

Sinteza i opti ke karakteristike nanostrukturnih prahova ZnO i ZnO/PEO

VLADIMIR B. RAJI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

Originalni nau ni rad

LJILJANA B. VESELINOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

UDC: 621.762:669.531.6

SMILJA M. MARKOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

DOI: 10.5937/tehnika1601009R

DRAGAN P. USKOKOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

U ovom radu opisan je postupak mikrotalasnog procesiranja nanostrukturnog praha ZnO kao i metoda pripreme nano strukturnog kompozita ZnO/PEO (PEO – polietilen oksid). Uloga mikrotalasnog procesiranja, kao brze metode koja u sistem uvodi veliku koli inu energije, bila je da modifikuje kristalnu strukturu ZnO dok je uloga PEO bila da dodatno senzitivizuje površinu estica ZnO, a sve u cilju modifikovanja (poboljšanja) standardnih opti kih osobina cink oksidnog materijala. Sintetisani prahovi su analizirani metodama rendgenske difrakcije (XRD), Ramanove spektroskopije, skaniraju e elektronske mikroskopije (FESEM), UV–Vis difuzione refleksione spektroskopije (UV–Vis DRS) i fotoluminiscencije (FL). Uo eno je da su se u kristalnoj strukturi ZnO formirali ta kasti defekti, ta nije kiseoni ne vakancije i intersticije cinka, dok je prisustvo PEO sa jedne strane dovelo do pasivizacije površine estica, dok je sa druge strane došlo do formiranja kiseoni nih intersticija. Ispitan je uticaj ta kastih defekata na opti ke karakteristike prahova ZnO; kiseoni ne vakancije, kao i intersticije cinka i kiseonika uti u kako na procenat apsorpcije vidljive svetlosti (%) tako i na pomeraj energetskog procepa (eV) ka vidljivom delu spektra.

Klju ne re i: ZnO, PEO, opti ke karakteristike, energija procepa, fotoluminiscencija

1. UVOD

Cink oksid, ZnO, predstavlja važan multifunkcionalni poluprovodni ki materijal II-VI tipa, koji zbog svojih izuzetnih elektri nih, opti kih i bioloških karakteristika ima primenu širokog spektra kako u industriji, tako i u tehnici i medicini. Koristi se za proizvodnju piezoelektri nih pretvara a, elektroluminiscentnih i optoelektronskih komponenata, gasnih senzora, UV katalizatora, solarnih elija, osim toga, ima primenu i u industriji gume i plastike, kao i u farmaceutskoj industriji i kozmetologiji [1-9]. Tokom godina se tematski okvir prou avanja ZnO menjao; aktuelna istraživanja materijala na bazi cink oksida su fokusirana na 0–3D nanostrukturne forme, na nove tehnike rasta kristala i dopiranja, kao i na nove oblasti primene. ZnO je široko-zonski poluprovodnik ija energija energetskog procepa (E_{ep}) na sobnoj temperaturi iznosi 3,37 eV (368 nm), te pripada bliskoj ultraljubi astoj oblasti. Tako e, on ima veliku ekscitonsku energiju vezivanja (~ 60 MeV, na sobnoj tempe-

raturi) [10]. Pošto je sun evo zra enje izvor iste i jeftine energije, a UV zraci ine ne više od 3–5 % od ukupnog sun evog zra enja, veoma je poželjno sintetisati materijal na bazi ZnO koji apsorbuje u vidljivoj oblasti spektra [11]. U cilju pove anja opti ke apsorpcije i poboljšanja fotokataliti ke aktivnosti pod uticajem vidljive svetlosti primenjuju se razli iti pristupi kao što su: ugra ivanje metalnih ili nemetalnih jona u kristalnu strukturu ZnO praha [12], nanostrukturni inžinjeri (kreiranjem ta kastih defekata, naješ e kiseoni nih vakancija), senzitivizacija površine estica (naj eš e upotrebom organskih jedinjenja) i drugi.

Ovim procesima se formiraju kvazi stabilna energetska stanja u okviru energetskog procepa koja olakšavaju formiranje parova elektron-šupljina pri interakciji sa fotonima ije su energije manje od energije energetskog procepa [13]. S obzirom da opti ka svojstva materijala zavise od faznog sastava, homogenosti materijala, veli ine estica, morfologije, kao i kristalini nosti, metode procesiranja prahova kao što su precipitacija [14], sol-gel postupak [15], sprej piroliza [16], hidrotermalni/solvotermalni postupak [17], ili mehanohemijsko procesiranje [18] se uspešno koriste za sintezu prahova ZnO sa kontrolisanim osobinama.

Adresa autora: Vladimir Raji, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35

Rad primljen: 24.12.2015.

Rad prih en: 21.01.2016.

