Eindhoven University of Technology

MASTER

De invloed van de bellen op de electrolytweerstand bij waterelectrolyse onder geforceerde convectie

Geraets, J.J.M.

Award date:
1980

Link to publication

Disclaimer
This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Download date: 13. Aug. 2025

De invloed van de bellen op de electrolytweerstand bij waterelectrolyse onder geforceerde convectie

J.J.M. Geraets

afstudeerverslag, juni 1980

Mijn dank gaat uit naar iedereen die een bijdrage heeft geleverd tot het tot stand komen van dit afstudeerwerk.
In het bijzonder dank ik C.W.M.P. Sillen voor de kundige begeleiding en prettige samenwerking, A.G. Goedkoop, J.G.M. Niessen en W.M. Sluyter voor de technische hulp en adviezen, en S.J.D. van Stralen voor de leerzame discussies.

Eindhoven, 25 juni 1980 J.J.M. Geraets

INHOUDSOPGAVE

	blz.
Samenvatting	
Inleiding	1
1. Electrolyseproces en gastransport	3
2. Rendement en celspanning	5
2.1. Rendement	5
2.2. Celspanning	6
2.2.1. Opbouw celspanning	6
2.2.2. De reversibele reactiespanning	6
2.2.3. De activeringsoverspanning	7
2.2.4. De diffusieoverspanning	8
2.2.5. De spanningsval in electroden en aan- en afvoerdraden	8
2.2.6. De spanningsval in het diafragma	8
2.2.7. De ohmse spanningsval in de electrolyt	9
3. Invloed van de bellen op de ohmse weerstand van de electrolyt	11
3.1. Bestaande theoriën en experimentele gegevens uit de literatuur	11
3.1.1. Specifieke weerstand bij natuurlijke convectie	11
3.1.2. Specifieke weerstand bij geforceerde convectie	12
3.2. Gasvolumefractie en stroomverdeling bij natuurlijke convectie	13
3.3. Gasvolumefractie bij geforceerde convectie	14
4. Opstelling en meetmethode	17
4.1. Opstelling	17
4.1.1. Het stromingscircuit	17
4.1.2. De electrolysecel	17
4.1.3. De electroden	19
4.1.4. Het diafragma	20

4.2. Meetmethode 20
4.2.1. Het electrisch circuit 20
4.2.2. De luggin capillairen 21
4.2.3. De interruptormethode 22
4.3. Verwerking meetgegevens 24
4.4. Overzicht meetseries 26

5. Resultaten en discussie 27
5.1. De spanningsval in de electrolyt 27
5.1.1. Inleiding 27
5.1.2. De invloed van het geproduceerde gas 28
5.1.3. De hoogte-afhankelijkheid 28
5.1.4. De invloed van de stroomdichtheid 30
5.1.5. De invloed van de vloeistofsnelheid 31
5.1.6. De invloed van de gasvolumefractie 32
5.1.7. De invloed van de temperatuur 35
5.1.8. Het potentiaalverloop als functie van de hoogte in een vlak evenwijdig aan de electrode 35
5.2. Metingen met de interruptormethode 37
5.2.1. Inleiding 37
5.2.2. De ohmse spanningsval tussen anode en kathode 37
5.2.3. De ohmse spanningsval tussen de capillairen 38
5.3. Stroomverdeling bij gesegmenteerde electroden 39
5.4. De celspanning 40

6. Conclusies en suggesties 42

Grafieken 44

Appendix 69

symbolenlijst 78

Literatuur 80

Samenvatting

Ter bepaling van de invloed van de geproduceerde gasbellen op de weerstand van de electrolyt tussen twee verticale electroden is, met behulp van luggin capillairen, gekoppeld aan Hg/HgO referentie-electrode, de electrische potentiaal gemeten als functie van de hoogte, de electrische stroomdichtheid en vloeistofsnelheid. Bovendien is met behulp van de interruptormethode de spanningsval in de electrolyt tussen anode en kathode bepaald als functie van de vloeistofsnelheid. De electrische stroomverdeling als functie van de hoogte is gemeten met gesegmenteerde electroden.
De specifieke weerstand van de electrolyt neemt toe bij toename van de stroomdichtheid of afname van de vloeistofsnelheid.
Het verband tussen de specifieke weerstand van de electrolyt en de hoogte blijkt niet eenduidig te zijn, vermoedelijk ten gevolge van onderlinge verschillen tussen de luggin capillairen, veranderingen van de vloeistofsnelheid met de hoogte en randeffecten.
Getracht is een dimensieloze relatie te bepalen, tussen enerzijds de electrolytweerstand en anderzijds de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid. Bij kleine gasvolumefracties, dit is bij lage stroomdichtheden en/of hoge vloeistofsnelheden hebben de bellen in de bulkvloeistof weinig invloed op de weerstand van de electrolyt. Slechts een dunne vloeistoflaag vlak bij de electrode, met een relatief hoge gasvolumefractie is hiervoor bepalend. Bij grote gasvolumefracties ($>0{,}1$) neemt de invloed van de bellen in de bulkvloeistof toe; de specifieke weerstand neemt toe bij toename van de gasvolumefractie.
De metingen van de spanningsval in de electrolyt met de interruptormethode geven kwalitatief hetzelfde resultaat als de metingen met de Hg/HgO referentieëlectroden.
Bij een verhoging van de vloeistofsnelheid van 0,1 m/s tot 1 m/s treedt een verhoging van 3% op van het spanningsrendement.
Uit de experimenten met gesegmenteerde electroden blijkt dat de stroomdichtheid bij grote waarden van de gasvolumefractie van beneden naar boven in de cel afneemt met ca. 18%.
Een overzicht wordt gegeven van de theorieën over de invloed van de bellen op de weerstand van de electrolyt.

INLEIDING

Waterstof als energiedrager

De voorspoedige economische en sociale ontwikkeling in West-Europa is mede tot stand gekomen door een lage kostprijs van de energie. Voor wat betreft de laatste 20 jaar zijn de westeuropese landen voor 60% van hun energiebehoeften aangewezen op geïmporteerde energiedragers, hoofdzakelijk olie uit de Perzische Golfstaten. Sinds de oliekrisis van 1973-1974 zijn de westeuropese landen niet meer verzekerd van goedkope en regelmatige energieleveranties. Dit heeft geleid tot een drastische verandering in het energiebeleid (zie app.A en (1)), hetgeen resulteerde in energiebesparingen, intensiever gebruik van eigen energiebronnen en de ontwikkeling van nieuwe energiebronnen zoals zonneenergie en windenergie (waarvan het aanbod sterk kan fluctueren) en de ter discussie staande kernenergie (waarvan het aanbod vrij constant is).
Mede door het fluctuerend aanbod ontstaat bij het gebruik van de nieuwe energiebronnen de behoefte aan een distribueerbare energiedrager naast electriciteit. Met behulp van deze energiedrager kan een tijdelijk of plaatselijk energieoverschot worden opgeslagen en vervolgens, bij een vermindering van het energieaanbod, worden gebruikt.
Energie kan worden opgeslagen in accu's en batterijen als electrische energie, in vliegwielen als mechanische energie, door het opstuwen van water, als warmte in eutektische mengsels, of langs electrochemische weg door de electrolyse van water in waterstof. Aan de eerst vier mogelijkheden kleven nogal wat bezwaren i.v.m. de omvang en de tijdsduur van de opslag. In incidentele gevallen bij kleine vermogens zullen ze zeker toepasbaar zijn, maar voor toepassing op grotere schaal biedt de opslag van energie in waterstof, verkregen via de waterelectrolyse de beste perspectieven.
Het geproduceerde gas kan, bijvoorbeeld onder hoge druk, in grote hoeveelheden opgeslagen en vervoerd worden; de grondstof water voor de bereiding van waterstof is bijna overal aanwezig. De opgeslagen energie kan weer beschikbaar komen op twee manieren: door de verbranding in de vorm van warmte, maar ook langs electrochemische weg

in brandstofcellen waarbij direct electrische energie geproduceerd wordt. Het spanning rendement (zie 2.1) van de waterstofproductie via electrolyse is hoog (ca. 70%, zie (2)) en de chemische processen zijn milieuvriendelijk.

Doel afstudeeronderzoek

Het doel van dit afstudeerwerk is het bepalen van de verhoging van de electrische weerstand van de electrolyt en de daaraan gekoppelde verlaging van het energetisch rendement, door de aan de electrode geproduceerde gasbellen. Hiertoe zijn electrische potentiaalmetingen verricht in een electrolysecel, waarin de electrolyt wordt rondgepompt (geforceerde convectie).
In een ander lopend project wordt langs cinematografische weg onderzoek gedaan aan het gedrag van de gasbellen zelf, waaronder het ontstaan, de groei en het loslaten.

I. Electrolyseproces en gastransport

De productie van waterstof door middel van de waterelectrolyse vindt in een waterige oplossing plaats waarin zich twee electroden, die geleidend zijn verbonden met de klemmen van een gelijkspanningsbron (zie fig. 1)

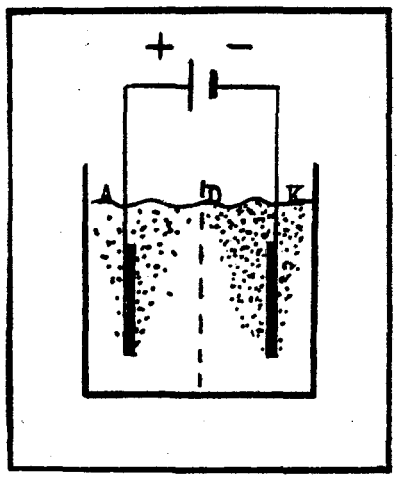


Fig.1. Electrolysecel met anode, kathode en diafragma.

Door de toevoeging van KOH, dat in water volledig gesplitst is in K^+ en OH^--ionen ontstaat in de vloeistof een overmaat aan OH^--ionen. Tengevolge van het aangelegde spanningsverschil verplaatsen de ionen zich in de vloeistof en gaat er een stroom lopen.
Aan de anode ontstaat door oxydatie van OH^--ionen zuurstof volgens de reactie:

$$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

Aan de kathode vindt reductie van water plaats:

$$2(2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-)$$

De nettoreactie is de omzetting van water in waterstof en zuurstof:

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

Het aan de electrode gevormde gas gaat aanvankelijk in oplossing, in de aan de electrode grenzende electrolyt. Spoedig echter raakt de electrolyt aan het electrodeoppervlak oververzadigd met gas. Onregelmatigheden in het electrodeoppervlak kunnen als kernen voor het ontstaan van gasbellen fungeren. Tengevolge van diffusie van gas, uit de vloeistof in de omgeving van de bel, naar de belwand

groeit de bel aan het oppervlak. Bij een bepaalde grootte laat de bel los van het electrodeoppervlak, stijgt op in de vloeistof en zorgt zo voor de afvoer van het gevormde gas. De grootte waarbij een bel loslaat van het oppervlak is o.a. afhankelijk van de stroomdichtheid, de oppervlaktespanning, de temperatuur, de samenstelling van de electrolyt en de aard van het electrodeoppervlak. Het loslaten van de bel wordt bespoedigd door waterelectrolyse bij geforceerde convectie plaats te laten vinden.
Aangezien gasbellen niet electrisch geleidend zijn vergroten deze de weerstand van de electrolyt: naarmate de gasvolumefractie in de vloeistof toeneemt, zal de electrische weerstand ook toenemen. De gasvolumefractie wordt o.a. bepaald door de stroomdichtheid (dus de geproduceerde hoeveelheid gas) en de vloeistofsnelheid, die ook het afzonderlijk belgedrag beïnvloeden.
Dit afstudeerwerk omvat de bepaling van de invloed van de gasbellen en de gasfractie op de electrolytweerstand in afhankelijkheid van deze parameters in een bepaalde electrolysecel met een vaste configuratie van electroden en diafragma.

II. Rendement en celspanning

2.1. Rendement

Het spanningsverschil dat bij een bepaalde stroom I aanwezig is tussen de twee electroden wordt de celspanning V genoemd. De electrische energie, die bij een stroom I per seconde toegevoerd wordt, bedraagt IV en de hoeveelheid geproduceerde waterstof is volgens de wet van Faraday gelijk aan $I\ V_m/n\ F$, waarbij V_m het kilomolaire volume is bij de heersende druk en temperatuur.
Het energetisch rendement wordt gedefinieerd als de verhouding tussen de verbrandingswarmte van de geproduceerde waterstof en de oorspronkelijk toegevoerde electrische energie:

$$R_e = \frac{\text{Verbrandigswarmte geproduceerde waterstof}}{\text{Toegevoerde electrische energie}}$$

De reacties die bij electrolyse optreden zijn endotherm, waardoor een gedeelte (16,3%, zie (2)) van de benodigde energie voor de productie van waterstof in de vorm van warmte toegevoerd wordt. Hierdoor kan in theorie en praktijk het energetisch rendement 100% of meer zijn.
Naast het energetisch rendement wordt het spanningsrendement gebruikt, dat gedefinieerd is als de verhouding tussen de thermoneutrale celspanning (zie 2.2.2) en de celspanning bij stroom I:

$$R_v = \frac{\text{Thermoneutrale celspanning}}{\text{Celspanning bij stroom I}}$$

Bij een bepaalde stroom I kan het rendement vergroot worden door de celspanning te verlagen.

2.2. Celspanning

2.2.1. Opbouw celspanning

De spanning bij een stroom I door de electrolysecel is opgebouwd uit:

1 De reversibele reactiespanning V_r

2 De overspanning van de dubbellaag aan anode respectievelijk kathode, de zogenaamde activeringsoverspanning $/u_1$ respectievelijk $/u_2$.

3 De diffusieoverspanning.

4 De ohmse spanningsval in electroden en aan- en afvoerdraden.

5 De ohmse spanningsval in het diafragma.

6 De ohmse spanningsval in de electrolyt.

In het volgende worden deze verschillende bijdragen tot de celspanning behandeld.

2.2.2. De reversibele reactiespanning

De minimaal benodigde energie voor de productie van 1 kmol waterstof door waterelectrolyse is gelijk aan de verbrandingswarmte van 1 kmol waterstof (283 MJ bij 298 K en 100 kPa). Slechts 83,7% van de benodigde energie behoeft in de vorm van electrische energie toegevoerd te worden. De toegevoerde electrische energie bewerkstelligt een verandering ΔG van de vrije enthalpie. Bij constante temperatuur en druk geldt $\Delta G = n F V_r$; de minimaal benodigde celspanning is dus:

$$V_r = \Delta G / n F \qquad (1)$$

De reversibele reactiespanning is 1,23 V bij 298 K en 100 kPa. Bij de chemische verbranding van 1 kmol waterstof komt ΔG electrische energie vrij en de daarmee corresponderende spanning is weer gelijk aan de reversibele reactiespanning.
Indien alle energie, die nodig is voor de ontleding van water primair toegevoerd zou worden als electrische energie dan was de benodigde celspanning, thermoneutrale spanning genoemd, 1,47 V (zie (2)) bij 298 K en 100 kPa.
In de praktijk opereert een electrolysecel altijd bij celspanningen hoger dan 1,23 V tengevolge van o.a. ohmse verliezen. De hierbij geproduceerde warmte wordt gedeeltelijk gebruikt voor de bij de electrolyse benodigde warmtetoevoer.

Bij stijgende temperatuur neemt de reversibele reactiespanning lineair af terwijl de thermoneutrale spanning nagenoeg constant blijft; bij 353 K is de reversibele reactiespanning 1,18 V en de thermoneutrale spanning 1,475 V, zie (2).
De reversibele reactiespanning neemt toe bij stijgende druk: $V'_r = V_r + 0{,}043 \log P'/P$; een verhoging van de druk met een factor 10 veroorzaakt een toename van de reversibele reactiespanning van 43 mV. Ondanks deze toename van de reversibele reactiespanning wordt in de praktijk toch bij hoge druk gewerkt vanwege de afname van de gasvolumefractie bij stijgende druk. Uit de ideale gaswet volgt dat de dichtheid van het gas omgekeerd evenredig is met de druk. Bij hoge druk zijn de bellen dus kleiner zodat het ionentransport minder hinder ondervindt van de gasbellen. Een bijkomstigheid is dat op deze manier waterstof onder hoge druk geproduceerd wordt, die na zuivering direct opgeslagen en vervoerd kan worden.

2.2.3. De activeringsoverspanning

Deze overspanning, ook wel polarisatie genoemd, wordt veroorzaakt door remming van de ladingsoverdracht aan het grensvlak electrode/electrolyt. Als door de cel een stroom loopt bevinden zich aan de electrodezijde van het grensvlak electronen en aan de electrolytzijde een laag ionen en georiënteerde dipolen. In deze zgn. electrische dubbellaag van Helmholtz heerst een hoge veldsterkte, die de ladingsoverdracht van de electrode naar de ionen beïnvloedt. Als de stroom door de cel verandert, dan veranderen ook de ladingen van de dubbellaag, hetgeen weer een verandering van de ladingsoverdracht aan het grensvlak veroorzaakt. Voor stroomdichtheden tussen 10^{-2} en 10^{5} A/m^2 wordt het verband tussen de activeringsoverspanning en de stroomdichtheid gegeven door een aan de thermodynamica ontleende vergelijking: de tafelvergelijking, zie (3).

$$\eta = a + b \log i \qquad (2)$$

De constanten a en b zijn o.a. afhankelijk van de soort electrodereactie, de temperatuur, het gebruikte electrodemateriaal en van de aard van het electrodeoppervlak. Bij een ruw oppervlak is de

overspanning kleiner dan bij een glad oppervlak. Voor waterstof is de overspanning in de orde van grootte van -0,3 V, voor zuurstof 0,5 V bij een stroomdichtheid van 1 kA/m^2 (zie (4).
Bij industriële installaties voor waterelectrolyse wordt getracht de overspanning zo klein mogelijk te maken o.a. door vergroting van het actieve electrodeoppervlak en door verhoging van de temperatuur. In de orde van grootte neemt de overspanning af met 0,1 V bij een temperatuurstijging van 40 graden, zie (2). De verlaging van de overspanning bij de anode geeft in praktijk meer problemen dan die bij de kathode.

2.2.4. De diffusieoverspanning

Bij grote stroomdichtheden daalt de ionenconcentratie aan het electrodeoppervlak waardoor de electrodereactie geremd wordt. De extra spanning die nodig is om deze remming tegen te gaan is de diffusieoverspanning. Bij de experimenten kan de diffusieoverspanning verwaarloosd worden, omdat de electrolyt, 30% KOH, een zeer goed geleidende oplossing is, waarin de ionen in overmaat aanwezig zijn. Bovendien wordt door geforceerde convectie steeds "verse electrolyt" langs het electrodeoppervlak geleid.

2.2.5. De spanningsval in electroden en aan- en afvoerdraden

Deze is afhankelijk van de dikte van de electroden en de aan- en afvoerdraden en slechts van belang bij zeer hoge stromen. Bij de experimenten is de spanningsval in electroden en aan- en afvoerdraden minder dan 0,1% van de spanningsval in de electrolyt.

2.2.6. De spanningsval in het diafragma

Het diafragma zorgt ervoor dat de twee geproduceerde gassen, waterstof en zuurstof van elkaar gescheiden blijven en dat de electroden geen onderling contact maken (kortsluiting). Naast het transport van ionen kan door een diafragma, in tegenstelling tot een membraan ook transport van vloeistofmoleculen

plaats vinden. Bij de experimenten is een 3 mm dik diafragma gebruikt dat vervaardigd is van geweven asbest koord.
De experimenteel bepaalde spanningsval over het diafragma is ca. 0,2 V bij 298 K en i=4 kA/m^2 (zie 5.2.2).

2.2.7. De ohmse spanninsval in de electrolyt

Een electrolyt dient de volgende eigenschappen te bezitten: de vloeistof moet de ionen goed geleiden, er mogen geen vluchtige componenten in de oplossing voorkomen, de oplossing mag niet ontleed worden bij voltages waarbij de electrolyse plaats vindt en de ionen, die deelnemen aan de reactie moeten in overmaat aanwezig zijn, zodat er geen grote concentratieveranderingen kunnen optreden. Omdat sterke zuren vaak corrosieproblemen geven wordt een commerciële installaties met alkalische oplossingen gewerkt. Een 30 gewichtsprocentige oplossing van KOH heeft een maximale electrische geleidbaarheid bij 353 K en wordt dan ook vaak toegepast.
De ohmse spanningsval in de electrolyt hangt af van:

1 De specifieke weerstand r_e van de zuivere electrolyt. Deze hangt als volgt samen met de weerstand R van de electrolyt tussen de electroden: $r_e = R\,A\,/\delta$.
A is het actieve electrodeoppervlak en δ is de dikte van de vloeistoflaag tussen anode en kathode. Bij 298 K is de specifieke weerstand van een 30% KOH oplossing $20{,}2\times10^{-3}\,\Omega m$, zie (5) en app. B. Bij hoge temperatuur zijn de ohmse verliezen kleiner omdat dan de specifieke weerstand van de zuivere electrolyt kleiner is: $r_e = 10{,}7\times10^{-3}\,\Omega m$ bij 353 K (zie app. B).

2 De in de vloeistof aanwezige gasbellen. Aangezien de bellen niet geleidend zijn, vergroten deze de weerstand van de oplossing. De extra weerstand is afhankelijk van de gasvolumefractie f en van de grootte en de verdeling van de gasbellen. De gasvolumefractie f is de verhouding tussen het gasvolume en het totale volume (gas- en vloeistofvolume). Omdat de bellen opstijgen in de vloeistof is in het algemeen de gasvolumefractie afhankelijk van de hoogte.

Om de ohmse verliezen te beperken wordt in de praktijk de afstand tussen de electroden en het diafragma zo klein mogelijk gemaakt, waarbij rekening wordt gehouden met het feit dat de afvoer van bellen niet belemmerd mag worden. Bij gaaselectroden kan de afstand tussen electrode en diafragma zeer klein en zelfs nul gemaakt worden. De bellen worden dan aan de achterkant van de electrode afgevoerd. De afvoer van het geproduceerde gas kan versneld worden door de electrolyse bij geforceerde convectie plaats te laten vinden.

Voor de celspanning geldt nu de volgende formule, zie vergelijking (1) en (2):

$$V = V_r + (a_1+a_2) + (b_1+b_2) \log i + i\,(r_d d_d + r_1 d_1 + r_2 d_2) \qquad (3)$$

Hierbij zijn r_d, r_1 en r_2 respectievelijk de specifieke weerstand van het diafragma, de electrolyt tussen anode en diafragma en de electrolyt tussen kathode en diafragma.

III. Invloed van de bellen op de ohmse weerstand van de electrolyt

3.1. Bestaande theorieën en experimentele gegevens uit de literatuur

3.1.1. Specifieke weerstand bij natuurlijke convectie

Zoals opgemerkt in hfst. 2.3 worden de ohmse verliezen verhoogd door de in de vloeistof aanwezige bellen. In het verleden zijn voor diverse media, waarin kleine niet geleidende deeltjes aanwezig zijn, vergelijkingen afgeleid voor de specifieke weerstand. In (6) wordt een afleiding gegeven voor de specifieke weerstand van een vaste stof, waarin zich korrels van verschillende media bevinden.

Voor de specifieke weerstand van een stilstaande vloeistof, waarin niet geleidende bolletjes (electrolytisch gevormde gasbellen zijn zo klein dat ze opgevat mogen worden als bolletjes) zweven zijn o.a. de volgende drie modellen afgeleid:

1 Maxwell (zie (7)) leidde voor de verhouding van de specifieke weerstand van de electrolyt met bolletjes en de zuivere electrolyt de volgende vergelijking af:

$$r / r_e = (1 + \tfrac{1}{2}f) / (1 - f) \qquad (4)$$

Bij dit model wordt verondersteld dat de gemiddelde afstand tussen de bolletjes, die allemaal dezelfde diameter bezitten, zo groot is dat het electrisch veld rond de individuele bolletjes niet verstoord wordt. De formule wordt dus gebruikt bij kleine gasvolumefracties ($f<0,2$).

2 In (8) heeft Bruggemann uitgaande uitgaande van het model van Maxwell een formule afgeleid voor de specifieke weerstand van een oplossing waarin zich niet-geleidende bolletjes met verschillende diameter bevinden.

$$r / r_e = (1 - f)^{-3/2} \qquad (5)$$

3 Mashovets bepaalde uit de resultaten van experimenten in een kopersulfaat oplossing de volgende experimentele relatie (zie (9)):

$$r / r_e = 1 / (1 - 1,78\, f + f^2) \qquad (6)$$

Voor kleine gasvolumefractie geven de eerste twee modellen bij benadering hetzelfde resultaat namelijk $r / r_e = 1 + \frac{3}{2} f$ voor $f \ll 1$.
Experimenten van De La Rue en Tobias, zie (9) toonden aan dat de bruggemann-vergelijking de beste benadering geeft voor de electrolytweerstand. Ook voor grotere gasvolumefracties tot 0,4 blijkt formule (5) een goede benadering te zijn.

3.1.2. Specifieke weerstand bij geforceerde convectie

Experimenten over de invloed van de geproduceerde waterstofbellen op de electrolytweerstand bij geforceerde convectie worden beschreven in (10).
De ohmse spanningsval in de electrolyt wordt gemeten tussen de kathode en het uiteinde van een luggin capillair bij het diafragma, halverwege de hoogte van de electrode. De spanningsval wordt bepaald met de interruptormethode, zie hfst 4.2.3.
De weerstand van de electrolyt blijkt een functie te zijn van de stroomdichtheid (gasflux), de vloeistofsnelheid en de afstand d_2 tussen kathode en diafragma:

$$\frac{r}{r_e} = K \left(\frac{V_g}{V_l}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{d_2}{B}\right)^{\alpha_2} \qquad (7)$$

B is de breedte van de kathode; K, α_1 en α_2 zijn experimenteel te bepalen coëfficiënten; de waarden voor K, α_1 en α_2, die bepaald zijn uit een groot aantal metingen, zijn respectievelijk 1,03, 0,12 en -0,65.
De gasflux ter hoogte van de capillair, halverwege de electrode bij een totale stroom I is: $V_g = \frac{1}{2} I V_m / n F$. Met behulp van de gasvolumefractie f, $f = V_g / (V_g + V_l)$, zie vergelijking (23) wordt vergelijking (7):

$$\frac{r}{r_e} = K \left(\frac{f}{1 - f}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{d_2}{B}\right)^{\alpha_2} \qquad (8)$$

De waarde van de specifieke weerstand, die berekend wordt uit de bruggemann-vergelijking wijkt sterk af van de waarde, die gegeven wordt door vergelijking (8). Hierbij moet opgemerkt worden dat de bruggemann vergelijking afgeleid is voor een

homogene verdeling van de bellen in de vloeistof. Bij electrolyse met geforceerde convectie bevinden de meeste bellen zich in een dunne laag vlak bij de electrode.

3.2. Gasvolumefractie en stroomverdeling bij natuurlijke convectie

In (11) heeft Tobias voor een electrolysecel bij natuurlijke convectie de gasfractie en stroomverdeling als functie van de hoogte bepaald onder de volgende vereenvoudigingen:

1 de stijgsnelheid van de bellen is onafhankelijk van de gasvolumefractie.

2 geen diafragma.

3 constante polarisatie, d.w.z. onafhankelijk van de hoogte.

Voor de gasvolumefractie f werd de volgende uitdrukking afgeleid:

$$f(Z) = \frac{(K Z)^2 + 4 K Z}{(K Z + 2)^2} \qquad (9)$$

Hierbij is Z de dimensieloze hoogte en K de gaseffect-parameter, die afhankelijk is van de stijgsnelheid, de celspanning, het celontwerp en de condities: $K = RT / P_g nF\delta S = CEH / r_e \delta$.
Met behulp van vergelijking (9) en de bruggemann-vergelijking bepaalde hij de stroomverdeling als functie van de hoogte:

$$i(Z) = \frac{8 K}{H C (K Z + 2)^3} \qquad (10)$$

Voor de gemiddelde specifieke weerstand werd, uitgaande van de bruggemann-vergelijking de volgende uidrukking afgeleid:

$$\frac{r}{r_e} = \frac{1}{(1 - f)(1 - \frac{1}{2}f)} \qquad (11)$$

Hierbij is f de gemiddelde gasvolumefractie. Bij een bepaalde stroomdichtheid i blijkt er een optimale afstand tussen de twee electroden te zijn, waarbij de electrolytweerstand het kleinste is. Een niet-constante polarisatie heeft een nivellerend effect op de niet-uniforme stroomverdeling, die veroorzaakt wordt door de niet-uniforme verdeling van de gasbellen. Voor kleine gasvolumefracties geeft (11) bij benadering hetzelfde resultaat als vergelijking 4 en 5.

3.3. Gasvolumefractie bij geforceerde convectie

We beschouwen een systeem met twee verticaal georiënteerde vlakke electroden, waarvan de breedte B en de hoogte H is. De twee vloeistofkanalen zijn gescheiden door een diafragma.
De beschrijving van het electrolyseproces is zeer gecompliceerd vanwege het optreden van gekoppelde niet-lineaire differentiaalvergelijkingen voor het transport van massa, impuls, energie en electrische lading, zie (12). Een extra complicatie treedt op als bovendien transporten van massa, impuls en energie door het diafragma plaats vinden.
Ter vereenvoudiging worden vaak de volgende veronderstellingen ingevoerd:

1 Het gas en de vloeistof zijn incompressibel.
2 Door het diafragma kan alleen ionentransport plaats vinden.
3 De gasvolumefractie is constant in een richting loodrecht op de electroden.

