

Iris Luu
Marie Schiong

Bruk av overskuddsvarme til hydrogenproduksjon

Implementering av et
hydrogenproduksjonssystem i
svovelsyrefabrikken ved Glencore Nikkelverk

Bacheloroppgave i Fornybar energi
Veileder: Frode Seland, Odne Stokke Burheim, Simon Birger
Byremo Solberg og Therese Amili
Mai 2021

Iris Luu
Marie Schiong

Bruk av overskuddsvarme til hydrogenproduksjon

Implementering av et hydrogenproduksjonssystem i
svovelsyrefabrikken ved Glencore Nikkelverk

Bacheloroppgave i Fornybar energi
Veileder: Frode Seland, Odne Stokke Burheim, Simon Birger Byremo
Solberg og Therese Amili
Mai 2021

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for ingeniørvitenskap
Institutt for energi- og prosessteknikk



NTNU

Kunnskap for en bedre verden

Forord

Denne bacheloroppgaven er skrevet i samarbeid mellom to studenter ved NTNU og ble utformet våren 2021. Studentene er tilhørende ingeniørstudiet Fornybar energi. Bacheloroppgaven med fagkode TFNE3001 er en avsluttende del av studiet og teller 20 studiepoeng. Oppgavens eksperimentelle forsøk bestod av tre eksperimenter, og alle ble gjennomført på Varmeteknisk laboratorium ved NTNU Gløshaugen.

Underveis i prosessen har noen enkeltindivider stått frem med svært verdifull hjelp. En spesiell takk rettes til Simon Birger Byremo Solberg, PhD kandidat for ENERSENSE, for ideer, veiledning på laboratoriet, tilbakemeldinger på oppgavens utkast, samt for å ha bidratt med svært rask og verdifull hjelp, både på mail og under Teams-møter.

Vi vil også rette en takk til Frode Seland, Professor ved Institutt for materialteknologi og Fakultet for naturvitenskap, for svært nyttige innblikk og konstruktive tilbakemeldinger i sammenheng med oppgaven, samt for å ha vært tilgjengelig på Teams til enhver anledning. Vi ønsker å takke ekstern veileder Therese Amili ved Glencore Nikkelverk for å alltid være tilgjengelig på Teams for spørsmål og innspill. Til slutt ønsker vi å takke Odne Stokke Burheim, Professor ved Institutt for energi- og prosessteknikk, for å ha veiledet hele prosessen og kommet med svært nyttig hjelp i sammenheng med oppgaven.

Dette prosjektet har ført med seg innsikt og forståelse i hydrogenproduksjon og tilhørende teori, samt nyttig erfaring med et større samarbeidsprosjekt.

Trondheim, 20. mai 2021

Iris Luu

Marie Schiong

Sammendrag

I dag blir det produsert store mengder overskuddsvarme i industrielle prosesser, og denne varmen går ofte til spille. Hensikten med denne oppgaven er å gjøre rede for hvordan overskuddsvarmen fra svovelsyrefabrikken ved Glencore Nikkelverk kan benyttes til å produsere hydrogen i et revers elektrodialysesystem (RED). Egenskaper som permselektivitet og den ohmske motstanden til anion- og kationbyttmembranene som utgjør et RED-system er av avgjørende betydning for systemets ytelse og hydrogenproduksjon. Disse egenskapene blir undersøkt ved å måle spenningen til membranene Selemion CMV og Selemion AMV i KCl-løsninger på 1, 2 og 3 M, da spenningen gjør det mulig å beregne permselektiviteten til membranene. Den ohmske motstanden til ionebyttemembraner er avhengig av membranens tykkelse, og oppgavens eksperimentelle del går derfor ut på å utføre galvanostatisk elektrokjemisk impedansspektroskopi for å få impedansmålinger ved tre ulike tykkelser, hvor 1, 3 og 5 membraner er stablet oppå hverandre. Vannopptaket til membranene har også betydning for RED-systemet, og membranenes vekt blir derfor målt før og etter hydrering i KCl-løsning.

Permselektiviteten plottes mot konsentrasjon for å få et bilde av hvilke konsentrasjoner som gir høyest permselektivitet. Det blir funnet at permselektiviteten ligger mellom 0.6 og 0.9, samt et forhold som viser synkende permselektivitet når konsentrasjonen øker fra 1 M til 2 M og til 3 M. Motstanden plottes mot membranenes tykkelse for å finne ut hvilke tykkelser som gir minst motstand og dermed best hydrogenproduksjon. Det blir funnet at motstanden øker med økt membrantykkelse for anionbyttmembranen og kationbyttmembranen. Videre blir det funnet at vannopptaket til membranene synker med økt ionekonsentrasjon.

Et konturplot brukes for å visualisere varmebehovet for hydrogenproduksjon ved implementering av et hydrogenproduksjonssystem i svovelsyrefabrikken ved Glencore Nikkelverk. Hydrogenproduksjonen ved et varmebehov på 250 kWh/kgH₂ blir funnet ved 16 kg hydrogen per time, og fortjenesten ved denne hydrogenproduksjonen er 1440 kr/h. Fortjenesten ved å selge overskuddsvarme er 412 kr/h. Kostnadene til RED-systemet må tas i betraktning, og membrankostnaden gjør hydrogenproduksjon dyrere enn salg av overskuddsvarme. Det tas derfor for seg tiltak for å minke membrankostnaden. I tillegg sammenlignes de ulike hydrogenproduksjonsmetodene med hverandre og med RED for å få et bilde av ytelsen og fordelene med RED. For å optimalisere hydrogenproduksjonen med RED fra overskuddsvarmen i svovelsyrefabrikken ved Glencore Nikkelverk er videre arbeid nødvendig. Videre arbeid foreslås å inkludere andre salter som for eksempel CaCl₂ eller NaOH, høyere konsentrasjonsforskjeller, og bruk av en strømningscelle.

Innhold

Forord	I
Sammendrag	II
Symbolliste	V
Forkortelsesliste	V
1 Innledning	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Generelt om hydrogenproduksjon	2
1.2.1 Reformering av naturgass	2
1.2.2 Vannelektrolyse	3
1.2.3 PEM-vannelektrolyse	4
1.2.4 Alkalisk vannelektrolyse	5
1.3 Om Glencore Nikkelverk	6
1.4 Formål og begrensninger	7
2 Teori	9
2.1 Revers elektrodialyse	9
2.1.1 RED-celle	10
2.1.2 Ionebyttemembraner	10
2.1.3 Elektrolytt	12
2.1.4 RED i sammenheng med hydrogenproduksjon	12
2.2 Varme	13
2.2.1 Carnot-virkningsgrad	13
2.2.2 Spillvarme	13
2.2.3 Industriell spillvarme	14
2.2.4 Spillvarme til hydrogenproduksjon	15
2.3 Saltekstraksjon	15
2.4 Fordampningsregenerering	16
2.5 Permselektivitet	18
2.6 Hvordan motstand påvirker hydrogenproduksjon	18
2.6.1 Impedans	18
2.6.2 Elektrokjemisk impedansspektroskopi	19
2.6.3 Membranmotstand	20
2.6.4 Effekt	21
2.6.5 Resistivitet	21
2.7 Membranenes vannopptak	22
3 Metode	23
3.1 Membraner og løsninger	23
3.2 Permselektivitet	23
3.2.1 Eksperimentelt oppsett	23

3.2.2	Eksperimentell metode	24
3.3	Membranmotstand	25
3.3.1	Eksperimentelt oppsett	25
3.3.2	Eksperimentell metode	26
4	Resultat	27
4.1	Permselektivitet	27
4.2	Motstand	28
4.3	Vannopptak	30
4.4	Økonomisk analyse ved Glencore Nikkelverk	31
5	Diskusjon	32
5.1	Usikkerhetsanalyse ved simuleringer og beregninger	32
5.2	Permselektivitet og hydrogenproduksjon	32
5.3	Motstand og hydrogenproduksjon	33
5.3.1	Resistivitet	34
5.4	Vannopptak	34
5.5	Økonomisk analyse	35
5.5.1	Implementering av et hydrogenproduksjonssystem på Glencore Nikkelverk	36
5.5.2	Hva må membrankostnaden være for at varme til hydrogen skal være gunstig?	37
5.5.3	Er det mest gunstig å bruke overskuddsvarmen hos Glencore Nikkelverk til hydrogenproduksjon?	37
5.6	Ideer til videre arbeid	38
5.6.1	Andre salter	38
5.6.2	Høyere konsentrasjonsforskjeller	38
5.6.3	Strømningscelle	38
6	Konklusjon	40
A	Aktivitetskoeffisienter for kalium- og kloridioner i KCl-løsninger ved ulike konsentrasjoner	I
B	Målte spenningsverdier	II

Symbolliste

Symbol	Forklaring	Enhet
c	Konsentrasjon	mol/m ³
F	Faradays konstant, 96485	C/mol ²
i	Strømtetthet	mA/m ²
OCV	Åpen krets spenning	V
T	Temperatur	K
Q	Varme	J
E	Spenning	V
R	Ideell gasskonstant, 8.314	J/(K·mol)
z	Valensnummer til ioner	-
m	Molalitet	mol/kg
γ	Aktivitetskoeffisient	-
α	Permselektivitet	-
Z	Impedans	Ω
R _m	Motstand	Ω
X	Reaktans	Ω
ω	Frekvens	Hz
C _{dl}	Kapasitiv impedans	Ω
R _{dl}	Motstand parallell med kapsitive impedanser	Ω
R _b	Bulkmotstand	Ω
C _b	Bulkkondensator	Ω
CPE	Konstant-faseelement	Ω
P	Effekt	W
ρ	Resistivitet	Ωm
φ	Vanninnholdet til membranen	%
m _{våt}	Massen til den våte membranen	g
m _{tørr}	Massen til den tørre membranen	g

Forkortelsesliste

Forkortelse	Forklaring
RED	Revers elektrodialyse
ED	Elektrodialyse
IEM	Ionebyttemembran
AEM	Anionbyttemembran
CEM	Kationbyttemembran
PEM	Proton exchange membrane
IEA	Det internasjonale energibyåret

1 Innledning

Variasjoner i strømforbruk og fornybar energiproduksjon gjør det spesielt relevant med energilagring. Dette kapittelet innledes derfor med oppgavens bakgrunn knyttet til energilagring, samt bakgrunn som er relevant for å forstå bruk av spillvarme til hydrogenproduksjon. Videre følges det opp med en oversikt over diverse hydrogenproduksjonsmetoder, og spillvarmeproblematikken ved Glencore Nikkelverk vil innledes. Til slutt tas det for seg en beskrivelse av oppgavens problemstilling, formål, og begrensninger knyttet til oppgavens økonomiske analyse.

1.1 Bakgrunn

Energibehovet varierer innenfor flere forskjellige tidsskalaer: fra time til time, fra dag til natt og fra sommer til vinter. Fornybare energikilder, som vind-, sol- og bølgeenergi, er ofte ikke tilgjengelige der det trengs til riktig tid. For å tilpasse energiproduksjonen til forbruket, kan det være nødvendig å mellomlagre produsert energi i et kortere eller lengre tidsrom. Hvordan energi lagres er svært situasjonsavhengig, og både lagringsform og lagringsteknologi avhenger av formålet. Det finnes i dag en rekke måter å lagre energi på. [1]

En lovende energilagringsteknologi er hydrogenproduksjon gjennom vannelektrolyse. [2] Hydrogen er en av de reneste og mest bærekraftige energibærerne og avgir kun vann som et biprodukt uten karbonutslipp. I tillegg har det mange attraktive egenskaper, som for eksempel høy energitetthet (140 MJ/kg), som er mer enn to ganger høyere enn typiske faste drivstoff (50 MJ/kg). Dette gjør hydrogenproduksjon svært relevant. [3] Lagring av hydrogenenergi er en form for kjemisk energilagring der elektrisk kraft omdannes til hydrogen. Denne energien kan deretter frigjøres igjen ved å bruke gassen som drivstoff i en forbrenningsmotor eller en brenselcelle. Hydrogenproduksjon gjennom vannelektrolyse er en enkel prosess med relativt høy virkningsgrad, men dette er forutsatt at billig strøm er tilgjengelig. Etter hydrogenet produseres må det lagres, og ved storskala energilagring kan dette foregå i underjordiske huler. Ved mindre lagring er det tilstrekkelig med stålbeholdere. [4]

En av utfordringene med å produsere hydrogen er imidlertid at det trengs veldig mye energi. Det internasjonale energibyrået (IEA) sier at det å produsere alt av dagens hydrogen bare ved bruk av elektrisitet vil kreve 3600 TWh, som er mer enn det som genereres årlig av EU. Det er dermed svært relevant å bruke en eksisterende kilde av overskuddsenergi til å produsere hydrogen. Denne energikilden kan være lavkvalitetsvarme ved lav temperatur, altså spillvarme, som typisk er vanskelig å utnytte. [2]

Spillvarme er varmeenergi som ikke blir brukt i energiproduksjonsprosessen. Den kan være i luft-, vann- eller dampform og går tapt til omgivelsene ved produksjon av energi. [5] Slik overskuddsvarme fra metallproduksjon er lett tilgjengelig i Norge, og en metode kalt revers elektrodialyse kan utnytte denne varmen til hydrogenproduksjon. [2]

Revers elektrodialyse (RED) er en teknologi som går ut på å generere kraft ved å blande vann med forskjellige saltinnhold. Denne metoden innebærer to saltløsninger, en kon-

sentrert løsning og en fortynnet løsning, samt to varianter av ionebyttemembraner. I et RED-system som fødes med en konsentrert og en fortynnet saltløsning på hver side av en membran oppstår en spenning som følge av konsentrasjonsforskjellen. Denne spenningen kan benyttes til å splitte vann, hvor man får hydrogenproduksjon på katoden (reduksjon) og oksygenproduksjon på anoden (oksidasjon). Dersom RED-systemet kjøres vil saltholdigheten til den konsentrerte og den fortynnede løsningen etter hvert bli like. Løsningene må dermed regenereres, som vil si at det er nødvendig å finne en måte å øke konsentrasjonen i den konsentrerte løsningen og en måte å fjerne saltet fra den fortynnede løsningen. Dette er hvor spillvarme kommer inn. Det finnes to metoder for å regenerere løsningene i systemet. Den første metoden går ut på å bruke spillvarme til å fordampe vann fra den konsentrerte løsningen, slik at løsningen blir mer konsentrert. Den andre metoden går ut på å bruke spillvarme til å felle ut salt fra den fortynnede løsningen, slik at den blir mindre saltholdig. [2] Dette konseptet kalles for Heat to H₂, og denne oppgaven vil videre undersøke hvordan spillvarme kan brukes til hydrogenproduksjon ved bruk av revers elektrodialyse.

1.2 Generelt om hydrogenproduksjon

Hydrogen er ikke en energikilde, men en energibærer. Dette innebærer at den kan brukes til å lagre energi, og den lagrede energien kan brukes dersom den primære energikilden ikke er tilgjengelig eller tilstrekkelig. [6] Primære energikilder hydrogen kan produseres fra: fossile brensler, kjernekraft, sol, vind, biomasse, vannkraft, geotermisk eller urbane avfallsressurser. I dag brukes hydrogen hovedsaklig i industrielle prosesser som oljeraffinering og kunstgjødselproduksjon, men det får stadig større oppmerksomhet som energibærer, både innen transport og fornybar energiproduksjon. [7]

På jorden finnes hydrogen kombinert med andre grunnstoffer. For eksempel i vann, kombineres hydrogen med oksygen, hvor to hydrogenatomer bindes til ett oksygenatom. [8] I fossilt brensel bindes hydrogenet til ulikt antall karboner i olje, naturgass eller kull. Utfordringen er å skille hydrogen fra andre forbindelser som forekommer naturlig på en effektiv og økonomisk måte. [9] Miljøpåvirkningen og energieffektiviteten til hydrogen avhenger av hvordan det produseres, og det finnes flere metoder for å produsere hydrogen. Disse metodene vil bli beskrevet i de neste delkapitlene.

