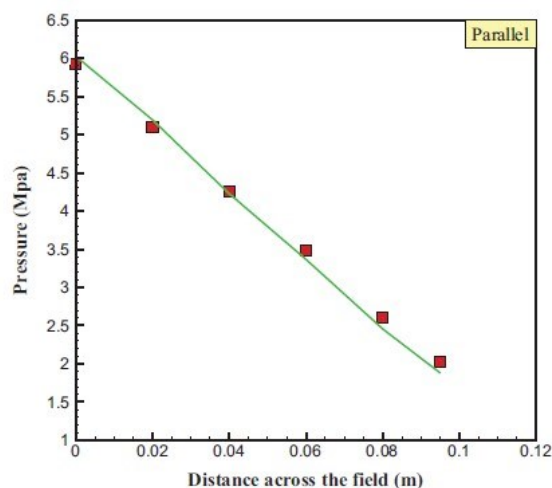


Figura 17: relazione tra dati sperimentali e risultati della simulazione

imposta la condizione al contorno di aderenza. Per effettuare la simulazione, anche questo modello è stato risolto tramite ANSYS-FLUENT, con il metodo dei volumi finiti. Come è possibile osservare dalla figura 18 qui in basso, c'è un'ottima corrispondenza tra i valori sperimentali ed i risultati della simulazione. Le risposte ottenute nei due casi, infatti, differiscono di una quantità inferiore all'1%.

2.3.6 Risultati

La simulazione CFD del modello appena descritto ha portato ai seguenti risultati:

- La produzione di ossigeno gassoso diminuisce all'aumentare del numero di canali;
- All'aumentare del numero di canali, la distribuzione di pressione all'interno del collettore diventa più uniforme;
- Il trasferimento delle bolle di ossigeno dal basso verso l'alto avviene in un range di circa 0.75 s;
- Conseguentemente al secondo punto, ridurre il numero di canali porta ad un aumento della produzione di ossigeno gassoso, ma allo stesso tempo anche ad un maggior consumo di acqua;
- Il consumo di ossigeno si uniforma quando si utilizzano almeno 9 canali.

2.4 Modello analitico per un flusso multifase relativo ad un elettrolizzatore senza membrana a piastre parallele

Con questo studio (Rajora & Haverkort, 2022), riferito ad un elettrolizzatore senza membrana, attraverso l'ausilio di un modello misto, trascurando l'inertza e assumendo un andamento esponenziale della frazione volumetrica di gas, sono state derivate alcune espressioni analitiche adatte a rappresentare il profilo di velocità e la caduta di pressione all'interno dello strumento. Queste espressioni sono state poi verificate con soluzioni numeriche ottenute da COMSOL e convalidate mediante l'utilizzo di dati sperimentali disponibili in letteratura.

2.4.1. Modello fisico

In figura è mostrata la configurazione dell'elettrolizzatore. Le coordinate z e x rappresentano rispettivamente la direzione verticale, e quella normale alla parete. Gli elettrodi verticali hanno un'altezza h , e si assume che abbiano uno spessore maggiore dell'intercapedine tra anodo e catodo, che vale l . In questo modo è possibile rappresentare l'elettrolizzatore in due dimensioni. Inoltre, le bolle all'interno del dispositivo si muovono in una colonna di spessore $\delta(z)$ che tende ad aumentare con l'altezza in quanto viene generato sempre più gas. La frazione di gas sulla superficie dell'elettrodo è indicata con ε_0 , mentre il liquido (elettrolita) entra ad una velocità $w(x)$ a causa del flusso forzato o della galleggiabilità dovuta alla presenza di bolle.

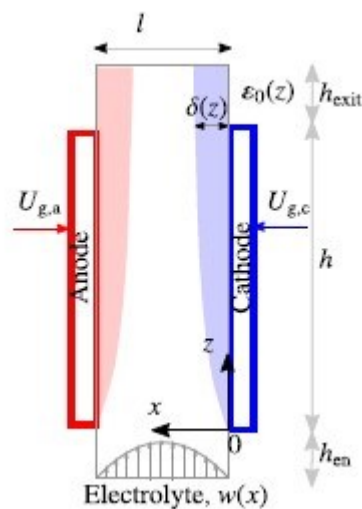


Figura 18: schema dell'apparato sperimentale preso in considerazione

2.4.2. Modello numerico

L'idrodinamica bifase all'interno dell'elettrolizzatore è stata modellata utilizzando COMSOL mediante l'ausilio di un modello misto, valido quando la fase gassosa è in equilibrio con la fase liquida. Inoltre, sono state assunte bolle di gas di forma sferica e diametro d_b , mentre l'elettrolita è ad alta molarità per evitare la coalescenza. Le velocità del liquido e dal gas sono indicate rispettivamente con u e u_g , mentre la frazione di gas è indicata con ε . Le equazioni utilizzate sono ancora una volta quella di continuità:

$$\nabla \cdot (\rho_m U_m) = 0 \quad (2.23)$$

E l'equazione del momento:

$$\rho_m U_m \cdot \nabla U_m = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu_m (\nabla U_m (\nabla U_m)^T)) - \rho_m g \hat{z} \quad (2.24)$$

Dove ρ_m e μ_m sono rispettivamente la densità e la viscosità dinamica della fase mista, mentre $U_m = (1-\varepsilon)u + \varepsilon u_g$ è la viscosità superficiale della fase mista.

2.4.3. Modello analitico: equazioni e condizioni al contorno

Si assume la frazione volumetrica di gas contenuta nell'intercapedine fra i due elettrodi come:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(e^{\frac{-x}{\delta}} e^{\frac{-l-x}{\delta}} \right) \quad (2.25)$$

Dove ε_0 è la frazione di gas sulla superficie dell'elettrodo, e δ è lo spessore dello strato di gas. Inoltre, è stato assunto che lo spessore dello strato di gas al catodo e all'anodo sia uguale. Questa assunzione può essere fatta fintantoché il diametro delle bolle di idrogeno e ossigeno è simile. In aggiunta, possiamo scrivere il valore medio della frazione di gas tra i due elettrodi come:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2\varepsilon_0 \delta (1 - e^{\frac{-l}{\delta}})}{l} \quad (2.26)$$

Inoltre, lo spessore dello strato di gas può essere scritto come:

$$\delta = \frac{\mathcal{A}z^a}{\langle W \rangle^b} \quad (2.27)$$

Dove \mathcal{A} è una costante dimensionale che dipende dalla densità di corrente, dall'elettrolita, e dall'elettrodo.