Door deze vereenvoudigingen worden de vergelijkingen voor het transport van massa (continuïteitsvergelijking) ontkoppeld van de impuls en energievergelijking.
Voor de berekening van de gasvolumefractie wordt uitgegaan van de continuïteitsvergelijking. Op een hoogte z geldt voor de gasmassaflux W_g:

$$\frac{d}{dz} W_g = \dot{m}_g \tag{12}$$

waarbij hier:

$$\dot{m}_g = \frac{M B i}{n F} \tag{13}$$

$\dot{m}_g$ is de gasmassafluxdichtheid en M de kilomolaire massa van het, aan de betreffende electrode gevormde gas. Behalve gas is in een bel ook waterdamp aanwezig. De gasmassafractie τ in een bel wordt berekend m.b.v. de ideale gaswet:

$$\tau = \frac{M_g P_g}{M_g P_g + M_d P_d} \tag{14}$$

Uit (12) volgt dan voor de dampmassaflux:

$$\frac{d}{dz} W_d = (1 - \tau)\, \dot{m}_g \qquad (15)$$

Voor de vloeistofmassaflux geldt nu:

$$\frac{d}{dz} W_v = -\dot{m}_g - (1 - \tau)\, \dot{m}_g \pm \dot{m}_i \qquad (16)$$

waarbij $\dot{m}_i$ de ionenmassaflux door het diafragma is. Voor de bepaling van $\dot{m}_i$ worden de electrodereacties gebruikt. Aan de kathode: $2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2$. Voor elke kg geproduceerde waterstof passeert 17 kg OH^--ionen het diafragma, dus $\dot{m}_i = -17\ \dot{m}_g$.
Evenzo volgt uit de anodereactie $4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^-$ dat $\dot{m}_i = +2{,}125\ \dot{m}_g$.
Vergelijking (16) wordt nu:

$$\frac{d}{dz} W_v = (\gamma - 2 + \tau)\, \dot{m}_g \qquad (17)$$

met $\gamma_1 = +2{,}125$ en $\gamma_2 = -17$
De gasvolumefractie ter hoogte z is, zie (12):

$$f(z) = \frac{W_g / \rho_g v_g}{W_g/\rho_g v_g + W_d/\rho_d v_d + W_v/\rho_v v_v} \qquad (18)$$

Aangezien de waterdamp eveneens niet geleidend is en dus dezelfde invloed heeft op de weerstand als het gas wordt bij de berekeningen de bel helemaal gevuld gedacht met gas. Hiertoe wordt voor de dichtheid ρ_g van het gas, de waarde genomen bij de druk P_g (de partiële gasdruk in de bel). Vergelijking (18) wordt dan:

$$f(z) = \frac{W_g}{W_g + W_v \frac{v_g \rho_g}{v_v \rho_v}} \qquad (19)$$

met:

$$W_g = \int_0^z \frac{M\ B\ i}{n\ F}\, dz \qquad (20)$$

en:

$$W_v = W_0 + \int_0^z (\gamma - 2 + \tau) \frac{M\ B\ i}{n\ F}\, dz \qquad (21)$$

W_0 is de vloeistofmassaflux bij de ingang van het electrodekanaal. De verhouding van de stijgsnelheid van de bellen en de vloeistofsnelheid wordt de slip σ genoemd: $\sigma = v_g / v_v$. Bij de berekeningen wordt voor σ de waarde 1 genomen; dit betekent dat de gasbellen en de vloeistof dezelfde snelheid hebben.
Bij een vloeistofsnelheid van 0,2 m/s en een kanaaldoorsnede van $6x10^{-5}$ m^2 is de vloeistofmassaflux $W_0 = 1,5x10^{-2}$ kg/s. De waterstof massaflux is bij 10 kA/m^2 (electrodeoppervlakte is 0.01 m^2) $0,1x10^{-5}$ kg/s. Bij hoge waarden van de vloeistofmassaflux kan de massaflux door transport van gas en ionen worden verwaarloosd t.o.v. de vloeistofmassaflux.
Vergelijking (19) wordt dan vereenvoudigd tot:

$$f(z) = \frac{W_g}{W_g + W_0 \frac{\rho_g}{\rho_v}} \qquad (22)$$

Met behulp van de volumefluxen V_g en V_v kan (22) geschreven worden als:

$$f(z) = \frac{V_g}{V_g + V_v} \qquad (23)$$

met

$$V_v = \frac{W_0}{\rho_v} \qquad (24)$$

en

$$V_g = \frac{W_g}{\rho_g} = \int_0^z \frac{V_m \, B \, i}{n \, F} \, dz \qquad (25)$$

V_m is het kilomolaire volume van het geproduceerde gas, bij een druk die gelijk is aan de partiële gasdruk in de bel (100 kPa - P_w) en een temperatuur die gelijk is aan de temperatuur van de electrolyt. De waarde van n is gelijk aan 2 voor waterstof en 4 voor zuurstof.

IV. Opstelling en meetmethode

4.1. Opstelling

4.1.1. Het stromingscircuit

In fig. 2 is het stromingscircuit afgebeeld dat wordt voor de waterelectrolyse bij geforceerde convectie. Een foto van het circuit staat afgebeeld in fig. 3. Het circuit is ontworpen en gebouwd door TNO te Apeldoorn en hier weer herbouwd. Het gehele circuit, uitgezonderd de cyclonen en de cel is gemaakt uit roestvrij staal.
De electrolytvloeistof wordt, nadat het in de warmtewisselaar op de juiste temperatuur is gebracht, in twee gescheiden circuits rondgepompt. De vloeistofsnelheid, die door kranen regelbaar is, wordt gemeten met turbineflowmeters. Nadat de electrolyt door de cel is gestroomd komt het vloeistof-gasmengsel in de cycloonontgassers. Hierin stroomt de vloeistof met grote snelheid in axiale richting, waardoor het gas gescheiden wordt van de vloeistof. De electrolyt die dan nagenoeg gasvrij is stroomt dan weer via de warmtewisselaar naar de pomp. De temperatuur van de electrolyt wordt op verschillende plaatsen in het circuit gemeten met thermokoppels.

4.1.2. De electrolysecel

Een foto van de cel en de tekeningen van 3 doorsneden staan afgebeeld in fig. 4 t/m fig. 6.
De cel bestaat uit een doorzichtig compartiment 1, waarin zich de tegenelectrode bevindt en een ondoorzichtig compartiment 2 dat de werkelectrode bevat. De twee compartimenten worden door een stalen plaat tegen elkaar gedrukt. Het diafragma zit ingeklemd tussen compartiment 1 en 2.
Het doorzichtige gedeelte is geschikt voor het filmen van gasbellen. In het ondoorzichtige gedeelte zijn voorzieningen getroffen voor electrische potentiaalmetingen. Het compartiment bevat op vijf verschillende hoogten twee tegenover elkaar geplaatste luggin capillairen (nr.1 en 6, 2 en 7,

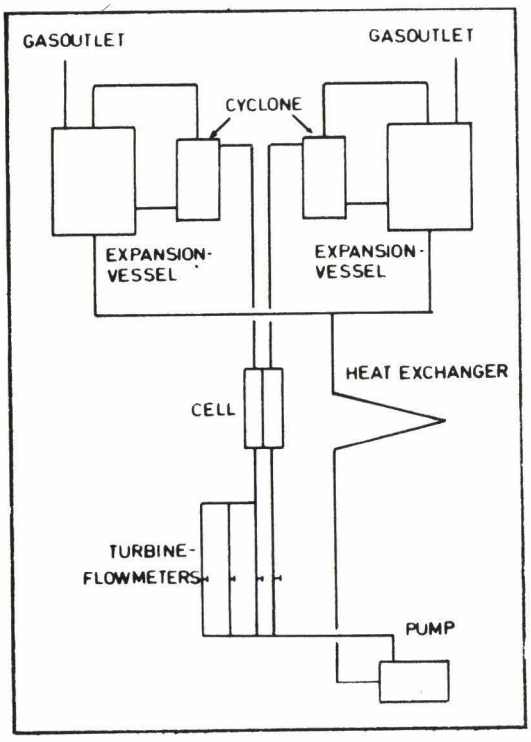


Fig.2. Schema van het circuit voor waterelectrolyse bij geforceerde convectie.

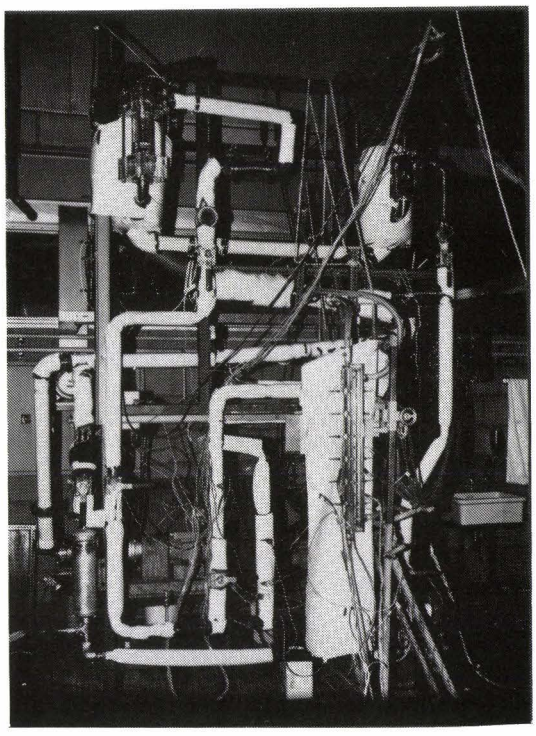


Fig.3. Foto van het circuit voor waterelectrolyse bij geforceerde convectie.

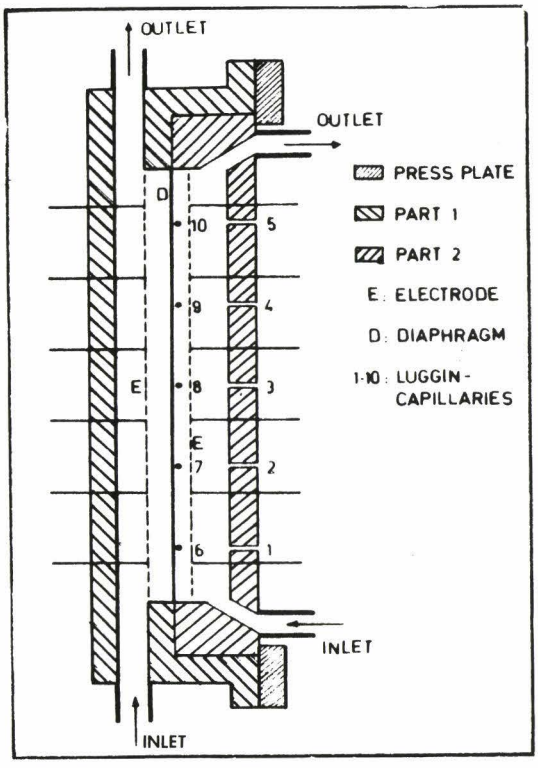


Fig.4. Perspex electrolysecel voor electrische potentiaalmetingen bij geforceerde convectie.

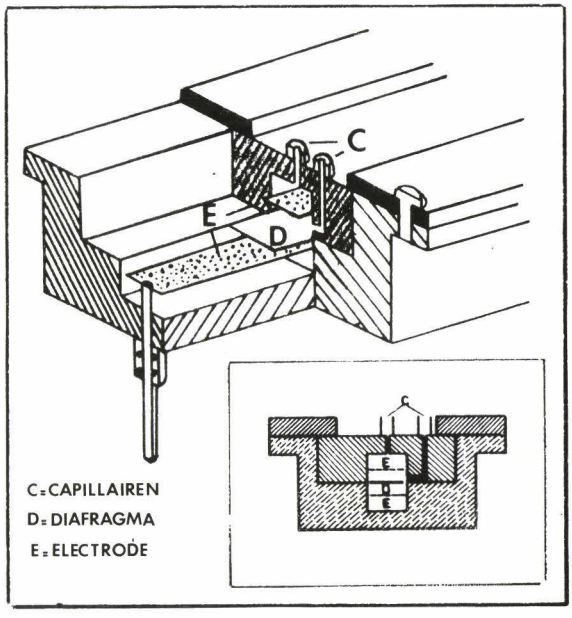


Fig.5. Doorsnede van de electrolysecel.

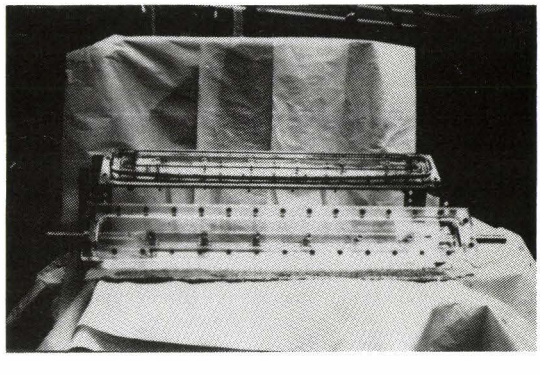
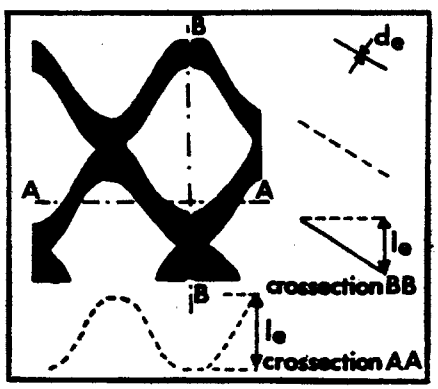


Fig.6. Foto van de electrolysecel.

3 en 8, 4 en 9, 5 en 10). De luggin capillairen 6, 7, 8, 9 en 10 zijn in de zijkant geplaatst op 1 mm afstand van het diafragma. De capillairen zijn gedeeltelijk gevuld met asbest om te voorkomen dat gas binnendringt of dat er bellen aan de capillairen blijven hangen. De luggin capillairen zijn via een vloeistofbrug geleidend verbonden met kwik/kwikoxyde referentie electroden. Beide compartimenten kunnen gebruikt worden voor de productie van zowel waterstof- als zuurstofgas. De temperatuur van de electrolyt wordt in beide compartimenten beneden en boven in het kanaal gemeten met thermokoppels.

4.1.3. <u>De electroden</u>

De electroden zijn met zes nikkelstaafjes geleidend verbonden met de spanningbron. De afstand tussen de electrode en het diafragma kan gevariëerd worden tussen 0 en 13 mm. De ruimte achter de electroden kan met een perspex plaat opgevuld worden. Bij de eerste meetseries zijn nikkel gaaselectroden (zie fig. 7) gebruikt; 19,5 mm breed en 500 mm hoog. Ter versteviging van het gaas is aan beide zijden een nikkeldraad (Ø 0,4 mm) gepuntlast. Later zijn metingen verricht met een vlakke plaat electrode en met gesegmenteerde electroden (zie overzicht meetseries hfst. 4.4)



<u>Fig.7.</u> Nikkel gaaselectrode
d_e = 135 µm
l_e = 0,97 mm

4.1.4. Het diafragma

Aanvankelijk werd een $K_2Ti_6O_{13}$-diafragma gebruikt, versterkt met een dun nikkelgaas. Dit diafragma was erg zwak; reeds bij een klein verschil in vloeistofsnelheid tussen de twee compartimenten liet het $K_2Ti_6O_{13}$ los van het nikkelgaas en ontstond er een scheur. Daarom is verder bij alle experimenten een 3 mm dik geweven asbest diafragma gebruikt. Om te voorkomen dat ook dit diafragma opgeblazen wordt bij grote verschillen in de vloeistofsnelheden, is de tegenelectrode tegen het diafragma geplaatst.

4.2. Meetmethode

4.2.1. Het electrisch circuit

De electrolysecel is opgenomen in onderstaande schakeling (zie fig. 8).

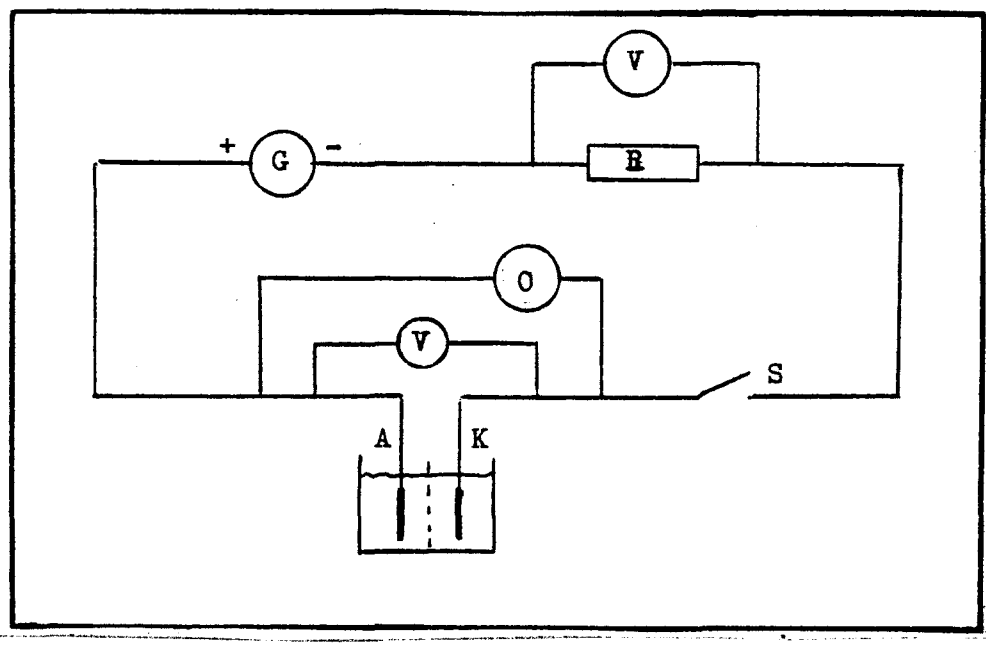


Fig.8. Electrische schakeling; S: schakelaar, V: digitale voltmeter, G: stroombron/spanningsbron, A: anode, K: kathode, R: precisieweerstand van 0,001 Ω, O: oscilloscoop met geheugen of transientrecorder.

R is een precisieweerstand waarover de spanning, die evenredig is met de stroom door de cel wordt gemeten. Met de schakelaar S kan de stroom door de cel plotseling onderbroken worden. De spanningsval in de electrolyt kan dan uit het spanningsverloop op het scherm van de oscilloscoop bepaald worden (zie 4.2.3).

4.2.2. De luggin capillairen

De spanningsval in de electrolyt wordt op vijf verschillende hoogten gemeten tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen. De capillairen zijn via een vloeistofbrug geleidend verbonden met Hg/HgO referentie electroden (zie fig. 9).

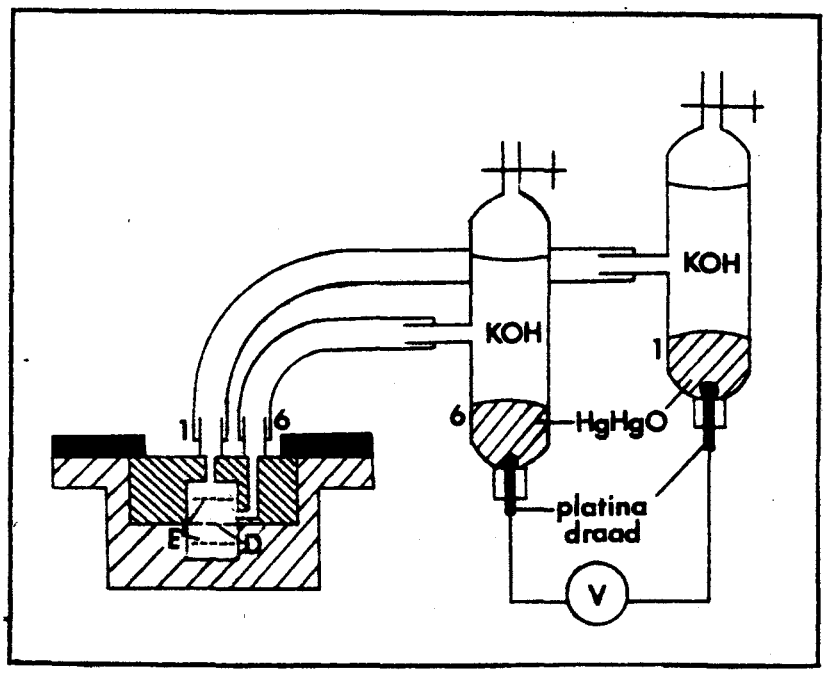


Fig.9. Schema voor de meting van de spanningsval tussen twee capillairen m.b.v. Hg/HgO referentie electroden.

De spanning, die tussen twee referentie electroden bv. 1 en 6 gemeten wordt is opgebouwd uit:

1 Het spanningsverschil in de electrolyt tussen de uiteinden van de capillairen: de capillairspanning ΔV_{16}.

2 Het potentiaalverschil over het grensvlak Hg/HgO-electrolyt van referentie electrode 1: de electrodepotentiaal V_{1e}.

3 Het potentiaalverschil over het grensvlak electrolyt-Hg/HgO van referentie electrode 6: de electrodepotentiaal V_{e6}.

4 De spanningsval V_v in de vloeistofbruggen tussen referentie electroden en capillairen.

De spanning V, die met de voltmeter gemeten wordt is de som van deze vier spanningen: $V = V_{1e} + \Delta V_{16} + V_{e6} + V_v$

De spanningsval in de vloeistofbrug is te verwaarlozen t.o.v. de spanningsval in de electrolyt tussen de uiteinden van de capillairen, omdat er tussen de referentie electrode en

capillair slechts een zeer kleine stroom loopt (de inwendige weerstand van de voltmeter is 10 M). Indien de referentie electroden 1 en 6 identiek zijn dan is de som van de spanningen V_{1e} en V_{e6} nul. In praktijk zijn er altijd verschillen tussen twee electrodepotentialen, meestal enkele mV, maar soms treden er ook verschillen op van enkele tientallen mV.
De metingen van de capillairspanning worden gecorrigeerd voor deze verschillen. Eerst wordt de spanning gemeten als er geen stroom loopt tussen anode en kathode. Vervolgens wordt 3 keer (om de 20 seconden) de electrolytspanning gemeten bij stroomdoorgang en tenslotte wordt weer de spanning gemeten als de stroom nul is. De gecorrigeerde capillairspanning is nu het verschil van de waarde van de gemiddelde capillairspanning bij stroomdoorgang en de waarde van de gemiddelde capillairspanning bij I = 0.
Om te voorkomen dat er tijdens de metingen gas binnendringt in de capillairen worden deze gedeeltelijk opgevuld met asbest.

4.2.3. De interruptormethode

Met deze methode wordt de "ohmse" spanningsval in de electrolyt tussen twee electroden gemeten. Bij een plotselinge onderbreking van de stroom wordt de celspanning geregistreerd met een oscilloscoop (of transientrecorder). Op het scherm verschijnt dan het beeld van fig. 10. De spanningsverandering bestaat uit een abrupte potentiaalsprong ε_1 gevolgd door een langzame daling ε_2.

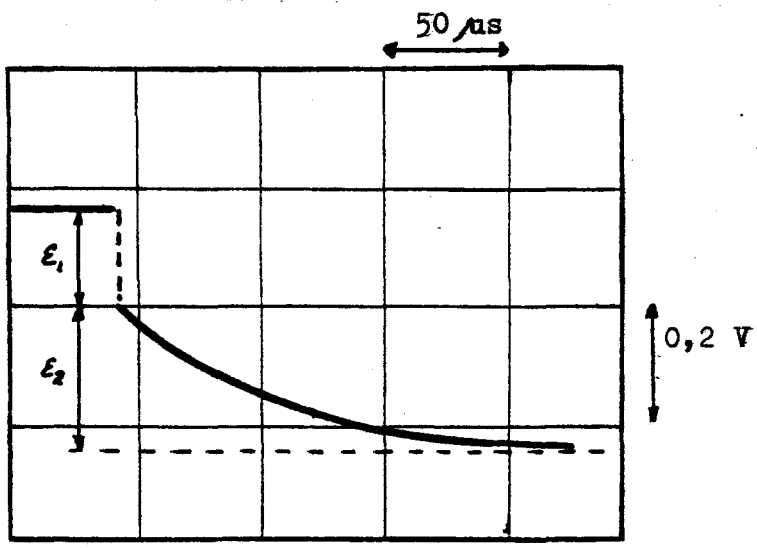


Fig.10. Verandering van de celspanning bij het onderbreken van de celstroom i = 1 kA/m^2.

De "ohmse" spanningsval in de electrolyt en het diafragma, die gelijk is aan de laatste term van formule (3) wordt weergegeven door de potentiaalsprong $\mathcal{E}_1$. De langzame potentiaaldaling $\mathcal{E}_2$ is te vergelijken met het spanningsverloop van een condensator bij het wegstromen van de lading. De spanningsverandering $\mathcal{E}_2$ hangt onder andere samen met de activeringsoverspanning, waarbij de capaciteit van de helmholtz dubbellaag een rol speelt.
Behalve de spanningsval tussen twee electroden kan met de interruptormethode ook de spanningsval tussen electrode en capillair en de spanningsval tussen twee capillairen gemeten worden.
De interruptormethode kan zo gebruikt worden ter controle van de metingen met de luggin capillairen.

4.3. Verwerking meetgegevens

In onderstaande figuur staat het blokschema afgebeeld voor het verwerken van de meetwaarden van de celspanning, de celstroom (bij het gebruik van gesegmenteerde electroden worden 4 stromen gemeten), 4 temperaturen (beneden en boven in beide kanalen van de electrolysecel) en 14 capillairspanningen (V_1-V_6, V_2-V_7, V_3-V_8, V_4-V_9, V_5-V_{10}, V_1-V_2, V_2-V_3, V_3-V_4, V_4-V_5, V_5-V_6, V_6-V_7, V_7-V_8, V_8-V_9, V_9-V_{10}).

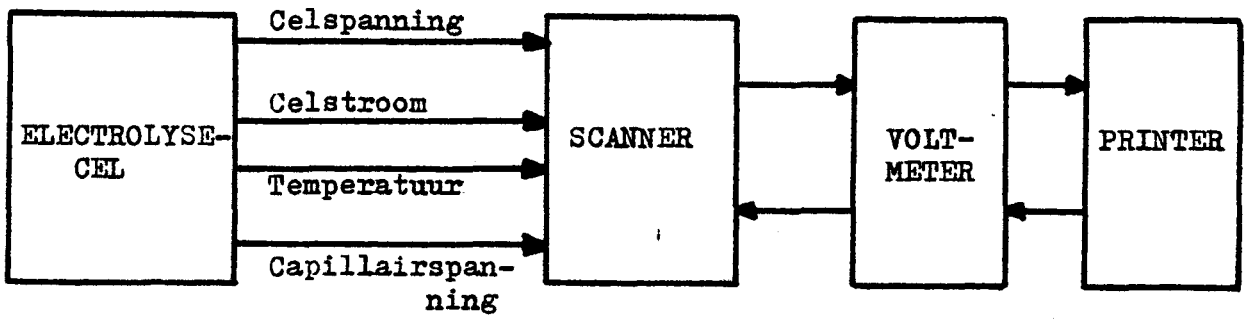


Fig.11. Blokschema voor de verwerking van de meetgegevens.

De scanner geeft per twee seconden 1 meetwaarde door aan de voltmeter (inwendige weerstand 10 MΩ), die het analoge signaal meet en omzet in een digitaal signaal. Het digitale signaal gaat via een BCD-ASCII converter naar de printer, die de meetwaarden op ponsband vastlegt.
Bij een bepaalde vloeistofsnelheid v worden de 20 meetpunten achtereenvolgens gemeten bij I = 0 , 3 maal bij stroom I en tenslotte weer bij I = 0. Voor de waarden van de celspanning, de celstroom en de temperatuur wordt bij de berekeningen het gemiddelde genomen van de drie metingen bij stroom I. Bij de capillairspanningen wordt het gemiddelde van de drie metingen gecorrigeerd voor de spanning die gemeten wordt bij I = 0 (zie 4.2.2). Voor de verdere verwerking van de op ponsband beschikbare meetgegevens is een computerprogramma opgesteld, met behulp waarvan de meetwaarden in getal- en grafiekvorm afgedrukt worden (zie app. D).

Uit de meetwaarden worden de volgende grafieken getekend:

1 Het potentiaalverschil tussen twee tegenover elkaar liggende capillairen als functie van de vloeistofsnelheid, de stroomdichtheid (zie app. D), de hoogte en de gasvolumefractie.

2 Het verloop van de capillairspanningen in een verticaal vlak als functie van de hoogte.

3 De celspanning als functie van de stroomdichtheid.

Met behulp van de kleinste kwadraten methode worden de hellingen berekend van de grafieken van het potentiaalverschil tussen twee tegenover elkaar liggende capillairen als functie van de vloeistofsnelheid en de stroomdichtheid.

4.4. Overzicht meetseries

Alle experimenten zijn uitgevoerd met een 30 gewichts procentige KOH oplossing, met een asbest diafragma en bij atmosferische druk. De tegenelectrode is tegen het diafragma geplaatst. De maximale vloeistofsnelheid die eerst kleiner was dan 0,5 m/s, kan na vergroting van de instroomopening bij de electrolysecel opgevoerd worden tot ca 1 m/s. De stroomdichtheid varieert tussen 1 en 10 kA/m^2.
In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de uitgevoerde meetseries.

meetserie nr.	1	2	3	4	5	6	7
werkelectrode	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas
gevormd gas	H_2	O_2	H_2	O_2	H_2	H_2	H_2
aantal segm.	1	1	1	1	1	1	4
afm. segm. lxb (mm)	500 x 19,5	500 x 19,5	500 x 19,5	500 x 19,5	500 x 19,5	460 x 19,5	110 x 19,5
afst. werkel. diafr. (mm)	3	3	4	4	4	4	4
ruimte achter werkel. (mm)	11	11	opgev.	opgev.	opgev.	opgev.	opgev.
tegenelectr.	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	nikkel gaas	geperf. plaat	geperf. plaat
temperatuur (K)	353	353	353	353	293-353	310	310

Tabel 1. Overzicht meetseries.

V. Resultaten en discussie

5.1. De spanningsval in de electrolyt

5.1.1. Inleiding

Aangezien er verwaarloosbaar kleine potentiaalverschillen zijn in de electrolyt achter de electrode, ook als de ruimte achter de electrode niet opgevuld is, zal de potentiaal van de capillairen 1 ... 5 dezelfde zijn als de potentiaal op dezelfde hoogte vlak achter de electrode.
De potentiaal, gemeten met een van de capillairen 6 ... 10, die gemonteerd zijn in de zijwand van de cel, zal gelijk zijn aan de potentiaal op dezelfde hoogte in het midden van de cel, aangezien er geen potentiaalverschillen zijn in horizontale richting in een vlak parallel aan de electrode.
Op vijf verschillende hoogten wordt op deze manier het potentiaalverschil gemeten tussen een punt in het midden van de cel, op 1 mm afstand van het diafragma, en een punt in het midden van de cel, in de vloeistof aan de achterzijde van de electrode. Met nikkel gaas-electroden (voor twee verschillende configuraties, waarbij de ruimte achter de electrode al dan niet is opgevuld) en een vlakke plaat-electrode (zie overzicht meetseries hfst. 4.4 blz. 26) is de invloed van de hoogte, de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid op de spanningsval bepaald, zowel bij waterstof als bij zuurstof.
De invloed van de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid is in tegenstelling tot die van de hoogte, kwalitatief hetzelfde voor de verschillende electrode-configuraties.
De resultaten van de experimenten, waarbij de gaas-electrode tegen de wand van de cel is geplaatst, dus waarbij er geen ruimte achter de electrode aanwezig is, vertonen een grotere spreiding dan die waarbij zich achter de electrode nog een vloeistoflaag bevindt. Deze laag heeft een dikte van ca. 10 mm en kan een gedeelte van de gasbellen bevatten.

5.1.2. De invloed van het geproduceerde gas

Voor de electrodeconfiguraties zonder opvulling en met opvulling van de ruimte achter de elctrode, wordt in fig. 12 respectievelijk 13 het potentiaalverschil tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen gegeven als functie van de hoogte, zowel voor waterstof als zuurstof.
Omdat bij dezelfde stroomdichtheid twee keer zoveel waterstof als zuurstof geproduceerd wordt, is de spanningsval in de kathoderuimte groter. Dit verschil wordt groter bij toenemende stroomdichtheid en bij afnemende vloeistofsnelheid. Bij kleine stroomdichtheden, dus bij kleine gasvolumefracties is de spanningsval bij waterstofontwikkeling aan de werkelectrode gelijk aan de spanningsval bij zuurstofproductie.