1.2.1 Reformering av naturgass

Det er flere metoder for å produsere eller utvinne hydrogen. I dag produseres hydrogen i hovedsak ved reformering av naturgass. Dette er den mest lønnsomme metoden i industriell skala, og det står for rundt 50 % av verdens hydrogenproduksjon. [10] Naturgass består av en blanding av ulike hydrokarboner, hvor metan utgjør 85 %. Under høyt trykk og høy temperatur blir metan og vanddamp tvunget til å reagere med hverandre og danner hydrogen og karbondioksid, som vist i reaksjonslikninge 1.1 og 1.2:





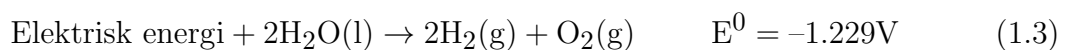
Det er kjemiske og mekaniske prosesser som brukes for å skille hydrogen og karbondioksid. Hvor miljøvennlig denne metoden er avhenger av i hvor stor grad det er mulig å forhindre at karbondioksid slipper ut i atmosfæren. Større anlegg har ofte en deponeringsprosess som forhindrer at karbondioksiden kommer inn i karbonkretsløpet. [11]

Det er også mulig å fremstille hydrogen fra metan uten karbondioksid som sluttprodukt. Dette kan gjøres ved å varme opp metan til 800-900 °C, for så å bruke en katalysator til å spalte karbon og hydrogen. [11]

1.2.2 Vannelektrolyse

Elektrolyse av vann til produksjon av hydrogen er en velkjent teknologi som har blitt brukt i Norge siden 1921. Det var Norsk Hydro som stod for oppstarten, da de trengte store mengder hydrogen til Haber-Bosch-prosessen i ammoniakkproduksjonen som brukes til kunstgjødselproduksjon. Etter at vannkraft utbyggingen tok av i Norge fikk man enkelte steder mye strøm til overs, som for eksempel i Rjukan. Ettersom strømmen ikke kunne transporteres så lett ble industrien etablert på flere steder, deriblant Årdal, Rjukan, Odda, Glomfjord og Sunndal. [7]

En metode som gjør det mulig å fremstille hydrogen er elektrolyse av vann. Hovedprinsippet ved denne metoden går ut på å omgjøre elektrisk energi til kjemisk energi. Den elektriske energien brukes til å spalte vann til hydrogen og oksygen. Denne energien kan hentes tilbake dersom man lar hydrogen reagere med oksygen og videre danne vann. Den totale elektrolysereaksjonen kan beskrives med reaksjonslikning 1.3:



Ved vannelektrolyse kobles en likestrømskilde til to elektroder eller to plater som plasseres i vann. Oksyngengass produseres ved anoden (oksidasjon) mens hydrogengass produseres ved katoden (reduksjon). [2] Vannelektrolyse foregår ikke nær nøytral løsning, da tapsleddene er for store. Det foregår enten i sure systemer, som for eksempel i proton exchange membrane (PEM)-vannelektrolysører eller alkaliske elektrolysører. En elektrolysør er en enhet som produserer hydrogen og oksygen ved å spalte vann og består av en eller flere stakker med enkeltceller. PEM- og alkaliske elektrolysører er de to vanligste elektrolysørene og vil forklares videre i de neste delkapitlene. [12]

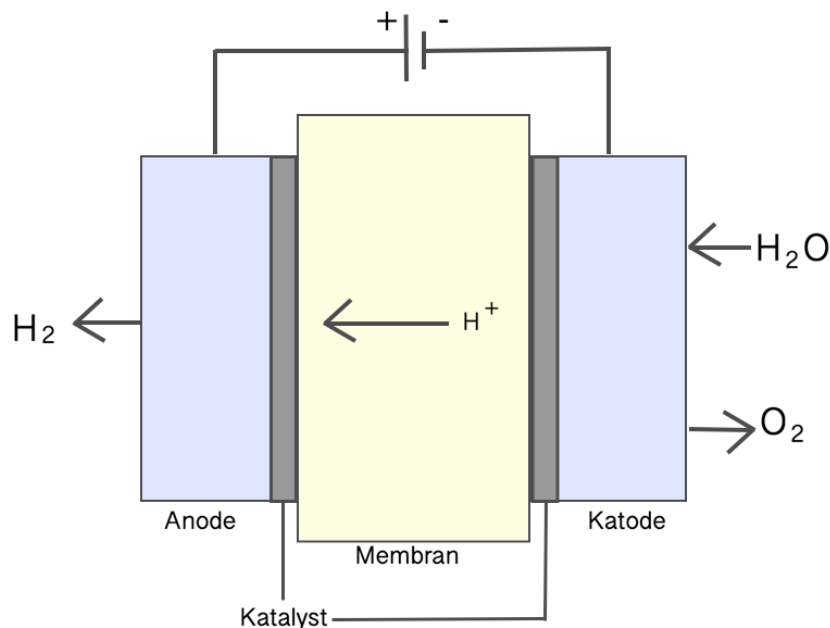
Dersom den elektriske energien produseres fra fornybare energikilder, slik som for eksempel vannkraft, vil denne måten å produsere hydrogen på være miljøvennlig og utslippsfri. [6] I tillegg er det en fordel at helt ren O₂-gass er et biprodukt ved den andre elektroden. [13] Likevel brukes vannelektrolyse til hydrogenproduksjon sjeldent i industriell skala i dag, da hydrogen kan produseres rimeligere fra naturgass. [14]

Det krever en del energi å lage hydrogen med vannelektrolyse, men mengden energi som trengs er avhengig av flere faktorer, som for eksempel hvilken elektrolyseteknologi som

brukes. Elektrolysøren fra norske NEL hydrogen skal bruke 3.8 kWh/Nm³ hydrogen i følge sin egen reklame. [15] Denne enheten kalles for en stakk og har en effekt på opptil 2.2 MW, og dette betyr at den kan produsere 1000 kg hydrogen per dag. Mengden hydrogen som produseres kan skaleres opp ved å kjøpe eller bygge flere stakker i serie. Dette ble for eksempel gjort på Norsk Hydros anlegg i Glomfjord, som hadde 168 enheter med produksjon på til sammen 30 000 Nm³/h, med et kraftbehov på 135 MW. [13]

1.2.3 PEM-vannelektrolyse

En annen metode å produsere hydrogen på er ved bruk av proton exchange membrane (PEM)-vannelektrolyse. PEM-vannelektrolyse er et prinsipp som bruker elektrolyse av vann i en celle utstyrt med en fast polymerelektrolytt som er ansvarlig for å lede protoner, separere produktgasser, samt elektrisk isolasjon av elektrodene. I elektrolysøren reagerer vann ved anoden for å danne oksygen og positivt ladde hydrogenioner (protoner). Elektronene strømmer gjennom en ekstern krets og hydrogenionene beveger seg selektivt over PEM til katoden. Ved katoden kombineres hydrogenioner med elektroner fra den eksterne kretsen for å danne hydrogengass. Figur 1.1 viser et PEM-elektrolyse system, med en katode, en anode, en membran, samt katalysatorer.



Figur 1.1: Skjematisk fremstilling av PEM-elektrolyseprinsippet basert på modellen fra [16]

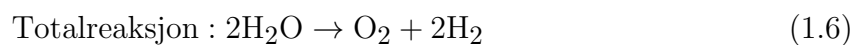
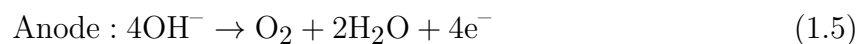
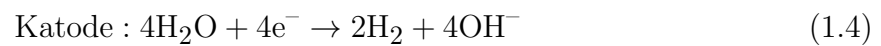
En fordel med PEM-elektrolysører er at den har kort responstid, som vil si at produksjonshastigheten kan endres forholdsvis enkelt. Dette betyr at det er mulig å produsere hydrogen etter behov, som er gunstig da problemer med stor lagringskapasitet kan unngås. Den korte responstiden gjør også slik at hydrogenet kan produseres når kraften er billig. Dette er spesielt nyttig når man ønsker å kombinere hydrogenproduksjon med dynamiske fornybare energikilder, slik som vind og sol. Hydrogen kan da fungere som et energilager

når den fornybare energien er billig, og man kan dermed få en bedre utnyttelse av den fornybare energien. [13]

En ulempe med PEM-elektrolyse er at det foregår i et surt og korrosivt miljø. Dette begrenser mulighetene til hvilke materialer som kan brukes. Dette gjør at kostnadene øker og levetiden synker. PEM-elektrolysører er derfor dyrere i vedlikehold og drift enn vann-elektrolyse. Materialet som brukes i katalysatorene er platina og fører til høye kostnader. Det forskes derfor på å finne andre metoder og materialer som kan senke kostnadene. [13]

1.2.4 Alkalisk vannelektrolyse

Alkaliske elektrolysører er en flytende elektrolytt. De består av vann og kaliumhydroksid (KOH), og dette gjør at de er elektrisk ledende. Prinsippet med alkalisk vannelektrolyse går ut på at oksygen og hydrogen separeres når strømmen tilføres vannet, som vist i likningene 1.4, 1.5 og 1.6.



Ved katoden produseres det hydrogen (1.4), og ved anoden produseres det oksygen (1.5). Disse halvreaksjonene kan settes sammen til den totale reaksjonslikningen (1.6). Alkaliske elektrolysører benytter en vandig elektrolytt bestående av 25-30 % kaliumhydroksid som gir tilfredstillende ionisk ledningsevne og høy pH. Den flytende elektrolytten tillater at ioner transporteres mellom elektrodene og ikke konsumeres i den kjemiske reaksjonen, men etterfylles periodisk avhengig av tapene i systemet. [12]

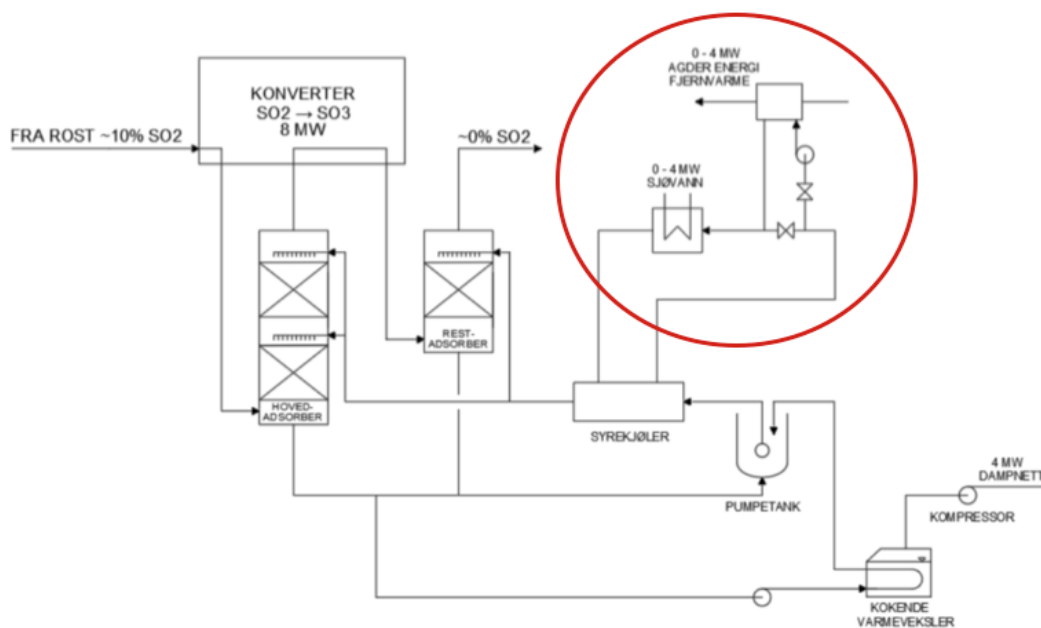
Selv om PEM-elektrolysøren har høyest energieffektivitet, er alkaliske elektrolysører mer driftssikre, billigere å produsere, og de krever lite vedlikehold. Det er også den mest brukte elektrolysøren i dag, da denne teknologien er mer moden. I motsetning til PEM, har alkaliske elektrolysører relativt lang responstid, som gjør dem vanskeligere å kombinere med variabel kraftforsyning. I tillegg har de høyere motstand, og dette resulterer i lavere strømtetthet, som vil si at det er mindre strøm per kvadratmeter. [13]

1.3 Om Glencore Nikkelverk

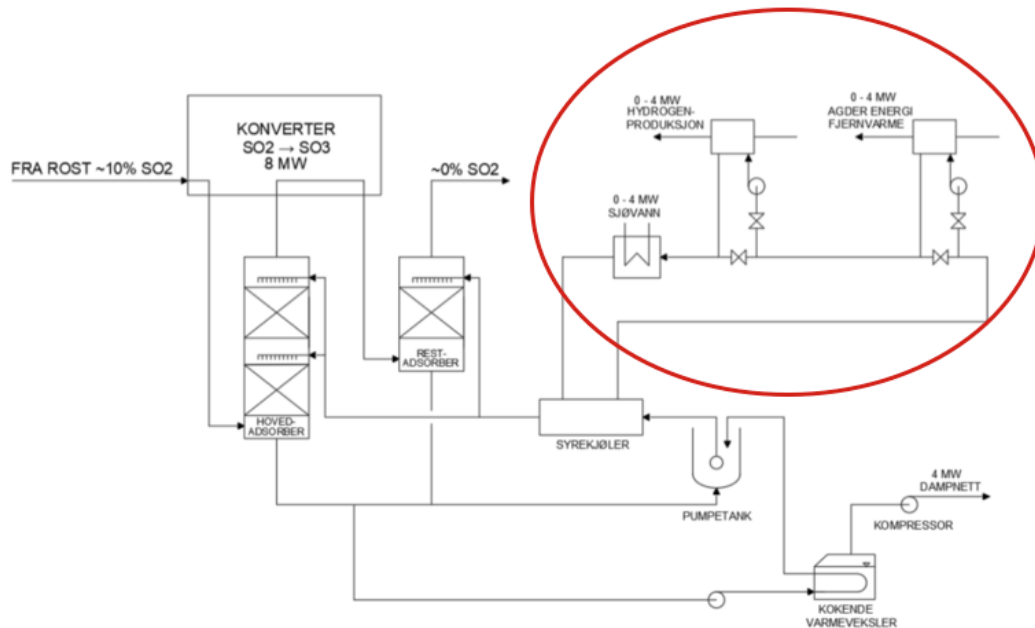
Glencore Nikkelverk er et hydrometallurgisk nikkelraffineri med anlegg lokalisert i Kristiansand, hvor raffinering, produksjon og eksport av nikkel og andre metaller har pågått siden 1910. Det utvinnes høykvalitetsnikkel, -kobolt, -kobber, -edelmetaller og -svovelsyre som eksporteres til hele verden, og 100 % av produksjonen eksporteres. Nikkel og kobolt er av spesielt høy renhet og brukes derfor til høykvalitetslegeringer, som vil si at det lages en jevn blanding av disse metallene. Det benyttes til fornikling i blant annet gassturbiner. [17]

Bedriftens råvarer består av en matte som inneholder metallegeringer med cirka 20 % svovel. Prosessen i nikkelverket starter med at matten blir knust til et fint pulver, som blir sendt til en klorlutingsprosess, hvor nikkelet blir oppløst. Kobber og svovel blir oksidert i fluid bed røsteovner, hvor det foregår oppvarming med tilgang på oksygen. Varm svoveldioksidgass (SO_2) dannes i røsteprosessen, og gassen går gjennom ulike rensetrinn før den ender opp i et svovelsyreanlegg. I anlegget blir SO_2 konvertert til svovetrioksid (SO_3), og svovelsyre (H_2SO_4) produseres ved at SO_3 absorberes i vann. [17]

Anlegget ved Glencore Nikkelverk AS er et moderne og komplekst prosessanlegg, og det drives kontinuerlig forenkling og effektivisering av prosessene for å øke produktiviteten. Figur 1.2 og figur 1.3 viser henholdsvis anlegget på Glencore Nikkelverk i dag og det foreslåtte anlegget med hydrogen- og dampproduksjon. [17]



Figur 1.2: Anlegget på Glencore Nikkelverk i dag, hvor 4 MW kommer ut av anlegget som fjernvarme. Rød runding er markert rundt den relevante delen av anlegget.



Figur 1.3: Anlegget på Glencore Nikkelverk med hydrogen- og dampproduksjon, hvor 4 MW er fjernvarme og 4 MW kan brukes til hydrogenproduksjon. Rød runding er markert rundt den relevante delen av anlegget.

Nikkelverket har et energioverskudd på 8 MW i svovelsyrefabrikken relatert til reaksjon mellom SO_3 og vann. SO_3 er ekstremt reaktivt og reagerer med vann og danner svovelsyre. Dette er en eksotermisk reaksjon, som betyr at varme frigjøres mens reaksjonen pågår. [18] Ved nikkelverket er 4 MW av varmen som blir frigjort i denne prosessen låst til et forprosjekt for produksjon av lavtrykkdamp for internt bruk. Resten av varmen på 4 MW kan benyttes til hydrogenproduksjon, og dette vil undersøkes i denne oppgaven. [17]

1.4 Formål og begrensninger

Problemstillingen er basert på et hydrogenproduksjonssystem som bruker revers elektrodialyse og overskuddsvarme, såkalt Heat to H_2 eller varme til hydrogen. Denne teknologien bruker membraner og en konsentrasjonselle til å generere spenning, der katoden produserer hydrogen og anoden produserer oksygen. Hovedmålet er å se på implementeringen av et hydrogenproduksjonssystem i industriell sammenheng med svovelsyrefabrikken til Glencore Nikkelverk som et modelleksempel. For å oppnå dette målet vil det undersøkes egenskaper som permselektiviteten, motstanden og vannopptaket til membranene i et revers elektrodialysesystem. Et underordnet mål vil da være å sammenligne disse membranegenskapene for å finne ut hvilke forhold som gir mest hydrogenproduksjon.

Det foretas en økonomisk analyse for å undersøke om det er gunstig med implementering av et hydrogenproduksjonssystem, hvor det beregnes hvor mye hydrogen som kan produseres per time med overskuddsvarmen fra Glencore Nikkelverk og hvor mye som kan tjenes fra dette. Fortjenesten ved hydrogenproduksjon sammenlignes med fortjenesten ved salg av overskuddsvarme. Denne vurderingen skal gi svar på om det er mest gunstig

for Glencore Nikkelverk å bruke overskuddsvarmen til hydrogenproduksjon eller å selge overskuddsvarmen.

Den økonomiske analysen inkluderer kun kostnadene til membranene og saltet. Dette er dermed en forenklet analyse, da det er flere materialkostnader som bør inkluderes i analysen, som for eksempel prisen på selve separasjonsenheten som brukes i RED-systemet. Videre begrenses oppgaven av prisen på pumpen som frakter elektrolyttene rundt i RED-systemet. Løseligheten på det valgte saltet, oppholdstiden, samt avstanden mellom membranene har også innvirkninger på hydrogenkostnadene, men tas ikke i betraktning.

2 Teori

I dette kapittelet vil teorien bak den eksperimentelle metoden forklares. Metoden revers elektrodialyse (RED), samt materialene som brukes i RED-systemet vil beskrives. Bruk av spillvarme til hydrogenproduksjon vil også bli beskrevet sammen med de ulike metodene for gjenoppretting av konsentrasjonsforskjellen i RED. Deretter vil permselektivitet, motstand og vannopptak forklares og knyttes til hydrogenproduksjon.