In questo modello, le forze inerziali sono trascurabili rispetto alla somma delle forze di galleggiamento e pressione. Tuttavia, bisogna precisare che per la circolazione naturale questa ipotesi potrebbe non essere valida ovunque, soprattutto all'ingresso e nella regione centrale, dove è presente poco o nessun gas. Quindi, trascurando i termini inerziali l'equazione del momento diventa:

$$0 = \frac{\partial P}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_m \frac{\partial w}{\partial x} \right) + \varepsilon \rho g \quad (2.28)$$

Dove $P = p + \rho g z$ è la pressione ridotta. È stato poi imposto il limite $\rho_g \ll \rho$, che consente di scrivere $\rho_m = \rho(1 - \varepsilon)$, ed il limite $w_s \ll w$, con cui possiamo considerare $W_m \approx w$. Sono inoltre state introdotte anche le seguenti variabili adimensionali:

$$\bar{\delta} = \frac{\delta}{l}, \quad \bar{\chi} = \frac{\chi}{l}, \quad w_p = -\frac{\partial P}{\partial z} \frac{l^2}{12\mu}, \quad w_b = \frac{\rho g l^2}{12\mu} \quad (2.29)$$

È possibile quindi riscrivere la (2.27) nel modo seguente:

$$0 = 12w_p + \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left(\mu_r \frac{\partial w}{\partial \bar{x}} \right) + 12w_b \varepsilon \quad (2.30)$$

Infine, per poter risolvere l'equazione appena introdotta, è necessario introdurre due condizioni al contorno che possono essere ricavate dalla condizione di aderenza dell'elettrolita alla superficie dell'elettrodo: $w = 0$ a $\bar{x} = 0$ ed a $\bar{x} = 1$.

2.4.4. Velocità dell'elettrolita

Nelle relazioni seguenti ipotizzeremo $\mu_r = 1$, in modo tale da ottenere equazioni più trasparenti. Combinando la (2.30) con la (2.25) otteniamo la seguente equazione del profilo di velocità interstiziale:

$$w = 6w_p \bar{\chi}(1 - \bar{\chi}) + 12w_b \varepsilon_0 \bar{\delta}^2 \left(1 - e^{-\frac{\bar{\chi}}{\bar{\delta}}} \right) \left(1 - e^{-\frac{1-\bar{\chi}}{\bar{\delta}}} \right) \quad (2.31)$$

Mentre per quanto riguarda la velocità superficiale media, si ottiene:

$$\langle W \rangle = \int_0^1 w(1 - \varepsilon) dx \quad (2.32)$$

Inoltre, per profili sottili rispetto al gap tra gli elettrodi, possiamo scrivere la velocità media come:

$$\langle W \rangle = w_p + 12w_b \varepsilon_0 \bar{\delta}^2 (1 - 2\bar{\delta}) \quad (2.33)$$

2.4.5. Frazione di gas sulla superficie dell'elettrodo

La quantità di gas sulla superficie dell'elettrodo è una quantità difficile da misurare sperimentalmente ma riveste un ruolo molto importante. Per questo viene stimata attraverso la seguente relazione:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_h^2}{2\varepsilon_l} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2\varepsilon_l}{\varepsilon_h} \right)^2} - 1 \right) \quad (2.34)$$

Con ε_h e ε_l , rispettivamente, il limite superiore e inferiore (frazione di gas massima e minima).

2.4.6. Calo di pressione

Assumendo una frazione di gas costante ε_0 , è possibile scrivere il calo di pressione totale lungo l'altezza dell'elettrodo attraverso la seguente equazione:

$$\Delta P = -\frac{12\mu h \langle W \rangle}{l^2} \left(1 - \left(\frac{\langle W \rangle_{nc}}{\langle W \rangle} \right)^{1+2b} \left(1 - 2\bar{\delta}_h \frac{2a+1}{3a+1} \right) \right) \quad (2.35)$$

Il segno negativo di fronte a $\langle W \rangle_{nc}$ mostra che il galleggiamento si oppone al calo di pressione a causa dell'attrito viscoso. Il pedice "nc" sta per "natural convection" e ci si riferisce quindi al caso della convezione naturale.

2.4.7. Sforzo tangenziale sulla parete

Sempre considerando un valore costante di ε_0 , è possibile integrare la (2.30) lungo il sottile profilo sopra il gap tra i due elettrodi per ottenere l'equazione dello sforzo tangenziale sulla parete ad una certa altezza z :

$$\tau_w = 2\mu \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{12\mu}{l} (w_p + 2w_b \varepsilon_0 \bar{\delta}) \quad (2.36)$$

2.4.8. Validazione del modello e risultati

Il modello numerico è stato risolto in COMSOL. In uscita, è stata utilizzata una condizione al contorno con $P = 0$ Pa, in modo tale che sia il gas che il liquido possano fluire fuori dal dominio. È stata poi utilizzata una condizione al contorno di ingresso di velocità parabolica nella parte inferiore del canale con flusso di gas pari a zero in modo che la velocità media appena sotto l'elettrodo corrisponda alla velocità media misurata negli esperimenti, come mostrato nella figura seguente.

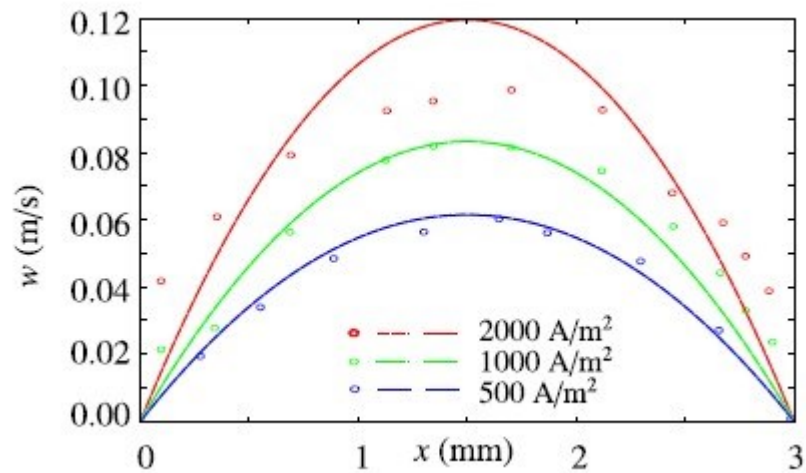


Figura 19: profilo di velocità a $z = -5$ mm nella zona leggermente sotto l'elettrodo per diverse densità di corrente. I punti rappresentano i dati sperimentali. Le linee tratteggiate rappresentano la soluzione numerica mentre le linee continue quella analitica.

Per quanto riguarda il profilo di velocità, nella figura seguente possiamo vedere come il modello interpola molto bene i dati sperimentali, ed alcune piccole discrepanze possono essere causate dall'assunzione di un diametro delle bolle costante.

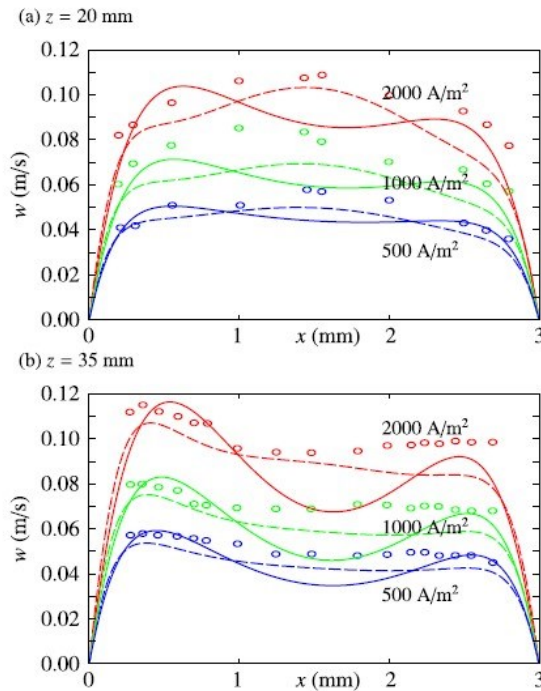


Figura 20a: andamento dei profili di velocità a diverse densità di corrente. I cerchi rappresentano i dati sperimentali, le linee tratteggiate la soluzione numerica, mentre quelle continue la soluzione analitica.