5.1.3. De hoogte-afhankelijkheid

Als functie van de hoogte vertoont de spanningsval tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen een minimum in het midden van de electrode, voor de configuratie waarbij zich achter de electrode nog een vloeistoflaag bevindt (zie fig. 12). Bij lage vloeistofsnelheden is de spanningsval beneden kleiner dan boven als de stroomdichtheid groter is dan 4 kA/m^2. Bij toenemende vloeistofsnelheid neemt de spanningsval beneden meer af dan boven. Bij vloeistofsnelheden van 0,25 m/s en groter is de spanningsval beneden groter dan boven voor willekeurige stroomdichtheid.
Als de ruimte achter de electrode opgevuld is, zodat al het geproduceerde gas zich tussen de electrode en het diafragma bevindt, is de hoogte-afhankelijkheid van de spanningsval verschillend van die zonder opvulstuk (zie fig. 13) en die waarbij een vlakke plaat als electrode gebruikt is (fig. 14).
De hoogte-afhankelijkheid van de spanningsval, zoals afgebeeld in fig. 12 t/m 14 is moeilijk met elkaar in overeenstemming te brengen.
De spanninsval hangt o.a. af van de eigenschappen (doorsnede, opvulling met asbest) en plaats van de capillairen, waarmee de spanningsval gemeten wordt. Als bijvoorbeeld bij de experi-

menten van meetserie 3 de cel omgedraaid wordt, dan bevindt het minimum van de spanningsval zich beneden het midden van de electrode, in tegenstelling tot de resultaten van fig. 13, waar het minimum boven het midden van de electrode optreedt.
De capillairen 6 t/m 10 zijn in de zijwand van de cel gemonteerd; door randeffecten is de potentiaal van de capillair in de wand mogelijk niet gelijk aan de potentiaal op dezelfde hoogte in het midden van de cel. Deze randeffecten kunnen bovendien variëren met de hoogte. Bij experimenten is waargenomen dat soms het diafragma beneden in de cel in de richting van de tegenelectrode gedrukt wordt, en boven in de cel in de richting van de werkelectrode. Door de verandering van de doorsnede in het vloeistofkanaal van de werkelectrode en door de verschillen in gasvolumefractie boven en beneden in de cel, zal de vloeistofsnelheid veranderen met de hoogte, waardoor ook de spanningsval als functie van de hoogte beïnvloed wordt.
Bij de metingen met de vlakke plaat als werkelectrode is als tegenelectrode een geperforeerde nikkel plaat gebruikt, die tegen het diafragma geplaatst is om het diafragma te steunen, zodat dit niet meer vervormd wordt. Omdat de vloeistofsnelheid in het compartiment van de werkelectrode steeds op een hogere waarde wordt ingesteld dan die in het andere compartiment, wordt het diafragma tegen de (geperforeerde) tegenelectrode gedrukt, zodat het diafragma over de gehele lengte van de cel vlak zal zijn. Het is duidelijk dat de hoogte-afhankelijkheid door verschillende factoren beïnvloed wordt, waarbij vooral de eigenschappen (geometrie, opvulling door asbest) en de locatie van de afzonderlijke luggin capillairen een rol spelen.
De invloed van de andere parameters (stroomdichtheid en vloeistofsnelheid) kan voor een bepaalde hoogte met deze methode wel juist bepaald worden.

5.1.4. De invloed van de stroomdichtheid

In fig. 15 en 16 is het potentiaalverschil tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen uitgezet als functie van de stroomdichtheid op log-log schaal. Aangezien de grafieken rechte lijnen zijn kan het verband tussen het spanningsverschil, ΔV, en de stroomdichtheid, i, geschreven worden als:

$$\Delta V = C_1 \, (i \, / \, i_{ref})^{p_1} \qquad (26)$$

waarbij C_1 en p_1 (de helling van de log ΔV - log i curve) functies zijn van de vloeistofsnelheid, de hoogte en de geproduceerde gassoort (i_{ref} = 1 kA/m^2).
In fig. 17 en 18 wordt p_1 gegeven als functie van de vloeistofsnelheid voor de meetseries met, respectievelijk zonder opvulstuk. De invloed van de bellen op de spanningsval wordt groter bij toenemende stroomdichtheid. Boven in de cel (grote p_1) is dit effect groter dan beneden (kleine p_1). Voor $p_1 < 1$ heeft een toename van de stroomdichtheid een vermindering van de invloed van de bellen op de weerstand ten gevolge. Beneden in de cel en in mindere mate boven in de cel treedt dit onverwachte effect op. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de loslatende bellen bij het electrodeoppervlak vloeistofwervelingen induceren, waardoor bellen in de omgeving eerder loslaten en opstijgen in de vloeistof. Deze wervelingen, die toenemen bij toenemende stroomdichtheid versnellen de afvoer van het geproduceerde gas. Dit verschijnsel is alleen beneden in de cel van belang, omdat bij andere hoogten het aantal bellen dat van beneden wordt toegevoerd ook toeneemt bij toenemende stroomdichtheid.
Een eventuele andere verklaring voor de verlaging van de weerstand kan een verandering van de plaatselijke stroomdichtheid zijn. De bellen, die aan de voorkant van de electrode groeien, schermen deze gedeeltelijk af en verhogen plaatselijk de weerstand van de electrolyt. Er treedt een soort compensatie-effect op: de weerstandsverhoging aan de voorkant van de electrode wordt gedeeltelijk gecompenseerd door een vergroting van het aantal actieve kernen aan de achterzijde van de electrode, die verder van de tegenelectrode verwijderd is.

Het effect van de vloeistofsnelheid op p_1 is duidelijk: hoe groter de vloeistofsnelheid des te kleiner is p_1 en des te kleiner is de invloed van de stroomdichtheid op de spanningsval in de electrolyt.

5.1.5. De invloed van de vloeistofsnelheid

In fig. 19, 20 en 21 wordt de spanningsval in de electrolyt als functie van de vloeistofsnelheid gegeven, op log-log schaal met de stroomdichtheid als parameter. Omdat ook hier de grafieken rechte lijnen zijn kan analoog aan vergelijking (26) het verband tussen de spanningsval, ΔV, en de vloeistofsnelheid, v, geschreven worden als:

$$\Delta V = C_2 \, (v / v_{ref})^{p_2} \qquad (27)$$

waarbij C_2 en p_2 constanten zijn, die afhangen van de stroomdichtheid, de hoogte en de geproduceerde gassoort (v_{ref} = 1 m/s). In fig. 23 en 24 is p_2, de helling van de log ΔV - log v curve uitgezet als functie van de stroomdichtheid voor de metingen met en zonder opvulstuk. De waarden van p_2 zijn relatief klein. Dit betekent dat een verhoging van de vloeistofsnelheid bij lage vloeistoffluxen een grotere vermindering van de spanningsval veroorzaakt dan bij hoge vloeistoffluxen. Uit figuur 22, waarin de spanningsval als functie van de vloeistofsnelheid wordt gegeven op lineaire schaal, blijkt dat boven 0,3 m/s een verhoging van de vloeistofsnelheid weinig invloed heeft op de spanningsval. De invloed van de vloeistofsnelheid is groter naarmate de gasvolumefractie groter is. Dit houdt in, dat de waarden van p_2 voor waterstof groter zullen zijn dan voor zuurstof, terwijl voor p_2 boven in de cel de hoogste waarden zullen worden bereikt (zie fig. 23 en 24).

5.1.6. De invloed van de gasvolumefractie

Getracht is een dimensieloze relatie te bepalen, die verband legt tussen enerzijds de electrolytweerstand en anderzijds de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid. In fig. 25 en 26 is de dimensieloze specifieke weerstand r/r_{ref} uitgezet als functie van de gasvolumefractie, die berekend is met vergelijking (23). In alle figuren is voor de waarde r_{ref} het minimum genomen van de grafieken, waarin $(\Delta V/i) / d_c$ (d_c is de afstand tussen de capillairen) uitgezet is tegen de gasvolumefractie f. Indien aan r_{ref} de waarde van de specifieke weerstand van de zuivere electrolyt wordt toegekend, dan is het quotiënt $r/r_{ref} = ((\Delta V/i)/d_c) < 1$. Dit kan onder andere de volgende oorzaken hebben: de absolute waarde van de spanningsval, gemeten met de luggin capillairen is niet correct, door fluctuaties in de vloeistofsnelheid en randeffecten (zie ook 5.1.3) of de electrolyt heeft niet de juiste samenstelling waardoor de waarde van r_e fout is. Ook is geen rekening gehouden met de stroomdichtheidsverdeling in de cel.

Uit fig. 25 en 26 blijkt dat de invloed van de gasvolumefractie op de dimensieloze weerstand niet eenduidig bepaald is bij kleine waarden van f. Bij een constante gasvolumefractie, maar bij verschillende waarden van de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid worden verschillende waarden van de dimensieloze weerstand gevonden. Dit betekent dat in plaats van de gasvolumefractie, f, de stroomdichtheid of de vloeistofsnelheid of een combinatie van beide bepalend is voor de weerstand, en niet de gasvolumefractie. Mede uit de resultaten van de invloed van de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid op de spanningsval, en de resultaten die gevonden zijn bij experimenten met verticaal georiënteerde electroden bij natuurlijke convectie (zie (15)) kan worden geconcludeerd dat bij kleine gasvolumefracties slechts een dunne laag vlak bij de electrode, met een relatief hoge gasvolumefractie, bepalend is voor de weerstand van de electrolyt, en dat de bellen in de bulkvloeistof geen grote bijdrage tot de verhoging van de electrolytweerstand geven.

Een verandering van de vloeistofsnelheid zal het gedrag van de bellen aan de electrode beïnvloeden (de loslaatstraal en loslaattijd worden kleiner bij toenemende vloeistofsnelheid, de groeisnelheid van de bellen neemt toe, zie (16)), waardoor de invloed van de gasbellen op de specifieke weerstand verandert.
Bij hoge gasvolumefracties, dit is bij hoge stroomdichtheden en/of lage vloeistofsnelheden zal de invloed van de bellen in de bulkvloeistof toenemen. Dit betekent dat de invloed van de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid afzonderlijk afneemt, en dat de gasvolumefractie in hoge mate bepalend wordt voor de specifieke weerstand.
Omdat het verband tussen de dimensieloze specifieke weerstand en de gasvolumefractie varieert met de hoogte zijn de resultaten moeilijk te vergelijken met de theoretische modellen uit hoofdstuk 3. Bovendien zijn deze modellen slechts geldig voor een regelmatige verdeling van de bellen in de vloeistof, en voor kleine waarden van de gasvolumefractie, f.

In fig. 27 en 28 staat de dimensieloze specifieke weerstand, r/r_{ref}, uitgezet als functie van de gasvloeistoffractie, f', op log-log schaal. Om de resultaten te kunnen vergelijken met experimentele gegevens uit de literatuur is in plaats van de gasvolumefractie, f, de gasvloeistoffractie, f', gebruikt, die gedefinieerd is als:

$$f' = V_g / V_v \qquad (28)$$

Voor kleine waarden van f' is de gasvolumefractie, $f=V_g/(V_g+V_v)$, bij benadering gelijk aan f'; voor $f' < 0{,}05$ is het verschil tussen f en f' kleiner dan 5%.
Bij kleine gasvloeistoffracties (<0,05) is de waarde van de dimensieloze specifieke weerstand niet eenduidig bepaald door de gasvloeistoffractie, in het bijzonder boven en beneden in de cel.
De specifieke weerstand beneden in de cel neemt soms af bij een toename van de gasvloeistoffractie. Dit effect kan veroorzaakt worden door de loslatende bellen aan de electrode, die vloeistof-

wervelingen induceren. Deze wervelingen, die toenemen met toenemende stroomdichtheid, beïnvloeden het belgedrag (loslaattijd, loslaatstraal, groeisnelheid) aan de electrode en versnellen de afvoer van het gevormde gas.
Voor gasvloeistoffracties groter dan ca. 0,05 neemt de dimensieloze weerstand toe bij toenemende gasvloeistoffractie.
Bij een lineaire toename van log r/r_{ref} met log f' kan het verband tussen r/r_{ref} en f' beschreven worden door:

$$r/r_{ref} = C_3 \left(f' \right)^{\alpha_1} \qquad (29)$$

De waarden van α_1, de helling van de grafiek, staan vermeld in tabel 2 voor de metingen met en zonder opvulstuk (zie overzicht meetseries blz. 26).

meetserie	V_2- V_7	V_3-V_8	V_4-V_9	V_5-V_{10}
1 H_2	0,14	0,20	0,26	0,29
2 O_2	0,12	0,15	0,13	0,15
3 H_2, opgev.	0,31	0,30	0,30	0,25
4 O_2, opgev.	0,14	0,17	0,24	0,15

Tabel 2. De waarden, α_1, voor de helling van de log($r/_{ref}$) - log f' grafiek bij verschillende hoogten.

De gemiddelde waarde voor α_1, uit de vier meetseries is 0,20. De door F. Hine e.a., zie (10) en hfst. 3.1.2, bepaalde waarde voor α_1 is 0,12. In het laatste geval is de spanningsval in een NaOH-oplossing tussen het uiteinde van een capillair en de kathode, die vervaardigd is uit roestvrij staal, bepaald met behulp van de interruptormethode.
Naast het verschil in meetmethode is de toepassing van een ander electrolyt of electrodemateriaal, een mogelijke verklaring voor het verschil tussen de twee experimenteel bepaalde waarden voor α_1.

5.1.7. De invloed van de temperatuur

In fig. 29 staat het potentiaalverschil tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen uitgezet als functie van de temperatuur. De spanningsval neemt af bij stijgende temperatuur, ten gevolge van de afname van de specifieke weerstand van de zuivere electrolyt (zie app. B). Bij 353 K is de spanningsval in de electrolyt ongeveer de helft van die bij 293 K.
Doordat bij stijgende temperatuur de waterdampdruk en het kilomolaire volume toenemen, neemt de bijdrage van de bellen tot de weerstand van de electrolyt ook toe. Deze toename van de weerstand is echter veel kleiner dan de afname van de specifieke weerstand van de zuivere electrolyt, mede doordat de experimenten zijn uitgevoerd bij een vloeistofsnelheid van 1 m/s.

5.1.8. Het potentiaalverloop als functie van de hoogte in een vlak evenwijdig aan de electrode

In fig. 30 is het potentiaalverloop in verticale richting in een vlak achter de electrode (ter plaatse van de capillairen 1...5) en in een vlak voor de electrode, in de buurt van het diafragma (ter plaatse van de capillairen 6...10) gegeven voor verschillende stroomdichtheden, vloeistofsnelheden en electrodeconfiguraties.
De potentiaal van capillair 3 wordt als referentiepunt, met de potentiaal nul gekozen. Punten in de grafiek, die door een lijn met elkaar verbonden zijn liggen in een vlak. Voor de verschillende electrodeconfiguraties is het potentiaalverloop als functie van de hoogte verschillend. Dit kan veroorzaakt worden door een andere positie van de capillairen ten opzichte van de electroden bij de verschillende electrodeconfiguraties.
Bij een bepaalde configuratie is het potentiaalverloop in het vlak door de capillairen 1...5 kwalitatief hetzelfde als in het vlak door de capillairen 6...10. Waarschijnlijk is de plaatselijke vloeistofsnelheid, die varieert met de hoogte, ten gevolge van een verandering van de gasflux en de doorsnede (door het indrukken van het diafragma) met de hoogte, bepalend voor het verloop van de potentiaal als functie van de hoogte.
Het potentiaalverloop als functie van de hoogte, voor een be-

paalde configuratie, is bij verschillende stroomdichtheden anders. De veranderingen in het vlak door de capillairen 1...5 zijn kleiner dan in het vlak door de capillairen 6...10. Omdat de capillairen 1...5 achter de electrode gelegen zijn, terwijl de capillairen 6... 10 ervoor liggen, is te verwachten dat een verandering van de stroomdichtheid minder invloed heeft op de potentiaal van de capillairen 1...5 dan op die van de capillairen 6...10.

5.2. Metingen met de interruptormethode

5.2.1. Inleiding

Ter controle van de metingen met de Hg/HgO referentieëlectroden is de "ohmse" spanningsval in de electrolyt tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen bepaald met de interruptormethode, bij verschillende vloeistofsnelheden. Bovendien is de spanningsval tussen anode en kathode gemeten.
De stroom wordt uitgeschakeld met een electromagnetische schakelaar, die maximaal 40 A kan onderbreken. Het potentiaalverschil tussen de capillairen (of de twee electroden) wordt op het tijdstip van onderbreken geregistreerd door een transient recorder. Met behulp van deze transient recorder, kan vervolgens het binnen gekomen signaal door een schrijver worden getekend.
Figuur 31 toont het het spanningsverschil als functie van de tijd, tussen twee capillairen en het spanningsverschil tussen anode en kathode als functie van de tijd, bij het onderbreken van de stroom.
Het potentiaalverschil tussen anode en kathode vertoont een plotselinge sprong, gevolgd door een langzame potentiaaldaling. Omdat bij de capillairen, in tegenstelling tot de electroden geen helmholtz dubbellaag (zie 2.2.3 en 4.2.3) aanwezig is, vindt hier geen langzame potentiaaldaling plaats. De fluctuaties in de potentiaal aan het einde van de sprong worden waarschijnlijk veroorzaakt door storingen van de schakelaar. De afstand tussen de punten 1 en 2 (zie fig. 31), die door extrapolatie bepaald zijn, is de ohmse spanningsval in de electrolyt.

5.2.2. De ohmse spanningsval tussen anode en kathode

In fig. 32 is de ohmse spanningsval tussen anode en kathode gegeven als functie van de vloeistofsnelheid bij i=4 kA/m^2.
De spanningsval, die de som is van de spanningsval in de electrolyt en de spanningsval in het diafragma neemt af bij toenemende vloeistofsnelheid. Dit effect is sterker bij lagere vloeistofsnelheden.

De spanningsval in het diafragma bij 298 K en 4 kA/m^2 is ca. 0,2 V. Deze is bepaald uit de meting van de celspanning met diafragma en vervolgens zonder diafragma, in een electrolysecel met twee vlakke plaat-electroden, bij vrije convectie. Het verschil van de twee gemeten celspanningen is de spanningsval in het diafragma.
De spanningsval in de zuivere electrolyt bij 313 K en 4 kA/m^2 is 0,46 V. Het verschil tussen de gemeten spanningsval en de som (0,66 V) van de spanningsval in het diafragma en de zuivere electrolyt geeft de bijdrage van de bellen tot de ohmse spanningsval.

5.2.3. De ohmse spanningsval tussen de capillairen

Uit zowel de metingen met de interruptormethode als de potentiaalmetingen met de Hg/HgO referentieëlectroden volgt (bij i=4 kA/m^2) geen duidelijk verband tussen de spanningsval in de electrolyt tussen de capillairen en de vloeistofsnelheid (zie fig. 33). Bij stroomdichtheden groter dan 4 kA/m^2 neemt het potentiaalverschil tussen de capillairen, bij de metingen met de Hg/HgO referentieëlectroden af als functie van de vloeistofsnelheid, zie fig. 21. Bij de experimenten met de interruptormethode is de stroomdichtheid kleiner dan 4 kA/m^2, vanwege de door de schakelaar maximaal te onderbreken stroom van 40 A.
De waarden van de spanningsval gemeten met de interruptormethode zijn gemiddeld 0,08 V hoger dan de waarden, die gemeten zijn met de Hg/HgO referentieëlectroden. Een mogelijke oorzaak voor het verschil, is een verschil in electrolysetijd, voorafgaande aan de meting van de spanningsval. Bij de interruptormethode wordt voor een meting de stroom slechts kort ingeschakeld, terwijl bij de metingen met de referentieelectroden gedurende een veel langere periode de stroom door de cel is ingeschakeld. Bij de metingen met de interruptormethode is geconstateerd dat, indien 10 minuten voorgeëlectrolyseerd wordt, de spanningsval ca. 0,1 V kleiner is dan zonder voorelectrolyse. Dit is nagenoeg gelijk aan het verschil, dat volgens de beide methoden wordt gevonden.

5.3. Stroomverdeling bij gesegmenteerde electroden

In figuur 34 wordt de relatieve stroomdichtheid gegeven als functie van de gasvolumefractie, voor de uit vier segmenten bestaande werkelectrode. De relatieve stroomdichtheid van segment j is gedefinieerd als:

$$\left(i_{rel} \right)_j = \frac{i_j}{\bar{i}} = \frac{i_j}{\sum_{p=1}^{4} i_p/4} \qquad (30)$$

De gasvolumefractie voor segment j wordt gegeven door:

$$f_j = \frac{(V_g)_j}{(V_g)_j + V_v} \qquad (31)$$

$$\text{met } (V_g)_j = \left(\sum_{p=1}^{4} I_p \, V_m \right) / \left(n \, F \right)$$

In fig. 35 is de relatieve stroomdichtheid uitgezet als functie van de dimensieloze hoogte, Z, met de gasvolumefractie, f_4, in het bovenste segment als parameter.

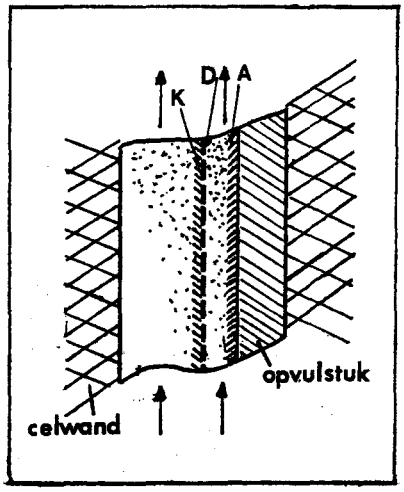
Bij grote gasvolumefracties (f>o,4) is de stroomdichtheid boven in de cel, waar zich de meeste bellen bevinden, ca. 10% kleiner dan de gemiddelde stroomdichtheid. De verschillen in stroomdichtheid bij zeer kleine gasvolumefracties, worden waarschijnlijk veroorzaakt door onderlinge verschillen in oppervlakte van de segmenten en/of verschillen in afstand tussen segment en tegenelectrode.

5.4. De celspanning

De celspanning als functie van de stroomdichtheid, met als parameter de temperatuur en de vloeistofsnelheid, wordt gegeven in figuur 36 respectievelijk figuur 37. De celspanning neemt bij willekeurige vloeistofsnelheid en temperatuur toe met de stroomdichtheid. In fig. 38 staat de verandering, V(T)-V(353), van de celspanning uitgezet als functie van de temperatuur, met de stroomdichtheid als parameter. Tevens wordt de verandering, $i\delta(r_e(T)-r_e(353))$, van de spanningsval in de zuivere electrolyt als functie van de temperatuur gegeven, bij $i=10$ kA/m^2 en afstand $\delta=7$ mm tussen anode en kathode.
De afname van de celspanning, bij toenemende temperatuur wordt grotendeels veroorzaakt door de afname van de weerstand van de zuivere electrolyt bij toenemende temperatuur. Het verschil, dat afneemt bij een toename van de temperatuur, wordt veroorzaakt door o.a. de afname van de reversibele reactiespanning en de activeringsoverspanning. Bij een temperatuurstijging van 50 graden zijn deze respectievelijk gelijk aan ca. 0,05 V en ca. 0,15 V.
De overspanning is naast de temperatuur en de stroomdichtheid ook afhankelijk van de gasvolumefractie en de afmetingen van de bellen aan de electrode; de overspanning neemt toe door de aanwezigheid van de bellen aan de electrode (zie (10)).

In figuur 39 staat de celspanning uitgezet als functie van de vloeistofsnelheid bij verschillende stroomdichtheden, voor zowel waterstof- als zuurstofontwikkeling aan de werkelectrode. De ruimte achter de electrode, in dit geval nikkel gaas, is opgevuld. De celspanning vertoont een geringe daling bij een toename van de vloeistofsnelheid. De celspanning bij zuurstofontwikkeling aan de werkelectrode is kleiner dan die, waarbij waterstof aan de electrode geproduceerd wordt. Het verschil, dat toeneemt bij toenemende stroomdichtheid, wordt veroorzaakt door een verschil in gasvolumefractie tussen de electrode bij waterstof- en zuurstofontwikkeling. Aangezien er twee maal zoveel waterstof als zuurstof geproduceerd wordt is de gasvolumefractie tussen de electroden, bij waterstofontwikkeling aan de werkelectrode groter dan de gasvolumefractie bij zuurstofont-

wikkeling (voor electrodeconfiguratie zie ook onderstaande figuur).



Doorsnede van de electrolysecel, met de electrodeconfiguratie, die gebruikt wordt bij meetserie 4. De ruimte achter de werkelectrode is opgevuld.

In fig. 40 wordt de celspanning gegeven als functie van de vloeistofsnelheid, voor de electrodeconfiguratie, waarbij een vlakke plaat als werkelectrode wordt gebruikt (zie meetserie 6, overzicht blz. 26). Bovendien is in de figuur, voor dezelfde electrodeconfiguratie, de spanningsval in de electrolyt tussen anode en kathode gegeven, die gemeten is met behulp van de interruptormethode.
Bij toenemende vloeistofsnelheid neemt de celspanning af. De afname is groter bij lage vloeistofsnelheden en hoge stroomdichtheden.
De afname van de spanningsval in de electrolyt bij toenemende vloeistofsnelheid, gemeten met de interruptormethode bij i=4 kA/m^2, is gelijk aan de afname van de celspanning bij toenemende vloeistofsnelheid, bij i=4 kA/m^2.
De verhoging van het spanningsrendement (zie 2.1) is, bij een toename van de vloeistofsnelheid van 0,1 m/s tot 1,0 m/s, gelijk aan ca. 3%, bij i=10 kA/m^2 en T=310 K.
De invloed van de bellen op de weerstand van de electrolyt, neemt absoluut (het gasvolume neemt toe bij stijgende temperatuur) gezien en relatief (de celspanning neemt af bij stijgende temperatuur) gezien toe bij toenemende temperatuur. Dit blijkt echter niet uit fig. 39, waar een relatief kleine daling van de celspanning optreedt bij toenemende vloeistofsnelheid, bij i=10 kA/m^2 en T=353 K.
Fig. 39 geeft de celspanning als functie van de vloeistofsnelheid, voor de electrodeconfiguratie met nikkel gaas-electroden. Ten gevolge van de oriëntatie van de electrode en de opvulling van de ruimte achter de electrode (zie bovenstaande fig.), kunnen de bellen gemakkelijk in de mazen van het gaas blijven steken. De vloeistofsnelheid heeft hierdoor weinig invloed op de afvoer van deze bellen, waardoor de invloed op de celspanning relatief klein is.

6. Conclusies en suggesties

Conclusies

De invloed van de hoogte op de weerstand van de electrolyt is, in tegenstelling tot die van de stroomdichtheid en de vloeistofsnelheid, (kwalitatief) verschillend, voor de bij de experimenten gebruikte electrodeconfiguraties.

De specifieke weerstand neemt af bij een afname van de stroomdichtheid en/of toename van de vloeistofsnelheid. Verhoging van de vloeistofsnelheid bij kleine gasvolumefracties heeft een kleinere verlaging van de specifieke weerstand tot gevolg dan bij relatief grote gasvolumefracties.

Het verband tussen de specifieke weerstand van de electrolyt en de hoogte blijkt niet eenduidig te zijn, mogelijk ten gevolge van verschillen tussen afzonderlijke luggin capillairen (met name locatie, geometrie en opvulling door asbest), veranderingen van de vloeistofsnelheid als functie van de hoogte en randeffecten aan de celwand.

Bij kleine gasvolumefracties ($<0,05$), dit wil zeggen bij lage stroomdichtheden en/of hoge vloeistofsnelheden hebben de bellen in de bulkvloeistof weinig invloed op de weerstand van de electrolyt; slechts een dunne vloeistoflaag vlak bij de electrode met een relatief hoge gasvolumefractie is voor de weerstand bepalend. Veranderingen van de vloeistofsnelheid en de stroomdichtheid, bij kleine gasvolumefracties, hebben slechts invloed op het belgedrag aan de electrode (loslaattijd, loslaatstraal, groeisnelheid).
Bij een relatief grote gasvolumefractie ($>0,1$) neemt de specifieke weerstand toe bij een toename van de gasvolumefractie. De bellen in de bulkvloeistof hebben een duidelijke invloed op de weerstand van de electrolyt.

De weerstand van de electrolyt bij de ontwikkeling van waterstof aan de werkelectrode is groter dan die bij de productie van zuurstof, omdat bij eenzelfde stroomdichtheid twee maal zoveel waterstof als zuurstof geproduceerd wordt.

De metingen van de spanningsval in de electrolyt met de interruptormethode geven kwalitatief hetzelfde resultaat als de metingen met de Hg/HgO referentieëlectroden. De aan de onderbreking van de celstroom voorafgaande electrolysetijd beïnvloedt de resultaten.

Uit de experimenten met gesegmenteerde electroden blijkt dat de stroomdichtheid van beneden naar boven in de cel met ca. 18% afneemt. Verschillen (tot 6%) in stroomdichtheid bij zeer lage gasvolumefracties worden vermoedelijk veroorzaakt door een verschil in oppervlakte van de segmenten en/of verschil in afstand tussen segment en tegenelectrode.

Bij verhoging van de vloeistofsnelheid van 0,1 m/s tot 1 m/s treedt een verhoging van 3% op van het spanningsrendement, bij $i=10\ kA/m^2$ en T=310 K.
Bij een verhoging van de temperatuur met 50 graden treedt een rendementsverbetering op van ca. 10%, hoofdzakelijk ten gevolge van een afname van de weerstand van de zuivere electrolyt.

Suggesties

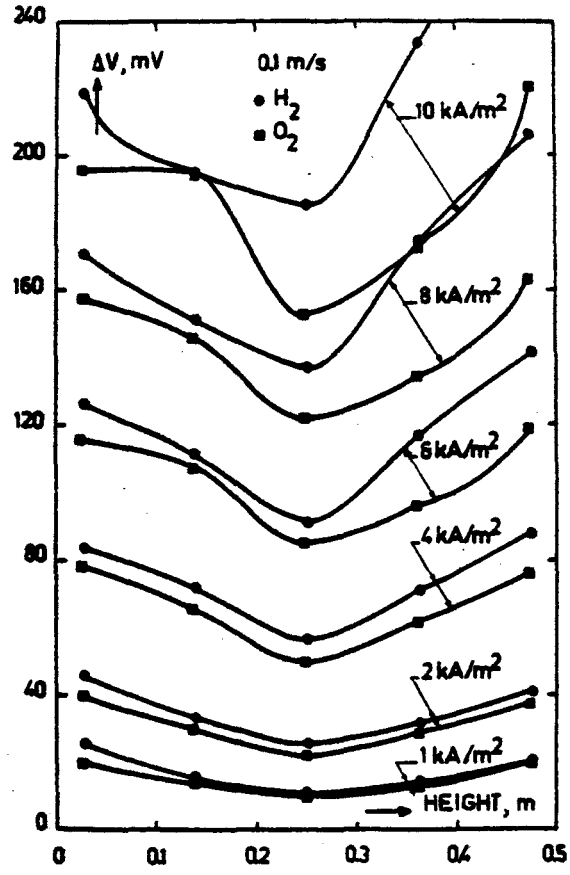
Het spanningsverschil tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen als functie van de hoogte, wordt beïnvloed door de aanwezigheid van de celwand. Door de potentiaal te meten met, in de vloeistof uitstekende capillairen wordt de storing van de zijwand klein gemaakt. Een begin van deze experimenten is uitgevoerd, doch deze moesten gestaakt worden vanwege het afbreken van de capillairen. Gezocht moet worden naar versteviging van de capillairen, zonder het stromingspatroon van de vloeistof wezenlijk te verstoren.