2.1 Revers elektrodialyse

Revers elektrodialyse er en lovende energikonverteringsenhet som kan generere elektrisitet fra saltholdighetsforskjellen mellom to løsninger, som for eksempel sjøvann og vann fra elver. Et RED-system består av ionebyttemembraner, hvor de to løsningene som brukes i prosessen er i vekslende rekkefølge mellom membranene. Saltforskjellen mellom løsningen på den ene siden og løsningen på den andre siden av membranen lager spenning og dermed elektrisitet. [19]

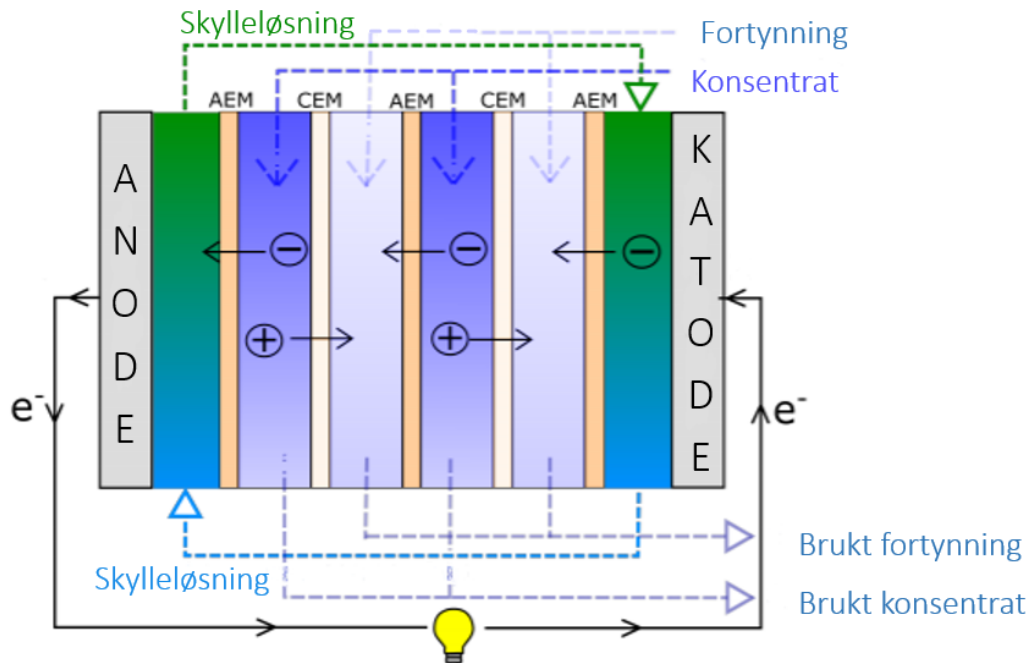
Det ble først forsket på RED på 1950-tallet. De aller første eksperimentene ble gjort med konsentrasjoner av NaCl, med cirka samme konsentrasjon som sjø- og elvevann. Å bruke saltløsninger som forekommer naturlig i RED er svært økonomisk gunstig, men dersom en slik saltløsning brukes, kan det forekomme biobegroing på membranene, som vil si uønsket opphopning av organismer på kunstige nedsenkede overflater [20]. I tillegg må det gjøres energiintensive forbehandlinger av løsningene. Det er derfor gunstig å resirkulere saltløsningene, og dette gjør det mulig å bruke andre salter i RED-systemet. Dersom andre salter enn naturlige saltløsninger fra hav og elver velges, kan biobegroing av membranene unngås. [2]

RED-systemet består av membraner stablet oppå hverandre i en såkalt RED-stakk. RED-stakken består av en alternerende serie av anion- og kationbyttemembraner som er separert med porøse avstandstykker. Hver membran har en fortynnet løsning på den ene siden og en konsentrert løsning på den andre siden. [2] De positivt ladde anionbyttemembranene tillater bare negativt ladde ioner (Cl^-) å passere, og de negativt ladde kationbyttemembranene tillater bare positivt ladde ioner (K^+) å passere. Dermed vandrer kationene og anionene i motsatt retning, fra den konsentrerte til den fortynnede løsningen. Bulktransporten av kationene vil være i én retning, mens den vil være i motsatt retning for anionene. Dette skaper positive og negative poler, slik som i et batteri. Som et resultat genereres spenning over hver membran, og den totale spenningen i systemet er summen av spenningene over alle membranene. Ved å koble de to polene med en leder lages det elektrisk strøm. [21]

Generelt er det flere egenskaper som må være tilstede i elektrodialyse (ED)- og RED-systemer, som for eksempel lav elektrisk motstand, høyt overføringsnummer av motsatt ladde ioner, som vil si høy permselektivitet, lavt elektro-osmotisk vanninnhold, anti-biobegroende egenskaper, mekanisk styrke, høy kjemisk stabilitet og lave kostnader. [22] Disse egenskapene vil tas for seg i senere delkapitler.

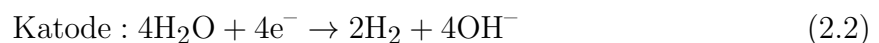
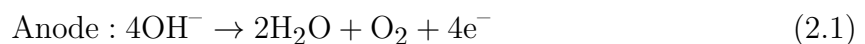
2.1.1 RED-celle

I en revers elektrodialysecelle vandrer ionene begge veier gjennom membranene. Det er flere ioner som kan vandre fra den konsentrerte løsningen til den fortynnede løsningen enn det kan vandles fra den fortynnede til den konsentrerte. Dette gjør slik at det induseres en netto ionisk strøm av anioner mot anoden, samt en netto strøm av kationer mot katoden. En slik elektrodialysecelle, hvor membranene er stablet oppå hverandre illustreres i figur 2.1. [2]



Figur 2.1: En RED-celle med vekslende anion- og kationbyttmembraner stablet oppå hverandre. Mellom membranene er den fortynnede og den konsentrerte løsningen. [2]

Som vist i figur 2.1 stables membranene oppå hverandre i en RED-stakk, og dette gjør slik at spenningen økes nok til å splitte vann. Et slikt RED-system gir reaksjonslikningene 2.1 og 2.2 for splitting av vann, hvor hydrogen produseres ved anoden og oksygen produseres ved katoden. [2]

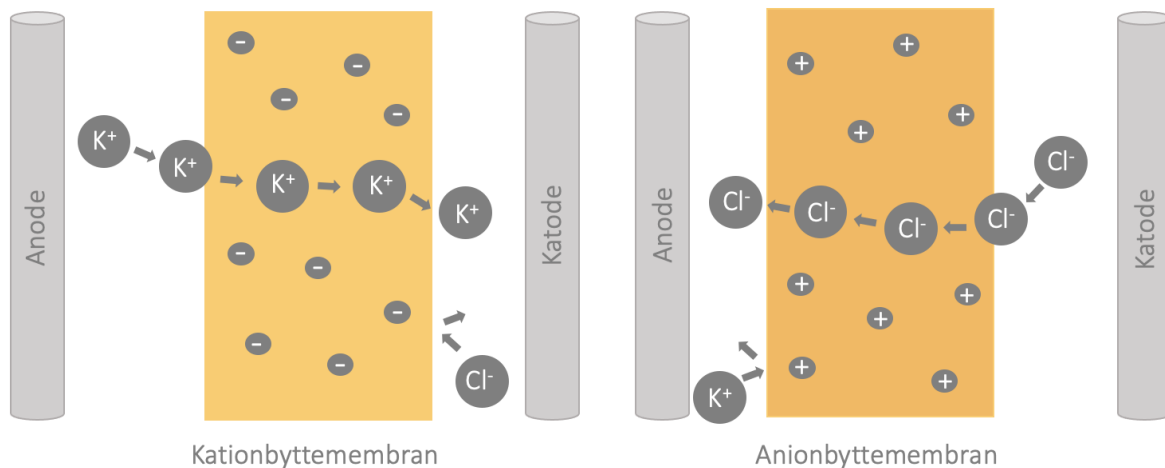


2.1.2 Ionebyttmembraner

Membranene i forsøket er ionebyttmembraner. Ionebyttmembranenes egenskaper er en av de viktigste komponentene i ED- og RED-systemer. [22] Slike membraner er semi-permeable, som vil si at membranen har så fine porer at bare enkelte typer ioner eller molekyler kan passere gjennom. [23] I ionebyttmembraner transportes visse oppløste ioner samtidig som andre ioner eller nøytrale molekyler blokkeres. Dette gjør denne type

membran elektrisk ledende. Ionebyttemembraner brukes ofte ved avsalting og kjemisk utvinning, hvor ioner fra en løsning flyttes til en annen løsning med lite passering av vann. [24]

Det er to ulike membrantyper som blir brukt i RED-prosessen i oppgavens eksperimentelle forsøk. Anionbytte er en membrantype med positiv ladning som tillater passering av anioner mens den aviser kationer. I forsøkets eksperimentelle metode blir anionbyttemembranen Selemion AMV brukt. Denne membranen har en brun farge og er gjennomsiktig. Det meste av forskningen gjort på anionbyttemembraner har primært fokusert på å utvikle membraner som tåler høyere temperaturer. Det jobbes også med å utvikle disse membranene slik at de skal tåle en høyere pH. Kationbytte er en membrantype med negativ ladning som fører til passerende kationer. Kationbyttemembranen som brukes i oppgavens forsøk er Selemion CMV. Denne har en gulere farge og er ikke gjennomsiktig, slik som anionbyttemembranen. [25] En skisse av disse ionebyttemembranene er vist i figur 2.2.



Figur 2.2: *Hvordan ionene beveger seg i ionebyttemembraner. De passerede ionene i kationbyttemembranen er kalium mens de passerende ionene i anionbyttemembranen er klor. Figuren er gjenskapt etter [26].*

De nødvendige egenskapene til en ionebyttemembran er avhengig av hvilken applikasjon som brukes. En grunnleggende egenskap er ionebyttekapasiteten, som vil si den totale mengden funksjonelle grupper som er ansvarlige for bytting av ioner i membranen. [27] I de fleste rapporter om ED- og RED-systemer måles ionebyttekapasiteten for kationbyttemembraner med natrium som motsatt ladet ion, mens klor brukes som motsatt ladet ion for anionbyttemembraner. Generelt vil en økning i ionebyttekapasitet gi en økning i permselektivitet og vanninnhold og en nedgang i membranmotstand og mekanisk styrke. [22]

Det er verdt å merke at membraner er mekanisk lite robuste og kan lett ødelegges av en funksjonsfeil i driftsprosedyren. Et annet problem er prosesskostnadene. Generelt er membranprosesser ganske energieffektive, men energiforbruket er bare en del av de totale

prosesskostnadene. Investeringsrelaterte kostnader, som membrankostnadene og kostnadene på annet prosessutstyr, har en betydelig innvirkning på den generelle økonomien til en RED-prosessen. Levetiden til membranene og prosessutstyret, samt prosedyrene for behandling av fødestrømmene og produktene har også mye å si for systemets økonomi. [28]

Virkningsgraden til kation- og anionselektive membraner for RED kan måles, og det kan ved bruk av dette finnes ut av hvilke membraner som er mest lønnsomme å bruke. Virkningsgraden til en membran blir ofte beskrevet med et overføringsnummer for det aktuelle ionet, og dette nummeret bestemmes av saltkonsentrasjonen og vannoverføringskoeffisienten. Overføringsnummeret til en ionebyttemembran er et mål på permselektiviteten til de motsatt ladde ionene gjennom en ionebyttemembran og er en av de viktigste membranfaktorene i RED-applikasjoner, da åpen krets spenningen (OCV) til et RED-system er avhengig av overføringsnummeret til ionebyttemembranene som brukes. [22]

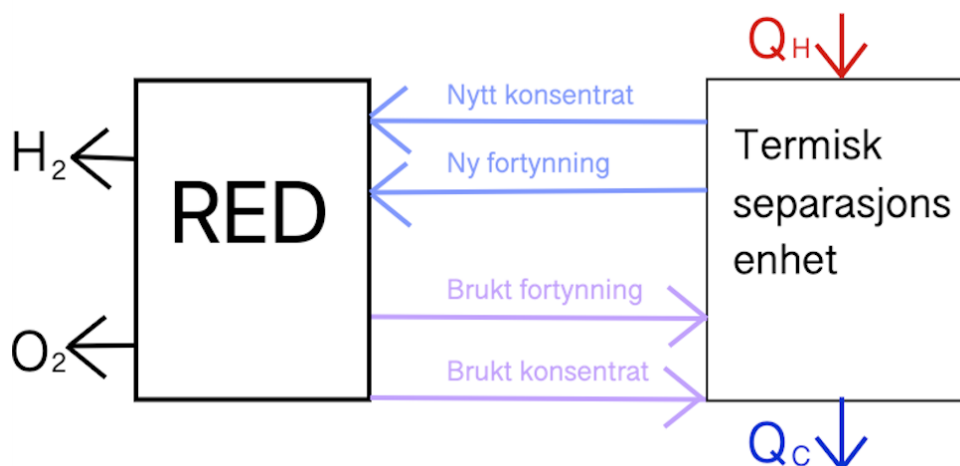
2.1.3 Elektrolytt

En elektrolytt er betegnelsen på når kjemiske forbindelser oppløses i et polart løsningsmiddel, som for eksempel vann og produserer en elektrisk ledende løsning. Salter som oppløses i vann dissosieres i positivt og negativt ladde ioner. Disse ladde partiklene kan føre elektrisitet gjennom løsningen. Elektrolyttene som anvendes oftest er basert på vann som løsningsmiddel, og de fleste industrielle elektrolyseprosesser benytter elektrolytter med vann som løsningsmiddel. [29]

Elektrolytter kan betegnes som sterke og svake avhengig av løsemiddelet som brukes. En elektrolytt betegnes som sterk i vannløsning, men kan være svak dersom et annet løsemiddel brukes, som for eksempel aceton eller benzen. En sterk elektrolytt er et stoff som løser seg fullstendig i ioner når det er oppløst i vann. Det er syrer, baser og salter som viser utpreget elektrolytisk dissosiasjon og som dermed skaper sterke elektrolytter. [29] Elektrolytten som brukes i oppgavens eksperimentelle forsøk er kaliumklorid (KCl) blandet med vann. KCl er et salt som består av kalium og klor, og regnes som en sterk elektrolytt da det dissosieres fullstendig i positivt ladde kaliumioner og negativt ladde klorioner. [29]

2.1.4 RED i sammenheng med hydrogenproduksjon

For at RED skal fungere må det være en ulikhet i konsentrasjonene som brukes i forsøket. Når RED-prosessen har pågått over lengre tid vil denne forskjellen i konsentrasjonen utlignes. Det er da behov for en metode som kan gjenopprette denne konsentrasjonsforskjellen. Ved å bruke spillvarme finnes det to metoder å tilbakestille konsentrasjonsforskjellen. Det er mulig å bruke varmen til å fordampe vannet fra en utløpskonsentert løsning og dermed sitte igjen med saltet. En annen mulighet er å felle ut salt fra den fortynnede løsningen i RED. Figur 2.3 viser et generelt skjema av regenereringen av konsentrasjonene som brukes i RED av en termisk separasjonsenhet. [2]



Figur 2.3: En modell av reverseringen av de brukte konsentrasjonene fra RED ved hjelp av en termisk separasjonsenhet. [2]

2.2 Varme

Varme er et sentralt begrep i regenereringen av konsentrasjonsforskjellen i et RED-system. Varme kan defineres som termisk energi som overføres mellom to systemer ved forskjellige temperaturer som kommer i kontakt. Den termiske energien overføres fra et varmere system til et kjøligere system. Varme skrives med symbolet Q og har SI-enheten Joule (J). Temperatur skiller seg fra varme med typisk enhet Celsius ($^{\circ}\text{C}$) eller Kelvin (K) og er et mål på den gjennomsnittlige kinetiske energien til atomene eller molekylene i systemet. Når et system absorberer eller mister varme, vil den gjennomsnittlige kinetiske energien til molekylene endres. Det vil si at overføring av varme skaper en endring i systemets temperatur dersom systemet ikke gjennomgår en faseendring. [30]

2.2.1 Carnot-virkningsgrad

Carnot-virkningsgraden er den teoretisk maksimale virkningsgraden som kan oppnås når et varmesystem kjører mellom to temperaturer: en høy temperatur, T_{varm} , og en kald temperatur, T_{kald} . Ved bruk av saltekstraksjonsmetoden er $T_{\text{varm}} = 40^{\circ}\text{C}$ og $T_{\text{kald}} = 10^{\circ}\text{C}$. Carnot-virkningsgraden er kun avhengig av den varme og kalde temperaturen og kan gis ved likning 2.3 [30]:

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{kald}}}{T_{\text{varm}}} \quad (2.3)$$

2.2.2 Spillvarme

Spillvarme er varme produsert som et biprodukt av en industriell prosess eller ved energi-produksjon. Oljeraffinering, stålproduksjon eller glassfremstilling produserer store mengder spillvarme. Denne overflødige varmen må slippes ut i miljøet, og fra Norges virksomheter og næringer slippes det ut varme som tilsvarer 20 TWh energi. Til sammenligning, produserer hele Norges vannkraftsystem 140 TWh elektrisitet i året. Det er dermed ganske

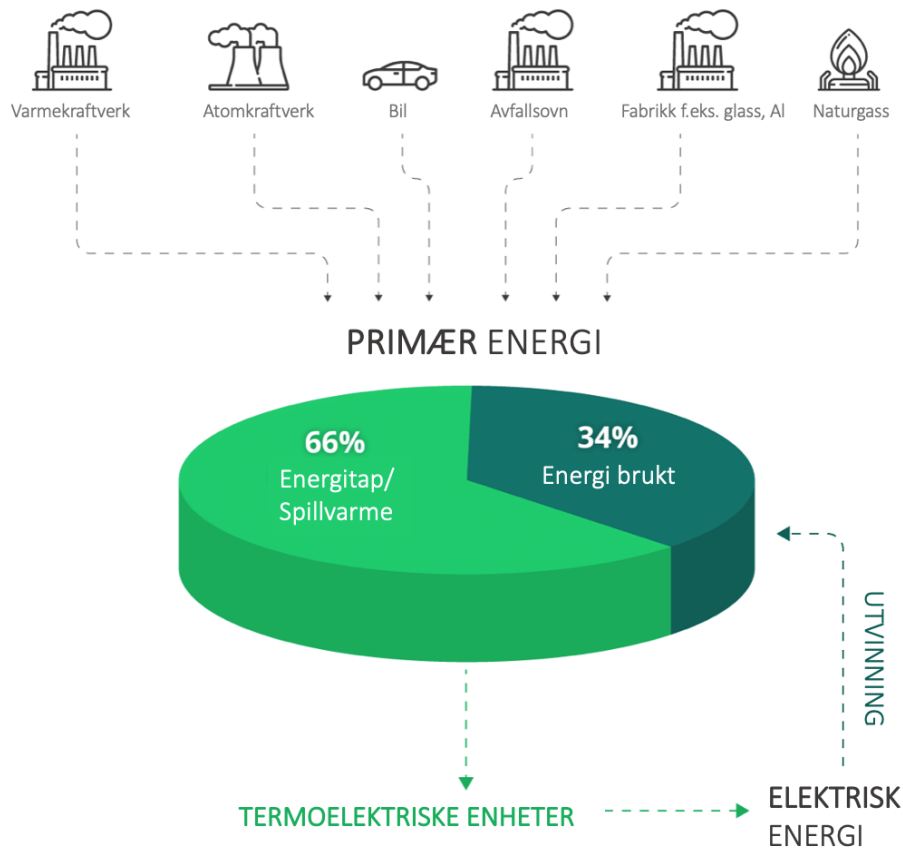
mye spillvarme som potensielt kan settes i bruk. [31]

2.2.3 Industriell spillvarme

I følge IEA slippes det ut 31 342 millioner tonn CO₂. Industriell spillvarme står for store mengder av CO₂-utslippet, da industrisektoren er en av de tre største energiforbrukende sektorene i verden. Varmen fra denne sektoren kan gjenvinnes og gjenbrukes i andre prosesser på industriområdet, eller gjøres om til strøm, kulde eller annen type varme. [32] I kull-, gass- og kjernekraftverk er det spesielt mye spillvarme. Så mye som 80 % av frigjort kjerneenergi kan gå tapt som spillvarme i eldre kjernekraftverk, men dette tapet er redusert til rundt 65 % i moderne kjernekraft. [5]

Spillvarmekilder består av varmetap overført ved ledning, konveksjon og stråling fra produktene. Ledning er en prosess der overføring av varme foregår mellom objekter ved direkte kontakt. Konveksjon refererer til varmeoverføring fra ett sted til et annet på grunn av bevegelse av væske. [33] Stråling refererer til mekanismen der varme overføres uten fysisk kontakt mellom objekter. [34] I tillegg er varme som frigjøres av forbrenningsgasser en spillvarmekilde. [35]