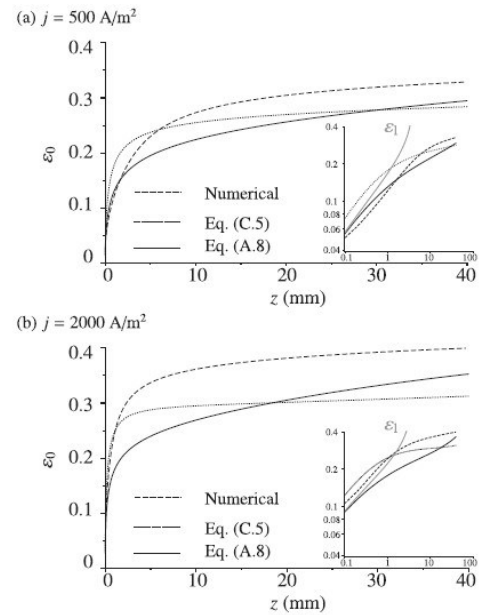


Figura 20b: andamento della frazione di gas prevista dai diversi modelli

Si osserva che per ogni valore di densità di corrente, la velocità misurata sperimentalmente è sempre più alta di quella ottenuta mediante il modello numerico o analitico. Questo è dovuto in parte alla differenza di velocità tra il laser che effettua la misurazione e la bolla di gas. Il modello analitico invece, per quanto riguarda la frazione di gas sulla superficie dell'elettrodo, fornisce dei dati con un andamento molto simile al modello numerico, ma prevede una quantità di gas più bassa, specialmente ad altezze z elevate. Questo accade perché sono stati trascurati gli effetti inerziali durante la modellazione. Inoltre, si osserva dalle figure 21 e 21b una buona corrispondenza anche per quanto riguarda il profilo di velocità, ma a differenza del modello numerico, quello analitico non mostra un picco di velocità nella zona centrale del canale, ma lo prevede nelle zone vicine alla superficie dell'elettrodo. Infine, per quanto riguarda il calo di pressione, dalla figura seguente si può osservare come il modello analitico abbia una buona corrispondenza con i risultati numerici. A basse velocità, la presenza di gas rende

la caduta di pressione positiva, poiché la forza di galleggiamento supera l'effetto viscoso. Ad alte velocità invece, le forze viscose aumentano, e questo comporta una caduta totale di pressione simile a quella di un flusso monofase.

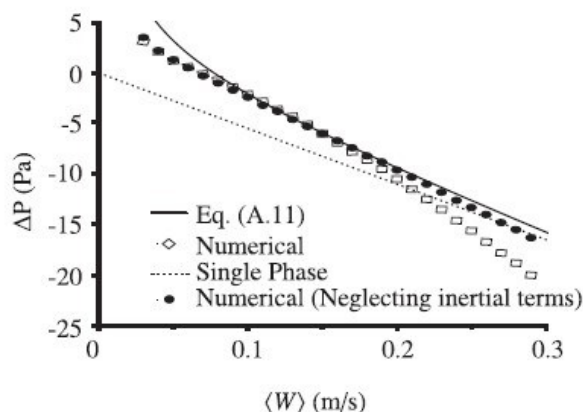


Figura 21: calo di pressione previsto tra la base e la cima dell'elettrodo in funzione della velocità superficiale per un'altezza di $h = 40 \text{ mm}$

2.5 Modello tridimensionale per un elettrolizzatore PEM al variare delle condizioni

In questo studio (Upadhyay et al., 2022), ancora una volta si è preso in considerazione un elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM), ma questa volta la simulazione CFD è stata impiegata per osservare come le performance del dispositivo siano influenzate dalle condizioni ambientali.

2.5.1. Modello fisico

Il modello sperimentale è costituito da una cella di elettrolisi PEM, un serbatoio di separazione, un recipiente d'acqua, un alimentatore elettrico, una pompa per la circolazione dell'acqua e un sistema di controllo per la temperatura, pressione e per la portata massica. Come si può vedere dalla figura seguente, la cella ha una geometria circolare con un'area di circa 314 cm^2 , con un bordo di ingresso ed uno di uscita, collegato con uno strato di trasporto circolare poroso. Per quanto riguarda i materiali, inoltre, la membrana è realizzata in Nafion 117, mentre l'anodo e il catodo sono, rispettivamente, in IrO_2 e Pt/C . Per il trasporto sono poi stati utilizzati fogli di Nichel. Le misurazioni sono state effettuate ad una temperatura di 328.15 K e a pressione atmosferica.

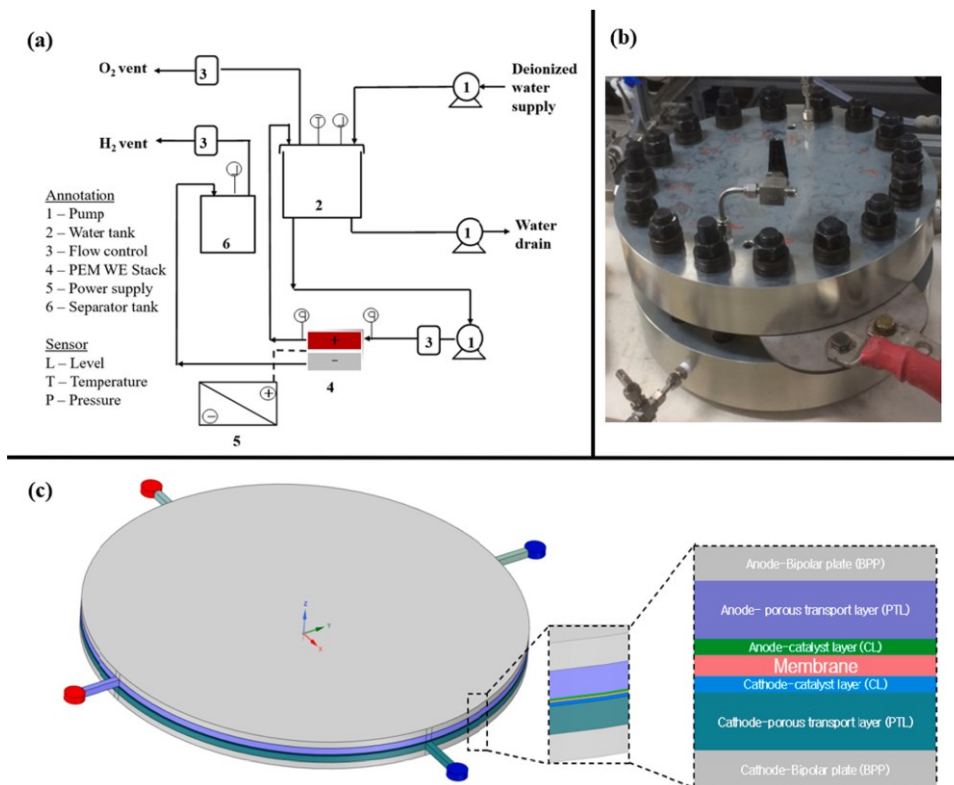


Figura 22: a) schema dell'apparato sperimentale, b) cella di elettrolisi PEM, c) schema della cella PEM