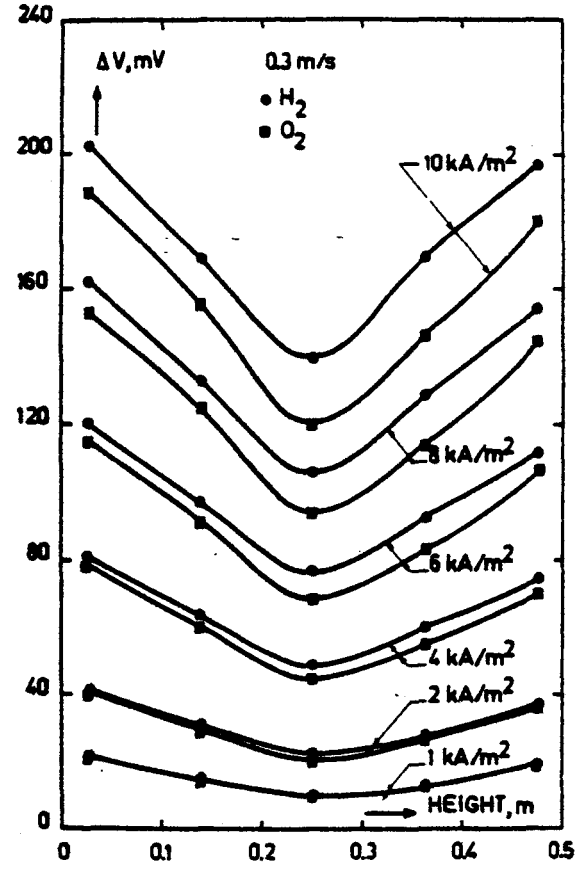
De invloed van de gasvolumefractie op de weerstand van de electrolyt kan, naast veranderingen van de stroomdichtheid en vloeistofsnelheid, ook bepaald worden door de afstand tussen electrode en diafragma te variëren.

De "ohmse" spanningsval in de electrolyt tussen de electroden als functie van de hoogte kan, behalve uit metingen met referentie-electroden, ook bepaald worden met behulp van gesegmenteerde electroden, in combinatie met de interruptormethode.

Het verdient aanbeveling om het gedrag van de gasbellen te koppelen aan hun effect op de electrische weerstand, door electrische metingen te synchroniseren met filmopnamen van gasbellen in de bulkvloeistof en aan de electrode.

Door de experimenten, waarbij de temperatuur gevarieerd wordt uit te voeren bij hoge gasvolumefracties, kan nagegaan worden of de invloed van de bellen op de weerstand toeneemt bij toenemende temperatuur.





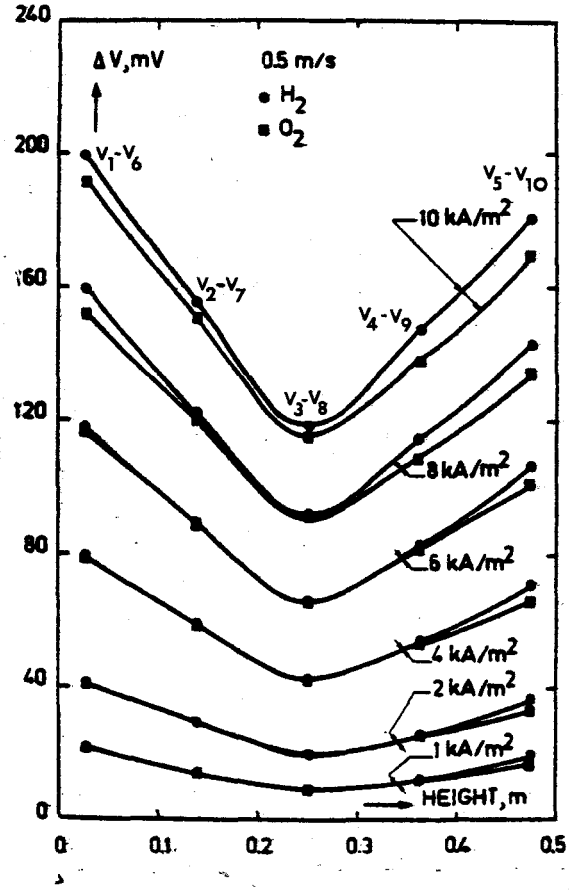


Fig.12. De spanningsval ΔV tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen als functie van de hoogte voor drie verschillende vloeistofsnelheden met de stroomdichtheid als parameter voor zowel waterstof als zuurstof.
Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 1 en 2, overzicht blz. 26.

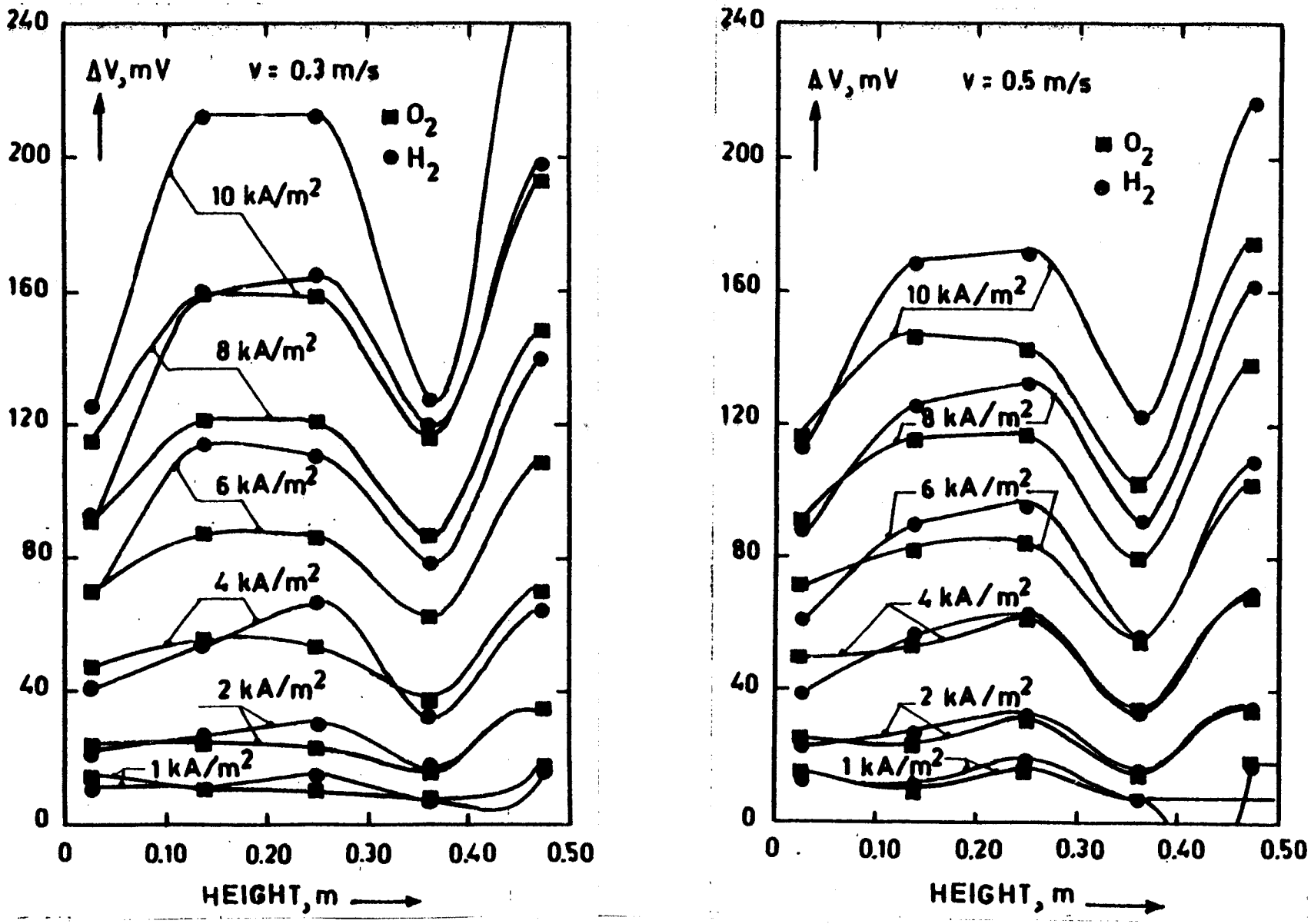
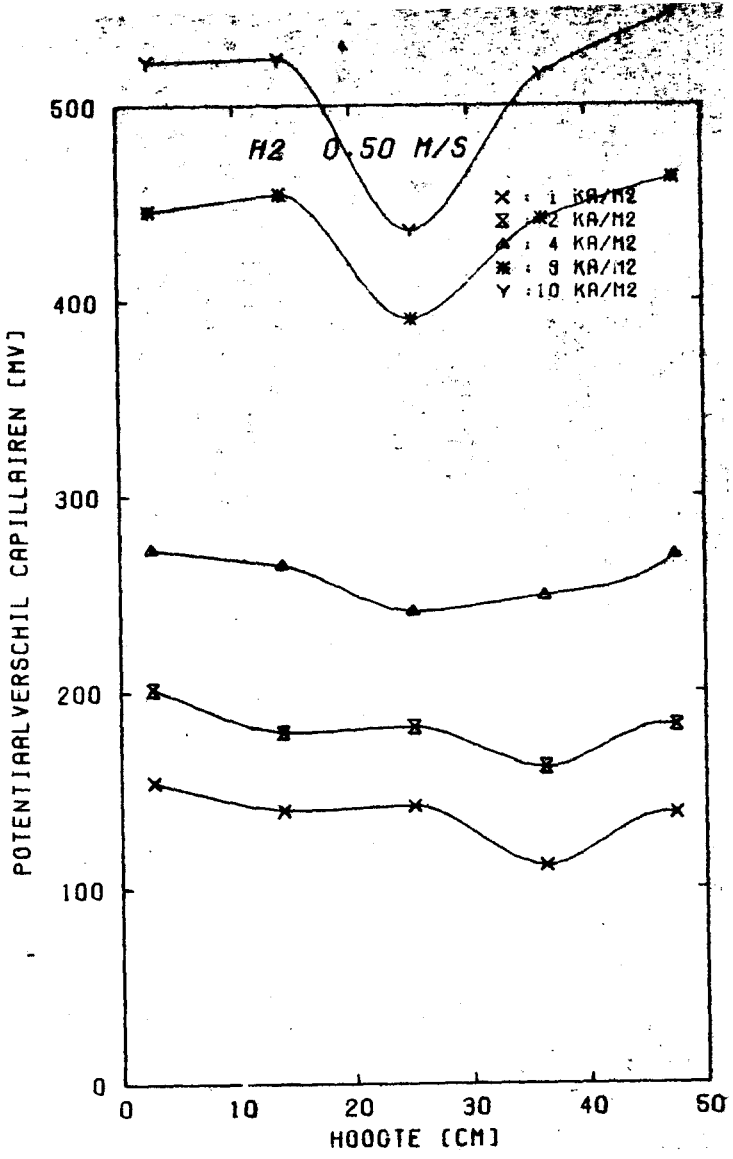


Fig.13. De spanningsval ΔV tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen als functie van de hoogte voor twee verschillende vloeistofsnelheden met de stroomdichtheid als parameter voor zowel waterstof- als zuurstofproductie. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.



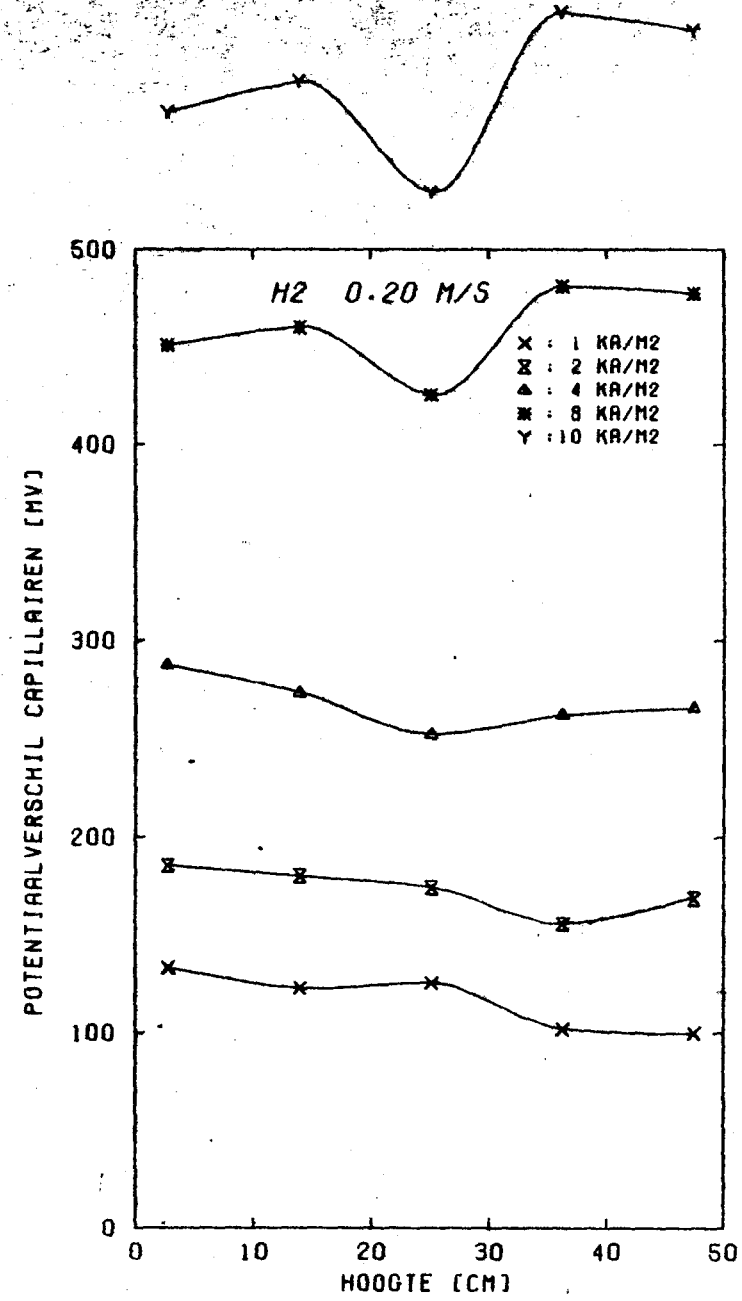


Fig.14. De spanningsval, ΔV, tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen als functie van de hoogte voor twee verschillende vloeistofsnelheden, met de stroomdichtheid als parameter voor waterstofontwikkeling. Voor condities zie meetserie 6, overzicht blz. 26.

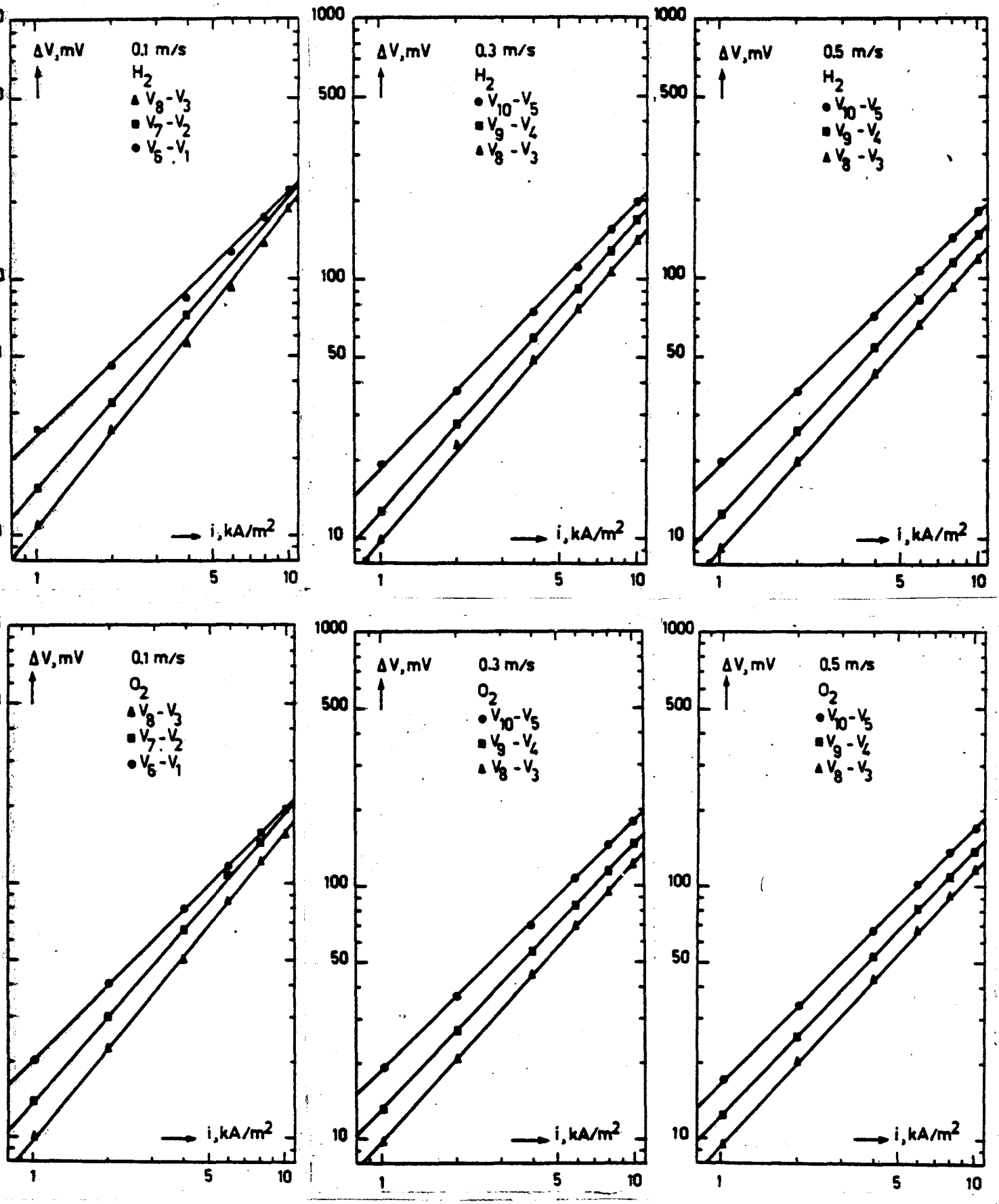
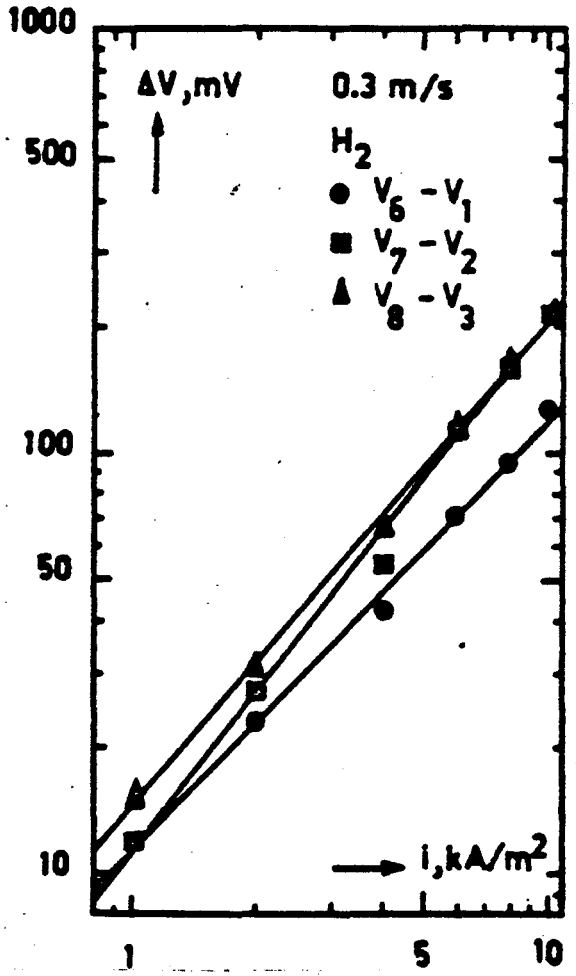
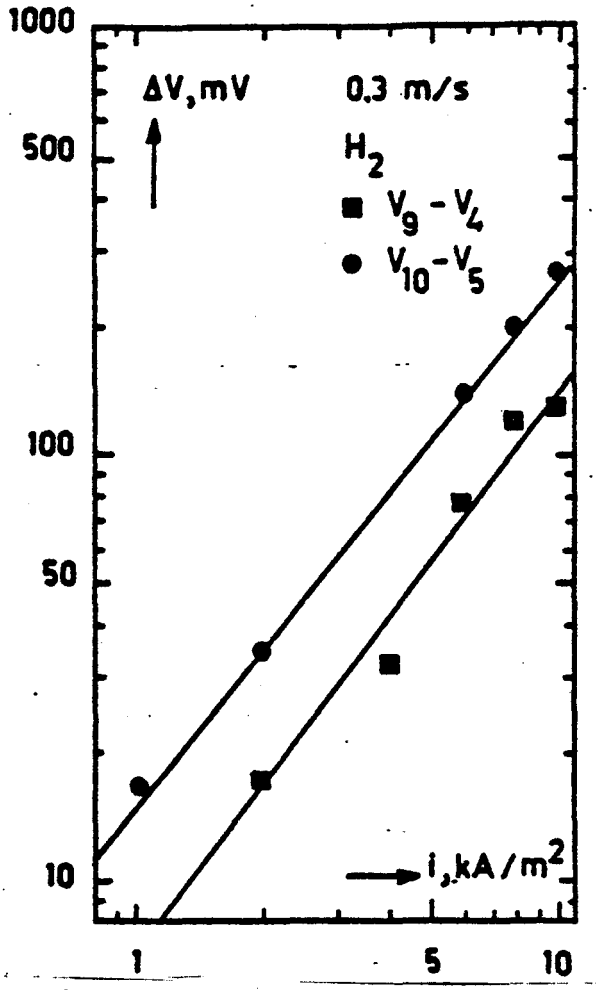
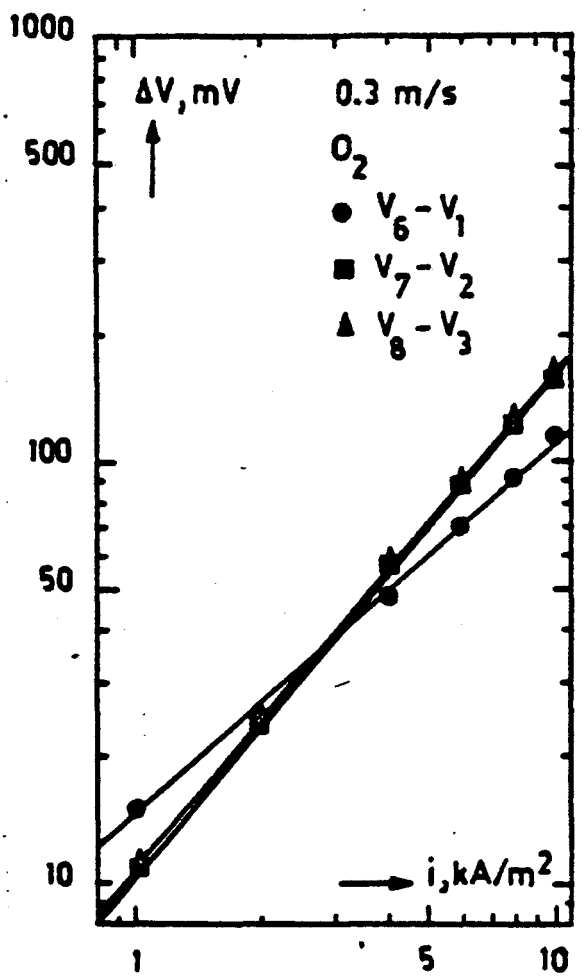


Fig.15. De spanningsval ΔV tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen als functie van de stroomdichtheid, op log-log schaal, voor drie verschillende vloeistofsnelheden met de hoogte als parameter voor waterstof- en zuurstof-productie. Voor conditie en electrodeconfiguratie zie meet-serie 1 en 2, overzicht blz. 26.







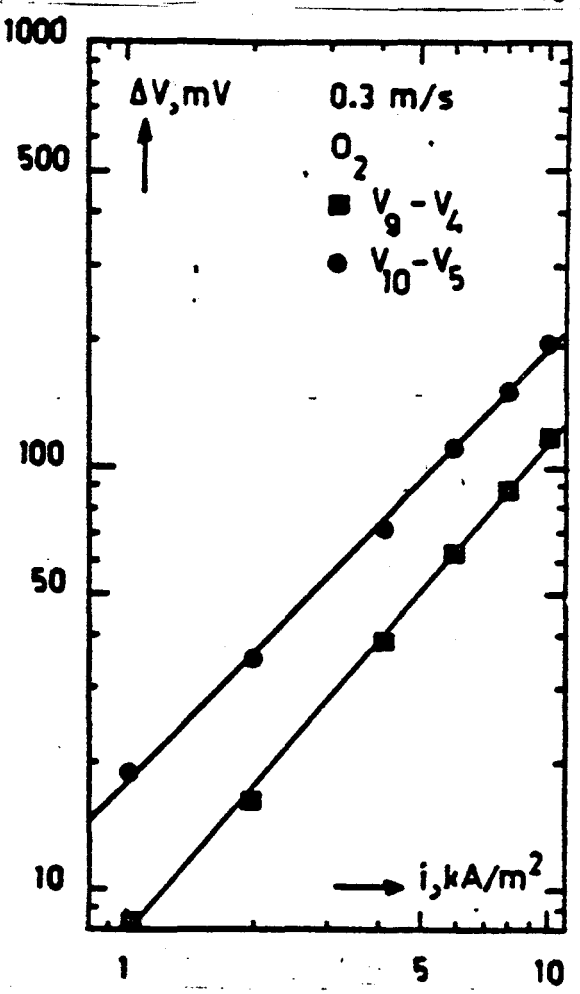


Fig.16. De spanningsval ΔV tussen twee tegenover elkaar gelegen luggin capillairen als functie van de stroomdichtheid, op log-log schaal, bij 0,3 m/s met de hoogte als parameter voor waterstof- en zuurstofproductie. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.

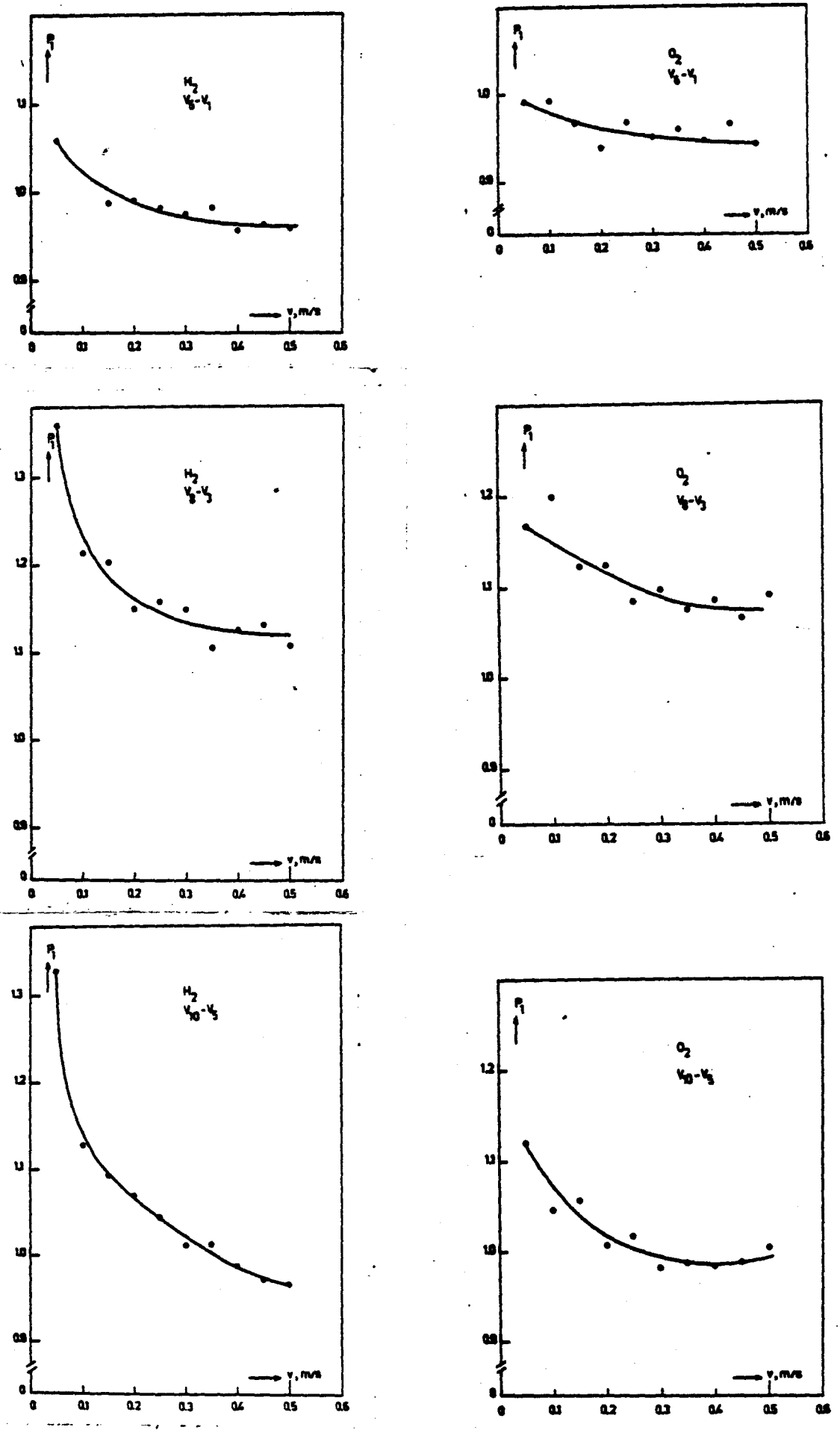


Fig.17. De exponent p_1, uit de relatie $\Delta V = C_1 (i/i_{ref})^{p_1}$, als functie van de vloeistofsnelheid, v, voor waterstof- en zuurstofproductie bij drie verschillende hoogten. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 1 en 2, overzicht blz. 26.