Varmetapet kan klassifiseres inn i tre kategorier: 1. Tap ved høy temperatur, som vil si alle tap ved temperaturer over 400 °C. 2. Tap ved middels temperatur, og denne kategorien inkluderer alle tap mellom 100 og 400 °C. Den siste kategorien er tap ved lav temperatur, som vil si alle tap ved temperaturer under 100 °C. Den tapte varmen i høytemperaturområdet kommer vanligvis fra direkte forbrenningsprosesser. Tapt varme i middels temperaturområde kommer fra eksosgassene fra forbrenningsenhetene, mens tapene fra det lave temperaturområdet kommer fra deler, produkter og utstyr i den industrielle prosessen. Figur 2.4 gir en oversikt over varmetapet i diverse industrisektorer og hvordan varmetapet blir om til elektrisk energi som kan brukes igjen. [35]



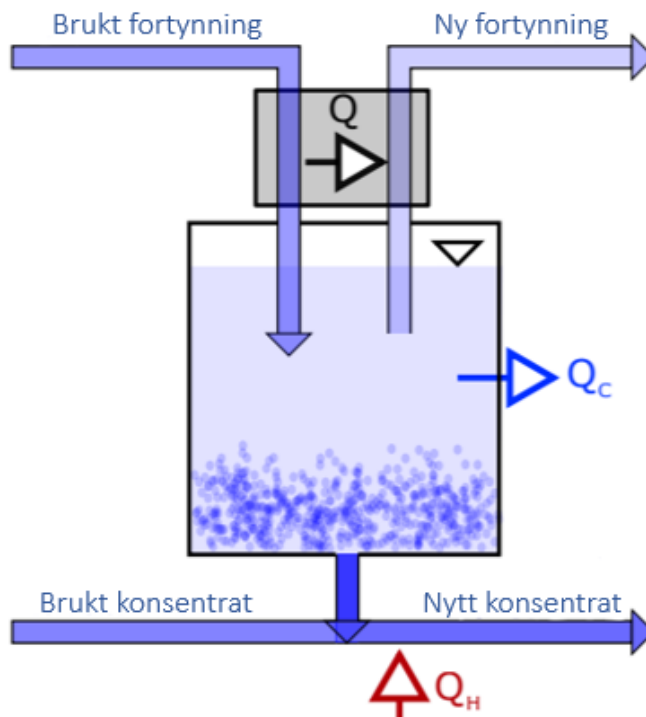
Figur 2.4: En oversikt over varmetapet i ulike industrisektorer. [36]

2.2.4 Spillvarme til hydrogenproduksjon

Spillvarme kan brukes til hydrogenproduksjon, som det vurderes å gjøre med overskuddsvarmen fra svovelsyrefabrikken ved Glencore Nikkelverk. Potensialet i RED er en konsentrasjonsforskjell over vekslende anion- og kationbytter, hvor elektrodepotensialet kan brukes direkte til vannsplitting ved RED-elektrodene. Lavkvalitet spillvarme kan brukes til å gjenopprette konsentrasjonsforskjellen i RED. [2]

2.3 Saltekstraksjon

Saltekstraksjon er en metode som kan brukes til å gjenopprette konsentrasjonsforskjellen i RED. Termisk energi blir fjernet fra den fortynnede løsningen når saltet felles ut. Saltet transporteres deretter fra den fortynnede løsningen til den konsentrerte løsningen. En Archimedespumpe eller skruepumpebasert enhet kan brukes til å transportere saltet der oppslemming av bunnfallet fører til en kontinuerlig bevegelse for å unngå opphoping av saltet. Dersom denne metoden brukes til å regenerere konsentrasjonene i RED, er det nødvendig å bruke to løsninger med høy konsentrasjon på begge løsninger. Dette vil derimot gi lavere effekt i revers elektrodialysen da permselektiviteten går ned. Metoden for utfelling av salt er illustrert i figur 2.5. [2]



Figur 2.5: Illustrasjon av den termiske separasjonsenheten ved bruk av metoden for utfelling av salt. [2]

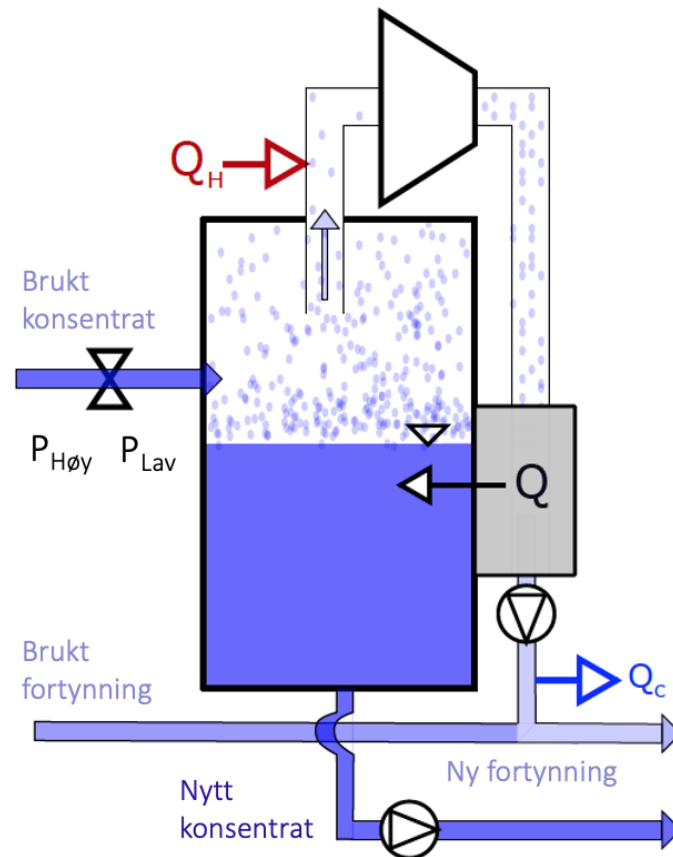
Mengden saltekstraksjon bestemmes av hvor konsentrert den utløpsfortynnede løsningen er og løselighetsgrensen ved den temperaturen separasjonsprosessen drives ved. Konsentrasjonen av den fortynnede innløpsløsningen er derfor begrenset av saltets løselighet ved temperaturen i utfellingsprosessen. For å minimere energibruken under nedkjøling kan det brukes naturlige kjølesystemer. Glencore Nikkelverk ligger rett ved havet, og sjøvann vil dermed være en gunstig nedkjølingsmetode. Den viktigste bidragsyteren til energibehovet er oppvarmingen av saltoppslemmingen fra sjøvannstemperatur (cirka 10 °C) til driftstemperatur på 40 °C. Varme overføres dermed mellom to temperaturer, som gjør det mulig å beregne Carnot-virkningsgraden. For å spare energi, kan varme fra den brukte fortynnede løsningen byttes ut med den regenererte fortynnede løsningen. [2]

2.4 Fordampningsregenerering

En annen metode for å regenerere konsentrasjonene som brukes i RED er fordampningsregenerering. Dette konseptet bruker faseendringsteknikker, som gjør slik at det kan brukes spillvarme ved en lav temperatur. Lavtemperatursvarme er dermed det eneste forbruksmaterialet i det lukkede RED-systemet. [2]

Fordampningsregenerering går ut på å fordampe vann fra en konsentrert løsning. Konsentratløsningen som blir brukt dekomprimeres til vannet fordampes, og det er et begrenset behov for utvendig termisk energi, Q . Trykket må reduseres helt til 7 mbar for å senke kokepunktet for vann til 40 °C, og deretter må varme tilføres for å fordampe vann. Temperaturen som brukes er avhengig av trykket, og denne temperaturen holdes ved at

gassen overfører termisk energi til den brukte konsentratløsningen. Fordampningsprosessen holdes gående helt til den innledende delen av konsentrasjonen gjenopprettes, og det fordampete vannet tilsettes den fortynnede løsningen fra cellen. Pumper må brukes for å avlaste trykket i beholderen. [2] Figur 2.6 illustrerer metoden for fordampningsregenerering med den termiske separasjonsenheten.



Figur 2.6: En modell av den termiske separasjonsenheten i figur 2.3 ved bruk av fordampningsmetoden. [2]

Konsentrasjonspår på 1 M/0.95 M, 2 M/1.95 M, samt 3 M/2.95 M ble brukt i forsøket for å få verdier som tilsvarer det som vil fås i fordampnings- og utfellingsregenerering. Dersom metoden for fordampningsregenerering brukes vil en løsning med høy konsentrasjon og en løsning med lav konsentrasjon være gunstig for å få høyere permselektivitet. [2]

2.5 Permselectivitet

Permselectivitet i sammenheng med membraner er begrepet som brukes til å definere materialer som tillater ioner til å gå gjennom og passere, og det er et mål på en membrans evne til å skille mellom anioner og kationer. Permselectiviteten til en ionebyttemembran måler overføringen av elektriske ladninger av spesifikke motsatt ladde ioner i forhold til den totale ladningstransporten gjennom membranen. Den kan bestemmes ved å måle potensialforskjellen over ionebyttemembranen. På hver side av membranen er ioniske løsninger med forskjellig sammensetning, for eksempel 0.95 M og 1 M kaliumklorid, som er blandet godt. KCl velges vanligvis som elektrolytt da kalium- og kloridioner har samme mobilitet. [37] Permselectiviteten kan beregnes ved bruk av Nernst likning 2.4:

$$\alpha = \frac{E_{\text{målt}}}{\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{m_c \gamma_c}{m_d \gamma_d} \right)} \quad (2.4)$$

I likning 2.4 er R den ideelle gasskonstanten, T temperaturen i Kelvin, F Faradaykonstanten, z valensnummeret til ionene som transporteres og α permselectiviteten. m_c og m_d , samt γ_c og γ_d er henholdsvis molaliteten og aktivitetskoeffisientene for den konsentrerte og den fortynnede løsningen. $E_{\text{målt}}$ er den eksperimentelle gjennomsnittsspenningen subtrahert med bias-spenningene. Bias-spenningene er spenningsmålingene som blir tatt når det går null strøm i systemet. Aktivitetskoeffisientene kan beregnes ved bruk av vedlegg A. En trendlinje kan lages med molalitetsverdiene oppgitt i vedlegget, og trendlikningen kan brukes til å finne aktivitetskoeffisientene. Permselectiviteten kan finnes ved å dele den eksperimentelle spenningen på den ideelle, teoretiske spenningen og har mye å si på hvor høy spenning som kan fås ut av revers elektrodialysen. [2]

2.6 Hvordan motstand påvirker hydrogenproduksjon

Motstand, også kjent som ohmsk motstand eller elektrisk motstand, er et mål på motstanden mot strømmen i en elektrisk krets. Motstand måles i ohm og symboliseres med den greske bokstaven omega (Ω). [38] Når spenning påføres over et objekt vil det være elektrisk strøm gjennom den. Den påførte spenningen over objektet er direkte proporsjonal med strømmen gjennom den, og konstanten av proporsjonalitet er derfor motstand. Motstand definerer dermed forholdet mellom den påførte spenningen og strømmen gjennom et objekt. [39] Hva motstand vil si for hydrogenproduksjonen i et RED-system vil forklares i de neste delkapitlene.

2.6.1 Impedans

Z , eller impedans, er et komplekst tall, med samme enhet som motstand og SI-enheten ohm (Ω). Impedansen til en elektrisk krets tar hensyn til påvirkning av kapasitans og induktans og er mer komplekst enn motstand da påvirkningen av kapasitans og induktans varierer med frekvensen til strømmen som går gjennom kretsen. Dette betyr at impedansen varierer med frekvens. I kartesisk form er impedans definert som likning 2.5:

$$Z = R + jX \quad (2.5)$$

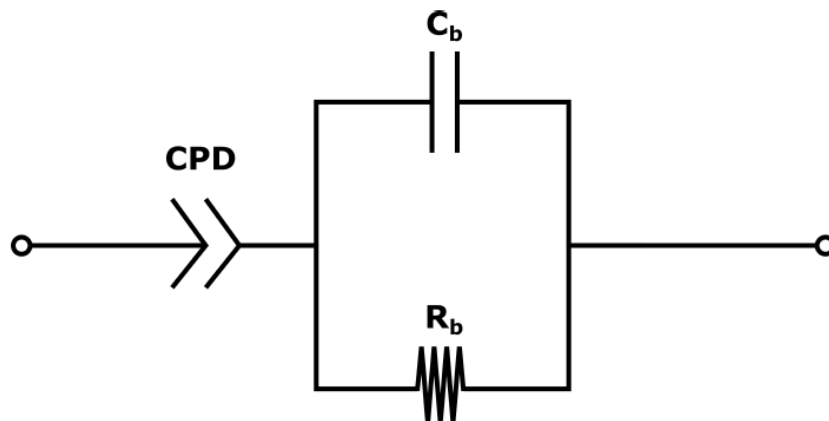
der den reelle delen av impedansen er motstanden R (Z_{real}) og den imaginære delen er reaktansen X (Z_{imag}). [40] Motstandskomponenten R oppstår når strømførende ladde partikler kolliderer med lederens indre struktur. Reaktanskomponenten X er en motstand mot bevegelsen av elektrisk ladning som oppstår fra magnetiske og elektriske felt i kretser med vekselstrøm.

2.6.2 Elektrokjemisk impedansspektroskopi

Elektrokjemisk impedansspektroskopi (EIS) går ut på å påføre en oscillerende strøm eller et potensial til systemet ved en bestemt frekvens. Amplituden og faseforskyvningen til spenningen eller strømmen blir målt slik at det er mulig å finne impedansen til systemet. [2] EIS-data blir ofte analysert ved at det tilpasses til en ekvivalent elektrisk kretsmodell. De fleste kretselementene i modellen er vanlige elektriske elementer som motstander, kondensatorer og spoler. [41]

Systemet som brukes for målingene i denne oppgaven er en membran komprimert mellom to elektroder. Den ekvivalente kretsen består derfor av tre komponenter i serie: to elektrode-membran-grensesnitt, samt en membran-bulkimpedans, R_b . Grensesnittimpedansene mellom membranen og elektrodene består av en kapazitiv impedans, C_{dl} , som tilsvarende kapasitansen til dobbeltlagene. Et dobbeltlag oppstår på overflaten til et objekt når den utsettes for en væske. Den kapasitive impedansen ligger parallell med en motstand (R_{dl}), som modellerer motstanden til blokkeringsgrensesnittene. Det vil da være to kapasitive impedanser, C_{dl1} og C_{dl2} , samt to tilhørende motstander, R_{dl1} og R_{dl2} . Membranimpedansen er en bulkmotstand, som er parallell med en bulkkondensator, C_b , da dobbeltlagene bygger seg opp i porene i membranen. [2, 42]

Siden Faraday-ladning ikke kan krysse grensesnittet, vil oppførselen til elektroden kun være kapasitivt. Dette gjør slik at motstandene, R_{dl1} og R_{dl2} , kan utelates fra kretsen. Det er små uregelmessigheter i de fleste elektroder, og dette gjør at man må bruke konstant-faseelement (CPE) i stedet for en kondensator når man analyserer impedansen. Et konstant-faseelement er en ekvivalent elektrisk krets-komponent som modellerer oppførselen til et dobbeltlag. Den ekvivalente kretsen for elektrodemembransystemet blir dermed slik som i figur 2.7. [2, 42]



Figur 2.7: Den ekvivalente kretsen for en våt membran mellom to elektroder, med en bulkmotstand og en bulkkondensator. Konstant-faseelementet (CPE) er grensesnittkapasitansen. [41]

Videre kan den totale impedansen til systemet beskrives ved likning 2.6. Grensesnittimpedansen kan beskrives ved et konstant faseelement (CPE), og dette er den første delen av likning 2.6. C_{dl} er uavhengig av ω , og n er mellom 0.5 og 1. Dersom $n = 1$, blir den første delen av likningen impedansen til en ren kondensator. [42]

$$Z = \frac{1}{i\omega C_{dl}^n} + \frac{1}{1/R_b + i\omega C_b} \quad (2.6)$$

Ved en gitt frekvens (1 MHz) vil mesteparten av impedansen være fra membranmotstanden, R_b , og denne motstanden kan bli funnet fra et Nyquist-plott. Et Nyquist-plot dannes når den reelle delen av impedansen plottes på X-aksen og den imaginære delen plottes på Y-aksen i et diagram. [2]

2.6.3 Membranmotstand

Membranmotstand kan defineres som den elektriske motstanden per 1 cm^2 areal av en ionebyttemembran, og det er en av de viktigste egenskapene i en ionebyttemembran for RED-applikasjoner. Dette skyldes at den indre elektriske motstanden til et RED-system avhenger av membranmotstanden til kationbyttemembranen (CEM) og anionbyttemembranen (AEM) i RED-stakken. Membranmotstanden er direkte proporsjonal med både ionisk mobilitet og de ioniske konsentrasjonene i ionebyttemembranen og er derfor også avhengig av ionebyttekapasiteten for ionebyttemembraner. [22] Det vil være gunstig med en lavest mulig motstand i membranene for å få høyere strøm. Desto lavere motstand det er i membranene, desto høyere blir hydrogenproduksjonen. For å minimere motstand og effekttap, er det viktig at membranene har en høy ionisk ledningsevne. [43] Likning 2.7 er for den totale motstanden i et RED-system.

$$R_{\Omega} = R_{AEM} + R_{CEM} + R_d + R_c \quad (2.7)$$

I likning 2.7 er R_{Ω} den totale teoretiske ohmske motstanden til RED-stakken, R_{AEM} er motstanden til anionbyttemembranen, R_{CEM} er motstanden til kationbyttemembranen, R_d er motstanden til den fortynnede løsningen som flyter mellom membranene, mens R_c er motstanden til konsentratet. Den eksperimentelle membranmotstanden kan finnes ved å finne Z_{real} -verdien der Z_{imag} er lik null. Dette kan gjøres for bias-målingene i den eksperimentelle delen av oppgaven, og denne verdien kan da trekkes fra alle målingene. Motstanden for alle målingene ganges med arealet til membranen for å finne membranmotstanden. [2]

2.6.4 Effekt

Ved bruk av RED genereres kraft fra å blande vann med forskjellig saltinnhold. Netto effekttetthet, som vil si effekt per membranareal, bestemmes av flere faktorer, som blant annet membranpotensialet, ohmsk motstand, motstanden på grunn av ulike bulkkonsentrasjoner, grenselagets motstand og den nødvendige kraften for å pumpe fødestrømmene. Effekten til en RED-stakk er stakkspenningen multiplisert med strømmen, som vist i likning 2.8 [19, 2]

$$P = E \times i - R_{\Omega} \times i^2 \quad (2.8)$$

hvor P er effekten til RED-stakksystemet, E er spenningen, i er strømtettheten, og R_{Ω} er motstanden. Spenningen som trengs for hydrogenproduksjon er 1.23 V, og strømtettheten kan finnes ved maksimal effekt. [2]

2.6.5 Resistivitet

Resistivitet vil si motstanden som elektrisk strøm møter når den går gjennom et materiale og kan defineres som forholdet mellom elektrisk feltstyrke og strømtetthet i et materiale. [44] Resistiviteten er nyttig for å sammenligne forskjellige materialer på grunnlag av deres evne til å lede elektrisk strøm. Høy resistivitet betegner dårlig evne til å lede elektrisk strøm. En lav resistivitet indikerer et materiale som lett leder elektrisk strøm. Resistivitet er ofte representert med den greske bokstaven rho (ρ), og SI-enheten er ohm-meter (Ω m). [45, 46]

Ytelsen til et RED-system bestemmes av den maksimale effekten som kan produseres per membranareal og av maksimal virkningsgrad. Virkningsgraden til prosessen i et RED-system er et stort hinder, og en økning i membranresistivitet reduserer prosessvirkningsgraden. Av den grunn, er membranresistiviteten en nøkkelparameter for å optimalisere systemet. [47]

2.7 Membranenes vannopptak

Vanninnholdet i en ionebyttemembran er av betydning da membranegenskapene, som for eksempel overføringsnummer, elektrisk motstand, mekanisk styrke og biobegroing er avhengig av vanninnholdet til membranen. [22] Med likning 2.9, kan vannopptaket til membranene beregnes.

$$\varphi = \frac{m_{\text{våt}} - m_{\text{tørr}}}{m_{\text{tørr}}} \times 100 \quad (2.9)$$

φ er vanninnholdet i membranen. $m_{\text{tørr}}$ og $m_{\text{våt}}$ representerer henholdsvis massen av den tørre membranen og massen av den samme membranen etter hydrering. [48] Vanninnholdet er blant annet avhengig av ionebyttekapasiteten, arten av ionebyttegruppen og løsemiddelet som brukes. [22]

3 Metode

Metoden er basert på et revers elektrodialysesystem. Det eksperimentelle oppsettet og metoden bak forsøkene vil beskrives i dette kapittelet. Membranene som ble brukt beskrives, samt løsningen som ble valgt til utførelsen av forsøkene.