2.5.2. Creazione e validazione del modello

Il modello CFD è stato sviluppato anche in questo caso con ANSYS FLUENT. In particolare, sono state testate delle mesh di tre dimensioni differenti (56763, 129600 e 213696 punti), e, dai test effettuati si è concluso che la più adatta anche dal punto di vista economico sia la griglia di medie dimensioni. Per quanto riguarda le equazioni, sono state utilizzate le equazioni di conservazione e sono state risolte sempre attraverso Fluent. Inoltre, è stato utilizzato un algoritmo SIMPLE per accoppiare i valori di pressione e velocità, ed un algoritmo Upwind di secondo ordine per migliorare l'accuratezza di calcolo. Per raggiungere la convergenza, infine, è stato implementato anche un metodo BCGSTAB. Per garantire l'accuratezza dei risultati, l'iterazione è stata eseguita fino a quando non si raggiunge un residuo nell'ordine di 10^{-8} .

Nel modello considerato inoltre, sono state fatte le seguenti assunzioni:

1. La cella PEM opera in condizioni stazionarie;
2. L'effetto della gravità è trascurabile;

3. La pressione all'anodo è fissata a 101 kPa, mentre quella al catodo varia in un range compreso tra 101 kPa e 3000 kPa;
4. Le perdite che si verificano all'interno dell'elettrolizzatore sono trascurabili;
5. All'interno del dispositivo, il gas segue il comportamento dei gas ideali

La curva di polarizzazione ottenuta dalla simulazione è la seguente:

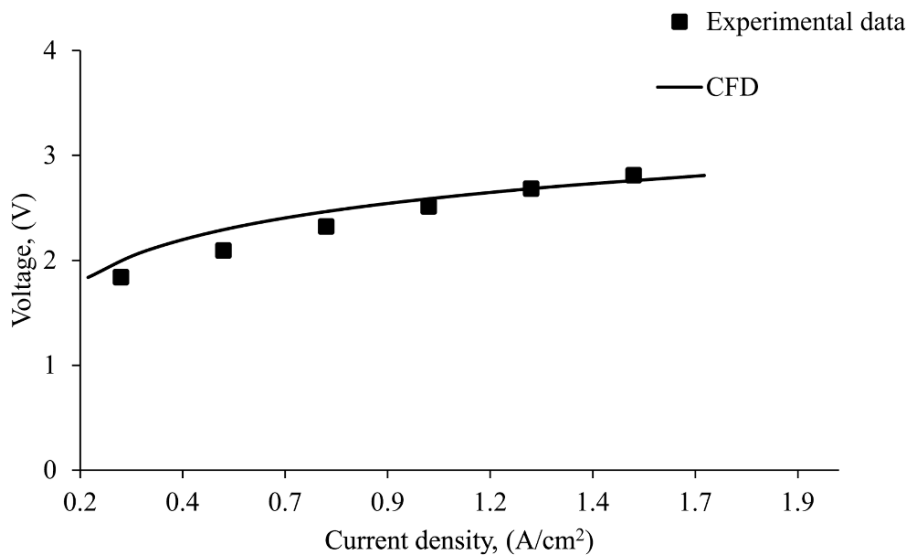


Figura 23: Curva di polarizzazione in confronto ai dati sperimentali per $T = 328.15\text{ K}$, $P = 101\text{ kPa}$ e $v_m = 1\text{ l/m}$

Come si può osservare, c'è una buona corrispondenza tra i risultati ottenuti dalla simulazione e i dati sperimentali. Questo modello poi, è stato riutilizzato per simulare condizioni operative diverse.

2.5.3. Risultati

Alla fine di ulteriori prove effettuate a diverse temperature, pressioni e porosità, sono state raggiunte le seguenti conclusioni:

- La temperatura della cella PEM è uno dei parametri più influenti. Nel caso di un elettrolizzatore a membrana, la temperatura ottimale si trova compresa tra i 313-353 K.

- Un aumento della pressione al catodo porta ad un deterioramento delle prestazioni ad elevate densità di corrente. In particolare, un aumento da 101 kPa a 3000 kPa, comporta un aumento della potenza richiesta del 15.22%.
- Diminuendo la porosità della membrana di trasporto la potenza richiesta per l'elettrolisi aumenta.

2.6 Modellazione CFD del processo di evoluzione del gas all'interno di un elettrolizzatore alcalino

In questo altro caso (Lee et al., 2022), viene trattato ancora un modello tridimensionale bifase per un elettrolizzatore alcalino, ponendo però particolare attenzione sul ruolo del gas durante tutto il processo. Come per il paragrafo 2.2, anche in questo caso è stato applicato un modello euleriano-euleriano per descrivere il comportamento delle bolle di gas. Il modello numerico è stato prima convalidato con dati sperimentali ottenuti per una vasta gamma di densità di corrente (fino a 2,0 A/cm²). Successivamente, è stato determinato l'effetto del flusso bifase sulle prestazioni della cella AWE mediante uno studio comparativo in cui sono state considerate varie scale e condizioni operative della cella.

2.6.1. Modello numerico

Il modello bifase dell'elettrolizzatore alcalino è stato sviluppato per una configurazione a zero gap, e si basa sulle seguenti assunzioni:

1. La miscela è un fluido newtoniano;
2. La velocità turbolenta della miscela non viene considerata;
3. Si presume che idrogeno e ossigeno in fase gassosa siano dispersi nell'elettrolita sottoforma di bolle;
4. Sono trascurate la deformazione delle bolle, la loro aderenza alle pareti, la loro circolazione e la loro coalescenza;
5. A causa del basso gradiente di pressione e della bassa velocità, gli elettroliti acquosi e gassosi presenti nella soluzione di KOH sono considerati incomprimibili e in flusso laminare;

6. Gli elettrodi porosi sono isotropi ed il fenomeno di trasporto negli elettrodi può essere descritto considerando la permeabilità e la porosità effettiva;
7. La temperatura è costante su tutta la cella (sistema isotermico).

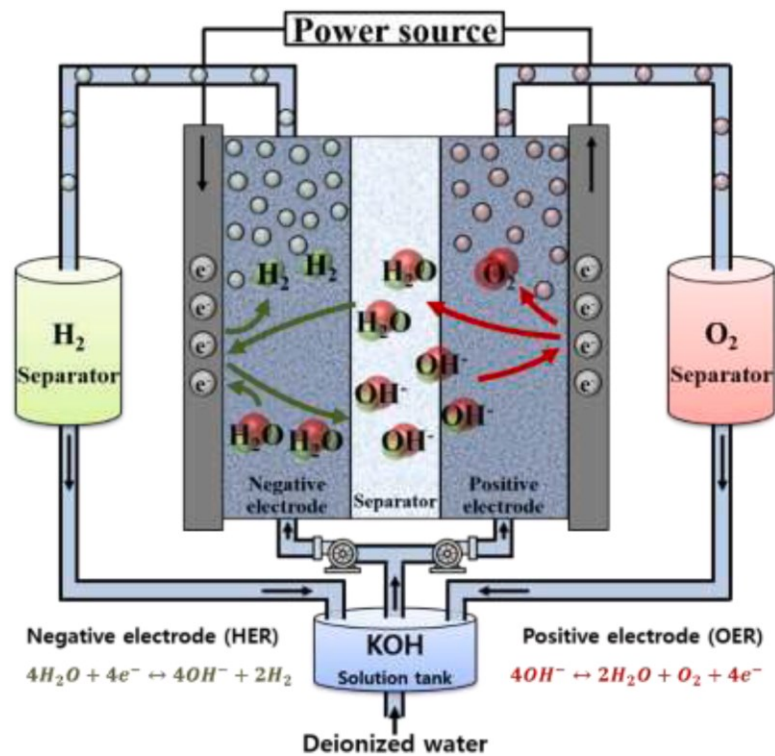


Figura 24: schematizzazione del modello fisico

La figura 24 mostra una schematizzazione del modello fisico considerato, con le relative reazioni elettrochimiche.