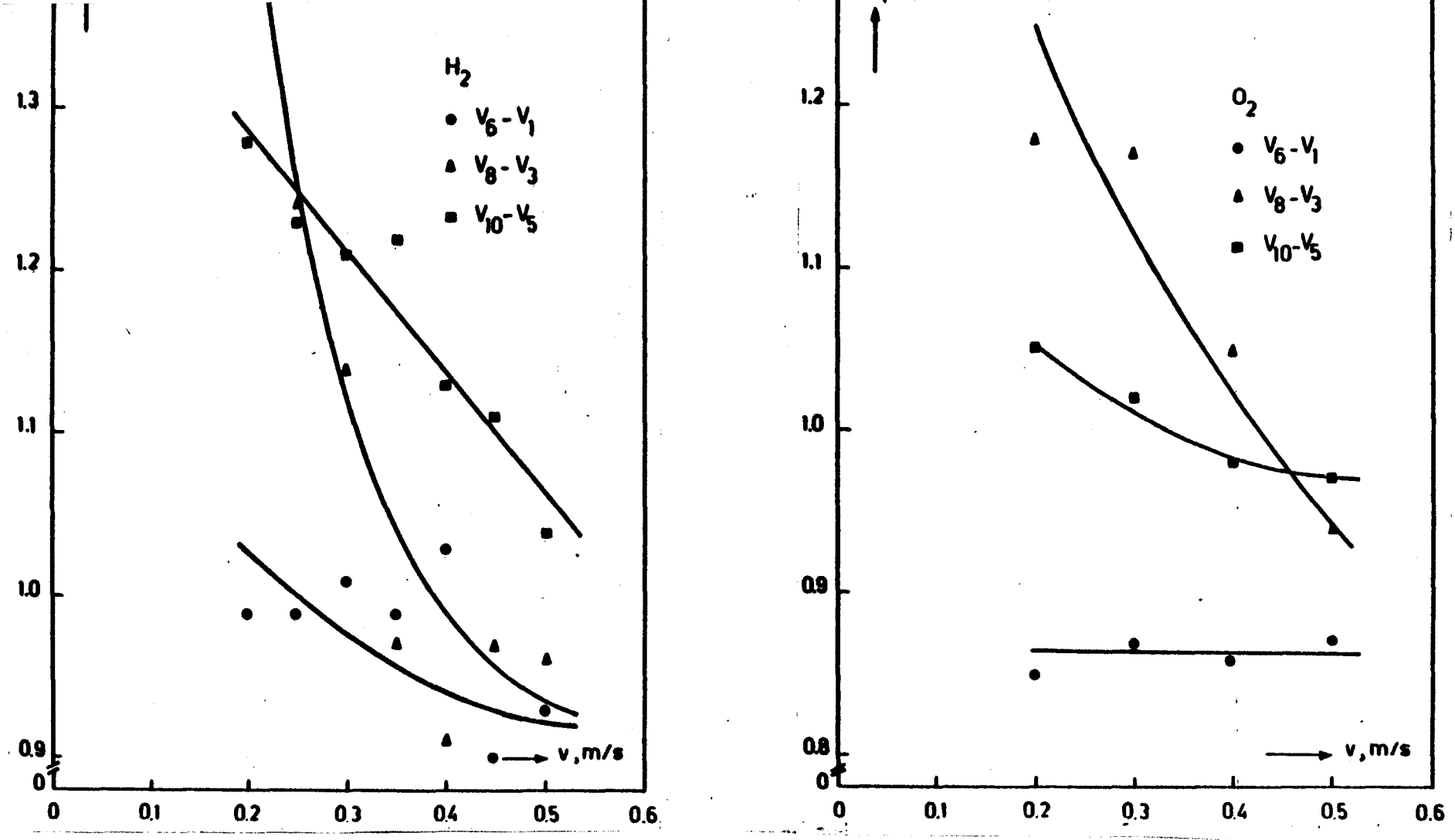
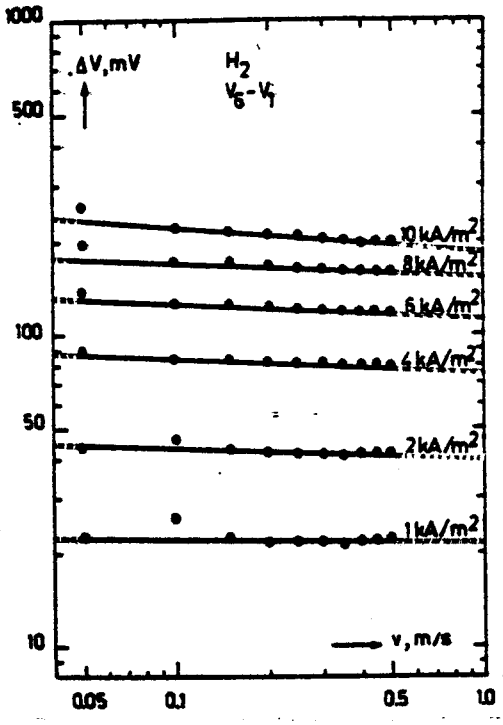
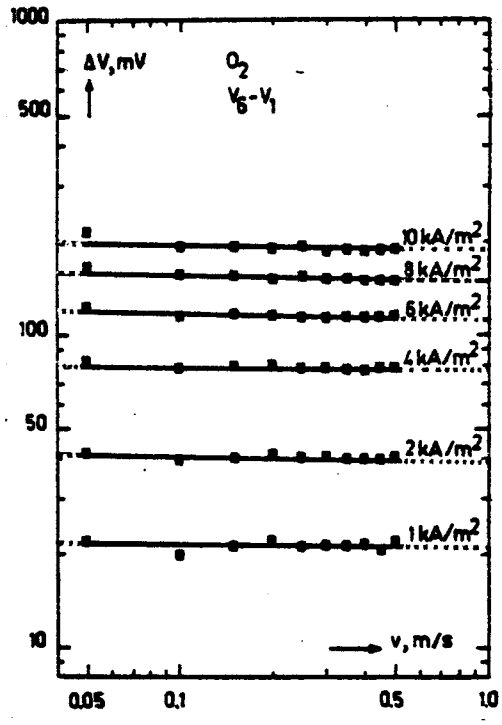
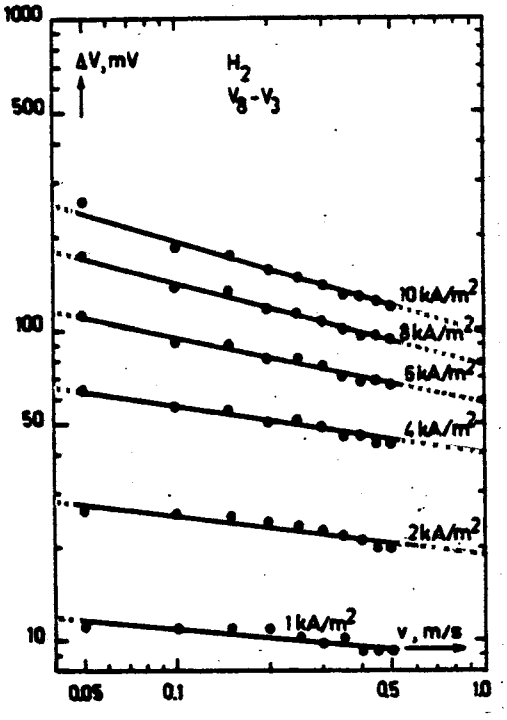
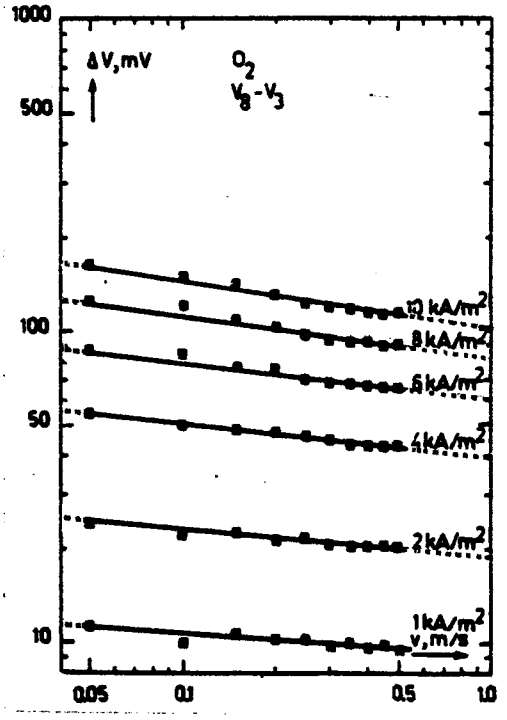


Fig.18. De exponent p_1, uit de relatie $\Delta V = C_1 (i/i_{ref})^{p_1}$, als functie van de vloeistofsnelheid, v, voor waterstof- en zuurstofproductie bij drie verschillende hoogten. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.









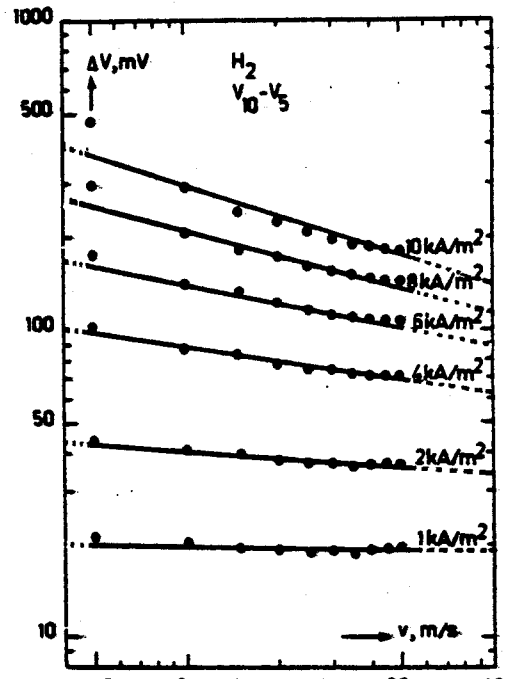


Fig.19. De spanningsval ΔV tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen als functie van de vloeistofsnelheid, v, op log-log schaal voor verschillende hoogten voor waterstof- en zuurstofproductie, met de stroomdichtheid als parameter. Voor condities en elektrodeconfiguratie zie meetserie 1 en overzicht blz. 26.

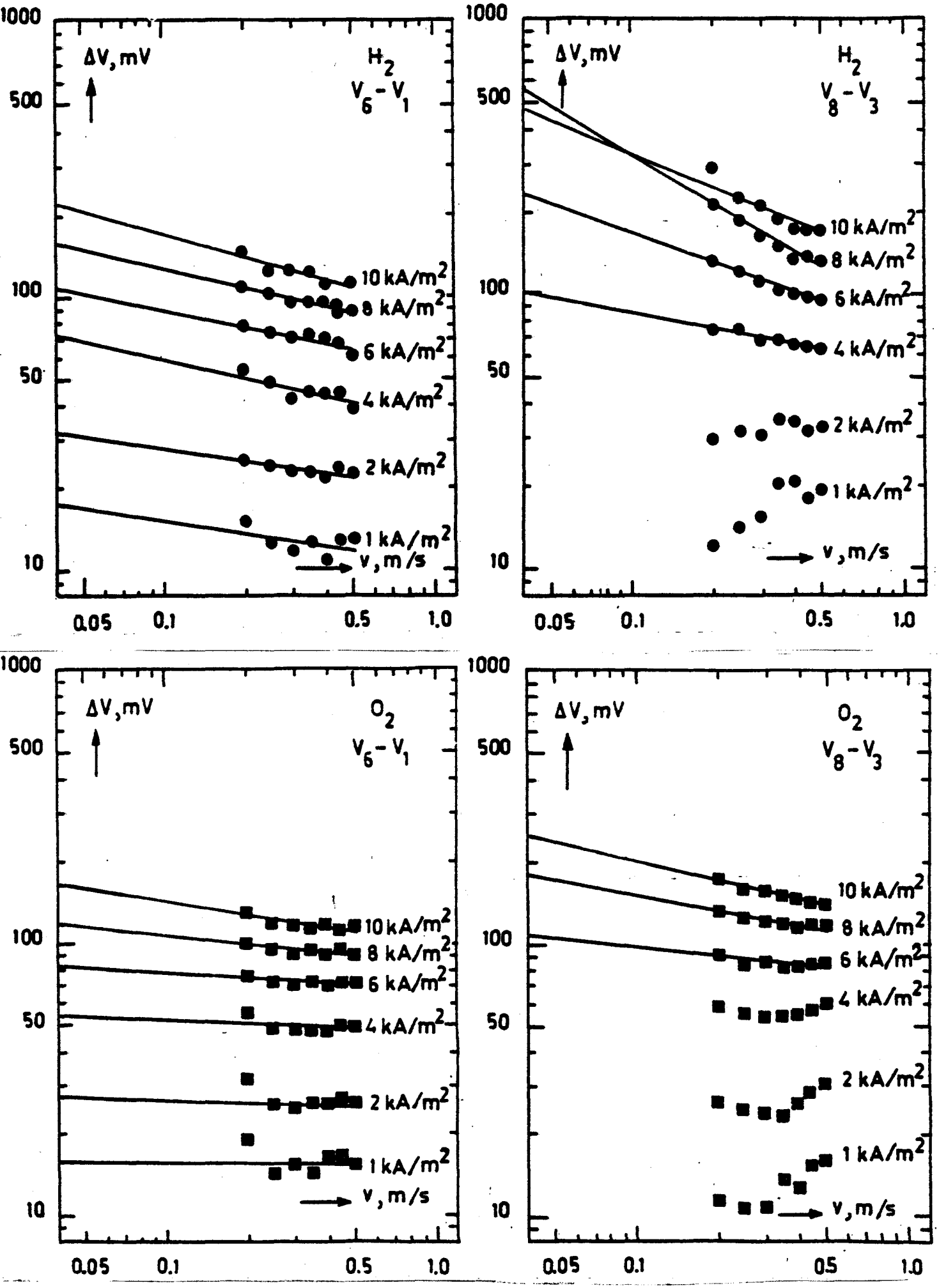
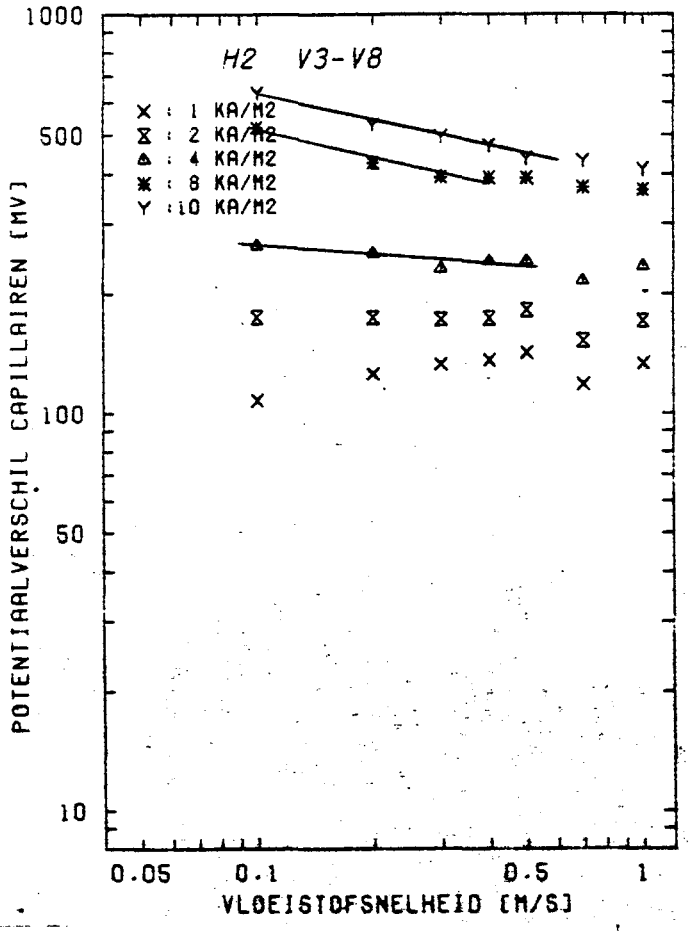


Fig.20. De spanningsval ΔV als functie van de vloeistofsnelheid, op log-log schaal voor 2 hoogten voor waterstof- en zuurstofproductie, met de stroomdichtheid als parameter. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.



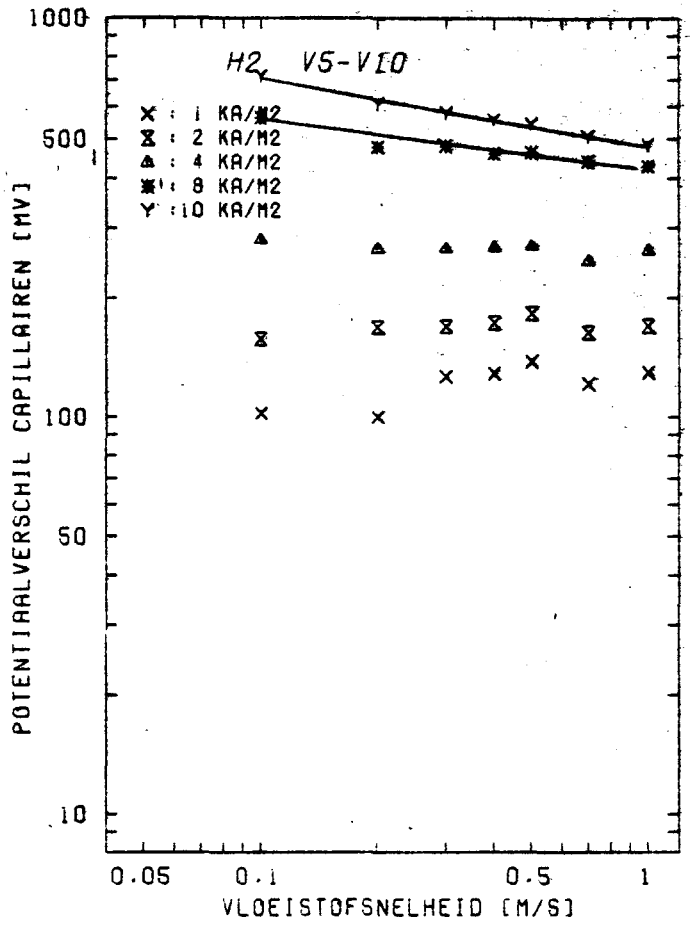
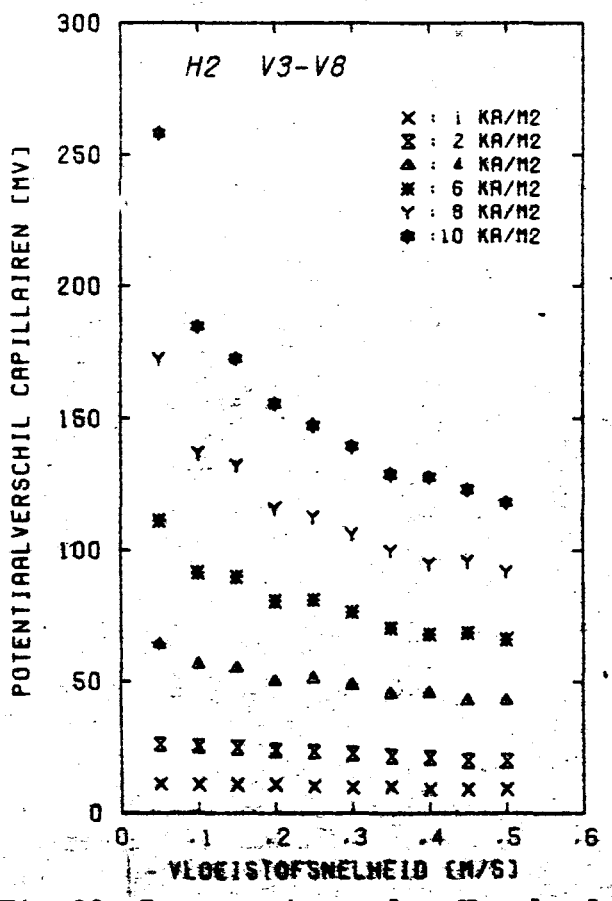


Fig.21. De spanningsval, ΔV, tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen als functie van de vloeistofsnelheid, v, op log-log schaal, voor waterstofontwikkeling met de stroomdichtheid als parameter. Voor condities zie meetserie 6, overzicht blz. 26.



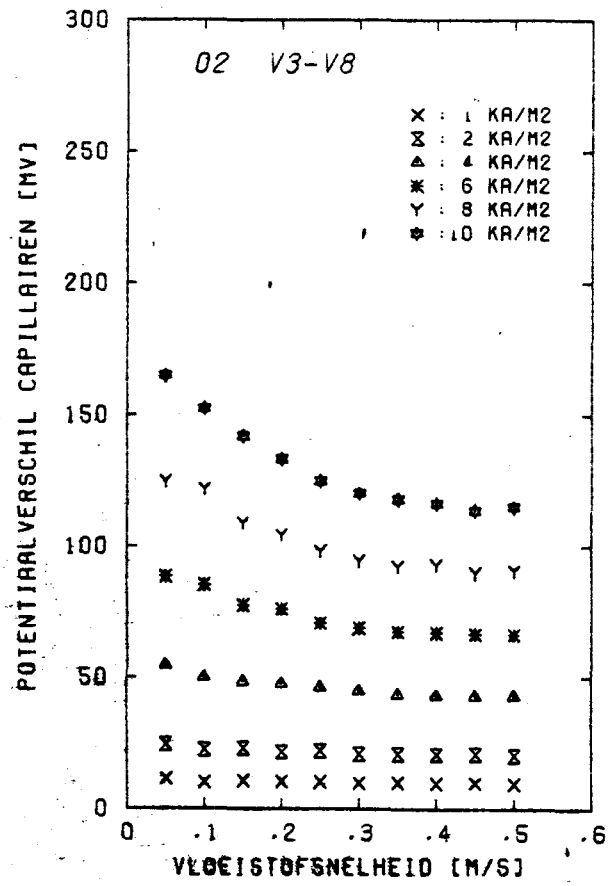
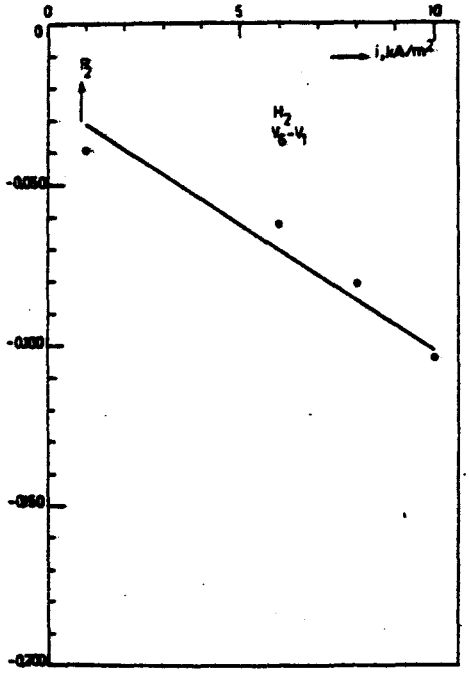
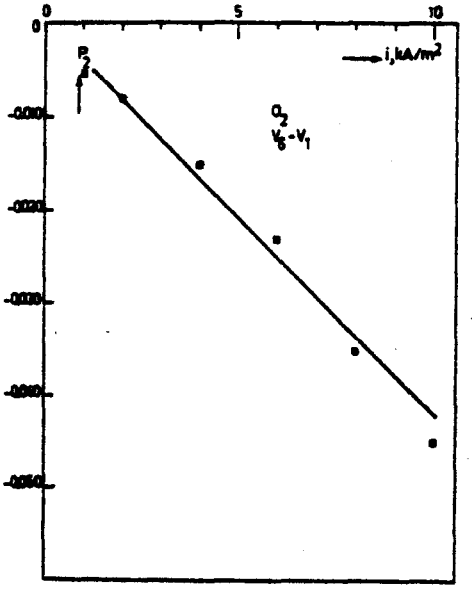
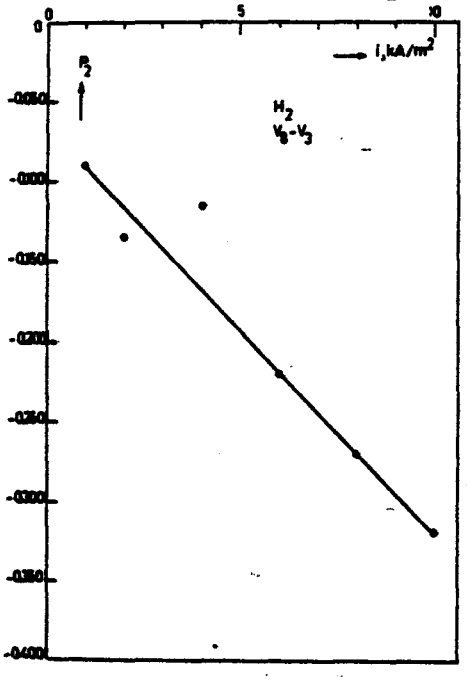
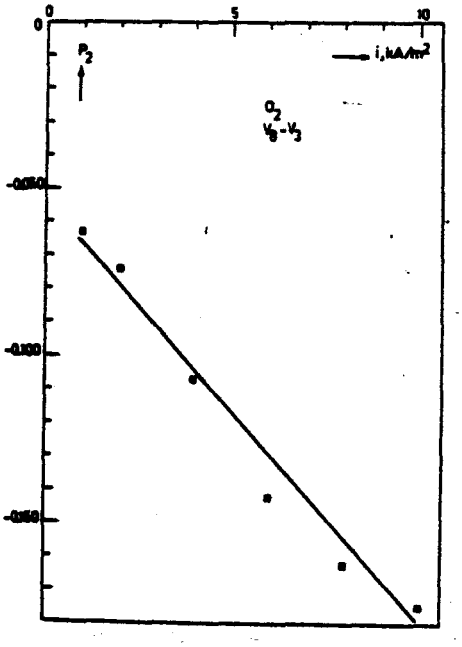


Fig.22. De spanningsval, ΔV, als functie van de vloeistofsnelheid, v, op lineaire schaal met de stroomdichtheid als parameter. Voor condities zie meetserie 1 en 2, overzicht blz. 26.









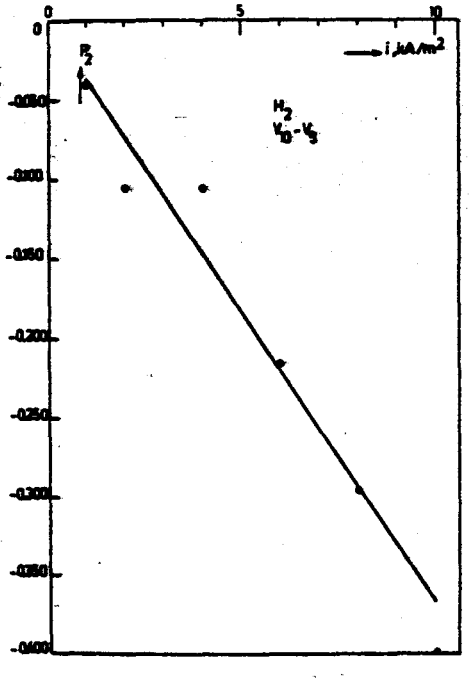


Fig.23. De exponent p_2, uit de relatie $\Delta V = C_2(v/v_{ref})^{p_2}$, als functie van de vloeistofsnelheid, v, voor waterstof- en zuurstofproductie bij verschillende hoogten. Voor condities en electrode-configuratie zie meetserie 1 en 2, overzicht blz. 26.

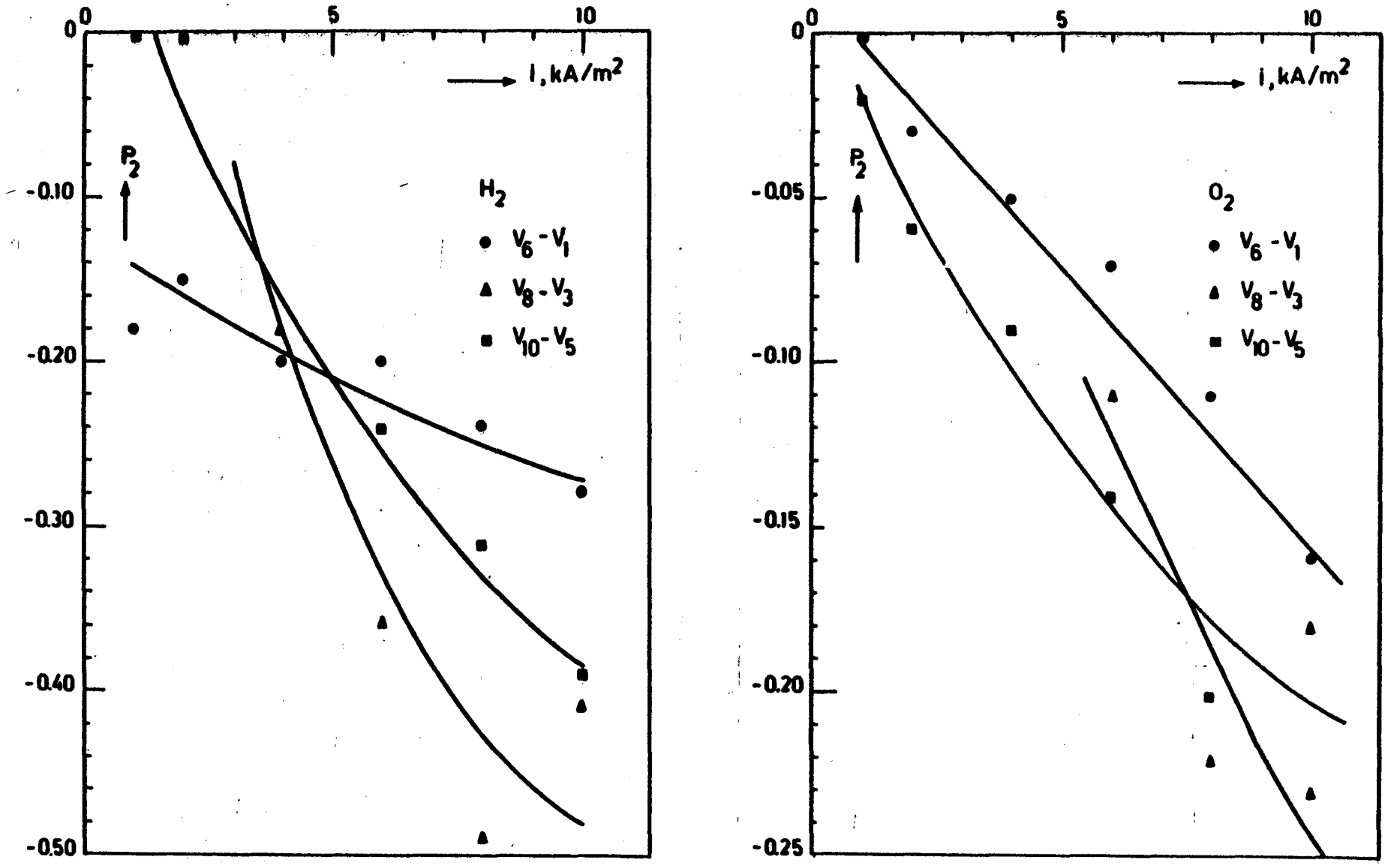
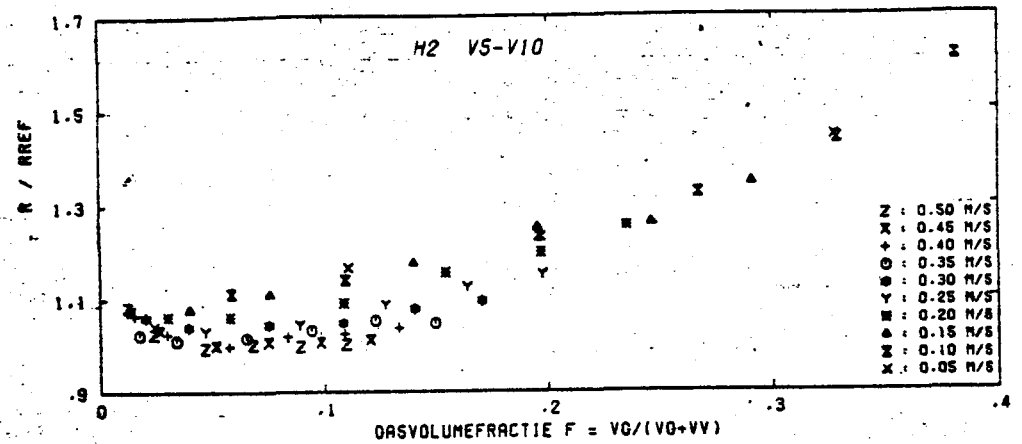
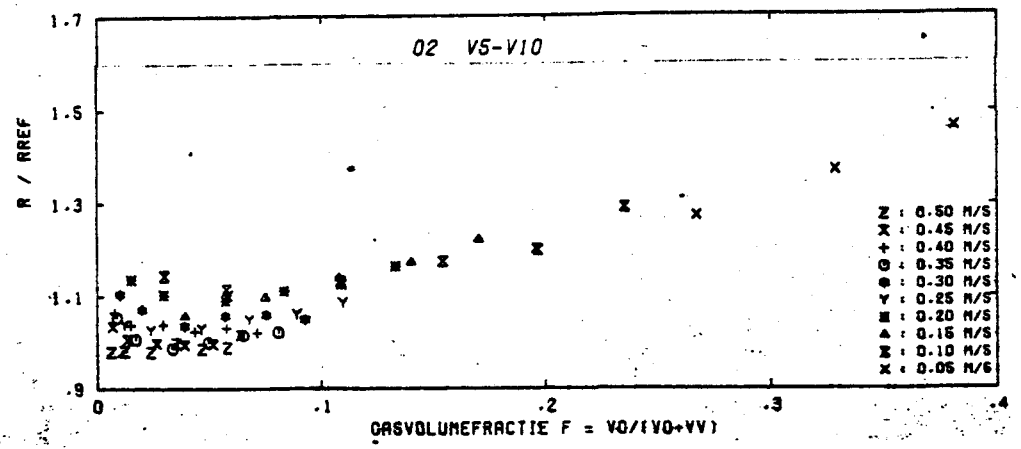
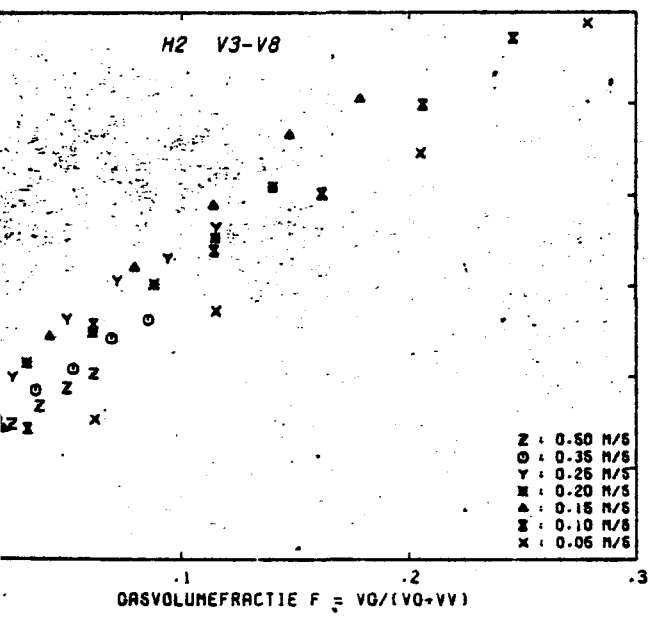
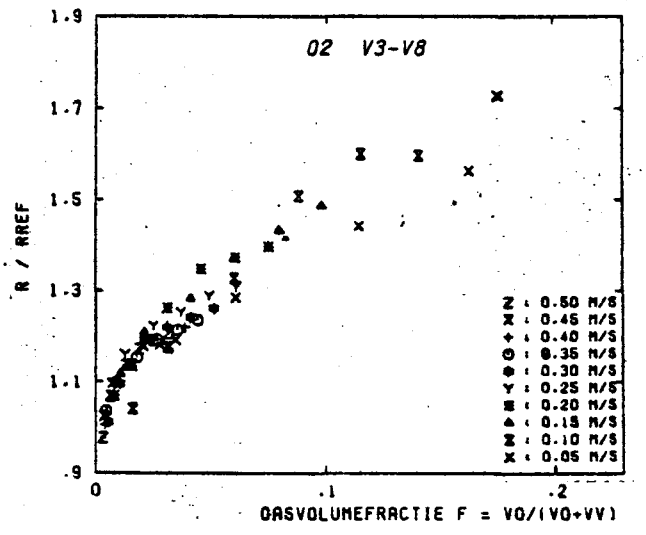


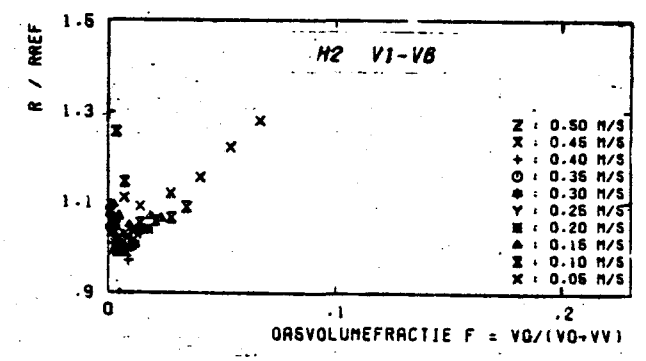
Fig.24. De exponent p_2, uit de relatie $\Delta V = C_2 (v/v_{ref})^{p_2}$, als functie van de vloeistofsnelheid, v, voor waterstof- en zuurstofproductie bij drie verschillende hoogten. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.