3.1 Membraner og løsninger

Membranene som ble brukt i forsøkene er kationbyttmembranen Selemion CMV og anionbyttmembranen Selemion AMV, lagd av «Asahi Glass Co., Ltd., Japan». Disse membranene er standard elektrodialyse-membraner med god permselektivitet, samt relativt lav motstand. Dette gjør de gunstige til forsøkets formål.

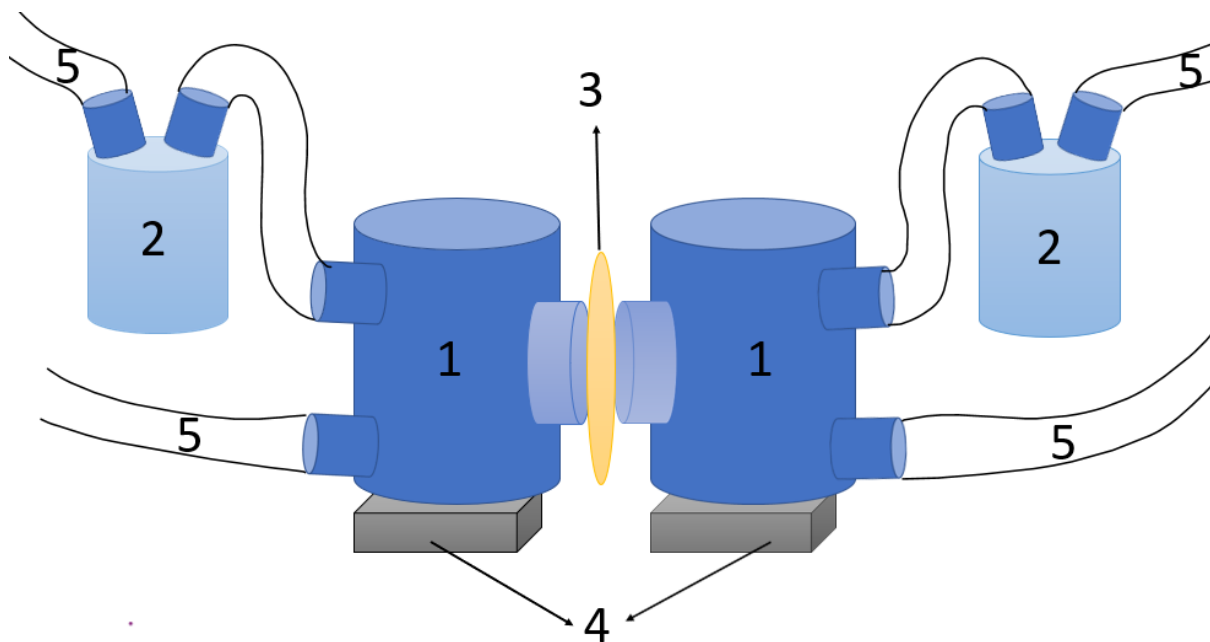
To uker før forsøkene ble gjennomført, ble membranene lagt i løsninger av 1, 2 og 3 M kaliumklorid (KCl). Løsningene ble byttet ut med ferske løsninger to ganger i løpet av de to ukene. KCl som ble brukt er *EMSURE® for analysis, Supelco®* fra Merck. KCl har en løselighet på cirka 4.2 mol/L ved romtemperatur. Forsøket ble utført ved romtemperatur på 22 °C. Det var nødvendig å holde løseligheten under dette ved forsøkets utførelse. De fortynnede løsningene lages ved 0.95 M, 1.95 M og 2.95 M. 0.05 M er den konsentrasjonen som typisk brukes i den fortynnede løsningen for å ha litt ledningsevne og ikke gi for store ohmske tap.

3.2 Permselektivitet

Permselektiviteten kan finnes ved å måle spenningen til tre kationbyttmembraner og tre anionbyttmembraner, med én av hver i konsentrasjonene 1, 2, og 3 M. For å finne permselektiviteten til membranene, ble Gamry Interface 5000E potensiostatet brukt til å utføre målingene. Videre ble vedlegg A og B brukt til å beregne resultatene presentert i kapittel 5.3.

3.2.1 Eksperimentelt oppsett

Det eksperimentelle oppsettet bestod av fire glassbeholdere, seks mettede KCl-løsninger: tre fortynnede og tre konsentrerte, to magnetplater som gjorde slik at to magnetrør snurret inni glassbeholderne, rør inn og ut av pumpen, en gummiring for å holde membranene på plass, samt et pumpesystem for å pumpe løsningene inn og ut av systemet. Metallskruer og svarte blokker holdt systemet på plass når vann pumpes inn i systemet. Systemet var koblet til Gamry Interface 5000E potensiostatet med ledninger med kniper, som ble koblet til en PC som viste grafer av de målte spenningsverdiene med kilosekund (ks) på x-aksen og mikroVolt (mV) på y-aksen. Figur 3.1 viser det eksperimentelle oppsettet for permselektivitetmålingene.



Figur 3.1: Skisse av oppsettet for permselektivitetmålinger. 1 er glassbeholdere hvor elektrolytten er i kontakt med membranen og inneholder en magnetrører, 2 er beholdere for mettede KCl-løsninger, 3 er membranen, 4 er magnetene for omrøring og 5 er rørene inn og ut av pumpen.

3.2.2 Eksperimentell metode

Potensialforskjellen når det så og si går null strøm ble målt først. Dette er den åpne cellespenningen (OCV) eller bias-potensialet. OCV ble målt i 10 minutter i en 4 M KCl-løsning med Gamry Interface 5000E potensiostatet. OCV ble målt før og etter eksperimentet slik at samme bias-potensial ble oppnådd. Bias-målingene ble trukket fra gjennomsnittet av spenningsmålingene i beregningene.

For å utføre spenningsmålingene, ble det tatt i bruk tre konsentrerte og tre fortynnete KCl-løsninger. Den lave konsentrasjonen ble pumpet inn på den ene siden av systemet, og den høye konsentrasjonen ble pumpet inn på den andre siden. Membranen ble plassert mellom de to løsningene med forskjellige konsentrasjoner. En gummiring på den ene siden av membranen forhindret lekkasje. Magnetrørene i glassbeholderne (1 på figur 3.1) begynte å spinne.

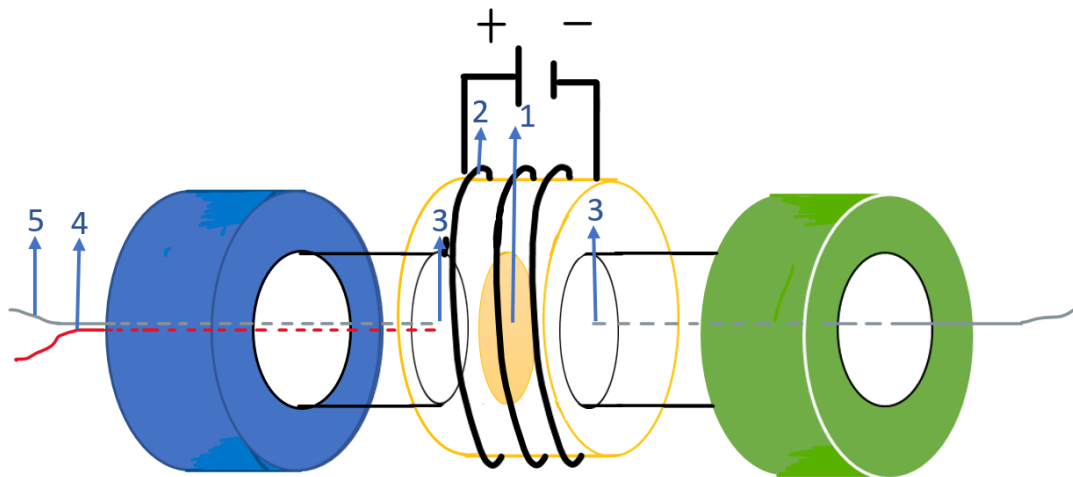
Hver membran (Selemion CMV og Selemion AMV) ble målt med hvert konsentrasjonspar: 1 M/0.95 M, 2 M/1.95 M, samt 3 M/2.95 M. Spenningsverdier for hver membran og konsentrasjonspar ble målt med Gamry Interface 5000E potensiostatet. Gjennomsnittet av spenningsverdiene gjorde det mulig å beregne permselektiviteten, som vist i likning 2.4.

3.3 Membranmotstand

Motstanden til membranene ble målt for membranene Selemion CMV og Selemion AMV i 1, 2 og 3 M konsentrasjoner. Dette ble gjort med 1, 3 og 5 oppkuttede deler av samme membran, stablet oppå hverandre i en såkalt stakk. Forsøket ble utført 9 ganger til sammen for hver konsentrasjon og membrantype.

3.3.1 Eksperimentelt oppsett

Oppsettet inneholdt to platinaelektroder med en radius på 1 cm og tykkelse på 1 mm. Membranene ble plassert mellom disse. Platinakabler var koblet til elektrodene og montert i en sylinder, og ledningene var synlige i endene. Et rør var skyvd tett rundt sylinderelementene som inneholdt elektrodene og membranene. Trykket på membranen ble kontrollert ved å plassere sylinderen i en skrueklemme, for så å stramme det til et trykk på 2 Nm med en sekskantet M6 bolt. Skrueklemmen gjorde det slik at trykket ble jevnt fordelt utover membranene. Det eksperimentelle oppsettet belyses i figur 3.2.



Figur 3.2: Skisse av målecellen for ledningsevnen til membranene. 1 er membranen, 2 varmekabelen, 3 platinaplatene, 4 enden av termoelementet ut av cellen, og 5 enden av platinatråden som kommer ut av cellen.

Galvanostatisk elektrokjemisk impedansspektroskopi ble utført med to elektroder, og Gamry Interface 5000E potensiostat ble brukt til å utføre målingene. Innstillingene for impedansmålingene er gitt i tabell 3.1.

Tabell 3.1: De galvanostatiske EIS innstillingene for potensiostatet. * rms = root mean square, $\approx 0.7 \times$ toppstrøm.

Innstilling	Verdi
DC strøm [A]	0
AC strøm [A rms]*	0.001
Innledende frekvens [Hz]	1 MHz
Endelig frekvens [Hz]	5
Punkt/dekade	10

3.3.2 Eksperimentell metode

For å måle motstanden til membranen, ble det skjært ut en liten, sirkulær del av membranen på 1 cm. Den oppkuttete membransirkelen ble plassert mellom to elektroder. Membransirkelene ble dyppet i løsningene før de ble plassert mellom elektrodene, og det ble sørget for at det ikke var bobler tilstede, både mellom membranene og mellom elektrodene. Motstanden til membranene ble målt ved bruk av elektrokjemisk impedansspektroskopi. Det ble gjort galvanostatiske impedansmålinger med Gamry Interface 5000E potensiostatet. Nyquist-plottet ble brukt for å oppnå de eksperimentelle resultatene.

For hver konsentrasjon og membrantype (AMV og CMV) ble det kjørt tre eksperimenter med 1, 3 og 5 membraner stablet inne i cellen for å finne motstanden for forskjellige tykkelser. Deretter ble tykkelsen til membranene på 3 ulike steder målt med et mikrometer. Gjennomsnittstykkelsen ble funnet, og motstanden ble plottet mot tykkelsen til membranen.

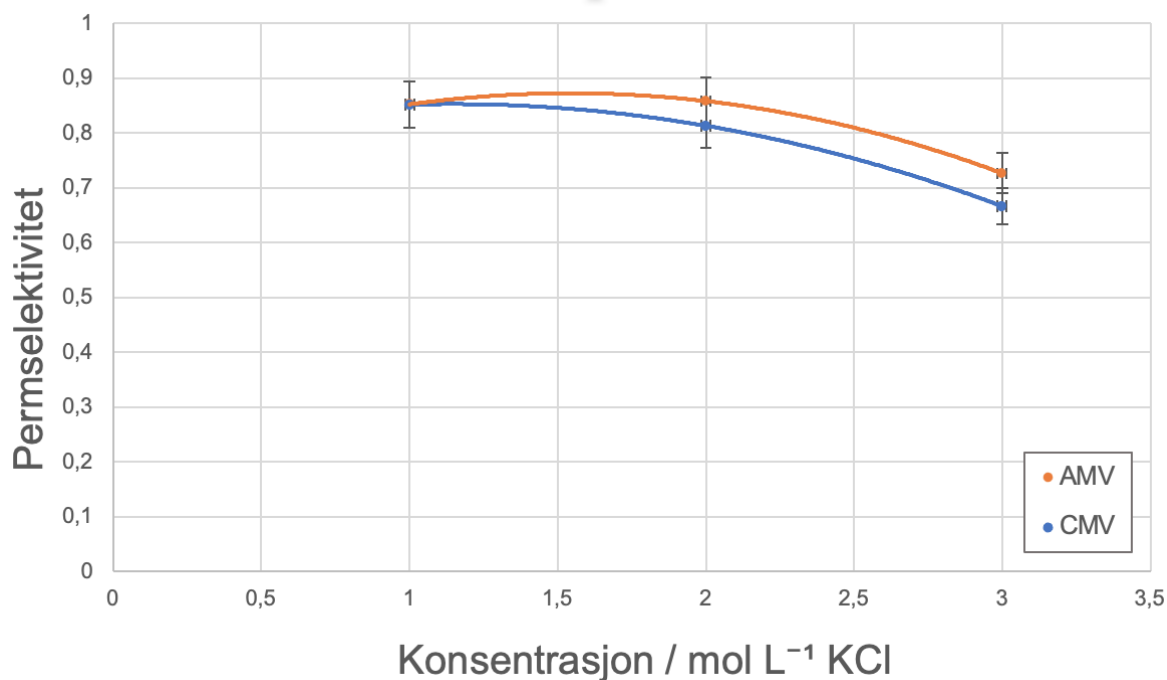
Til slutt ble membranene veid og satt til tørk. For å bestemme $m_{\text{våt}}$ i likning 2.9, ble membranene hydrert ved å senke de ned i sin tilsvarende KCl-løsning i flere dager. Før prøven ble veid, ble overflaten av prøven rensert ved å lett riste av overflødig væske for å sørge for at tilstrekkelig mengde væske satt igjen i membranene. For å bestemme $m_{\text{tørr}}$ i likning 2.9 ble membranene tørket i to uker ved å plassere de i en glassbeholder. Membranene ble deretter veid med en analysevekt.

4 Resultat

I dette kapitlet presenteres resultatene fra den eksperimentelle metoden for permselektivitet, motstand og vannopptak. Videre kobles disse resultatene til hydrogenproduksjonen ved Glencore Nikkelverk, og det gjøres økonomiske beregninger for å finne ut hydrogenproduksjonen som kan forventes der det er rundt 4 MW varme tilgjengelig.

4.1 Permselektivitet

Resultatet fra de eksperimentelle målingene viser at spenningen synker med økt konsentrasjon. De målte spenningsverdiene er vist i vedlegg B i tabell B.1 og ble brukt til å beregne permselektiviteten til membranene. Videre ble vedlegg A brukt til å finne aktivitetskoeffisientene, som vist i likning 2.4. Figur 4.1 viser permselektiviteten plottet mot de ulike konsentrasjonene, 1, 2 og 3 M. Feilmarginer er angitt for permselektiviteten ved et 95 % konfidensintervall. Usikkerheten i konsentrasjonen er innenfor $\pm 0.5\%$ av konsentrasjonene, og feilmarginene til konsentrasjonene er dermed ± 0.015 mol/L.