2.6.2. Equazioni

Avendo introdotto le precedenti assunzioni, la miscela bifase è governata dalle seguenti equazioni di conservazione:

Quella di conservazione della massa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m) = 0 \quad (2.37)$$

Dove ρ_m e \vec{v}_m sono rispettivamente la densità e la velocità media della miscela e possono essere scritte come:

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n s^k \rho^k \quad (2.38)$$

$$\vec{v}_m = \frac{\sum_{k=1}^n s^k \rho^k \vec{v}^k}{\rho_m} \quad (2.39)$$

Un'altra equazione è quella di conservazione del momento:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \vec{v}_m) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) \right] \\ = -\nabla p + \nabla [\rho_m v_m (\nabla \vec{v}_m + \nabla \vec{v}_m^T)] + \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla \left(\sum_{k=1}^n s^k \rho^k \vec{v}_{dr}^k \vec{v}_{dr}^k \right) + S_u \end{aligned} \quad (2.40)$$

Con v_m , \vec{F} e \vec{v}_{dr}^k , rispettivamente, la viscosità cinematica della fase mista, la forza peso e la velocità di slittamento della fase secondaria k ($\vec{v}_{dr}^k = \vec{v}^k - \vec{v}_r$). L'ultimo termine dell'equazione (2.40) rappresenta il flusso attraverso i pori del mezzo poroso della cella ed è definito come:

$$S_u = - \left(\frac{\rho_m v_m}{K} \right) \vec{v}_m \quad (2.41)$$

Dove K rappresenta la permeabilità effettiva del mezzo, che vale:

$$K = \frac{4r_p^2}{C_{KC}} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (2.42)$$

Inoltre, poiché il modello considera varie specie nell'elettrolita (acqua, idrossido di potassio, bolle di idrogeno e di ossigeno), si introduce anche l'equazione di conservazione delle specie:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i^k}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma_i C_i^k \vec{v}_m) = \nabla \cdot \left[\sum_{k=1}^n D_i^{k,eff} \nabla (s^k C_i^k) \right] - \nabla \cdot \left[\sum_k \frac{mf_i^k}{MW_i} \vec{j}^k \right] + S_i \quad (2.43)$$

Dove il secondo termine a sinistra è relativo all'avvezione, mentre il primo termine nella parte di destra si riferisce alla diffusione del flusso tra le varie fasi, con $D_i^{k,eff}$ il coefficiente effettivo di diffusione relativo alla fase k. Il secondo termine di destra invece

è legato al movimento relativo tra le fasi, ovvero, al flusso di massa diffusivo \vec{j}^k di ciascuna fase rispetto alla miscela totale. Infine, S_i rappresenta il tasso di consumo/produzione di idrogeno e ossigeno ai rispettivi elettrodi e può essere espresso come:

$$S_i = -\left(\frac{t_i}{z_i} + \frac{s_i}{n}\right) \frac{j}{F} \quad (2.44)$$

Con s_i , z_i e n che sono rispettivamente i coefficienti stechiometrici delle specie nella reazione elettrochimica, il numero di ossidazione della specie i e il numero di elettroni scambiati. Per quanto riguarda t_i invece, esso indica la frazione di corrente trasportata da ogni singolo ione nell'elettrolita.

Inoltre, si assume che gli elettrodi porosi producano idrogeno e ossigeno in forma dissolta che poi iniziano a nucleare sui siti di nucleazione elettroattivi. I siti di nucleazione sono piccole irregolarità superficiali dell'elettrodo, che dipendono dalla rugosità e dalle proprietà del materiale. Affinché questi siti di nucleazione diventino attivi, la concentrazione di idrogeno e ossigeno prodotti deve superare quella di equilibrio. Le quantità approssimative di gas dissolti durante il processo elettrolitico possono essere stimate utilizzando la legge di Henry:

$$C_i = H_i P_i \quad (2.45)$$

Dove C_i , H_i e P_i sono rispettivamente la concentrazione della specie i dissolta, la costante di Henry e la pressione parziale della specie i .

2.6.3. Condizioni al contorno

Per risolvere le equazioni di conservazione sono applicate delle condizioni al contorno soltanto nelle sezioni di ingresso e di uscita del flusso. È stata applicata la seguente condizione di corrente costante su entrambe le pareti dei collettori di corrente:

$$-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \vec{n} = \begin{cases} -\frac{I}{A_{cc}} (X = 0) \\ \frac{I}{A_{cc}} (X = L) \end{cases} \quad (2.46)$$

Con σ_s^{eff} , ϕ_s e \vec{n} , rispettivamente la conduttività elettronica, il potenziale elettronico della specie solida e il vettore normale alla parete. I è invece la densità di corrente applicata.

2.6.4. Mesh

È stata presa come modello una cella alcalina con una superficie di 4.32 cm^2 , ed è stata realizzata una mesh costituita da 15,000 punti, come mostrato nella figura seguente:

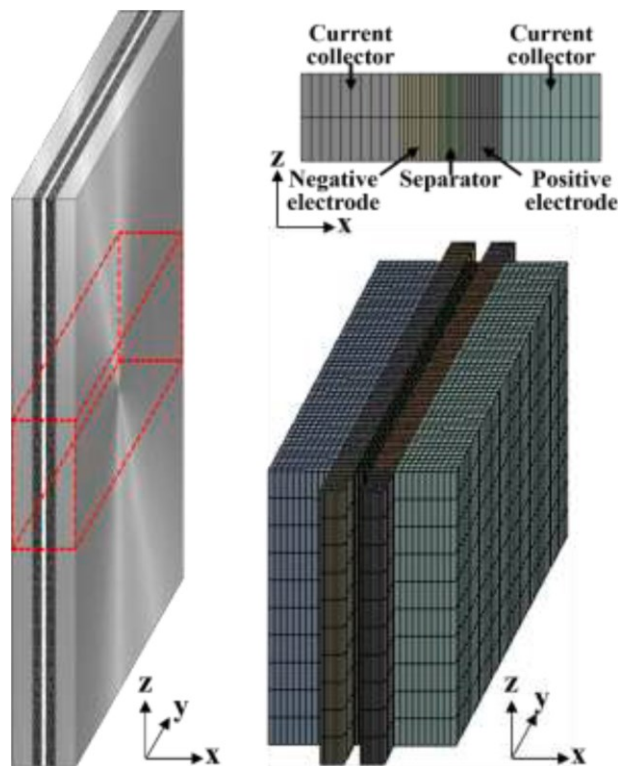


Figura 25: rappresentazione della mesh utilizzata

La simulazione è stata poi realizzata con Fluent, impostando come criterio di convergenza un residuo di 10^{-6} .