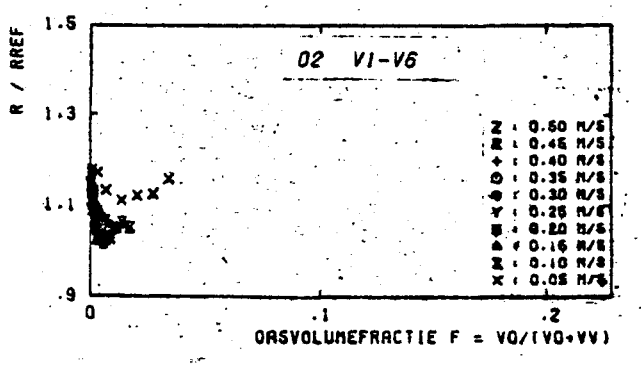


Fig.25. Dimensieloze specifieke weerstand, r/r_{ref}, als functie van de gasvolumefractie, f, voor zowel waterstof- als zuurstofontwikkeling. Voor condities zie meetserie 1 en 2, overzicht blz. 26.

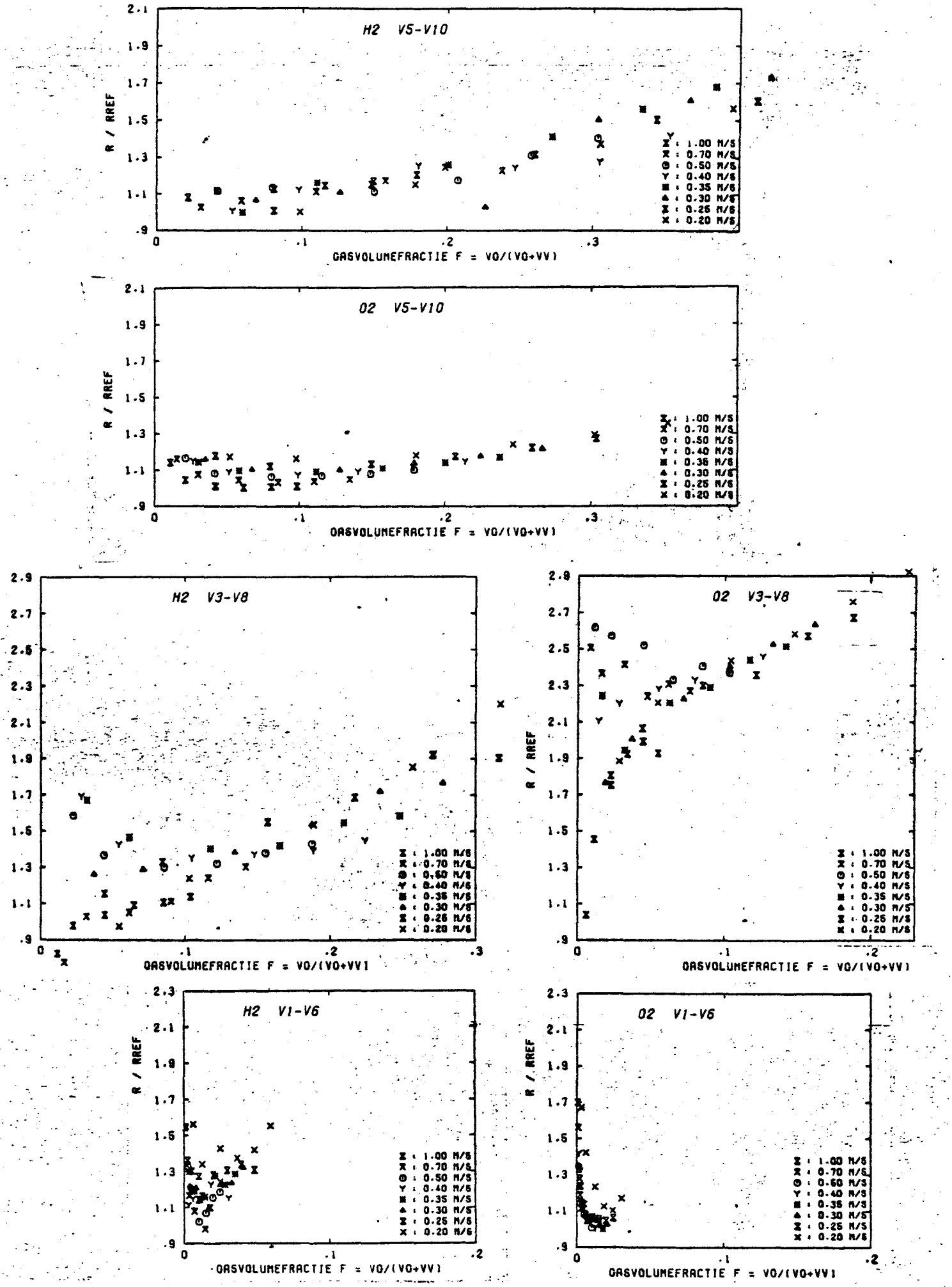


Fig.26. Dimensieloze specifieke weerstand, r/r_{ref}, als functie van de gasvolumefractie, f, voor zowel waterstof- als zuurstofontwikkeling. Voor condities zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.

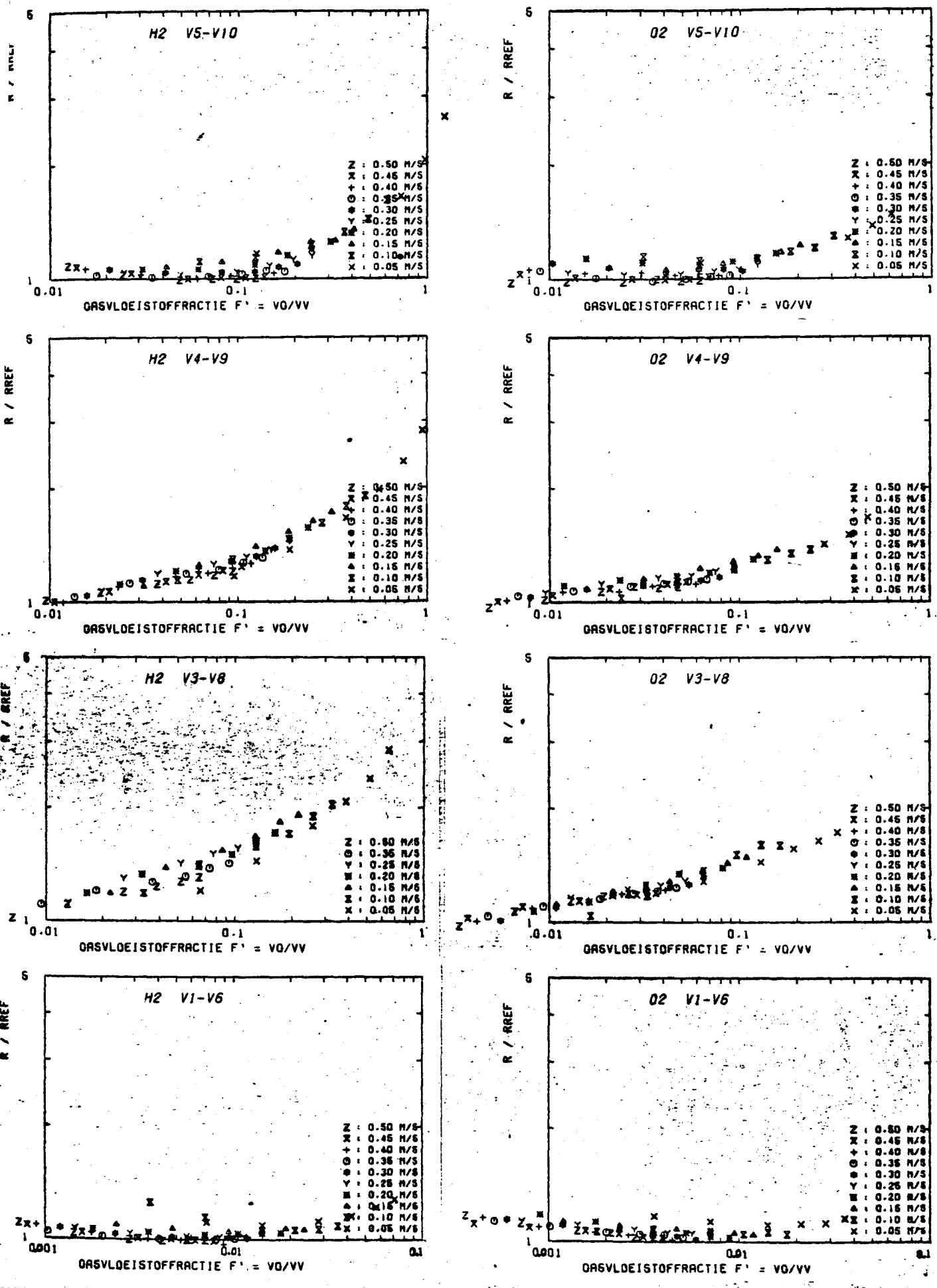


Fig.27. Dimensieloze specifieke weerstand, r/r_{ref}, als functie van de gasvloeistoffractie, f', op log-log schaal, voor zowel waterstof- als zuurstofontwikkeling. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 1 en 2, overzicht blz. 26.

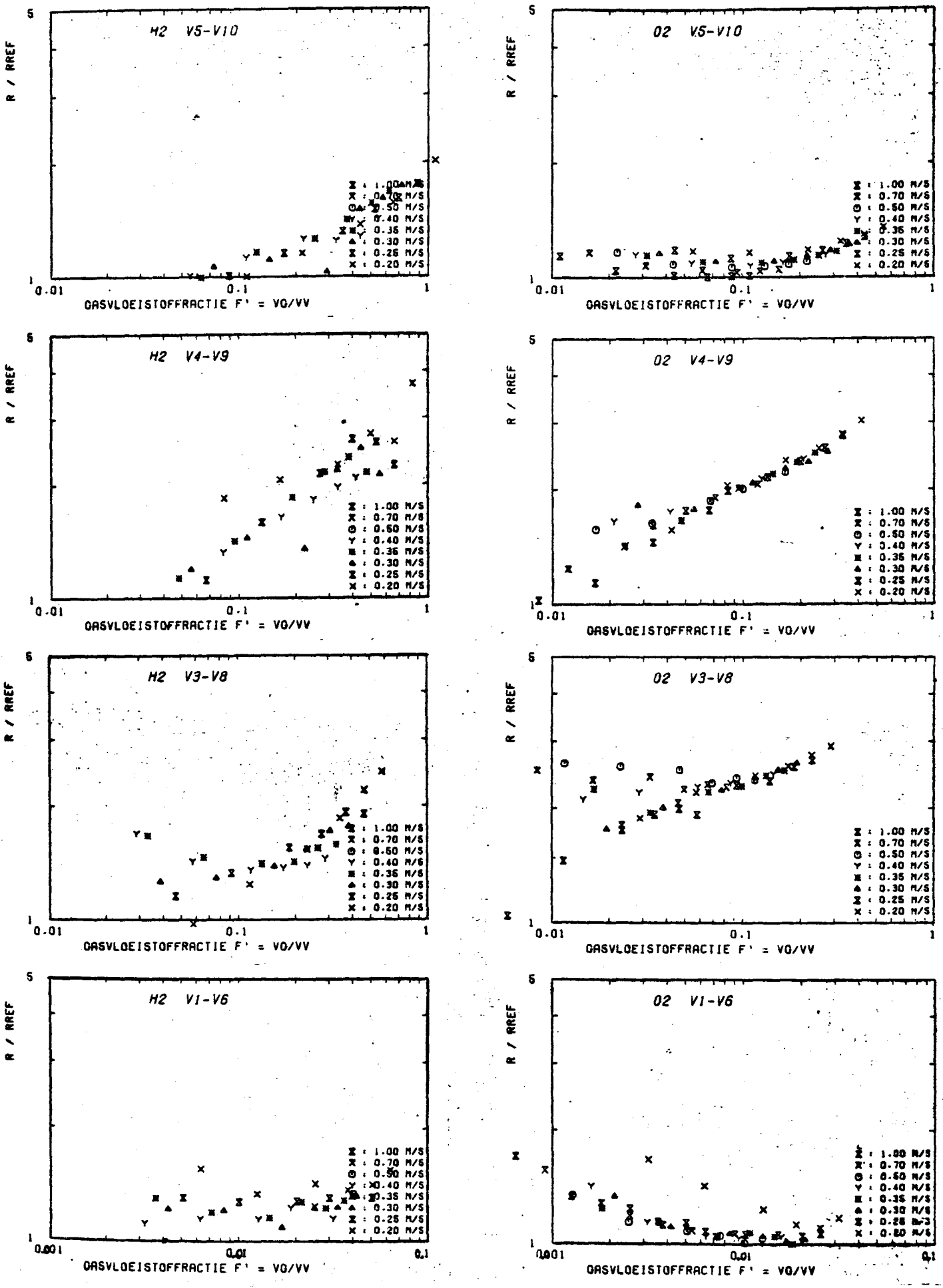
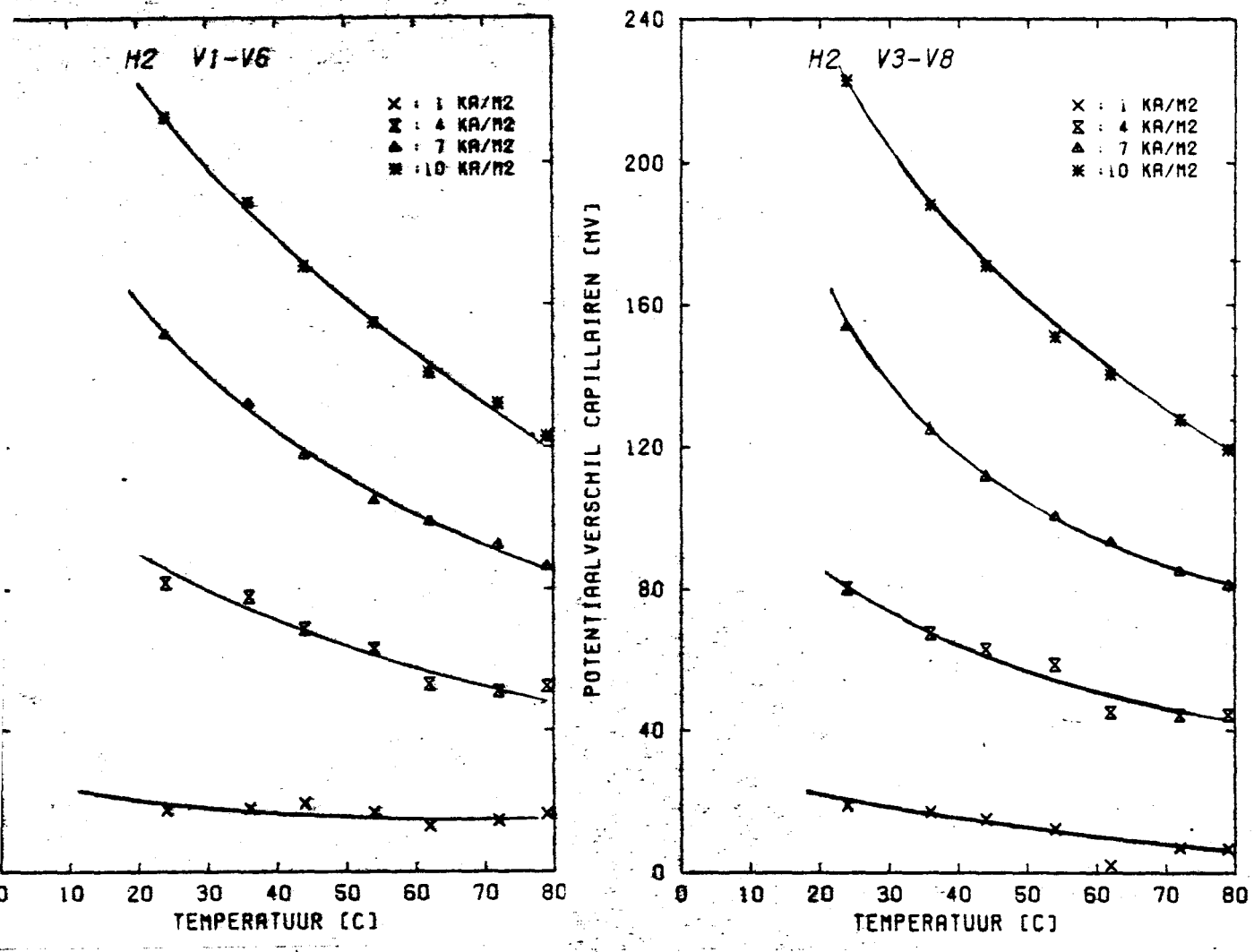


Fig.28. Dimensieloze specifieke weerstand, r/r_{ref}, als functie van de gasvloeistoffractie, f', op log-log schaal, voor zowel waterstof- als zuurstofontwikkeling. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 3 en 4, overzicht blz. 26.



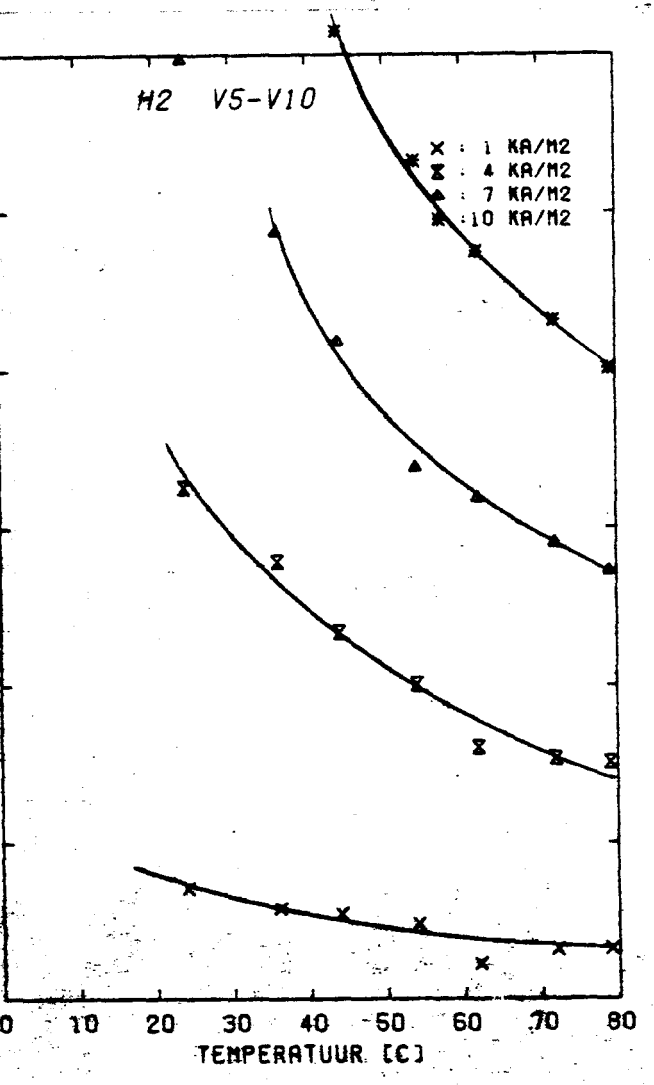


Fig.29. De spanningsval, ΔV, tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen als functie van de temperatuur, voor waterstofontwikkeling, met de stroomdichtheid als parameter (de vloeistofsnelheid is 1 m/s). Voor condities zie meetserie 5, overzicht blz. 26.

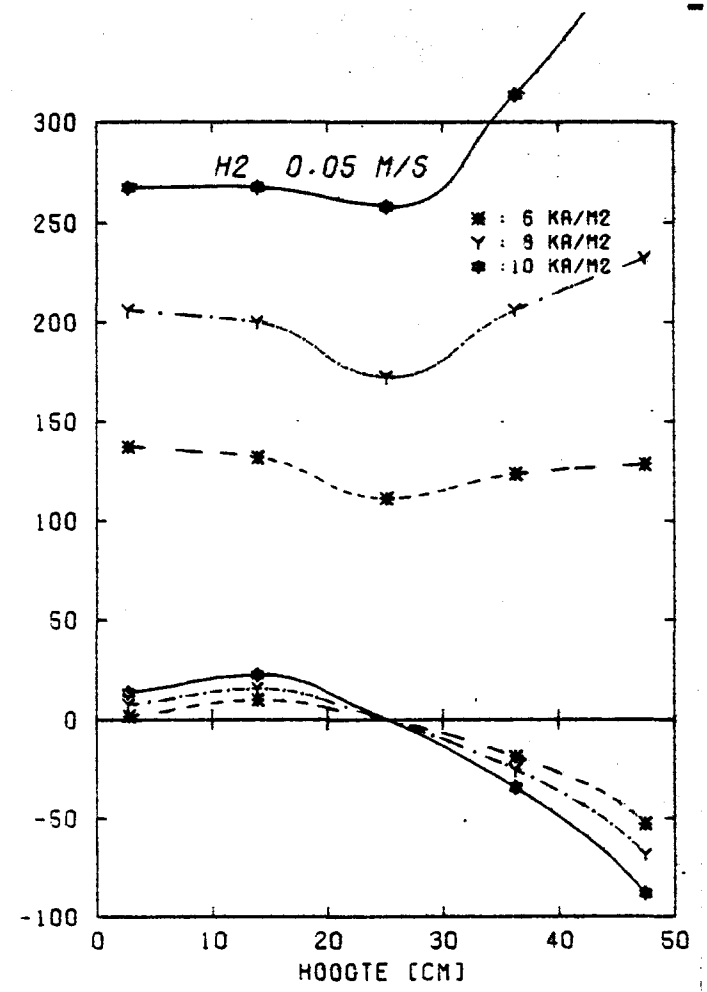


fig.30a.

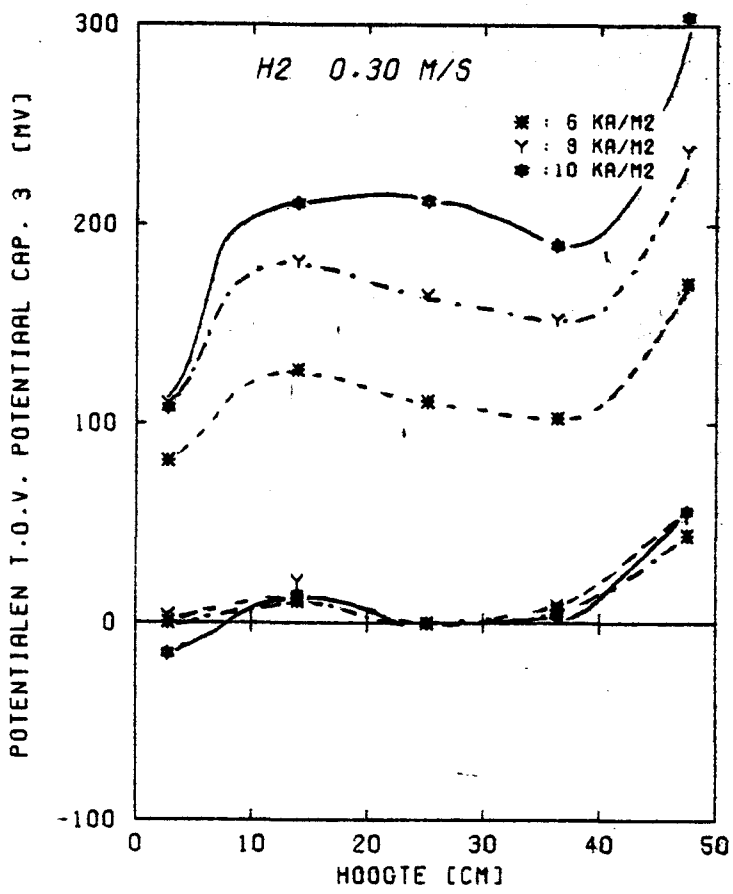


fig.30b.

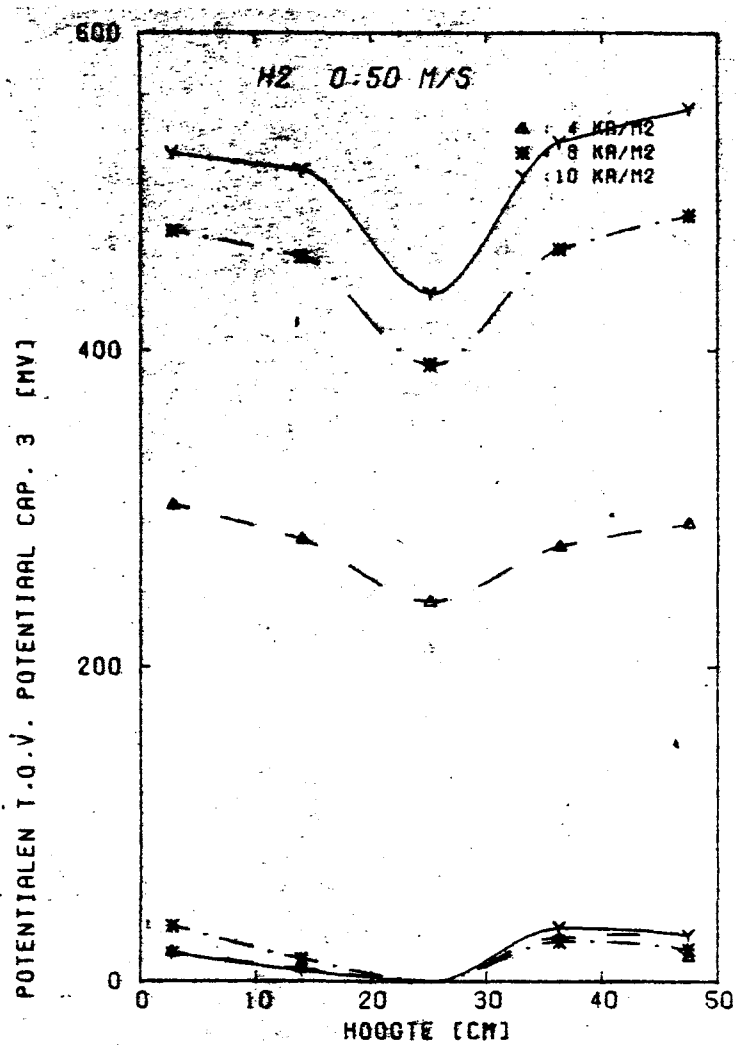


fig.30c.

Fig.30a, 30b en 30c. Het potentiaalverschil t.o.v. de potentiaal van capillair 3, als functie van de hoogte, in een vlak door de capillairen 1...5 en in een vlak door de capillairen 6...10, met de stroomdichtheid als parameter. Voor condities en electrodeconfiguraties zie respectievelijk meetserie 1, 3 en 6, overzicht blz. 26.