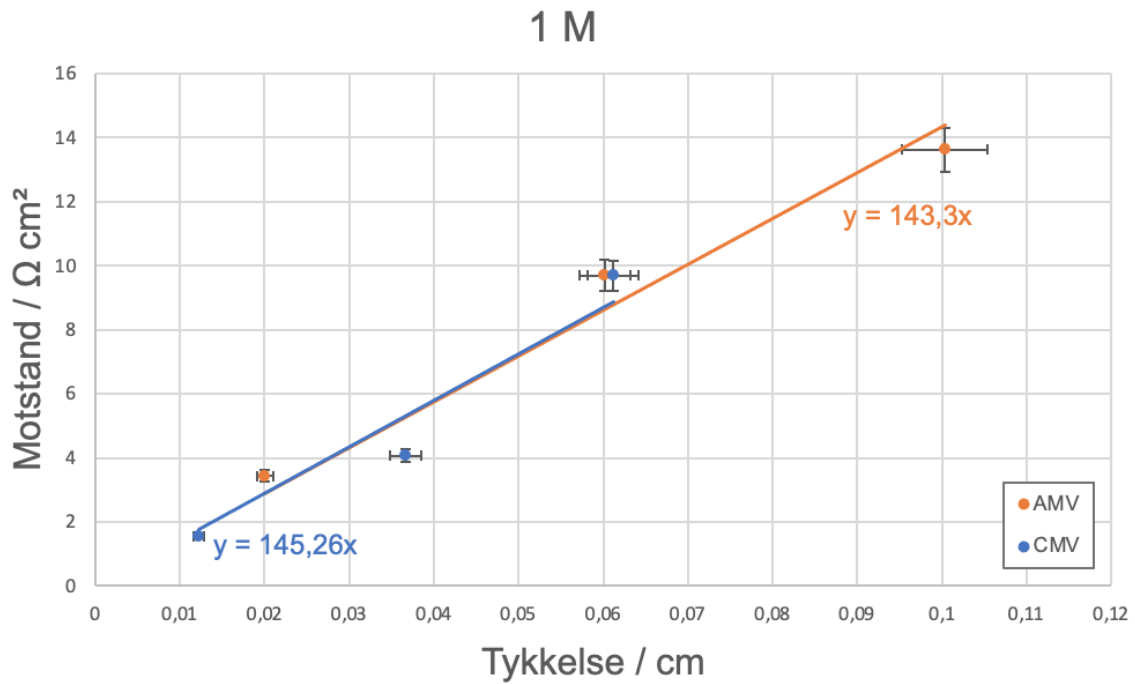


Figur 4.1: Permselectivitet plottet mot konsentrasjon KCl for anion- og kationbyttmembraner.

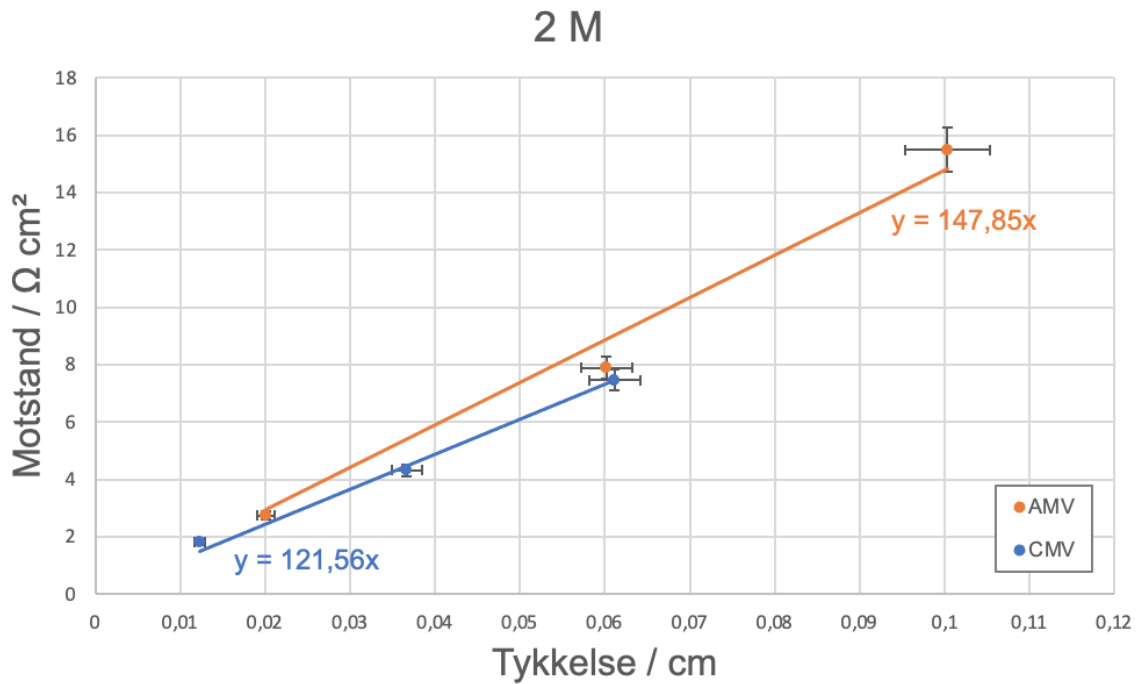
I Figur 4.1 illustreres hvordan konsentrasjonen påvirker permselectiviteten. Permselectiviteten reduseres med økt konsentrasjon. Permselectivitetsverdiene ligger mellom 0.6 og 0.9, og det er dermed en ganske liten nedgang med høyere konsentrasjon. For CMV-membranene synker permselectiviteten med 4.5 % fra 1 M til 2 M. Det er også en nedgang fra 2 M til 3 M på 18.0 %. AMV-membranene har noe høyere permselectivitet enn CMV-membranene. For AMV-membranene øker permselectiviteten med 1.4 % fra 1 M til 2 M mens det er en nedgang på 15.3 % fra 2 M til 3 M.

4.2 Motstand

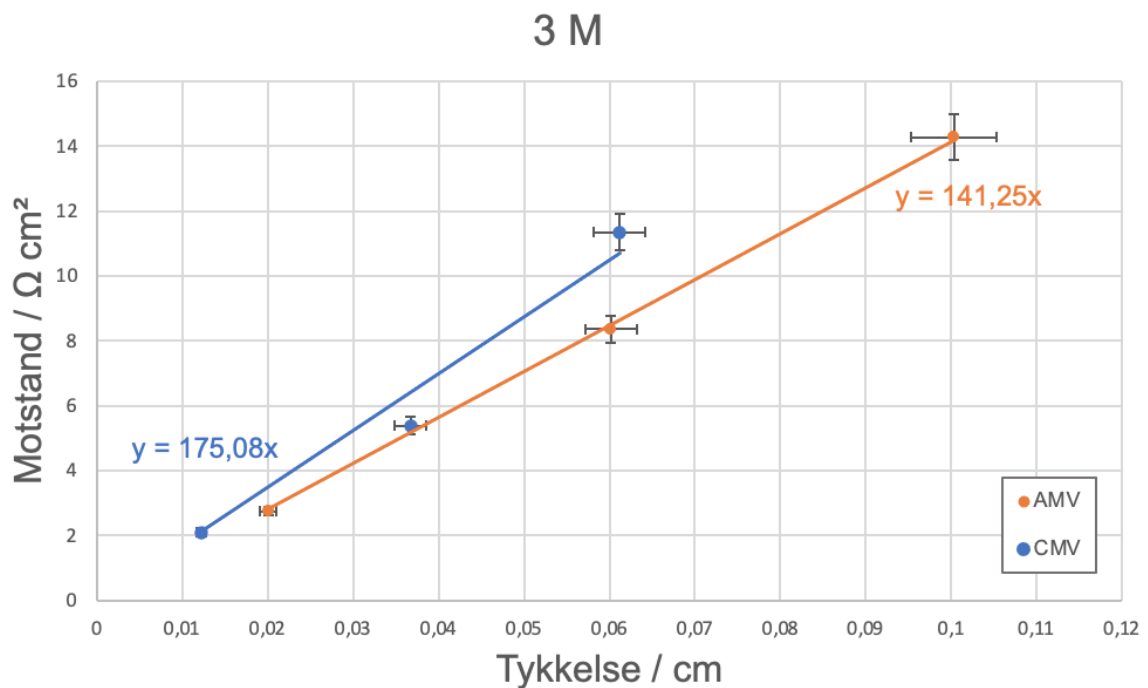
Membranmotstanden for de ulike membranene ble bestemt ved galvanisk impedansspektroskopi. Arealnormalisert membranmotstand (dvs. motstand multiplisert med membranarealet) er plottet mot membrantykkelse i Figur 4.2, 4.3 og 4.4 for henholdsvis 1, 2 og 3 M KCl løsninger. Lineær regresjon ble benyttet til å tilpasse motstanden som en funksjon av tykkelsen, hvor stigningstallet er gitt som resistiviteten. 95% konfidensintervall er angitt som feilmarginer for både motstanden og tykkelsen.



Figur 4.2: Motstand plottet mot tykkelse i 1 M KCl for AMV og CMV.



Figur 4.3: Motstand plottet mot tykkelse i 2 M KCl for AMV og CMV.



Figur 4.4: Motstand plottet mot tykkelse i 3 M KCl for AMV og CMV.

I figurene 4.2, 4.3 og 4.4 øker motstanden med tykkelsen, både for AMV-membranene og CMV-membranene. Motstanden er lavere for CMV-membranen enn AMV-membranen i alle konsentrasjoner. Minimum motstandsverdi er ved $1,57 \Omega\text{cm}^2$ for CMV-membranen og ved 1 M og $2,75 \Omega\text{cm}^2$ for AMV-membranen ved 2 M. Resisitiviteten til membranene

er stigningstallet til grafene. Resistiviteten er gitt i tabell 4.1.

Tabell 4.1: *Resistiviteten til membranene i 1, 2 og 3 M konsentrasjoner.*

	Anionbytte	Kationbytte
ρ 1 M [Ωcm]	143.3	145.3
ρ 2 M [Ωcm]	147.9	121.6
ρ 3 M [Ωcm]	141.3	175.1

4.3 Vannopptak

Anion- og kationbyttmembranenes vekt ble målt som forklart i delkapittel 8.3, og dette gjorde det mulig å beregne vannopptaket, som vist i likning 2.9. Tabell 4.2 viser det beregnede vannopptaket til membranene i 1, 2 og 3 M konsentrasjoner.

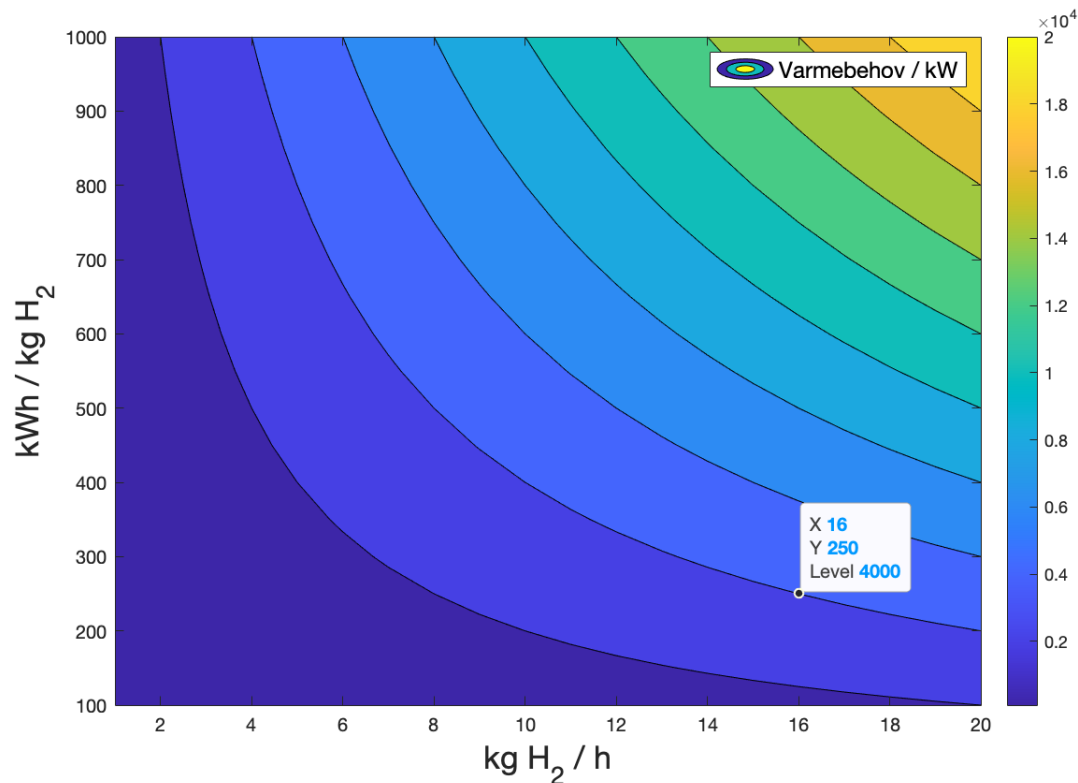
Tabell 4.2: *Vannopptaket til AMV- og CMV-membranene i 1, 2 og 3 M konsentrasjoner.*

	Anionbytte	Kationbytte
$W_u\%$ 1 M	63.30	38.87
$W_u\%$ 2 M	33.19	33.69
$W_u\%$ 3 M	32.50	29.47

Fra 1 M til 2 M, synker vannopptaket til AMV-membranen med 30.11 %. Fra 2 M til 3 M synker vannopptaket med 0.69 %. Samme synkende trend observeres for CMV-membranen med 5.18 % nedgang fra 1 M til 2 M og 4.22 % nedgang fra 2 M til 3 M.

4.4 Økonomisk analyse ved Glencore Nikkelverk

På Glencore Nikkelverk er 4 MW varme tilgjengelig. For å illustrere mulige verdier for hvor mye hydrogen som kan produseres og hva varmebehovet for å produsere hydrogenet er, lages det et konturplot. Figur 4.5 viser et konturplot, med hydrogenproduksjon og varmebehov som henholdsvis x- og y-aksen. Dette gjør det mulig å finne en z-verdi, som viser det faktiske varmebehovet i kW.



Figur 4.5: Konturplot av varmebehovet som trengs til å produsere hydrogen.

I figur 4.5 betyr 4000 kW at det er nødvendig å holde seg innenfor de mørkeste områdene. Denne oppgaven tar utgangspunkt i det markerte punktet, hvor hydrogenproduksjonen er 16 kg H₂/h. Det betyr at det er nødvendig å holde seg under 250 kWh/kg for at dette skal havne under 4000 kW.

5 Diskusjon

Dette kapitlet tar for seg refleksjoner knyttet til forsøkets resultater for permselektivitet, motstand og vannopptak, samt hva disse resultatene vil si for Glencore Nikkelverk. Det vil hovedsakelig fokuseres på det økonomiske aspektet, som vil si å sette kostnadene til de ulike hydrogenproduksjonsmetodene opp mot hverandre, samt å se på om det vil være mest gunstig å produsere hydrogen versus å selge overskuddsvarmen. Til slutt vil det diskuteres rundt metoder for videre arbeid og våre forslag til hva Glencore Nikkelverk burde gjøre videre.

5.1 Usikkerhetsanalyse ved simuleringer og beregninger

Permselektivitetmålingen viser en økning med 1.4 % fra 1 M til 2 M for anionbyttemembranen. Generelt går permselektiviteten ned med konsentrasjon, som for eksempel i Zlotowicz et al. [49]. Permselektivitet har en feilskranke innenfor et 95 % konfidensintervall i figur 4.1. Økningen i permselektivitet kan derfor skyldes usikkerhet, som for eksempel kan ha kommet fra magnetrørene som ble brukt i forsøket. Disse medførte støy i målingene. Konsentrasjonen har en feilmargen på ± 0.015 mol/L knyttet til usikkerhet i oppmåling av salt og vann for å lage løsningene.

Det er også usikkerhet knyttet til forsøket med vannopptak av membraner. Overflatevannet til membranene ble fjernet ved å lett børste av vannet med hansker, men mengden overflatevann som ble fjernet på denne måten ble ikke målt. Vannmengden som ble fjernet ble derfor forskjellig for hver membran. Dette skaper derfor forskjeller i målt vannmengde for alle membranene. Dette kan også være grunnen til at vannopptaket til anionbyttemembranen i 1 M konsentrasjon er betydelig høyere enn vannopptaket til resten av målingene.

5.2 Permselektivitet og hydrogenproduksjon

Ved å plote permselektiviteten mot konsentrasjonen ble det funnet at permselektiviteten synker med økt konsentrasjon. Økningen i permselektivitet fra 1 M til 2 M regnes som en feilkilde, som nevnt i delkapittel . Generelt går permselektiviteten ned med konsentrasjon. Desto mer saltholdig løsningen er, desto mer vann vil kunne gå gjennom membranen. Det er ikke gunstig med vanntransport gjennom membranen da det utjevner konsentrasjonsforskjellen. Siden med høyest konsentrasjon vil motta mer vann, som gjør slik at konsentrasjonen synker. Dette er ikke ønskelig i RED. Dersom RED skal fungere må konsentrasjonene i forsøket opprettholdes, som nevnt i delkapittel 2.1.4. Hvor mye salt som transporteres over membranen er ofte konstant, men hvor mye vann som går gjennom er variabelt. Det kan dermed endres på mengden vanntransport gjennom membranen ved å ha mindre konsentrasjoner av salt i løsningene. Dette er grunnen til hvorfor permselektiviteten synker med økt saltholdighet i løsningen og grunnen til at det kan observeres at permselektiviteten synker med økt konsentrasjon i figur 4.1.

Det kan også observeres at permselektiviteten synker med samme konsentrasjonsforskjell. Selv om det er en konstant konsentrasjonsforskjell på 0.05 M, så er permselektiviteten lavere ved 3/2.95 M enn ved 1/0.95 M. Dersom konsentrasjonen økes, endres det kjemiske

potensialet. Ved høyere konsentrasjoner har vannet mindre *lyst* til å være med salt gjennom membranen og vil bremse ned overføring av salt slik at permselektiviteten går ned, spenningen går ned, og strømmen som går gjennom cella går ned. Konsentrasjonsparet med høyere konsentrasjon vil dermed ha lavere permselektivitet, selv om konsentrasjonsforskjellen er den samme.

Som nevnt i Yasukawa et al. [22], er det nødvendig med et høyt overføringsnummer av motioner, som vil si høy permselektivitet, i et RED-system. Permselektiviteten er et mål på en membrans evne til å skille mellom anioner og kationer, som er et mål på hvor effektiv RED-cellen er, da desto bedre membranen skiller ionene, desto høyere spenning er det jfr. Nernst ligning, og desto mer strøm produseres det. De beregnede permselektivitetsverdiene ligger mellom 0.6 og 0.9. Basert på teori, er dette gode permselektivitetsverdier. Dette betyr at membranene er gode til å skille mellom kationer og anioner, altså å produsere strøm. Begge membranene har høyest permselektivitet ved 1 M konsentrasjon. Det vil si at lavest konsentrasjon gir best evne til å skille mellom kationer og anioner, og det er denne konsentrasjonen som gir høyest strømproduksjon. Dette gir også mening med tanke på at strøm er proporsjonal med spenning, og de målte spenningsverdiene oppnådd i forsøket synker med økt konsentrasjon. Eventuelle kinetiske begrensninger eller andre overspenninger foruten ohmsk motstand er ikke tatt hensyn til.