2.6.5. Risultati

I risultati ottenuti dalla simulazione hanno mostrato una buona corrispondenza con le curve di polarizzazione sperimentali per un ampio range di densità di corrente (fino a 2 A/cm^2). Il modello ha previsto con precisione le sovratensioni dei vari componenti della

cella in funzione della densità di corrente. Per comprendere le reazioni elettrochimiche e i fenomeni di trasporto a due fasi che avvengono durante il processo di elettrolisi dell'acqua, consideriamo celle di dimensioni e velocità dell'elettrolita diverse. Nella cella più piccola, con una lunghezza di cella di 5.4 cm, le frazioni volumetriche di idrogeno e ossigeno erano quasi zero, il che implica che i gas si sono trasformati nelle loro fasi disciolte nell'elettrolita senza la formazione di bolle. Nella cella più grande invece ($l = 27$ cm), la nucleazione ha avuto luogo, con conseguente flusso bifase, il che ha aumentato significativamente le sovratensioni ohmiche e di attivazione. Inoltre, poiché il limite di sovrassaturazione dell'idrogeno nell'elettrolita era considerevolmente inferiore rispetto a quello dell'ossigeno, la frazione volumetrica di idrogeno nell'elettrodo negativo era considerevolmente più alta rispetto a quella dell'ossigeno, il che indica che l'effetto di blocco delle bolle sulle reazioni elettrochimiche e sul trasporto dei reagenti era più severo nell'elettrodo negativo (bloccato dalle bolle di idrogeno) rispetto a quello dell'elettrodo positivo (bloccato dalle bolle di ossigeno).

Di seguito è riportata una tabella riepilogativa dei modelli discussi in questo capitolo.

Tabella 2: Riepilogo delle principali caratteristiche dei modelli discussi.

| | (Zarghami et al., 2020) | (Jia et al., 2021) | (Rajora & Haverkort, 2022) | (Upadhyay et al., 2022) | (Lee et al., 2022) |
|---------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|--|----------------------------|
| Tipologia | AWE | PEM | Senza membrana | PEM | AWE |
| Geometria | Una cella | Soltanto parte anodica | Una cella, piastre parallele | Una cella, geometria circolare | Una cella, di altezza 8 mm |
| N° elettrodi | 10 paia | 1 (?) | 2 | 2 | 2 |
| Materiale elettrodo | Platino | x | x | anodo in IrO ₂ , catodo in Pt/C. Strato poroso in Ni. | Nichel (Ni). |
| Materiale membrana | x | x | x | Nafion 117 | Zirfon |

| | | | | | |
|--------------------------------|---|---------------------|----------------------------------|---|---|
| Distanza elettrodo/membrana | x | x | x | x | 0 |
| Area elettrodi | 4 cm | 0.01 m ² | x | 314 cm ² | 0.7 mm di spessore |
| N° Casi | 4 | x | x | x | |
| Temperatura e Pressione | P = 1 bar, T = 80 °C | P = 8 bar | x | T = 328.15 K e P = 101 kPa all'anodo, e P = 101-3000 kPa al catodo. | T = 80 °C per tutte le prove |
| Range di densità di corrente i | 500, 1500, 3250 e 6250 A/m ² | x | 50, 1000 e 2000 A/m ² | 0-471 A, con intervalli di 78.5 A | 0.15 – 2.0 A/cm ² |
| Range di voltaggio V | x | x | x | x | 1.8-2.6 V |
| Portata in ingresso (acqua) | x | 260 ml/min | x | 1 l/min | 5.58x10 ⁻³ /5.58x10 ⁻⁴ kg/s |
| Portata in uscita (idrogeno) | x | x | x | x | x |
| Software utilizzato | FLUENT | FLUENT | COMSOL | FLUENT | FLUENT |
| Mesh | 30 nodi, distanti 1 mm tra loro | 92,262 punti | x | 129,600 punti | 15,000 punti, strutturata |
| Modello multifase | Euler-Euler | x | x | x | Euler-Euler |
| Turbolenza | Modello RSE | x | x | x | x |

Dopo aver consultato la letteratura disponibile sui modelli CFD multifase per gli elettrolizzatori, si considera lo studio effettuato da (Zarghami et al., 2020), dove l'elettrolita è una soluzione di KOH pura al 30%, con densità $\rho_1 = 1250 \text{ kg/m}^3$ e una viscosità $\mu_1 = 0.9 \times 10^{-3} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$. Per quanto riguarda la fase gassosa invece, viene prodotta idrogeno con densità $\rho_g = 0.21 \text{ kg/m}^3$ ed una viscosità di $\mu_g = 2 \times 10^{-5} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$, misto a del vapore acqueo.

CAPITOLO 3

ANALISI SPERIMENTALE E NUMERICA DELL'ELETTROLIZZATORE ALCALINO

3.1. Apparato sperimentale

Questo studio riguarda un elettrolizzatore alcalino, ed è stato fatto in collaborazione con l'azienda costruttrice. Il sistema fisico oggetto di studio è costituito da due celle alcaline, ciascuna composta da due elettrodi (anodo e catodo) separati da una membrana a Zirfone. L'elettrolita invece è una soluzione di idrossido di potassio (KOH) pura al 30%. Ogni singola cella è alimentata da una tensione V_{ac} pari a 2.08 V, mentre la tensione totale fornita dall'alimentatore V_c è di 4.25 V. I due elettrodi hanno una superficie di scambio di 225 cm^2 e la loro distanza dalla membrana d_m è uguale a 3 mm. La portata della singola pompa Q_p è di 1.25 l/min.



Figura 26:Apparato sperimentale ad una sola cella.

L'immagine appena mostrata rappresenta la cella alcalina, a cui poi ne è stata aggiunta una seconda per giungere alla configurazione finale dell'elettrolizzatore. Di seguito una

tabella riassuntiva dei dati dell'elettrolizzatore precedentemente introdotti e che sono stati forniti direttamente dall'azienda produttrice.

Tabella 3: Dati dell'elettrolizzatore forniti dal costruttore.

| | |
|---|---------------------------|
| Portata singola pompa Q_p | 1.25 l/min |
| Tensione alimentatore V_c | 4.25 V |
| Tensione alimentazione singola cella V_{ac} | 2.08 V |
| N° di celle | 2 |
| Distanza tra elettrodo e membrana d_m | 3 mm |
| Tipologia soluzione | Idrossido di potassio KOH |
| Concentrazione soluzione | 30% |
| Superficie di scambio degli elettrodi S_e | 225 cm ² |

3.2. Analisi a vuoto

In questa sezione verranno descritti tutti i passaggi effettuati per la modellazione CFD dell'elettrolizzatore considerando l'apparato a vuoto. Questa è stata effettuata mediante il software Ansys Fluent, sulla base del modello 3D fornito dall'azienda.