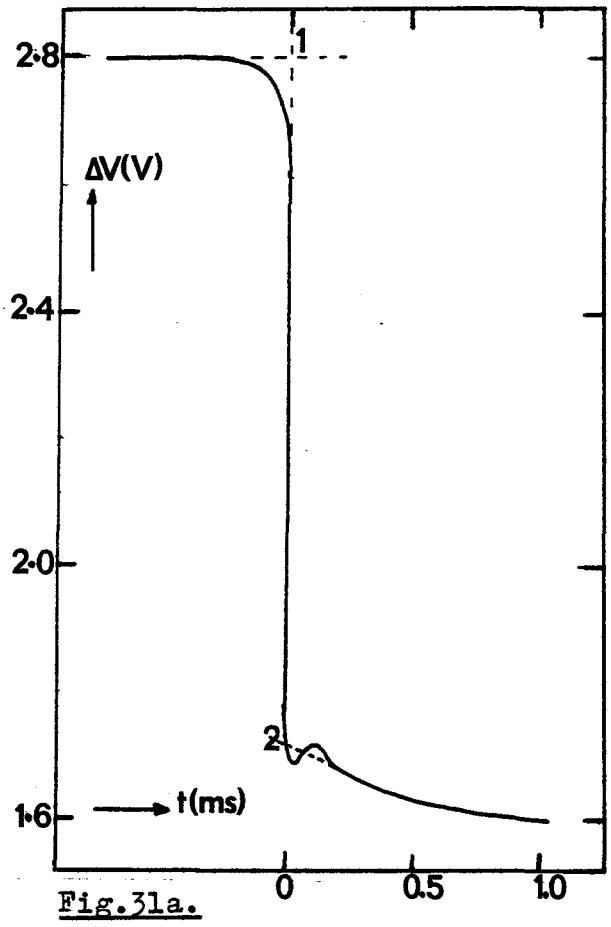


Fig.31a.

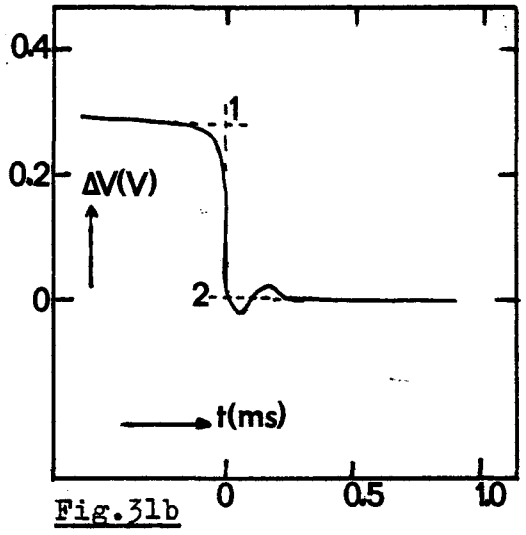


Fig.31b

Fig.31a en 31b. Het spanningsverschil tussen anode en kathode, respectievelijk tussen de capillairen 1 en 6, als functie van de tijd, bij het onderbreken van de celstroom ($i=4$ kA/m^2) op $t=0$ ($v=0{,}1$ m/s). De "afstand" tussen de punten 1 en 2 is de spanningsval. Voor dondities zie meetserie 6, overzicht blz. 26.

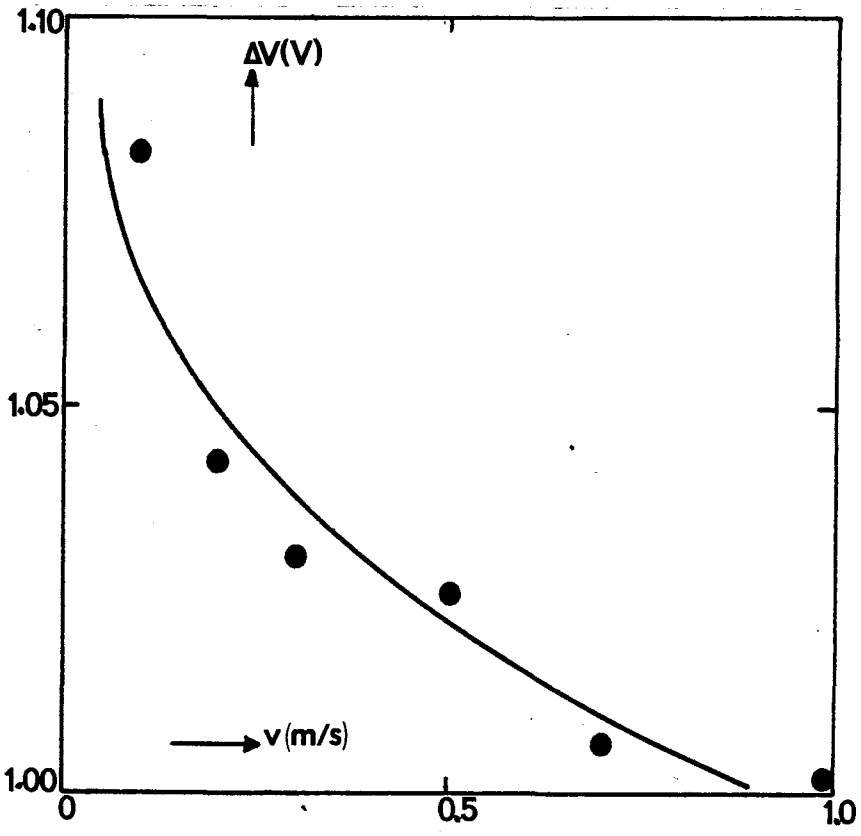


Fig. 32 Ohmse spanningsval tussen anode en kathode als functie van de vloeistofsnelheid, gemeten met de interruptormethode bij $i=4$ kA/m^2. Voor condities zie meetserie 6, overzicht blz. 26.

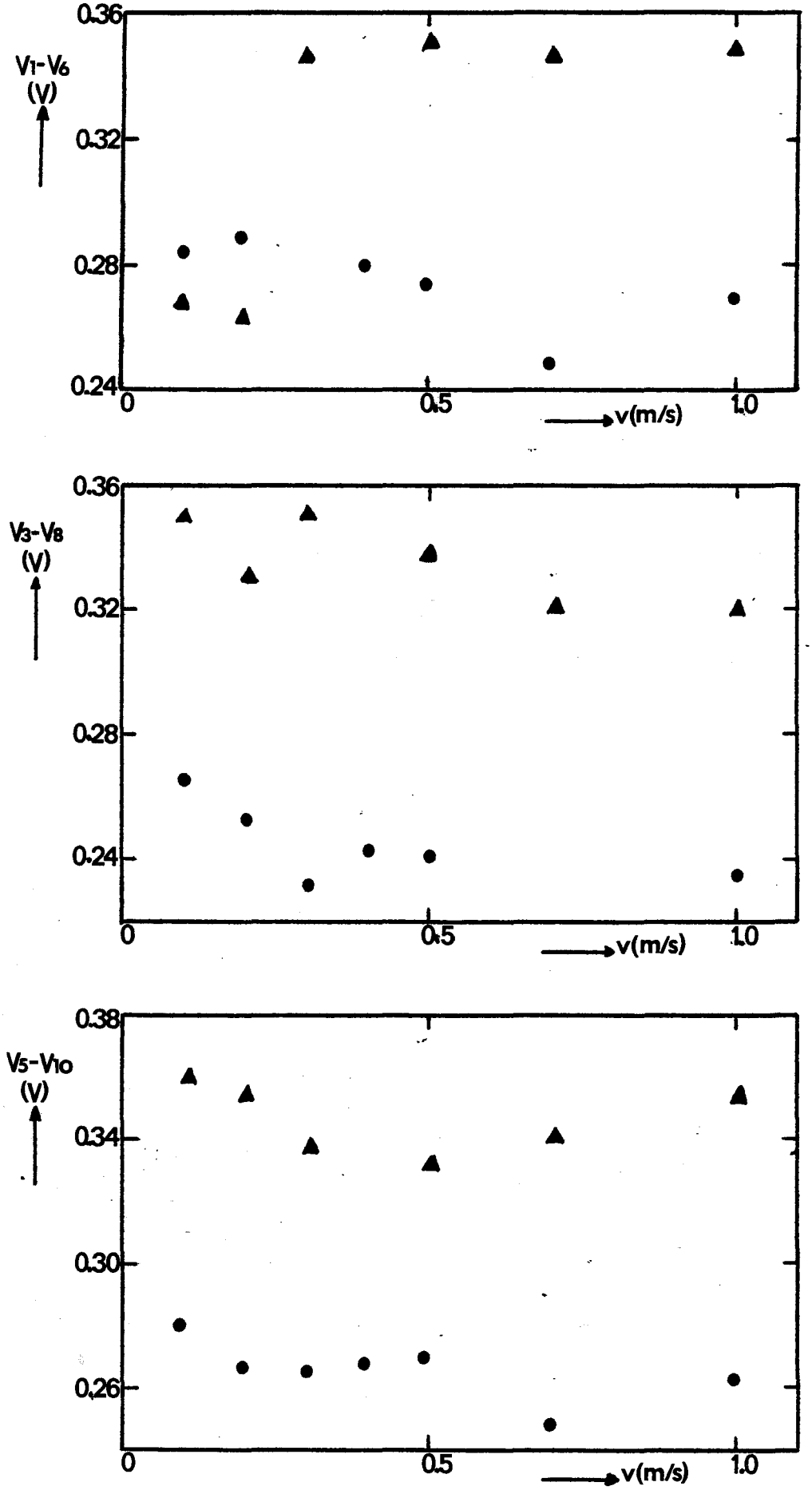


Fig.33. Ohmse spanningsval tussen twee tegenover elkaar gelegen capillairen als functie van de vloeistofsnelheid, gemeten met de interruptormethode (▲) en Hg/HgO referentieëlectroden (●), bij i=4 kA/m^2. Voor condities zie meetserie 6, overzicht blz. 26.

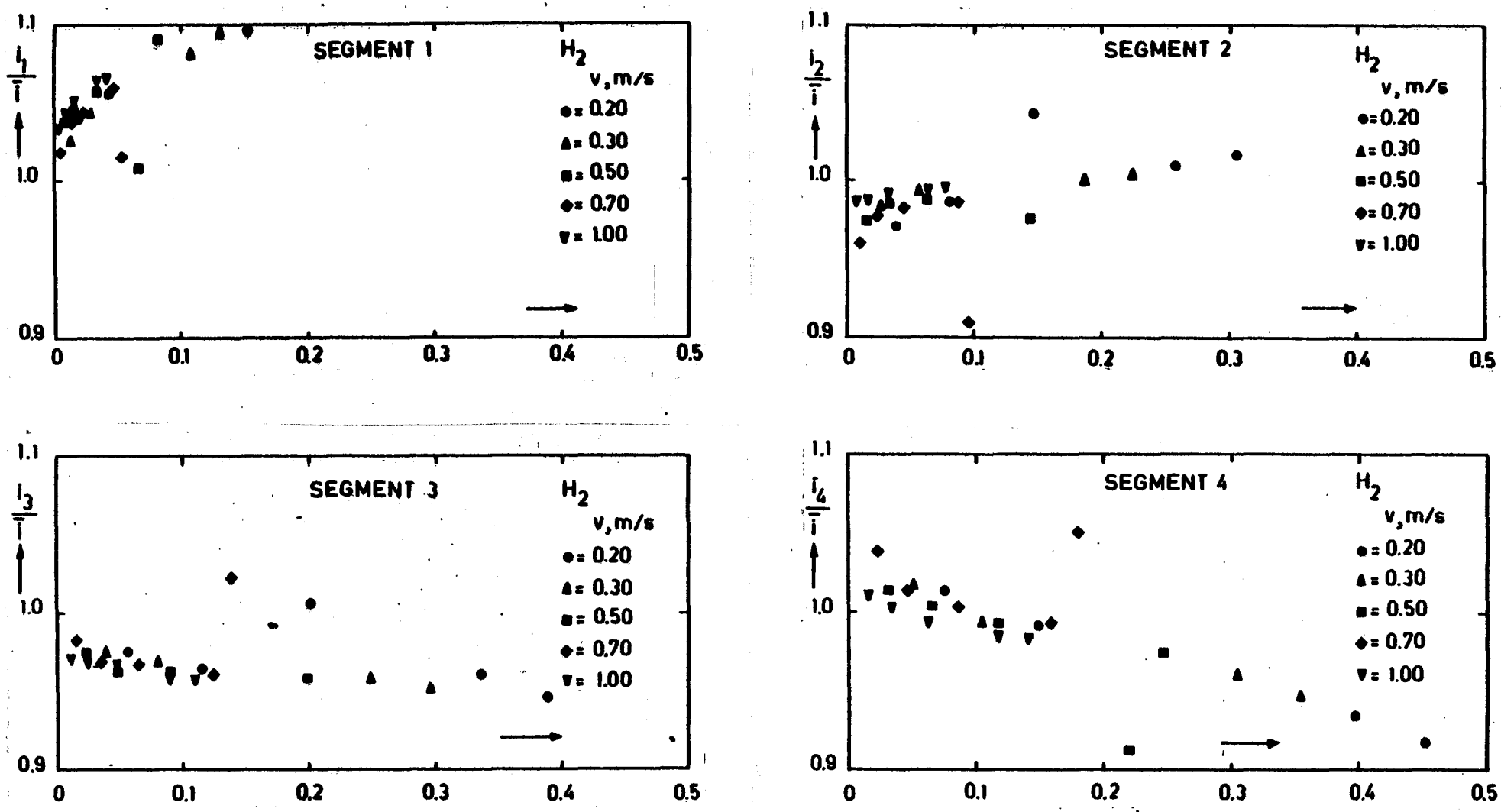


Fig.34. De relatieve stroomdichtheid, $(i_{rel})_j = i_j/\bar{i}$, als functie van de plaatselijke gasvolumefractie, $f=(V_g)_j/((V_g)_j+V_v)$, voor vier verticale electrode segmenten. Segment 1 bevindt zich beneden in de cel, segment 4 boven. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 7, overzicht blz. 26.

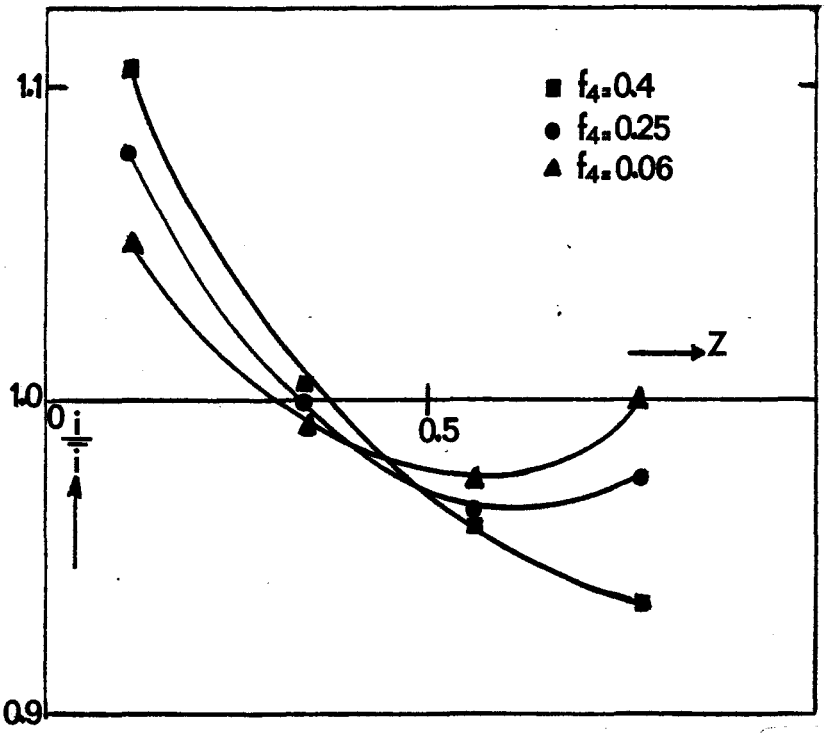


Fig.35. De relatieve stroomdichtheidsverdeling, i/$\bar{i}$, bij de uit vier segmenten bestaande electrode, als functie van de dimensieloze hoogte, Z, met de gasvolumefractie, f_4, in het bovenste segment als parameter. Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 7, overzicht blz. 26.

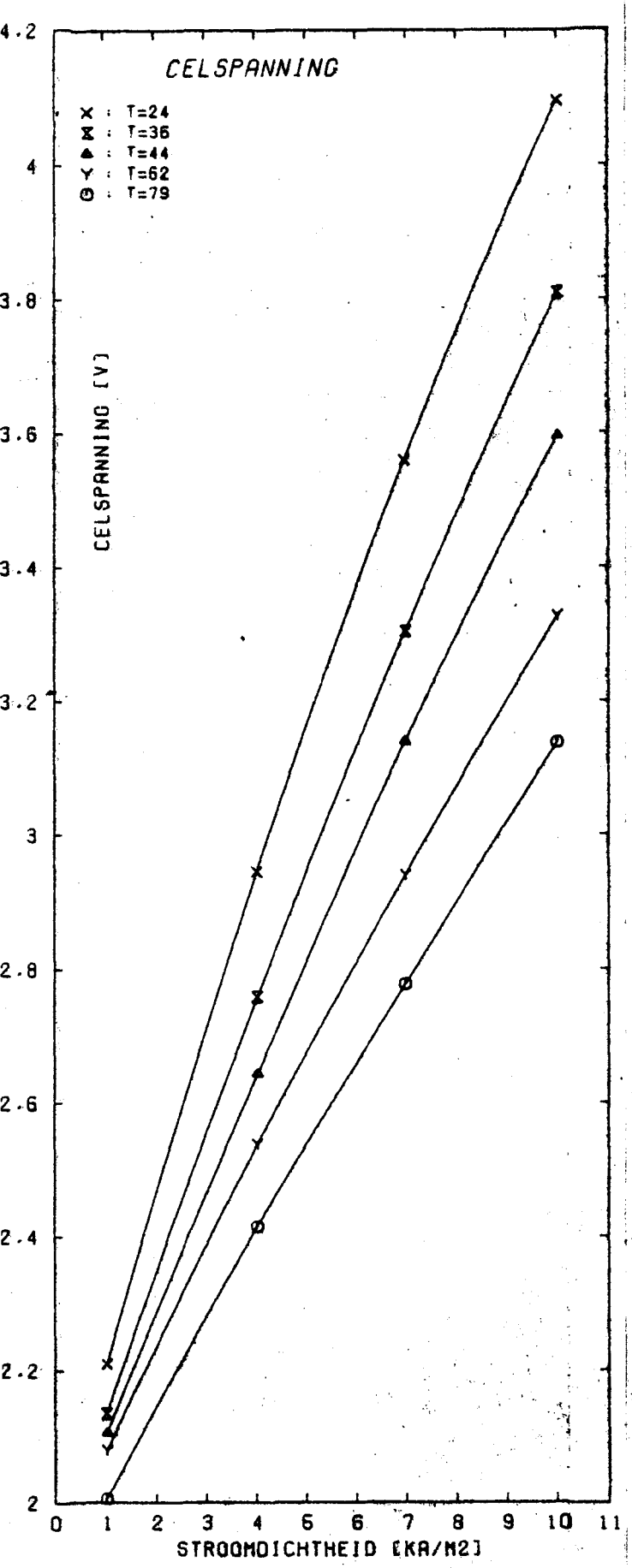


Fig.36. De celspanning als functie van de stroomdichtheid met de temperatuur als parameter. Voor condities zie meetserie 5, overzicht blz. 26.

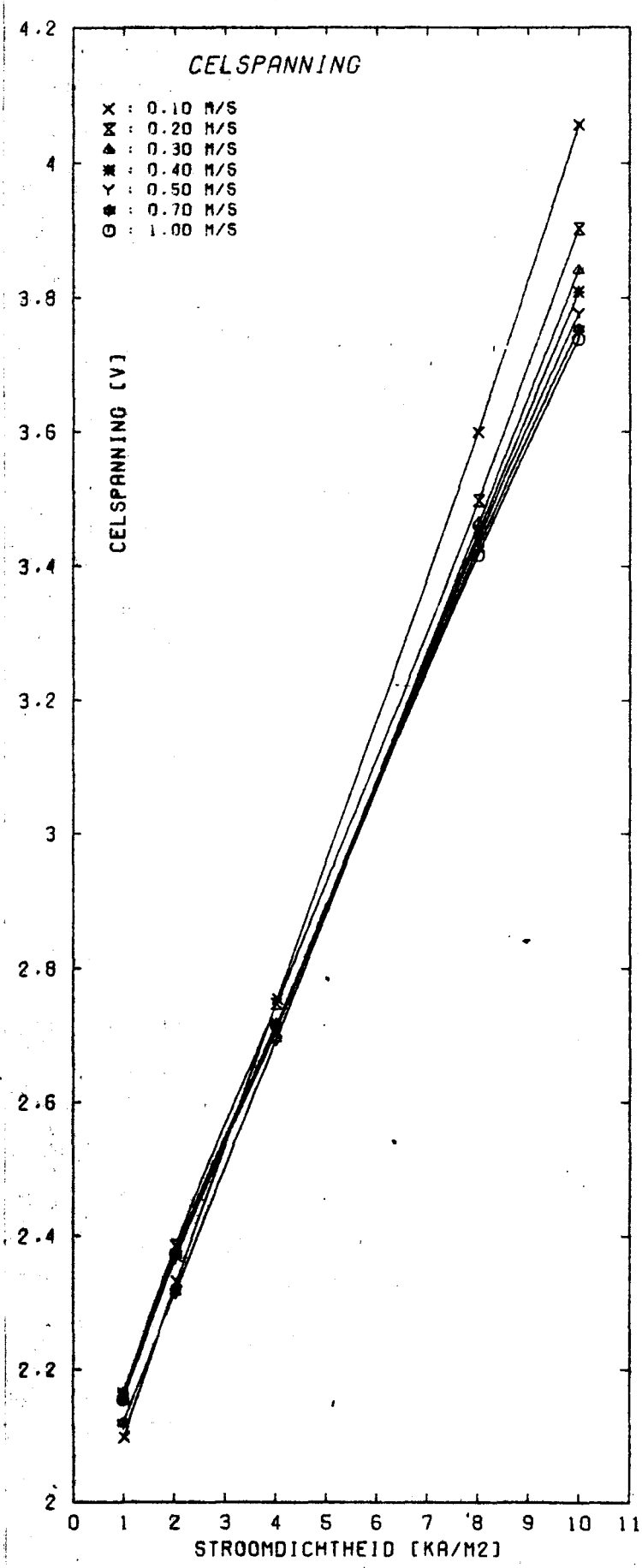


Fig.37. De celspanning als functie van de stroomdichtheid met de vloeistofsnelheid als parameter. Voor condities zie meetserie 6, overzicht blz. 26.

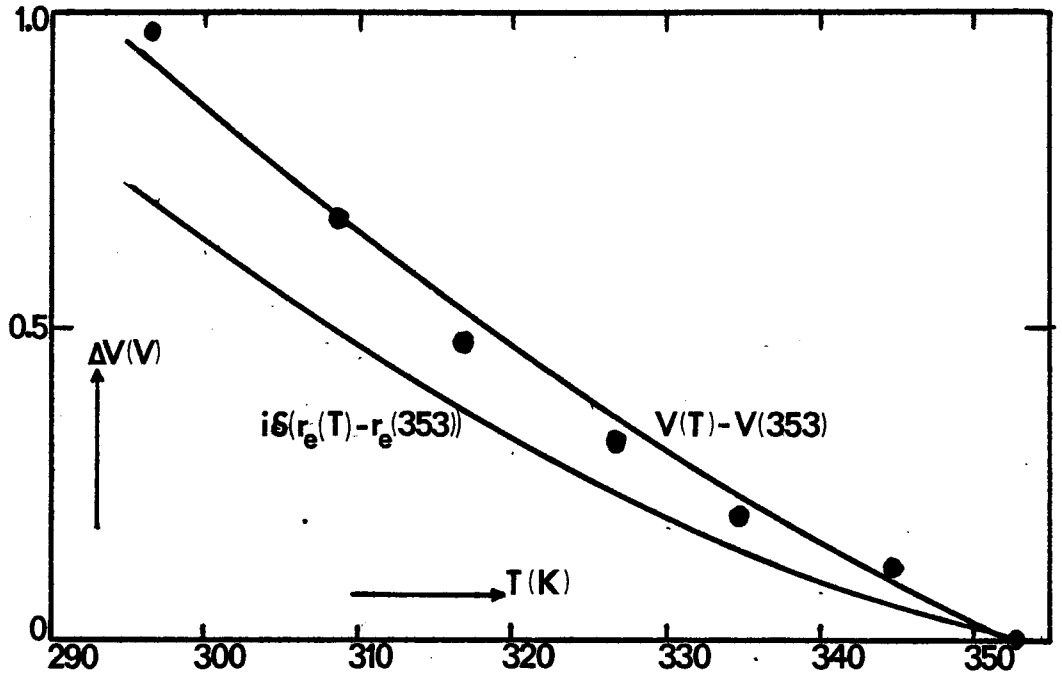


Fig.38. Verandering, V(T)-V(353), van de celspanning als functie van de temperatuur bij i=10 kA/m^2 en verandering, iδ(r_e(T)-r_e(353)), van de spanningsval in de zuivere electrolyt bij i=10 kA/m^2 (δ=7 mm). Voor condities zie meetserie 5, overzicht blz. 26.

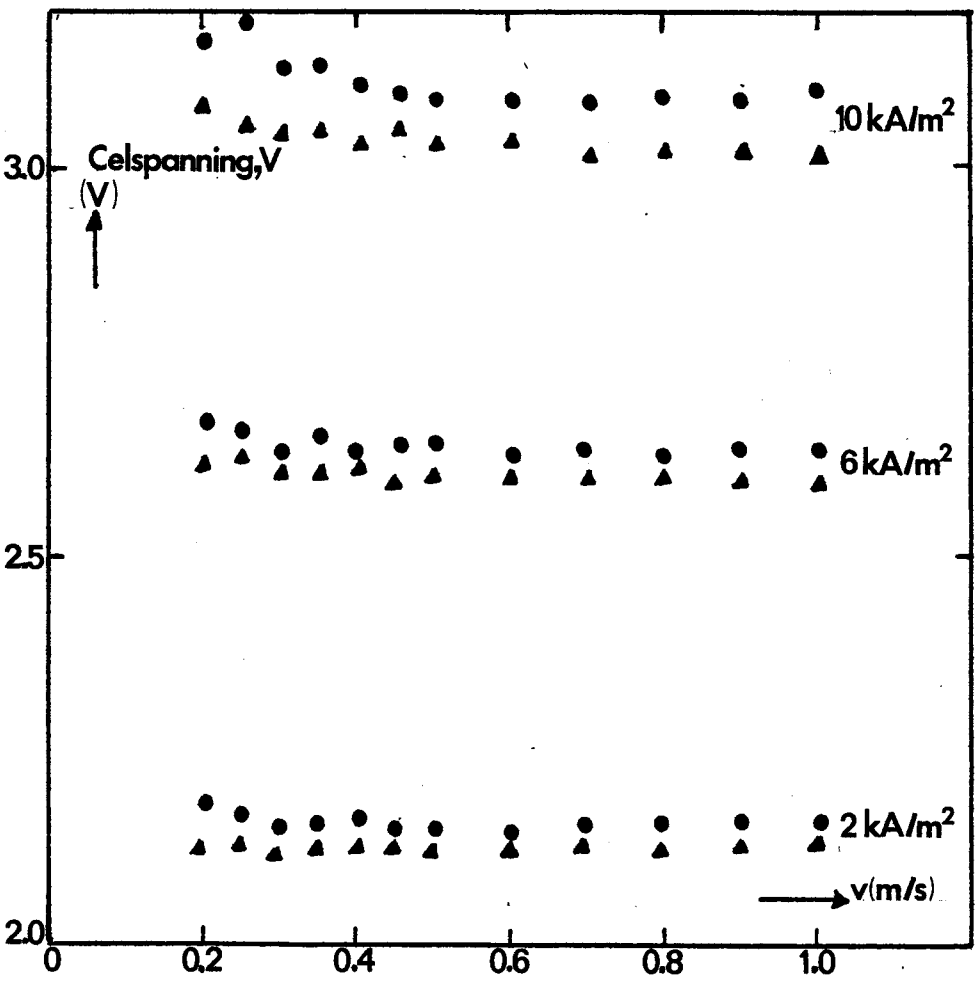


Fig.39. De celspanning, V, als functie van de vloeistofsnelheid, v, bij zowel waterstofontwikkeling (●) als zuurstofontwikkeling (▲) aan de werkelectrode, bij drie stroomdichtheden. De ruimte achter de werkelectrode is opgevuld. Voor condities zie meetseries 3 en 4, overzicht blz. 26.

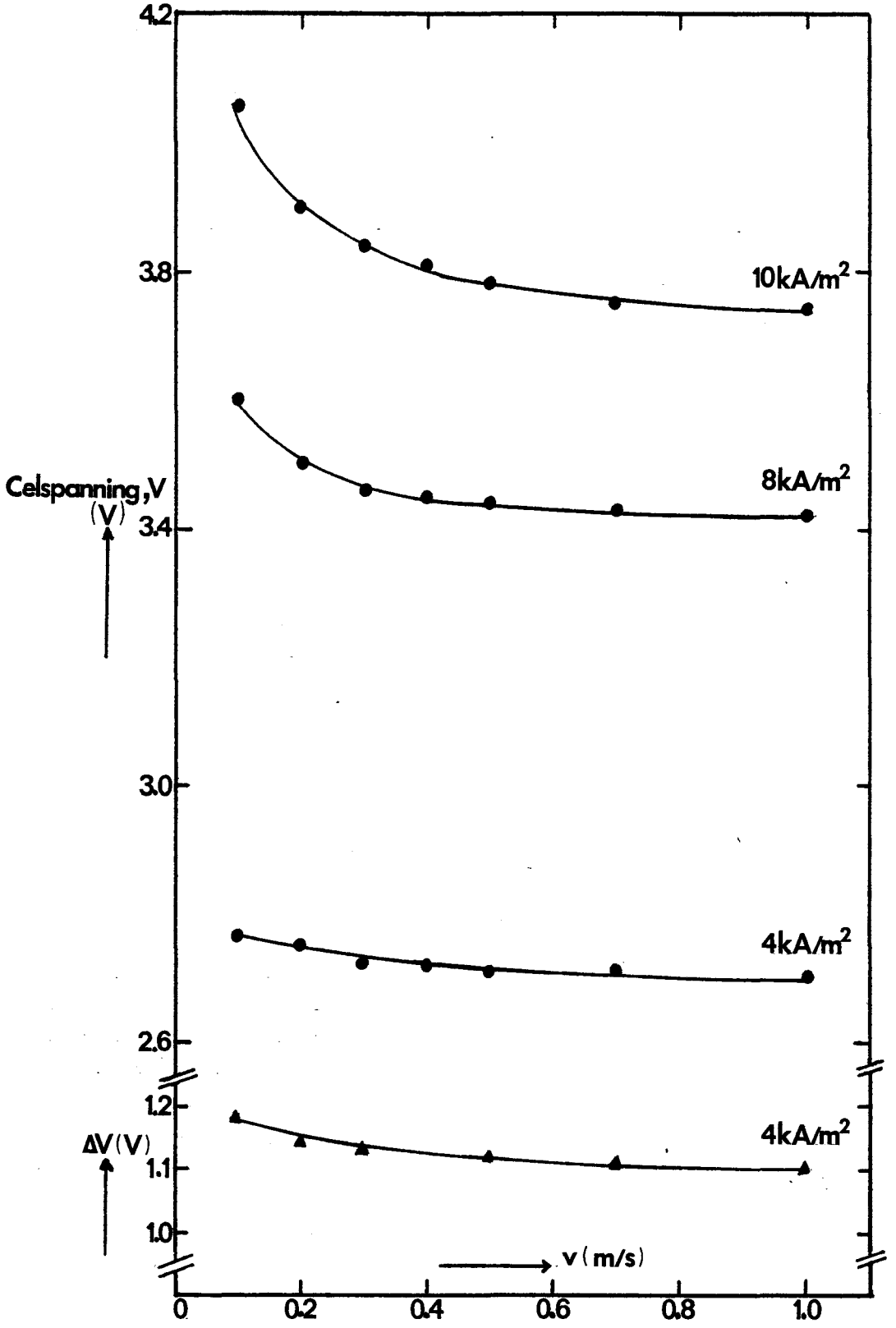


Fig.40. De celspanning, V, als functie van de vloeistofsnelheid, met de stroomdichtheid als parameter en de spanningsval, ΔV, in de electrolyt als functie van de vloeistofsnelheid bij i=4 kA/m^2, gemeten met behulp van de interruptormethode (zie ook fig.32). Voor condities en electrodeconfiguratie zie meetserie 6, overzicht blz. 26.