5.3 Motstand og hydrogenproduksjon

Membranmotstanden er ikke bare en materiell egenskap, men et forhold mellom membrantykkelsen og dens ledningsevne. Med økende membrantykkelse øker lengden på transportveien, og membranmotstanden øker proporsjonalt. Det ble observert et lineært forhold mellom membranmotstanden og membrantykkelsen for alle ionebyttemembranene i forsøket, og membranmotstanden ble funnet til å øke med tykkelsen. CMV-membranene har en lavere motstand enn AMV-membranene. Generelt har kationbyttemembraner lavere motstand sammenlignet med anionbyttemembraner.

Lineær regresjon ble brukt for å tilpasse motstanden som en funksjon av tykkelsen, og det kan observeres at innenfor et 95% konfidensintervall avviker noen av de målte punktene fra regresjonslinjen. Dette skyldes mest sannsynlig den høye variasjonen i tykkelsen til ionebyttemembranene, som er vanskelig å måle for hovne membraner. Økningen i motstand på grunn av økning i tykkelse skyldes at et ion må krysse videre gjennom den kronglete banen inne i membranen.

Motstand er en egenskap som reduserer hydrogenproduksjon, og desto mer motstand som finnes, desto mindre hydrogenproduksjon. Dette gjør det viktig med membraner som har lite motstand, slik at mest mulig hydrogen kan produseres. Fra kapittel ble det funnet at motstanden øker med tykkelse, både for AMV- og CMV-membranene. Dette betyr at det bør brukes membraner med minst mulig tykkelse i revers elektrodialyse prosessen for å få ut mest mulig hydrogen.

5.3.1 Resistivitet

Resistiviteten til anionbyttmembranene ligger mellom 120 Ωcm og 180 Ωcm . Høy resistivitet betegner dårlig evne til å lede elektrisk strøm, samt redusert virkningsgrad i RED-systemet. Generelt har ionebyttemembraner med høy ionebyttekapasitet, samt høyt vanninnhold lav elektrisk resistivitet. Dette skyldes at den elektriske resistiviteten til ionebyttemembranen er avhengig av konsentrasjonen av ionene i membranen. Vanninnholdet til ionebyttemembranene i forsøket er relativt lave, og dette kan være grunnen til de høye resistivitetsverdiene.

5.4 Vannopptak

Vannopptaket til membranene viser at membranene tar opp mer vann når konsentrasjonene er lavere. Den membranen som hadde det høyeste vannopptaket var 1 M anionbyttmembranen. Konsentrasjonen av ioner i membranen er avhengig av mengden salt og vann absorbert av membranene, og de faste ladningene. De faste ladningene kvantifiseres av ionebyttekapasiteten som er konstant med konsentrasjonen. Ved å øke ionebyttekapasiteten øker hydrofiliteten til polymerkjedene i membranen. Dette fører til et bedre vannopptak. Når membranen kommer i kontakt med vann hovner den opp. Dette gjør at tettheten til de faste ladningene i membranen reduseres og gir rom for flere ioner i membranen. Den beste ledningsevnen er dermed tilstede i 1 M anionbyttmembranen. Anionbyttmembranene har også generelt et høyere vannopptak enn kationbyttmembranene. Når det er en høyere konsentrasjon vil vann trekkes ut av membranene på grunn av osmotiske krefter. Dette er grunnen til at membranene som blir brukt sammen med de høye konsentrasjonene har et mindre vannopptak. [48]

Det er lite forskjeller mellom 2 og 3 M anion- og kationbyttmembranene. Dette er fordi de har fått samme behandling. Alle membranene ble tørket under samme temperatur. En ulik temperatur ved tørking kunne hatt innvirkning på vannopptaket. Forsøket ble også utført på samme måte for alle membranene med samme temperatur. Temperaturen vil derfor ikke ha noen innvirkning på hvorfor det er variasjoner mellom vannopptaket på de ulike membranene.

Dette viser at 1 M KCl er den best fungerende konsentrasjonen når det kommer til vannopptak. Med tanke på at vannopptaket til 2 og 3 M KCl konsentrasjonene er såpass like kan det tyde på at det er en grense slik som [2] antyder. Når det blir en for høy konsentrasjon av salt i vannet vil osmotiske krefter trekke vannet ut av membranene. Det vil derfor være en fordel å holde konsentrasjonen under denne grensen. [2]

Det vil være gunstig med et høyest mulig vannopptak. Høyere vannopptak vil gi bedre ledningsevne og dermed høyere strøm, som fører til økt hydrogenproduksjon. Det kan derfor konkluderes med at membranene som blir brukt i kombinasjon med den laveste konsentrasjonen er de meste effektive membranene, der anionbyttmembranen har det høyeste vannopptaket.

5.5 Økonomisk analyse

Kostnadene ved produksjon av hydrogen er svært relevant. Hydrogenproduksjonskostnadene fra elektrolyse påvirkes av kapitalkostnadene til elektrolyseren, dens utnyttelse og den gjennomsnittlige innkjøpsprisen i løpet av driftstiden. Forskning på mer effektive elektrolysører pågår, men kostnadene er fortsatt relativt høye. Strømprisen har også noe å si på hva de totale kostnadene vil bli og kan bidra til både høyere og lavere kostnader enn forventet. Det kan være gunstig å balansere elektrolyserutnyttelsen med strømprisen. [50]

En billigere metode å utvinne hydrogen på er ved reformering av naturgass. Problemet med dette er at det ikke er en nullutslippsmetode. Ved bruk av deponeringsprosesser er det mulig å forhindre at det slippes ut CO₂ i atmosfæren. Det er derfor et potensial for at dette også kan være en nullutslippsløsning. Likevel er det ikke en fornybar metode å fremstille hydrogen på, da det kan gå tomt for naturgass. [51]

PEM-vannelektrolyse er den elektrolysemetoden med høyest energieffektivitet. PEM har også kort responstid, noe som gjør det mulig å produsere hydrogen etter behov, eller når det er tilgang på billig kraft. Når man produserer etter behov er det heller ikke nødvendig med stor lagringskapasitet. Muligheten til produksjon ved billig strøm gir likevel en fordel i fornybar kraftproduksjon, og hydrogen kan da bli brukt som et energilager. Kostnadene blir direkte påvirket av strømprisene, og den korte responstiden burde derfor utnyttes. [13]

Produksjon av hydrogen ved bruk av alkalisk vannelektrolyse er et annet rimelig alternativ. Denne metoden er billig i produksjon, og har en levetid på 30-40 år. Det kreves heller ikke mye vedlikehold, og det er generelt lite kostnader som går til dette. Denne typen vannelektrolyse produserer hydrogen i store eneheter, opptil 1000 Nm³ hydrogen i timen. En ulempe med denne metoden er den lange responstiden og er dermed ikke optimal i kombinasjon med variabel kraftforsyning. Det jobbes med å forbedre responstid og hastighet, ved å sette prosessen under trykk, noe som er vanskelig å få til på alkalisk vannelektrolyse. Dette ville også spart energi senere i prosessen pga. at hydrogengassen da allerede ville vært komprimert. Strømtettheten er også lav grunnet høy motstand i systemet. Det vil gi mindre strøm per kvadratmeter. [13]

RED har i dette tilfellet ikke noen kostnader når det kommer til tilført energi, da det brukes overskuddsvarme. Kostnadene knyttet til RED vil derfor i hovedsak komme fra materialene som blir brukt. Krakhella et al. [2] viste at det mest kostnadskrevenende i forhold til RED var innkjøp av membraner. Det jobbes kontinuerlig med å gjøre RED til en lønnsommere teknologi. Det har til nå blitt fokusert på systemytelsen og da spesielt på ioneledende avstandsstykker, profilerte membraner og mindre kanalhøyde. Ioneledende avstandsstykker førte til en stor økning av energiutbyttet. Avstandstykkene har et nettlignende mønster, som hjelper til å lage turbulens i KCl-løsningen, og løsningen holder seg da blandet. Det er også viktig med en jevn strøm forbi membranene for et bra energiutbytte.

Det har også blitt fokusert på optimalisering av designparameterene for RED-stakk, og spesielt forbedringer på ytelsesparameterene. Stakk-effektiviteten, krafttetthet, effektiviteten og responstid er noen av disse parameterene. [52]

RED har potensialet til å få senket kostnadene ytterligere. Å bestemme den optimale lastmotstanden til RED-stakken vil kunne senke kostnadene på hydrogenproduksjonen. I [52] undersøkes metoder for å redusere kostnadene ved RED. De konkluderte med at litteraturen på RED ikke var optimal i forhold til virkeligheten. Kostnadene kunne bli redusert med inntil 40 % på dette punktet.

Det vil også være lønnsomt å se på studiene som fokuserer på å redusere materialkostnadene. Det er på dette punktet mulig å kutte kostnadene betraktelig. Effektiviseringen av RED vil også gjøre RED til et rimeligere og bedre alternativ. Potensialet for RED er dermed stort, og dersom begge disse områdene fokuseres på vil det kunne gjøres store endringer på prisen. Dette kan være til ettertanke når Glencore Nikkelverk skal ta avgjørelsen om å ta i bruk RED. De vil potensielt få en større fortjeneste på dette noen år frem i tid, enn ved nåværende øyeblikk.

I en fullstendig kostnadsberegningen vil det også være nødvendig å se på pumpen som skal frakte løsningene tilbake til den riktige beholderen. Dette krever elektrisk energi og er dermed en kostnad i drift og innkjøp. Prisen på strømmen vil variere med markedet, og vil derfor være variabel. Pumpeberegningen vil i denne oppgaven neglisjeres.

5.5.1 Implementering av et hydrogenproduksjonssystem på Glencore Nikkelverk

Det er 4000 kW varme tilgjengelig ved Glencore Nikkelverk. Fra konturplottet kan det produseres 16 kg hydrogen per time dersom varmebehovet holdes under 250 kWh/kgH₂ med 4000 kW. Hydrogen blir solgt til 90 kr/kg per dags dato, som vil si mai 2021. [53] Dersom denne hydrogentimeprisen antas, er fortjenesten ved hydrogenproduksjon i svovelsyrefabrikken til Glencore Nikkelverk 1440 kr per time før kostnadene for å produsere hydrogenet medberegnes.

For å estimere hvor mye det vil koste for Glencore Nikkelverk å produsere hydrogen per kg, inkluderes noen få utvalgte materialkostnader, som for eksempel membrankostnaden, som er det dyreste materialet i RED-systemet, samt kostnaden av saltet som velges til RED. Dette er dermed en forenklet analyse, og videre arbeid bør inkludere andre kostnader, som for eksempel prisen på selve separasjonsenheten som brukes i RED-systemet. Det antas en membranpris på 170 \$ m⁻² og en membranlevetid på 4 år [54]. Den amerikanske dollaren er lik 8.19 kr per dags dato, og membranprisen vil da være 1392 kr m⁻². Membrankostnaden er innbakt i kostnaden for å produsere 1 kg hydrogen, som er 450.5 kr dersom metoden for fordampningsregenerering brukes. Det vil dermed koste 7207 kr å produsere 16 kg hydrogen per time. Dersom et salt, som for eksempel KNO₃, velges vil kostnaden på saltet ved bruk av fordampningsregenerering være 0.352 kr per kg hydrogen. [2] Saltet vil dermed koste 5.6 kr per time. Disse kostnadene må trekkes fra fortjenesten ved hydrogenproduksjon.

Prisen på overskuddsvarmen er 0.01 €/kWh. 1 euro er lik 10.03 kr per dags dato, som vil si at prisen på overskuddsvarmen er 0.10 kr/kWh. Glencore Nikkelverk har 4000 kW overskuddsvarme tilgjengelig, og prisen på å selge overskuddsvarmen vil da være 412

kr per time. Fortjenesten ved å produsere hydrogen er betydelig større enn fortjenesten ved å selge overskuddsvarmen dersom membrankostnaden ikke tas i betraktning. Det er dermed nødvendig å se på hva membrankostnaden må være for at hydrogenproduksjon med overskuddsvarme skal være mer gunstig.

5.5.2 Hva må membrankostnaden være for at varme til hydrogen skal være gunstig?

Hvor lang levetid og hvilken pris membranene må ha for at det skal lønne seg å bruke RED er av avgjørende betydning. RED må være konkurransedyktig på pris med dagens fornybare teknologier for hydrogenproduksjon. Ifølge [54] må membranene ha en pris på mindre enn 2.86 £/m^2 , som vil si 33.5 kr/m^2 per dags dato, en levetid på mer enn 7 år, og en produksjonshastighet på minimum $1.19 \text{ mol/m}^2/\text{t}$ for at implementering av et hydrogensproduksjonssystem skal være gunstig. For å konkurrere med kostnadene for å produsere hydrogen ved bruk av elektrolysører, som er $34.4\text{--}115 \text{ kr/kg}^{-1}$, må membranene koste mindre enn 352 kr/m^2 dersom fordampningsregenerering brukes. [2]

5.5.3 Er det mest gunstig å bruke overskuddsvarmen hos Glencore Nikkelverk til hydrogenproduksjon?

Overskuddsvarmen som skal bli brukt til hydrogenproduksjon blir i dag solgt videre til Agder Energi. Det er derfor nødvendig at fortjenesten på hydrogenproduksjonen overstiger dette beløpet. Det er fortjenesten på de ulike alternativene Glencore Nikkelverk har som avgjør hva som er mest gunstig. Fra den økonomiske analysen kan det sees at det totale overskuddet etter materialkostnadene er trukket fra ikke vil overstige beløpet Glencore tjener på å selge overskuddsvarmen. Det er dermed mest gunstig for Glencore å selge overskuddsvarmen i svovelfabrikken sin til Agder Energi per dags dato på grunn av membrankostnadene. Det er derfor nødvendig å få ned membrankostnadene.

For å redusere membrankostnadene vil det være aktuelt å forbedre membranegenskapene. Motstanden i membranene fører til lavere spenning. Fra resultatene er det en tydelig sammenheng mellom tykkelsen på membranene og motstanden. Det vil dermed være gunstig å gjøre membranene så tynne som mulig. Lavere spenning fører til et behov for mer m^2 membran for å få en viss hydrogenproduksjon. Høyere spenning ville dermed ført til at det kan kuttes ned på antall membraner, noe som vil gi lavere membrankostnader. Perm-selektiviteten har også et potensiale til å forbedres. En høyere permselektivitet vil føre til en høyere spenning som gir de samme fordelene som ved lavere motstand. Membrankostnadene kan også senkes ved å øke levetiden til membranene eller ved innkjøp av billigere membraner.

Det er likevel mange aspekter som kan tas i betraktning når det skal avgjøres om Glencore bør ta i bruk RED-teknologi. [2] og [52] antyder at innen få år kan kostnadene på RED reduseres kraftig. Dette er noe som bør tas i betraktning da det over en lengre periode vil gi en høyere avkastning enn på kort sikt.

5.6 Ideer til videre arbeid

Metoden ved bruk av revers elektrodialyse og spillvarme til å produsere hydrogen kan videre undersøkes. Ved metoden for utfelling av salt benyttes en temperaturforskjell mellom 10 og 40 °C, men det kan være interessant å undersøke høyere temperaturforskjeller for å se hvordan dette påvirker mengden hydrogen produsert. En annen idé er å bruke andre salter. I dette forsøket ble saltet KCl valgt til å utføre forsøkene, men valg av et annet salt kan ha påvirkning på mengden hydrogen som kan produseres. Det kan også vurderes å gjøre forsøk med høyere konsentrasjonsforskjell på elektrolyttene. Det vil da gi et mer realistisk resultat med tanke på at det er slik det vil gjøres i praksis. I tillegg kan det være interessant å bruke en flowcelle i RED-systemet.

5.6.1 Andre salter

Et salt som kan brukes i RED-prosessen er NaCl. Dette er det vanligste saltet som brukes i RED. Det er et billig salt, som gjør det svært gunstig til RED. Dersom metoden for utfelling av salt brukes, er dette saltet mindre egnet til bruk. For å bruke metoden for utfelling av salt, må saltet ha en utpreget metningskonsentrasjonstemperaturavhengighet (SCTD). NaCl har ikke tilstrekkelig SCTD, og konsentrasjonene som brukes vil dermed ikke gi tilstrekkelig spenning over membranen. [2]

Et annet salt som kan brukes er KNO₃, slik som i Krakhella et al. [2], men KNO₃ koster nesten dobbelt så mye som NaCl. Likevel ble dette saltet valgt i Krakhella et al. da det fungerer som et bevis på Heat to H₂ konseptet. Det gir nemlig en betydelig endring i metningskonsentrasjon med temperatur og lave kostnader. I tillegg er det mulig med større konsentrasjonsforskjeller og høyere spenning over membranen dersom dette saltet brukes. På grunn av den høye kostnaden, er det verdt å vurdere andre rimeligere salter for fremtidig arbeid, som for eksempel CaCl₂, NaOH eller NaNO₃. Saltene som bør velges for videre arbeid bør være billigere, samt bedre permselektiviteten.

5.6.2 Høyere konsentrasjonsforskjeller

Det kan også vurderes å bruke høyere konsentrasjonsforskjeller. Daniilidis et al. [55] målte en gjennomsnittlig permselektivitet på 0.8 og 0.7 for henholdsvis konsentrasjonsforskjellene 0.050 M/5.0 M og 0.55 M/4.5 M. Permselektiviteten er dermed høyere for høyere konsentrasjonsforskjeller, som nevnt i delkapittel 5.2. Dersom metoden for fordampningsregenering brukes, er det gunstig å bruke en løsning med høy konsentrasjon og en løsning med lav konsentrasjon, da det gir høyere permselektivitet. Høye konsentrasjonsforskjeller er dermed svært ideelt for RED med fordampningsregenerering.

5.6.3 Strømningscelle

En annen idé til videre arbeid er å bruke en strømningscelle. En strømningscelle er prøveceller designet slik at væskeprøver kontinuerlig kan strømme gjennom strålebanen. En strømningscelle er nyttig i situasjoner der væskeprøven trenger å variere kontinuerlig, som for eksempel en gradvis skiftende konsentrasjon. [56] Dette er svært relevant for RED,

da det er nødvendig å regenerere konsentrasjonene som brukes i RED. Over lengre tid endrer konsentrasjonene på seg, og det er nødvendig å tilbake stille konsentrasjonsforskjellen, som nevnt i kapittel 2.1.6. Denne oppgaven tar for seg saltekstraksjon og fordampningsregenering som mulige regenereringsmetoder, men det kan være interessant å bruke en strømningscelle i stedet for, da strømningsceller kan fungere som en brenselcelle, hvor brukt drivstoff tas ut og nytt drivstoff tilsettes systemet, eller som et oppladbart batteri, der en elektrisk strømkilde driver regenerering av drivstoffet.