3.2.1. Geometria

Come base di partenza è stato preso il modello 3D della singola cella alcalina in formato step, anche questo fornito dal produttore. Il file è stato quindi importato in Fluent, dove è stato successivamente modificato eliminando la camera anodica, poiché sarà oggetto di studio solamente la parte catodica, dove avviene la produzione di idrogeno. Il modello così ottenuto è illustrato nella figura seguente.

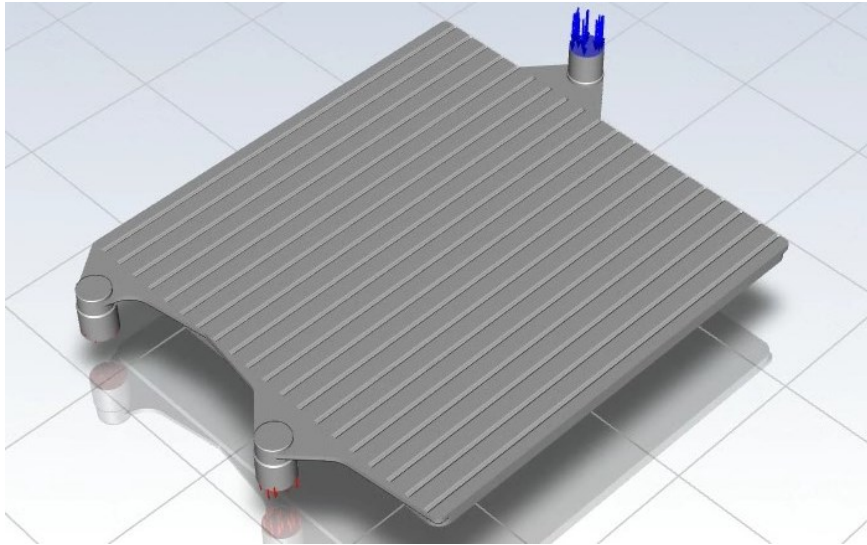


Figura 27:Modello 3D della camera catodica. In blu è rappresentato il flusso in ingresso, mentre in rosso quello in uscita.

Avendo eliminato la camera anodica, è stato considerato un unico ingresso, pertanto la portata è stata ridotta. Da questo modello, inoltre, misurando attraverso workbench le sezioni di ingresso e di uscita, è stato possibile ricavare altri parametri, sintetizzati nella seguente tabella.

Tabella 4:Parametri ricavati tramite delle misurazioni effettuate su workbench.

| Parametro | Valore |
|--------------------------------|--------|
| D ingresso acqua [mm] | 11,45 |
| d uscita idrogeno [mm] | 12 |
| Portata [l/min] | 1,25 |
| Portata singola camera [l/min] | 0,3125 |

| | |
|---|-------------------|
| Portata singola acqua [m ³ /min] | 0,0003125 |
| Area ingresso [m ²] | 0,000010292 |
| Area uscita [m ²] | 0,00011304 |
| Portata singola acqua [m ³ /s] | 5,20833E-06 |
| Velocità ingresso acqua [m/s] | 0,05060788 |
| Velocità uscita idrogeno [l/min] | 0,15625 |
| Portata singola idrogeno [m ³ /min] | 0,00015625 |
| Portata singola idrogeno [m ³ /s] | 2,60417E-06 |
| Velocità uscita idrogeno [m/s] | 0,023037568 |

3.2.2. Mesh e setup

Per questo studio, è stata realizzata una mesh irregolare abbastanza grande, composta da 1,118,498 elementi e da 6,075,533 punti.

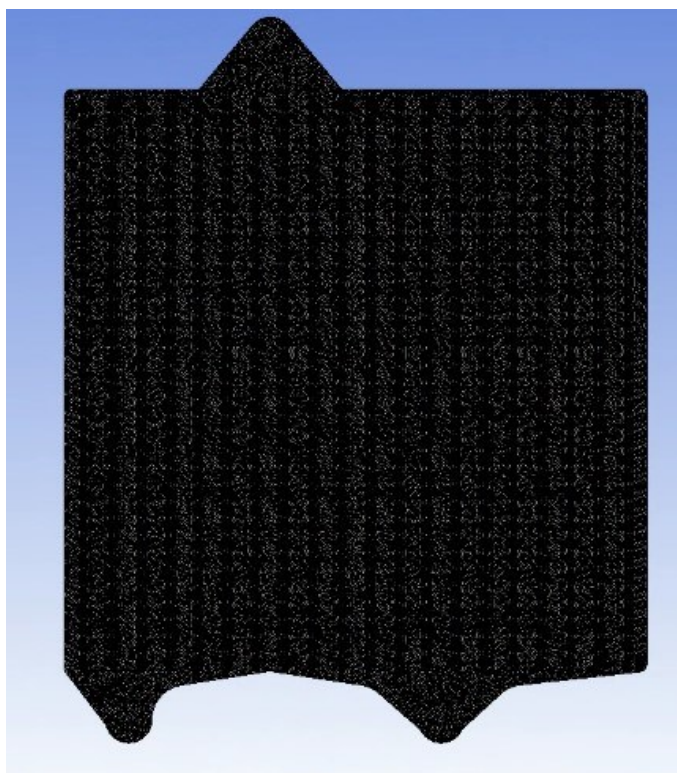


Figura 28: Mesh della camera anodica

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, alla sezione di ingresso è stata imposta una velocità di ingresso di 0.0506 m/s, con turbolenza di intensità pari all'1%, e tasso di viscosità turbolenta uguale a 2. Per le due sezioni di uscita invece, è stata utilizzata una condizione al contorno di efflusso, con un tasso di maggiorazione di flusso pari a 1. Infine, per quanto riguarda la parete, sono state imposte delle condizioni di aderenza, con una rugosità di 0.5. Per la rappresentazione della viscosità è stato utilizzato il modello $k-\omega$ SST, mentre la soluzione delle equazioni è stata effettuata attraverso il metodo SIMPLEC con una discretizzazione del secondo ordine per pressione, energia cinetica, tasso di dissipazione e momento. Inoltre, è stato imposto un residuo pari a 10^{-6} per quanto riguarda la continuità e la velocità, mentre per k e ω è stato utilizzato un residuo di 10^{-3} . Inizialmente è stata effettuata una simulazione nel transitorio, i cui risultati sono stati utilizzati come punto di partenza per la simulazione a regime. Durante il calcolo sono state eseguite 1000 iterazioni.