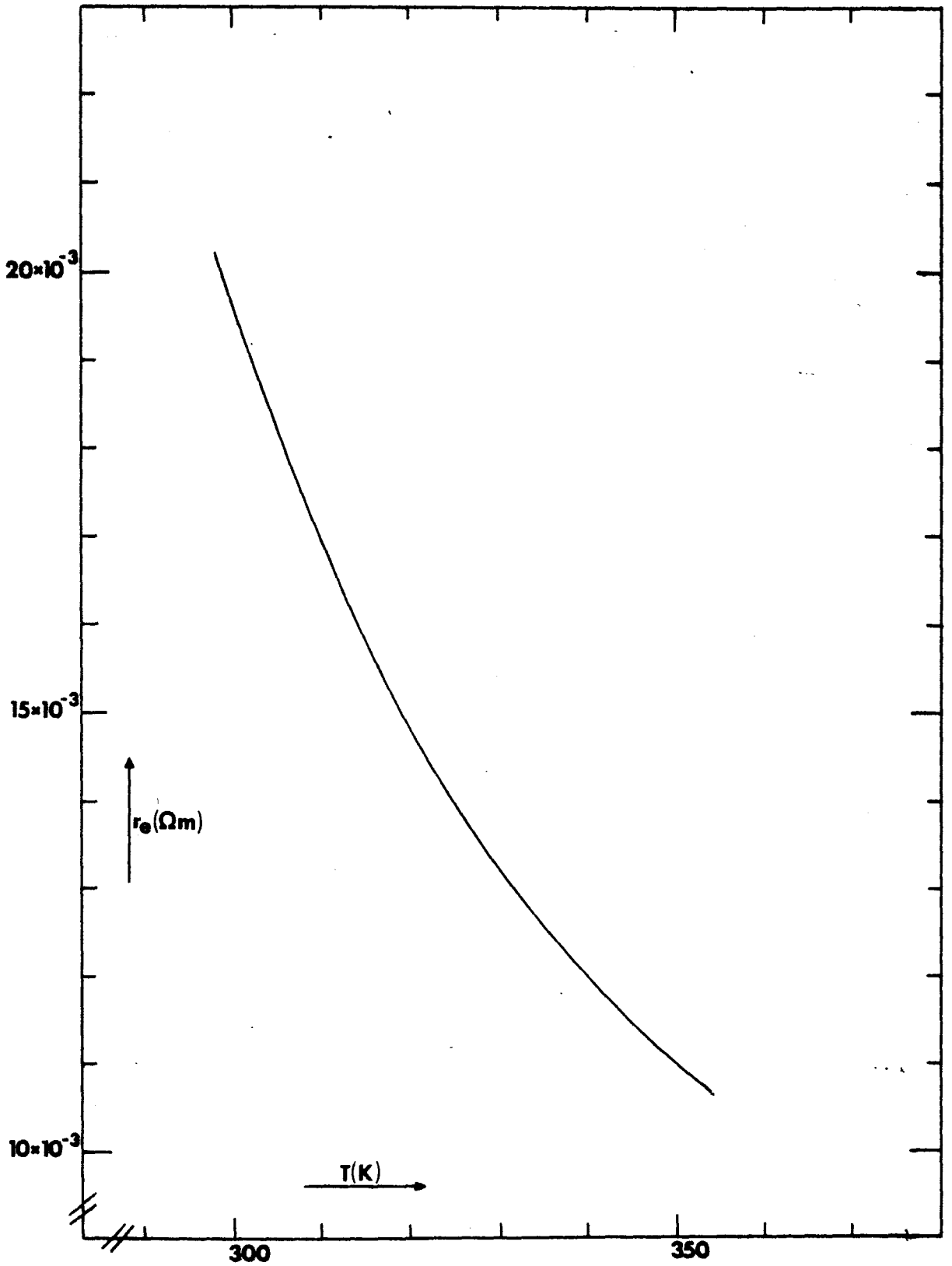
Appendix A

Energieverbruik (zie (1)) in de negen landen van de europese gemeenschap, in de periode rond de oliekrisis van 1973-1974 en de prognose voor het verbruik in 1985.

	Verbruik in		Prognose voor 1985 in		
	1973	1976	1973	1974	1977
totale energie consumptie (kJ)	39×10^{15}	38×10^{15}	75×10^{15}	60×10^{15}	54×10^{15}
olie	59 %	57 %	64 %	47 %	52 %
vaste brandstoffen	24 %	22 %	10 %	17 %	17 %
gas	12,6 %	16 %	15 %	20 %	17 %
water- en geothermische energie	3 %	2,5 %	2 %	3 %	3 %
kernenergie	1,4 %	2,5 %	9 %	13 %	11 %

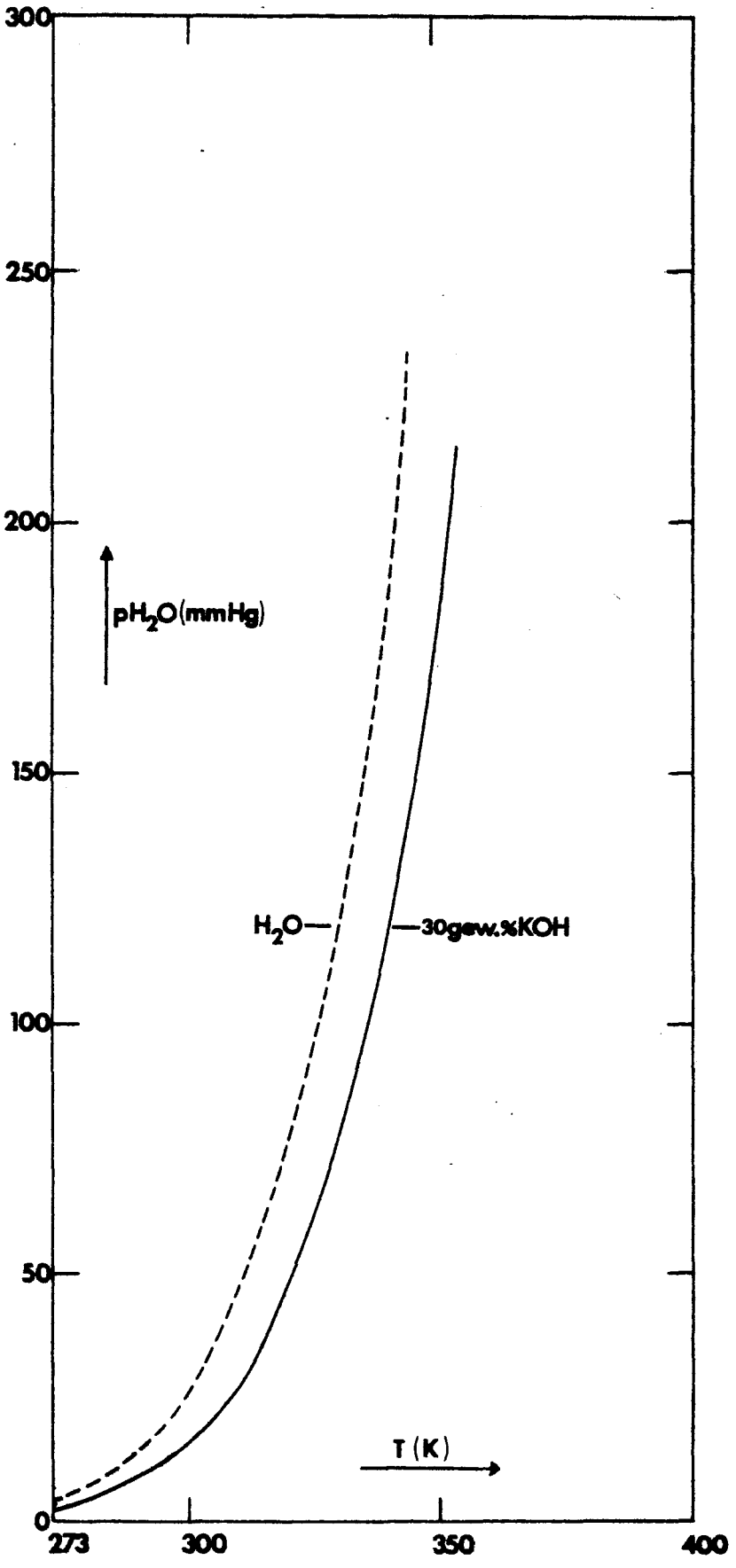
Appendix B

Specifieke weerstand van een 30 gew. procentige KOH oplossing als functie van de temperatuur (zie (13)).



Appendix C

Waterdampdruk (in mm Hg, 1 mm Hg = 133,3 Pa) van zuiver water en een 30 gew. procentige KOH oplossing, als functie van de temperatuur (zie (14)).



Appendix D

Ter verwerking van de meetgegevens is een computerprogramma opgesteld, met behulp waarvan de meetwaarden gecorrigeerd en in getalvorm afgedrukt worden (zie bijgevoegde output). Bovendien is een programma opgesteld dat de meetwaarden in grafiekvorm presenteert. De assen van de grafieken kunnen, naar keuze, voorzien worden van een lineaire of logaritmische schaal. Bijgevoegd is een listing van, een toelichting bij en een output bij het computerprogramma voor het tekenen van de grafieken van het potentiaalverschil tussen twee tegenover elkaar liggende capillairen als functie van de stroomdichtheid.

```
#0001 READ(INVOER2,/,PLOT);
#0002 IF PLOT
#0003 THEN BEGIN%**********************************************************************
#0004   READ(INVOER2,/,LINEAIR,MARKEDCURVE);
#0005   READ(INVOER2,/,FOR R:=1 STEP 1 UNTIL 5 DO STR[R],NF);
#0006    IF LINEAIR THEN A:=0 ELSE A:=8;
#0007   THRU NF
#0008   DO BEGIN%'''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''
#0009     READ(INVOER2,/,K,XMIN,XMAX,SXMAX,YMIN,YMAX,SYMAX,NYINTERVAL,
#0010          SYMBHOOGTE,NI);
#0011     IF ¬LINEAIR THEN BEGIN XMIN:=LOG(XMIN);XMAX:=LOG(XMAX);
#0012                            YMIN:=LOG(YMIN);YMAX:=LOG(YMAX)
#0013                      END;
#0014     T:=0;S:=(SYMBHOOGTE*(SYMAX-2))/((YMAX-YMIN)*3);
#0015     THRU NI
#0016     DO BEGIN
#0017       READ(INVOER2,/,I);
#0018       T:=T+1;
#0019       SX:=0;SY:=0;SX2:=0;SY2:=0;SXY:=0;
#0020       FOR J:=1 STEP 1 UNTIL NSTROOM
#0021       DO BEGIN SX:=SX+IV[14,J,K];SX2:=SX2+IV[14,J,K]**2;
#0022                SY:=SY+IV[I+8,J,K];SY2:=SY2+IV[I+8,J,K]**2;
#0023                SXY:=SXY+IV[14,J,K]*IV[I+8,J,K];
#0024          END;
#0025       RC:=(NSTROOM*SXY-SX*SY)/(NSTROOM*SX2-SX**2);
#0026       YO:=(SX2*SY-SX*SXY)/(NSTROOM*SX2-SX**2);
#0027       IF MARKEDCURVE
#0028       THEN BEGIN
#0029            IF LINEAIR THEN MARKEDCURVE1(PLAATJE,J,1,NSTROOM,IV[6,J,K],
#0030       IV[I,J,K],FALSE,MERKTYPE[I],SYMBHOOGTE/1.2,1)
#0031                       ELSE MARKEDCURVE1(PLAATJE,J,1,NSTROOM,IV[14,J,K],
#0032       RC*IV[14,J,K]+YO,FALSE,MERKTYPE[I],SYMBHOOGTE/1.2,1)
#0033            END;
#0034            FOR J:=1 STEP 1 UNTIL NSTROOM
#0035            DO MARK(PLAATJE,IV[6+A,J,K],IV[I+A,J,K],MERKTYPE[I],
#0036                 SYMBHOOGTE/1.2);
#0037       COMMENTMARK(PLAATJE,5+8*S,SYMAX-(T+3)*4.5*S,MERKTYPE[I],2.5*S);
#0038       COMMENTTEXT(PLAATJE,5+12*S,SYMAX-(T+3+1/4)*4.5*S,0,2.5*S,0,
#0039             STR[I]);
#0040        END;
```

```
#0041    IF LINEAIR
#0042    THEN  BEGIN
#0043     R:=(XMAX-XMIN) MOD 2;
#0044     AXISCOMPLETE (PLAATJE,XMIN,YMIN,XMAX,YMIN,(XMAX-XMIN)/(2-R),
#0045         0,XMIN,XMAX, TRUE , FALSE ,SYMBHOOGTE,
#0046           "STROOMDICHTHEID [KA/M2]"  );
#0047     BASICAXIS (PLAATJE,XMIN,YMAX,XMAX,YMAX,(XMAX-XMIN)/(2-R),
#0048          1,SYMBHOOGTE);
#0049     AXISCOMPLETE (PLAATJE,XMIN,YMIN,XMIN,YMAX,NYINTERVAL,
#0050         1,YMIN,YMAX, FALSE , TRUE ,SYMBHOOGTE,
#0051           "POTENTIAALVERSCHIL CAPILLAIREN [MV]"  );
#0052     BASICAXIS (PLAATJE,XMAX,YMIN,XMAX,YMAX,NYINTERVAL,0,SYMBHOOGTE);
#0053          END
#0054    ELSE  BEGIN %++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
#0055     BASICAXIS (PLAATJE,XMIN,YMIN,XMAX,YMIN,1,2,0);
#0056     C:=(SXMAX-5)/(XMAX-XMIN);
#0057      FOR R:= 8,9,10,110
#0058      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5+C*LOG(R/8),2+1*S,13,2*S);
#0059      FOR R:=20 STEP 10 UNTIL 100
#0060      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5+C*LOG(R/8),2+1*S,13,2*S);
#0061     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-1.5*S+C*LOG( 10/8),2-6*S,0,3*S,0,"1");
#0062     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-1.5*S+C*LOG( 50/8),2-6*S,0,3*S,0,"5");
#0063     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-3.0*S+C*LOG(100/8),2-6*S,0,3*S,0,"10");
#0064     COMMENTTEXT(PLAATJE,5+14*S     ,2-12*S,0,3*S,0,
#0065           "STROOMDICHTHEID [KA/M2]"  );
#0066     BASICAXIS (PLAATJE,XMIN,YMAX,XMAX,YMAX,1,2,0);
#0067      FOR R:= 8,9,10,110
#0068      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5+C*LOG(R/8),SYMAX-1*S,13,2*S);
#0069      FOR R:=20 STEP 10 UNTIL 100
#0070      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5+C*LOG(R/8),SYMAX-1*S,13,2*S);
#0071     BASICAXIS (PLAATJE,XMIN,YMIN,XMIN,YMAX,1,2,0);
#0072     C:=(SYMAX-2)/(YMAX-YMIN);
#0073      FOR R:=8,9,10
#0074      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5.0,2+C*LOG(R/8),15,4*S);
#0075      FOR R:=20 STEP 10 UNTIL 100
#0076      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5.0,2+C*LOG(R/8),15,4*S);
#0077      FOR R:= 200 STEP 100 UNTIL 1000
#0078      DO COMMENTMARK(PLAATJE,5.0,2+C*LOG(R/8),15,4*S);
#0079     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-9*S,2-1.5*S+C*LOG(  10/8),0,3*S,0,"10");
#0080     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-9*S,2-1.5*S+C*LOG(  50/8),0,3*S,0,"50");
#0081     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-12*S,2-1.5*S+C*LOG( 100/8),0,3*S,0,"100");
#0082     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-12*S,2-1.5*S+C*LOG( 500/8),0,3*S,0,"500");
#0083     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-15*S,2-1.5*S+C*LOG(1000/8),0,3*S,0,"1000"
#0084     COMMENTTEXT(PLAATJE,5-15*S,2+C*LOG(2),90,3*S,0,
#0085           "POTENTIAALVERSCHIL CAPILLAIREN [MV]"  );
#0086     BASICAXIS (PLAATJE,XMAX,YMIN,XMAX,YMAX,1,2,0);
#0087      FOR R:=8,9,10
#0088      DO COMMENTMARK(PLAATJE,SXMAX-2*S,2+C*LOG(R/8),15,4*S);
#0089      FOR R:=20 STEP 10 UNTIL 100
#0090      DO COMMENTMARK(PLAATJE,SXMAX-2*S,2+C*LOG(R/8),15,4*S);
#0091      FOR R:=200 STEP 100 UNTIL 1000
#0092      DO COMMENTMARK(PLAATJE,SXMAX-2*S,2+C*LOG(R/8),15,4*S);
#0093          END ;%++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
#0094   READ(INVOER2,/,TEKST);
#0095   COMMENTTEXT(PLAATJE,SXMAX/2+5/2-35*S,SYMAX-10*S,0,3.5*S,15,TEKST)
#0096   COMMENTTEXT(PLAATJE,2+SXMAX,2,90,0.25,0,CONDITIE);
#0097   MAPIMAGE1(PLAAT,PLAATJE,XMIN,YMIN,XMIN,YMAX,XMAX,YMIN,
#0098          5,2,5,SYMAX,SXMAX,2);
#0099   IF DRAW THEN SKIPPAPER(UITVOER);
#0100   IF DRAW THEN DRAWIMAGE(UITVOER,PLAAT,0,0,SXMAX+5,27);
#0101   CLEARIMAGE(PLAAT);CLEARIMAGE(PLAATJE);
#0102      END;%'''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''''
#0103      END;%*************************************************************
```

app. D

Toelichting bij het computerprogramma

De gecorrigeerde meetwaarden zijn opgeslagen in een drie-dimensionaal array IV(i,j,k); k en j geven respectievelijk het rangnummer van de vloeistofsnelheid en stroomdichtheid aan. De plaatsen i=1 tot en met i=31 komen achtereenvolgens overeen met:

i=1 t/m i=8: V_6-V_1, V_7-V_2, V_8-V_3, V_9-V_4, $V_{10}-V_5$, de stroomdichtheid i, de celspanning V en de vloeistofsnelheid v.

i=9 t/m i=16: log V_6-V_1, log V_7-V_2, log V_8-V_3, log V_9-V_4, log $V_{10}-V_5$, log i, log V en log v.

i=17 t/m i=27: V_1-V_3, V_2-V_3, V_3-V_3, V_4-V_3, V_5-V_3, V_6-V_3, V_7-V_3, V_8-V_3, V_9-V_3, $V_{10}-V_3$, V_5-V_6.

i=28 t/m i=31: De stroomdichtheid in segment 1 t/m segment 4.

Voorbeeld: In IV(3,2,1) is opgeslagen de waarde van V_8-V_3, die gemeten is bij de tweede stroomdichtheid van de eerste vloeistofsnelheid van de betreffende meetserie.
In IV(6,2,3) is opgeslagen de waarde van de stroomdichtheid, die gemeten is bij de tweede stroomdichtheid van de derde vloeistofsnelheid van de betreffende meetserie.

In het volgende wordt een toelichting gegeven bij de afzonderlijke regels van het programma.

Regel 1 t/m 4: De invoergegevens voor het tekenen van de assen, de schalen bij de assen, de tabellen in het plaatje enz. zijn opgeslagen in een aantal ponskaarten, met de naam INVOER 2 en worden ingelezen door de ponskaartenlezer.
PLOT, LINEAIR en MARKEDCURVE zijn variabelen van het type boolean.
Als PLOT de waarde true heeft dan wordt het programma voor het tekenen van het plaatje uitgevoerd.
Als LINEAIR de waarde true heeft dan worden bij het plaatje lineaire schalen gebruikt; bij de waarde false worden logaritmische schalen gebruikt.
Als MARKEDCURVE=true en LINEAIR=true dan worden de meetpunten door lijnstukken verbonden.
Als MARKEDCURVE=true en LINEAIR=false dan wordt door de meetpunten een rechte lijn getrokken, die berekend is met de kleinste kwadraten methode.

Als MARKEDCURVE=false dan worden alleen de meetpunten getekend.

Regel 5: De string STR bevat teksten, die gebruikt worden voor het schrijven van de tabel in het plaatje.
NF geeft het aantal plaatjes aan dat getekend wordt.

Regel 9 en 10: K is het rangnummer van de vloeistofsnelheid.
XMIN en XMAX zijn de uiterste waarden op de horizontale as.
SXMAX-5 is de afstand (in cm) tussen XMAX en XMIN in het plaatje
YMIN en YMAX zijn de uiterste waarden op de verticale as.
SYMAX-2 is de afstand tussen YMAX en YMIN.
NYINTERVAL is het aantal intervallen op de verticale as.
De real SYMBHOOGTE, die wordt uitgedrukt in eenheden van de y-as is een maat voor de grootte van de merktekens en symbolen bij de assen.
NI geeft het aantal capillairspanningen aan, die als functie van de stroomdichtheid getekend worden per plaatje.

Regel 19 t/m 27: Met behulp van de kleinste kwadraten methode wordt een rechte lijn berekend door de meetpunten.

Regel 29 en 30: De meetpunten worden door lijnstukken verbonden.

Regel 31 en 32: De rechte lijn, die berekend is m.b.v. de kleinste kwadraten methode wordt getekend.

Regel 34 t/m 36: De afzonderlijke meetpunten worden in het plaatje getekend.

Regel 37 t/m 39: In het plaatje wordt een tabel getekend.

Regel 41 t/m 93: De assen worden in het plaatje getekend.
44 t/m 48: Horizontale assen met een lineaire schaalverdeling.
49 t/m 52: Verticale assen met een lineaire schaalverdeling.
55 t/m 70: Horizontale assen met logaritmische schaalverd.
71 t/m 92: Verticale assen met een logaritmische schaalverd.

Regel 94 en 95: In het plaatje wordt een tekst getekend.

Regel 96: Bij het plaatje worden de condities vermeld.

Output bij het programma voor het tekenen van de grafieken van de capillairspanning als functie van de stroomdichtheid.

DA:800307 T37 DK:4 K:OPGEV 4 VLAKKE SEGM OR:POS CORRI EN PB H

invoer: TRUE, TRUE, FALSE,
:V6-V1,:V7-V2,:V8-V3,:V9-V4,:V10-V5,
1,
3, 0.8,11,10.692, 8,1000,12.485,
6,0.04,3,1,2,3,
H2 0.50 M/S,

DA:800307 T37 DK:4 K:OPGEV 4 VLAKKE SEGM OR:POS CORRI EN PB H

invoer: TRUE, FALSE, TRUE,
:V6-V1,:V7-V2,:V8-V3,:V9-V4,:V10-V5,
1,
3, 0,12,11, 0,500,12, 5,10,3,1,2,3,
H2 0.50 M/S,

Output bij het computerprogramma voor het corrigeren en afdrukken van de meetgegevens.

INVOERGEGEVENS

AANTAL STROOMDICHTHEDEN: 5
AANTAL PONSINGEN PER STROOMDICHTHEID: 3

VLOEISTOFSNELHEID: 0.50 M/S TEMPERATUUR: 37 DATUM:800307

V16	V27	V38	V49	V510	V12	V23	V34	V45	V56	V67	V78	V89	V910	I	V	I1	I2	I3	I4
54.0	-9.7	9.9	56.6	38.1	49.7	-3.3	6.7	-27.6	27.9	-10.9	10.0	-0.3	0.0	0.10	0.301	0.01	-0.09	0.01	0.01
-20.4	-199.6	-142.1	-0.1	-58.1	339.5	-70.0	-155.9	-63.7	-57.0	146.6	-11.8	0.0	-0.1	36.30	2.788	9.01	8.96	8.71	11.83
-30.1	-206.5	-148.0	-0.7	-57.2	339.4	-77.5	-154.1	-74.6	-49.4	131.9	-12.8	0.1	0.1	36.30	2.806	9.59	8.93	8.73	8.99
-22.6	-206.6	-145.9	-0.3	-63.2	349.6	-73.0	-155.9	-72.4	-76.0	129.5	-13.8	-0.3	-0.0	36.30	2.814	9.57	8.95	8.68	9.00
53.8	-9.7	2.6	-0.5	37.8	49.9	-3.3	6.3	-28.1	28.3	-9.6	10.0	-0.2	-0.0	0.10	0.307	0.01	0.01	0.01	0.01

GEMIDDELDE WAARDEN

VLOEISTOFSNELHEID: 0.50 M/S TEMPERATUUR: 37 DATUM:800307

V16	V27	V38	V49	V510	V12	V23	V34	V45	V56	V67	V78	V89	V910	I	V	I1	I2	I3	I4
53.9	-9.7	6.3	28.1	37.9	49.8	-3.3	6.5	-27.8	28.1	-10.2	10.0	-0.2	0.0	0.10	0.304	0.01	-0.04	0.01	0.01
-24.4	-204.2	-145.4	-0.4	-59.5	342.8	-73.5	-155.3	-70.2	-60.8	136.0	-12.8	-0.1	-0.0	36.30	2.803	9.39	8.95	8.71	9.94

GECORRIGEERDE WAARDEN

WATERSTOF

VLOEISTOFSNELHEID: 0.50 M/S TEMPERATUUR: 37 DATUM:800307

V16	V27	V38	V49	V510	V12	V23	V34	V45	V56	V67	V78	V89	V910	I	V	I1	I2	I3	I4
-78.3	-194.6	-151.6	-28.4	-97.4	293.1	-70.2	-161.8	-42.4	-88.9	146.2	-22.8	0.1	-0.0	36.30	2.803	9.39	8.95	8.71	9.94

Symbolenlijst

A	:	actieve electrodeoppervlak	(m^2)
a	:	constante in de tafel-vergelijking	(V)
B	:	breedte electrode	(m)
b	:	constante in de tafel-vergelijking	(V)
C	:	constante in vergelijking (10)	$(\Omega m\ V^{-1})$
C_1	:	constante	(V)
C_2	:	constante	(V)
C_3	:	constante	$(-)$
d	:	afstand electrode-diafragma	(m)
d_c	:	afstand capillair tot werkelectrode	(m)
d_d	:	dikte diafragma	(m)
E	:	stroom-afhankelijk deel van de celspanning	(V)
F	:	Faraday constante	(C)
f	:	gasvolumefractie	$(-)$
f'	:	gasvloeistoffractie	$(-)$
ΔG	:	verandering vrije energie	$(J\ kmol^{-1})$
H	:	hoogte electrode	(m)
I	:	stroomsterkte	(A)
i	:	stroomdichtheid	$(A\ m^{-2})$
i_{ref}	:	referentiewaarde voor de stroomdichtheid	$(A\ m^{-2})$
M	:	kilomolaire massa	$(kg\ kmol^{-1})$
$\dot{m}$	:	massafluxdichtheid	$(kg\ s^{-1}\ m^{-1})$
n	:	constante in de wet van Faraday	$(-)$
P	:	druk	(Pa)
p_1	:	exponentiële constante	$(-)$
p_2	:	exponentiële constante	$(-)$
R	:	weerstand electrolyt	(Ω)
R	:	algemene gasconstante	$(J\ K^{-1}\ kmol^{-1})$
R_e	:	energetisch rendement	$(-)$
R_v	:	spanning rendement	$(-)$
r	:	specifieke weerstand electrolyt	(Ωm)
r_d	:	specifieke weerstand diafragma	(Ωm)
r_e	:	specifieke weerstand zuivere electrolyt	(Ωm)
r_{ref}	:	referentiewaarde voor de specifieke weerstand	(Ωm)
s	:	stijgsnelheid van de bellen	$(m\ s^{-1})$
T	:	temperatuur	(K)
V	:	volumeflux	$(m^3\ s^{-1})$
V	:	celspanning	(V)
V_m	:	kilomolair volume	$(m^3\ kmol^{-1})$

V_r	: reversibele reactiespanning	(V)
ΔV_{ab}	: spanningsval tussen capillair a en b	(V)
v	: vloeistofsnelheid	(m s^{-1})
v_{ref}	: referentiewaarde voor de vloeistofsnelheid	(m s^{-1})
W	: massaflux	(kg s^{-1})
W_0	: vloeistofmassaflux bij instroomopening	(kg s^{-1})
Z	: dimensieloze verticale coördinaat	(-)
z	: verticale coördinaat	(m)

α_1	: coëfficiënt in vergelijking (7)	(-)
α_2	: coëfficiënt in vergelijking (7)	(-)
γ	: coëfficiënt in vergelijking (17)	(-)
δ	: dikte vloeistoflaag tussen anode en kathode	(m)
ε_1	: ohmse spanningsval bij interruptormethode	(V)
ε_2	: potentiaaldaling bij interruptormethode	(V)
η	: activeringsoverspanning	(V)
ρ	: dichtheid	(kg m^{-3})
σ	: slip	(-)
τ	: gasmassafractie	(-)

Indices

1	: anodezijde
2	: kathodezijde
d	: waterdamp
g	: gas
i	: ionen
v	: vloeistof

Literatuur

1. "The European Community and the Energy Problem", European Documentation, jan. 1978.
2. M.S. Casper, "Hydrogen Manufacture by Electrolysis", Park Ridge, New Jersey, USA (1978).
3. W. Visscher, Electrochemie I, Collegedictaat Technische Hogeschool Eindhoven (1977).
4. W. Vielstich, Chemie Ing. Techn. 33, 75-79 (1961).
5. Landolt en Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", 7 Auflage, Band 2, Teil 7 Electrische Eigenschaft.
6. D.A. de Vries, "Het warmtegeleidingsvermogen van de grond", Mededelingen van de Landbouw Hogeschool Wageningen 52 (1952).
7. J.C. Maxwell, "Electricity and Magnetism", vol. 1, 3 rd ed., Oxford, 435-441 (1892).
8. D.A.G. Bruggemann, Ann. Physik 24, 636-667 (1935).
9. R.E. de la Rue en C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 106, 827-833 (1959).
10. F. Hine, M. Yasuda, R. Nakamura, T. Noda, J. Electrochem. Soc. 122, 1185-1199 (1975).
11. C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 106, 833-838 (1959).
12. J.F. Thorpe en J.E. Funk, J. of Basic Engin. 116, 48-54 (1969).
13. International Critical Tables, vol. 3.
14. Resultaten metingen L.J.J. Janssen, Technische Hogeschool Eindhoven, jan. 1980.
15. J.J.M. Geraets, "Celspanning en electrolytweerstand bij waterelectrolyse", Stageverslag Technische Hogeschool Eindhoven (juni 1978).
16. C.W.M.P. Sillen, "Gas Bubble Behaviour During Water Electrolysis", Final Report (maart 1980).