6 Konklusjon

I denne oppgaven ble revers elektrodialyse brukt til å finne permselektiviteten, motstanden og vannopptaket til tre anionbyttemembraner (Selemion AMV) og tre kationbyttemembraner (Selemion CMV) i ulike KCl-løsninger. Permselektiviteten til membranene ble funnet mellom 0.6-0.9. Membranene er dermed gode til å skille mellom kationer og anioner, noe som fører til en god hydrogenproduksjon. Det ble funnet et synkende forhold mellom permselektivitet og økende konsentrasjon. En økning med 1.4 % fra 1 til 2 M ble observert, men dette konkluderes som et potensielt avvik. I tillegg ble det funnet at permselektiviteten synker med samme konsentrasjonsforskjell. Det er gunstig med høyest mulig permselektivitet i et RED-system for å produsere mest mulig hydrogen. Lavere konsentrasjoner og større konsentrasjonsforskjeller bør dermed brukes i RED-prosessen.

Et lineært forhold mellom motstand og tykkelsen til membranen ble observert fra oppgavens resultater. Membranmotstanden øker med tykkelse, og minimum motstandsverdi er ved $1.57 \Omega\text{cm}^2$ for kationbyttemembranen i 1 M KCl. For mest mulig hydrogenproduksjon i RED-systemet, bør begge membrantyper dermed ha minst mulig tykkelse. Videre ble det funnet et forhold mellom vannopptaket til membranene og konsentrasjonen, og det ble konkludert med at vannopptaket synker med økende konsentrasjon.

Hydrogenproduksjonen med 4 MW varme tilgjengelig ga 16 kg hydrogen per time. Varmebehovet ved denne hydrogenproduksjonen ble 250 kWh/kgH_2 . Glencore Nikkelverk ville hatt et underskudd på 5773 kr per time på å produsere denne mengden hydrogen. Dersom de selger overskuddsvarmen i svovelsyrefabrikken, vil det være en fortjeneste på 412 kr per time. Kostnadene som tas i betraktning i oppgavens økonomiske analyse er prisen på membranene og saltet som brukes i RED-prosessen. Det ble funnet at membrankostnaden gjør det ugunstig med implementering av et hydrogenproduksjonssystem dersom det ikke gjøres tiltak for å få ned membrankostnaden. Membranene må koste mindre og ha lengre levetid for at RED skal kunne konkurrere med alternativer som allerede er på markedet i dag.

Referanser

- [1] NTNU. *TFNE3007 Fornybar Energi Valgfag - Energilagring*.
- [2] Kjersti Wergeland Krakhella mfl. *Heat to H₂: Using Waste Heat for Hydrogen Production through Reverse Electrodialysis*.
- [3] S. Shiva Kumar og V. Himabindu. «Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review». en. I: *Materials Science for Energy Technologies* 2.3 (des. 2019), s. 442–454. ISSN: 2589-2991. DOI: 10.1016/j.mset.2019.03.002. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299119300035> (sjekket 30.04.2021).
- [4] Paul Breeze. «Chapter 8 - Hydrogen Energy Storage». I: *Power System Energy Storage Technologies*. Red. av Paul Breeze. Academic Press, 2018, s. 69–77. ISBN: 978-0-12-812902-9. DOI: 10.1016/B978-0-12-812902-9.00008-0. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128129029000080>.
- [5] Knut A. Rosvold og Knut Hofstad. *spillvarme*. nb. Mar. 2019. URL: <http://snl.no/spillvarme> (sjekket 26.04.2021).
- [6] Canan Acar og Ibrahim Dincer. «4.24 Hydrogen Energy Conversion Systems». I: *Comprehensive Energy Systems*. Red. av Ibrahim Dincer. Oxford: Elsevier, 2018, s. 947–984. ISBN: 978-0-12-814925-6. DOI: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00441-7. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128095973004417>.
- [7] NTNU, SINTEF og Institutt for energiteknikk. *Hydrogen i fremtidens lavkarbonsamfunn*. URL: https://www.ntnu.no/documents/7414984/0/Hydrogen+i+framtiden_rapport_A4_web_LR+28-03-2019.pdf/cbcf5251-7a61-41ac-88ea-faef5daf558c.
- [8] Karla de Souza Torres og Othon C. Winter. «The When and Where of Water in the History of the Universe». I: *Habitability of the Universe Before Earth*. Red. av Richard Gordon og Alexei A. Sharov. Astrobiology Exploring Life on Earth and Beyond. Academic Press, 2018, s. 47–73. ISBN: 978-0-12-811940-2. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811940-2.00003-4>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128119402000034>.
- [9] Cutler J. Cleveland og Christopher Morris. «Section 45 - Climate Change». I: *Handbook of Energy*. Red. av Cutler J. Cleveland og Christopher Morris. Boston: Elsevier, 2014, s. 805–820. ISBN: 978-0-12-417013-1. DOI: 10.1016/B978-0-12-417013-1.00045-5. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124170131000455>.
- [10] A. Basile, S. Liguori og A. Iulianelli. «2 - Membrane reactors for methane steam reforming (MSR)». en. I: *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*. Red. av Angelo Basile mfl. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, jan. 2015, s. 31–59. ISBN: 978-1-78242-223-5. DOI: 10.1016/B978-1-78242-223-5.00002-9. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782422235000029> (sjekket 30.04.2021).
- [11] L. Fulcheri og Y. Schwob. «From methane to hydrogen, carbon black and water». en. I: *International Journal of Hydrogen Energy* 20.3 (mar. 1995), s. 197–

202. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/0360-3199(94)E0022-Q. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319994E0022Q> (sjekket 28.04.2021).
- [12] Pierre Millet og Sergey Grigoriev. *Water Electrolysis Technologies*. 2013.
- [13] *Ekspertintervjuet: Ren energi fra vann*. nb-NO. Mai 2018. URL: <https://energiogklima.no/to-grader/ekspertintervjuet-ren-energi-fra-vann/> (sjekket 27.04.2021).
- [14] IEA. *Hydrogen in North-Western Europe A vision towards 2030*. URL: <https://www.iea.org/reports/hydrogen-in-north-western-europe>.
- [15] *Atmospheric Alkaline Electrolyser*. en-GB. Mai 2018. URL: <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/> (sjekket 19.05.2021).
- [16] Md Mamoon Rashid mfl. *Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis*. 2015. (Sjekket 04.04.2021).
- [17] *Nikkelverkets produksjon*. no. URL: <https://www.nikkelverk.no/no/who-we-are/our-operations> (sjekket 27.04.2021).
- [18] S. Kim og Markus Roth. «Enthalpies of Dilution and Excess Molar Enthalpies of an Aqueous Solution of Sulfuric Acid». I: *Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA* 46 (des. 2000). DOI: 10.1021/je0000221.
- [19] David Vermaas mfl. «Theoretical power density from salinity gradients using reverse electro dialysis». I: *Energy Procedia* 20 (des. 2012), s. 170–184. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.03.018.
- [20] Yollanda C. S. Ferreira-Vançato, Fábio M. L. Dantas og Beatriz G. Fleury. «Chapter 13 - Nanobiocides against marine biofouling». en. I: *Studies in Natural Products Chemistry*. Red. av Atta-ur-Rahman. Bd. 67. Bioactive Natural Products. Elsevier, jan. 2020, s. 463–514. DOI: 10.1016/B978-0-12-819483-6.00013-8. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128194836000138> (sjekket 11.05.2021).
- [21] Yuanrui Sang mfl. «1.18 Ocean (Marine) Energy». en. I: *Comprehensive Energy Systems*. Red. av Ibrahim Dincer. Oxford: Elsevier, jan. 2018, s. 733–769. ISBN: 978-0-12-814925-6. DOI: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00120-6. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128095973001206> (sjekket 13.05.2021).
- [22] Masahiro Yasukawa, Tasuma Suzuki og Mitsuru Higa. «Chapter 1 - Salinity Gradient Processes: Thermodynamics, Applications, and Future Prospects». en. I: *Membrane-Based Salinity Gradient Processes for Water Treatment and Power Generation*. Red. av Sarper Sarp og Nidal Hilal. Elsevier, jan. 2018, s. 3–56. ISBN: 978-0-444-63961-5. DOI: 10.1016/B978-0-444-63961-5.00001-8. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444639615000018> (sjekket 12.05.2021).
- [23] *semipermeable membraner*. nb. Des. 2020. URL: http://snl.no/semipermeable_membraner (sjekket 25.04.2021).
- [24] Strathmann, Heiner. *Membrane Science and Technology Series, 9: Ion Exchange Membrane Separation Processes (First ed.)* San Diego, Ca, USA. ISBN: 0-444-50236-X.

- [25] Kimberly F. L. Hagesteijn, Shanxue Jiang og Bradley P. Ladewig. I: *Journal of Materials Science* 16 (aug. 2018), s. 11131–11150. (Sjekkset 20.05.2021).
- [26] Jin Ran mfl. «Ion exchange membranes: New developments and applications». en. I: *Journal of Membrane Science* 522 (jan. 2017), s. 267–291. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.09.033. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816307980> (sjekkset 12.05.2021).
- [27] Piyush Kumar mfl. «Chapter 4 - Polymer Electrolyte Membranes for Microbial Fuel Cells: Part A. Nafion-Based Membranes». en. I: *Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells*. Red. av Patit P. Kundu og Kingshuk Dutta. Elsevier, jan. 2018, s. 47–72. ISBN: 978-0-444-64017-8. DOI: 10.1016/B978-0-444-64017-8.00004-X. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044464017800004X> (sjekkset 12.05.2021).
- [28] Vivek V. Ranade og Vinay M. Bhandari. «Chapter 1 - Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview». I: *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Red. av Vivek V. Ranade og Vinay M. Bhandari. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, s. 1–80. ISBN: 978-0-08-099968-5. DOI: 10.1016/B978-0-08-099968-5.00001-5. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080999685000015>.
- [29] Per Andersen og Helmer Fjellvåg. *elektrolytter – elektrokjemi*. nb. Des. 2020. URL: http://snl.no/elektrolytter_-_elektrokjemi (sjekkset 08.05.2021).
- [30] Michael J. Moran mfl. *Principles of Engineering Thermodynamics*. 8. utg. 2015.
- [31] *Turning waste heat into hydrogen fuel*. en. URL: https://www.eurekalert.org/pub_releases/2019-11/nuos-twh111419.php (sjekkset 05.04.2021).
- [32] Laia Miró, Sarah Brückner og Luisa F. Cabeza. «Mapping and discussing Industrial Waste Heat (IWH) potentials for different countries». en. I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (nov. 2015), s. 847–855. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.035. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115006073> (sjekkset 28.04.2021).
- [33] A. K. Roy Choudhury, P. K. Majumdar og C. Datta. «1 - Factors affecting comfort: human physiology and the role of clothing». en. I: *Improving Comfort in Clothing*. Red. av Guowen Song. Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, jan. 2011, s. 3–60. ISBN: 978-1-84569-539-2. DOI: 10.1533/9780857090645.1.3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845695392500016> (sjekkset 30.04.2021).
- [34] D. M. Kim og R. Viskanta. «Heat transfer by conduction, natural convection and radiation across a rectangular cellular structure». I: *International Journal of Heat and Fluid Flow* 5.4 (1984), s. 205–213. ISSN: 0142-727X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0142-727X\(84\)90053-5](https://doi.org/10.1016/0142-727X(84)90053-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0142727X84900535>.
- [35] S. Bruckner mfl. *Industrial waste heat recovery technologies: An economic analysis of heat transformation technologies*. 2015.
- [36] K. Zeb mfl. «A survey on waste heat recovery: Electric power generation and potential prospects within Pakistan». I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017), s. 1142–1155. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.035>

- 016.11.096. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116308322>.
- [37] K. Scott. «MEMBRANE MATERIALS, PREPARATION AND CHARACTERISATION». I: *Handbook of Industrial Membranes*. Red. av K. Scott. Amsterdam: Elsevier Science, 1995, s. 187–269. ISBN: 978-1-85617-233-2. DOI: 10.1016/B978-185617233-2/50005-2. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856172332500052>.
- [38] T. S. Light. «CONDUCTIMETRY AND OSCILLOMETRY». en. I: *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. Red. av Paul Worsfold, Alan Townshend og Colin Poole. Oxford: Elsevier, jan. 2005, s. 217–226. ISBN: 978-0-12-369397-6. DOI: 10.1016/B0-12-369397-7/00102-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123693977001023> (sjekket 01.05.2021).
- [39] Håvard Karoliussen. *TELE1002 Elektrisitetlære Likestrøm*. 2018.
- [40] Håvard Karoliussen. *TELE1002 Elektrisitetlære Vekselstrøm*. 2016.
- [41] *Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance*. URL: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (sjekket 20.02.2021).
- [42] Tatyana Soboleva mfl. «Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes». en. I: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 622.2 (okt. 2008), s. 145–152. ISSN: 1572-6657. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.05.017. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072808002301> (sjekket 30.04.2021).
- [43] Dapeng Zhang, Qinghua Liu og Yongdan Li. «Chapter 3 - Design of flow battery». I: *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology*. Red. av Fan Shi. Amsterdam: Elsevier, 2014, s. 61–97. ISBN: 978-0-444-59566-9. DOI: 10.1016/B978-0-444-59566-9.00003-X. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044459566900003X>.
- [44] Trygve Holtebekk. *resistivitet*. nb. Aug. 2019. URL: <http://snl.no/resistivitet> (sjekket 05.05.2021).
- [45] Lowrie, William. *Fundamentals of Geophysics*. Cambridge University Press. ISBN: 978-0-521-85902-8.
- [46] Kumar, Narinder. *Comprehensive Physics for Class XII*. New Delhi: Laxmi Publications. ISBN: 978-81-7008-592-8.
- [47] Yash Dharmendra Raka mfl. «The Influence of Concentration and Temperature on the Membrane Resistance of Ion Exchange Membranes and the Levelised Cost of Hydrogen from Reverse Electrodialysis with Ammonium Bicarbonate». en. I: *Membranes* 11.2 (feb. 2021), s. 135. ISSN: 2077-0375. DOI: 10.3390/membranes11020135. URL: <https://www.mdpi.com/2077-0375/11/2/135> (sjekket 15.05.2021).
- [48] Y. S. Li, T. S. Zhao og W. W. Yang. «Measurements of water uptake and transport properties in anion-exchange membranes». en. I: *International Journal of Hydrogen Energy*. 3rd Argentinean and 2nd Latin American Congress in Hydrogen and Sustainable Energy Sources 35.11 (jun. 2010), s. 5656–5665. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.026. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910004702> (sjekket 05.05.2021).

- [49] A. Zlotorowicz mfl. «The permselectivity and water transference number of ion exchange membranes in reverse electrodialysis». en. I: *Journal of Membrane Science* 523 (feb. 2017), s. 402–408. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.10.003. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816318208> (sjekket 14.05.2021).
- [50] M. Ball og M. Weeda. «11 - The hydrogen economy—Vision or reality?» I: *Compendium of Hydrogen Energy*. Red. av Michael Ball, Angelo Basile og T. Nejat Veziroğlu. Woodhead Publishing Series in Energy. Oxford: Woodhead Publishing, 2016, s. 237–266. ISBN: 978-1-78242-364-5. DOI: 10.1016/B978-1-78242-364-5.00011-7. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423645000117>.
- [51] Nils H. Lundberg mfl. *naturgass*. I: *Store norske leksikon*. 4. sep. 2020. URL: <http://snl.no/naturgass> (sjekket 18.05.2021).
- [52] *A new reverse electrodialysis design strategy which significantly reduces the levelized cost of electricity | Elsevier Enhanced Reader*. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.058. URL: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0376738815004962?token=D390EBB445FF7E5A2665E2D81C6BCE030E36EFF5F1CB41E872461872A4F7D5BE03F0B4F92A343FAAFD8FF9E78F23A0E6&originRegion=eu-west-1&originCreation=20210429170341> (sjekket 30.04.2021).
- [53] Norsk Hydrogenforum. *Ofte stilte spørsmål*. Norsk Hydrogenforum. URL: <https://www.hydrogen.no/ressurser/ofte-stilte-sporsmal> (sjekket 18.05.2021).
- [54] Yash Dharmendra Raka mfl. *Opportunities and challenges for thermally driven hydrogen production using reverse electrodialysis system*. Mai 2019.
- [55] Alexandros Daniilidis mfl. «Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis». en. I: *Renewable Energy* 64 (apr. 2014), s. 123–131. ISSN: 0960-1481. DOI: 10.1016/j.renene.2013.11.001. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811300579X> (sjekket 15.05.2021).
- [56] A. M. Vassallo. «Chapter 17 - Applications of batteries for grid-scale energy storage». I: *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. Red. av Chris Menictas, Maria Skyllas-Kazacos og Tuti Mariana Lim. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2015, s. 587–607. ISBN: 978-1-78242-013-2. DOI: 10.1016/B978-1-78242-013-2.00017-0. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782420132000170>.

A Aktivitetskoeffisienter for kalium- og kloridioner i KCl-løsninger ved ulike konsentrasjoner

Conc. of KCl (m)	γ_{K^+} Meas.	γ_{Cl^-} Meas.	γ_{\pm} Meas.	γ_{\pm} Lit.*
0.1	0.750	0.778	0.764	0.770
0.2	0.703	0.744	0.723	0.718
0.3	0.668	0.718	0.692	0.688
0.4	0.646	0.703	0.674	0.666
0.5	0.618	0.692	0.654	0.649
0.6	0.591	0.686	0.637	0.637
0.7	0.577	0.679	0.626	0.626
0.9	0.548	0.668	0.605	0.610
1.0	0.532	0.664	0.594	0.604
1.2	0.505	0.661	0.578	0.593
1.4	0.499	0.658	0.573	0.586
1.6	0.495	0.659	0.571	0.580
1.8	0.489	0.659	0.568	0.576
2.0	0.486	0.658	0.565	0.573
2.5	0.486	0.658	0.565	0.569
3.0	0.487	0.660	0.567	0.569
4.0	0.520	0.670	0.590	0.577

*Robinson and Stokes (1959).

Figur A.1: Aktivitetskoeffisienter for kalium- og kloridioner i KCl-løsninger ved ulike konsentrasjoner. Verdiene fra kolonne Lit.* benyttes for å beregne aktivitetskoeffisientene i likning 2.4.

B Målte spenningsverdier

Tabell B.1 viser spenningsmålingene og standardavviket til anionbytte- og kationbyttmembranene i 1, 2, 3 M KCl konsentrasjoner.

Tabell B.1: *Spenningen til anionbytte- og kationbyttmembranene i 1, 2, 3 M KCl konsentrasjoner.*

IEM	Konsentrasjon [M]	Spenning [V]
AEM	1	315.4 ± 9.54
	2	529.5 ± 17.5
	3	312.4 ± 10.7
CEM	1	992.1 ± 12.8
	2	501.7 ± 13.8
	3	286.6 ± 14.9