3.2.3. Risultati

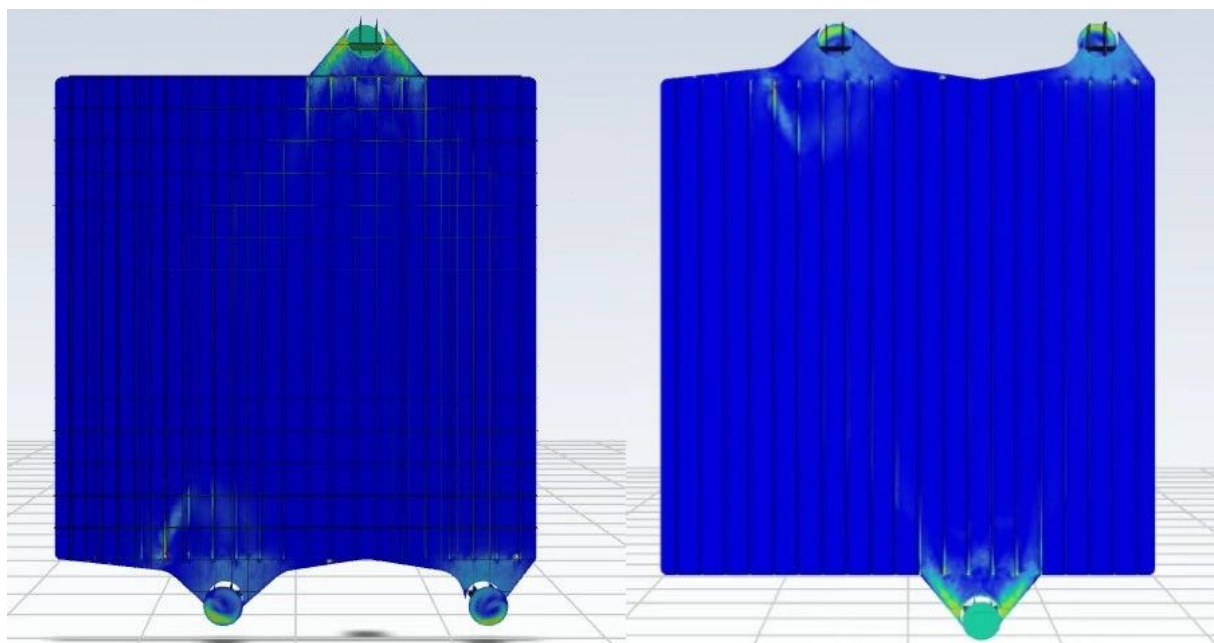


Figura 29: andamento della velocità del flusso all'interno della camera.

La figura appena mostrata illustra i risultati della simulazione del flusso di acqua all'interno della camera catodica. Come si può osservare, la velocità all'interno della camera è più bassa di quella alle sezioni di ingresso e di uscita. In particolare, il massimo valore di velocità registrato alla sezione di uscita è di circa 0.11 m/s. Inoltre, è stato notato che il campo di moto non è uniforme in tutta la camera. Questo, infatti, risulta concentrato solo centralmente, tendendo quindi a non interessare le regioni più esterne della cella catodica.

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

In questo studio è stata trattata la realizzazione e la validazione di un modello CFD relativamente ad un elettrolizzatore alcalino per la produzione di idrogeno. Questo progetto è stato fatto in collaborazione l'azienda costruttrice dell'elettrolizzatore alcalino preso in esame. Nella parte introduttiva sono state illustrate le principali problematiche energetiche sorte negli ultimi anni, e le potenzialità che ha l'idrogeno nel campo dell'energia rinnovabile, soprattutto guardando al futuro. Nel primo capitolo poi è stato riportato lo stato dell'arte nel campo degli elettrolizzatori, illustrandone le varie tipologie e le relative caratteristiche principali. Trattandosi di uno studio effettuato su un elettrolizzatore alcalino, questa tipologia è stata maggiormente approfondita sia per quanto riguarda la termodinamica che l'elettrochimica, senza trascurare le principali grandezze che ne influenzano il funzionamento. Tuttavia, sono state discusse anche le caratteristiche generali relative alle altre tecnologie di elettrolizzatori oggi disponibili, come quelli a membrana (a scambio protonico ed a scambio anionico) e ad ossido solido. Nel secondo capitolo è stata trattata invece la fluidodinamica computazionale, ovvero la modellazione CFD, prima attraverso una panoramica generale sulle principali caratteristiche dei software CFD, e poi riportando alcuni esempi ritrovati in letteratura, sempre per quanto riguarda il campo degli elettrolizzatori. Nell'ultima parte infine è stato trattato il modello CFD realizzato per l'elettrolizzatore fornitoci dall'azienda costruttrice. In particolare, lo studio è stato effettuato sulla cella a vuoto, trascurando quindi lo sviluppo dell'idrogeno in fase gassosa. La realizzazione del modello è stata effettuata mediante Ansys Fluent, e sono stati forniti dettagli in merito alla geometria considerata, alle impostazioni con cui è stato programmato il software e alla mesh realizzata, oltre, ovviamente, ai risultati ottenuti. La soluzione è il risultato di una prima simulazione effettuata nel transitorio, seguita poi da una seconda, effettuata per rappresentare il campo di moto nella cella a regime. In questo studio era prevista anche la realizzazione di un modello multifase, che tenesse conto della generazione di idrogeno gassoso, ma non è

stato possibile ottenere dei risultati soddisfacenti a causa della limitata potenza computazionale a disposizione. Gli sviluppi futuri di questo studio consisteranno nella creazione e validazione di un modello CFD che ben rappresenti il campo di moto all'interno di una cella tenendo conto della generazione di idrogeno in fase gassosa. La simulazione, che questa volta tratterà un flusso multifase, sarà più complessa di quella trattata in questo studio, e pertanto richiederà una maggiore potenza di calcolo.

BIBLIOGRAFIA E RIFERIMENTI WEB

- [1] Fluidodinamica computazionale. (2023). In Wikipedia. https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Fluidodinamica_computazionale&oldid=131390604
- [2] Jia, Y., Zeng, M., Barnoon, P., & Toghraie, D. (2021). CFD simulation of time-dependent oxygen production in a manifold electrolyzer using a two-phase model. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 126, 105446. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105446>
- [3] Lee, J., Alam, A., Park, C., Yoon, S., & Ju, H. (2022). Modeling of gas evolution processes in porous electrodes of zero-gap alkaline water electrolysis cells. *Fuel*, 315, 123273. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123273>
- [4] Metodo CFD Fluidodinamica Computazionale—Engineering3d.it—Servizi Tecnici Avanzati e Consulenza, Analisi FEM, Analisi CFD Fluidodinamica. (s.d.). Recuperato 15 maggio 2023, da <https://www.engineering3d.it/metodo-cfd-fluidodinamica.html>
- [5] Rajora, A., & Haverkort, J. W. (2022). An analytical multiphase flow model for parallel plate electrolyzers. *Chemical Engineering Science*, 260, 117823. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117823>
- [6] Ulleberg, Ø. (2003). Modeling of advanced alkaline electrolyzers: A system simulation approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(1), 21–33. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00033-2)

- [7] Un Green Deal europeo. (2021, luglio 14). https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_it
- [8] Upadhyay, M., Kim, A., Paramanatham, S. S., Kim, H., Lim, D., Lee, S., Moon, S., & Lim, H. (2022). Three-dimensional CFD simulation of proton exchange membrane water electrolyser: Performance assessment under different condition. *Applied Energy*, 306, 118016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118016>
- [9] Ursua, A., Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>
- [10] What is an Electrolyzer and What is it Used for? | Accelera. (2023, febbraio 20). <https://www.accelerazero.com/news/what-is-an-electrolyzer-and-what-is-it-used-for>
- [11] Zarghami, A., Deen, N. G., & Vreman, A. W. (2020). CFD modeling of multiphase flow in an alkaline water electrolyzer. *Chemical Engineering Science*, 227, 115926. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115926>