Cilj ovog rada bio je sinteza praha ZnO koji je zatim korišten za pripremu kompozita ZnO/polimer, gde je uloga kompozita da pomeri energetski procep ZnO iz UV (3.37 eV, 368 nm) u vidljivu oblast spektra (>380 nm) i poveća fotokatalitičku aktivnost ZnO. ZnO je sintetisan mikrotalasnim procesiranjem jer je u ranijim istraživanjima utvrđeno da ovako sintetisan prah ima najmanju energiju procepa koja je određena velikom brzinom kristalizacije i formiranjem takvih defekata u kristalnoj strukturi. Za pripremu kompozita izabran je polimer polietilen oksid (PEO) molarne mase 600.000 g/mol. Odnos ZnO:PEO u kompozitu iznosio je 95:5 masenih %. Na ovaj način je ispitan uticaj prisustva polimera na optičke osobine kompozita. Sintetisani kompozit je karakterisan metodama: XRD, Ramanova spektroskopija, FESEM, UV-Vis DRS i FL.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Sinteza ZnO mikrotalasnim procesiranjem

Sinteza praha ZnO vršena je na sledeći način: napravljen je 0,066 mol rastvor ZnCl_2 tako što je 0,8975 g ZnCl_2 (anhidrovano, Lach-Ner, Neratovice) rastvoreno u 100 ml destilovane vode, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 min. Vrednost pH rastvora je iznosila 7. Paralelno sa rastvaranjem ZnCl_2 , pripremljen je i 1,75 mol rastvor NaOH tako što je 1,4001 g NaOH (Kemika, Zagreb) rastvoreno u 20 ml destilovane vode i taj rastvor ukapavan je u rastvor ZnCl_2 uz konstantnu homogenizaciju na magnetnoj mešalici. Brzina ukapavanja rastvora NaOH u rastvor ZnCl_2 podešena je tako da bude manja od jedne kapi u sekundi. Homogenizacija je vršena 1,5 h u kontinuitetu. Vrednost pH pripremljene suspenzije nakon homogenizacije iznosila je 13. Nakon određivanja pH, rastvor je tretiran u mikrotalasnoj pećnici 5 min na 150 W. Nakon procesiranja u mikrotalasnoj pećnici suspenzija je ostavljena da se ohladi do sobne temperature uz ponovnu proveru pH vrednosti. Ohlaćena suspenzija je zatim centrifugirana 10 min pri 5000 rpm uz ispiranje vodom i etanolom da bi se uklonio nastali NaCl. Talog odvojen nakon centrifugiranja je sušen u sušnici tokom 24 h na temperaturi od 60 °C. Nakon sušenja talog je spraošen u ahatnom avanu.

Sinteza kompozita ZnO/PEO

Kompozit ZnO/PEO pripremljen je na sledeći način: 500 mg prethodno sintetisanog ZnO dispergovano je u 100 ml destilovane vode uz pomoć ultrazvuka sonde (Sonics VCX – 750, 20 kHz, 750 W; primenjena je amplituda od 20% i pulsni mod, 2 s uključeno/1 s pauza). Takođe je 25 mg polietilen oksida (PEO 600.000 g/mol, Sigma-Aldrich) rastvoreno u

100 ml destilovane vode na magnetnoj mešalici pri brzini od 200 rpm. Posle 30 min ultrazvuka nog tretmana, suspenzija ZnO je dodata rastvoru PEO a homogenizacija na magnetnoj mešalici je nastavljena još 24 h. Nakon izvršene homogenizacije, pripremljena suspenzija je centrifugirana 10 min pri 5000 rpm. Dobijeni talog je odvojen dekantovanjem pa sušen na sobnoj temperaturi 24 h posle čega je spraošen u ahatnom avanu.

U nastavku teksta sintetisani prahovi su označeni kao ZnO i ZnO/PEO.

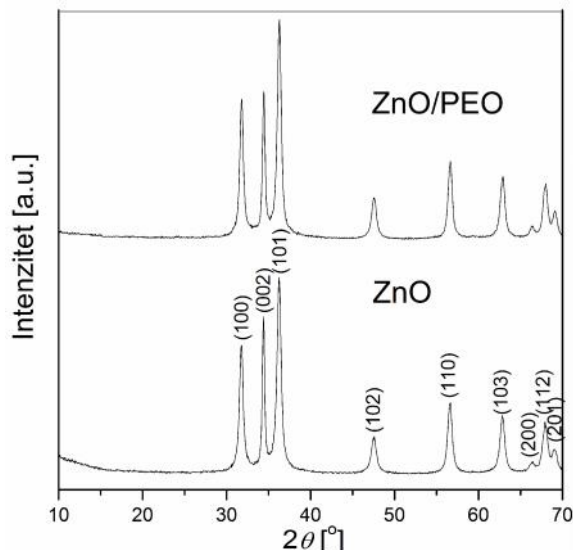
Karakterizacija

Da bi se utvrdio fazni sastav sintetisanih uzoraka snimljena je difrakcija X-zraka na prahovima (XRD, Philips PW-1050, $\text{CuK}_{1,2}$ zračenje, 40 kV, 20 mA). Podaci su sakupljeni na sobnoj temperaturi u intervalu uglova 2θ od 10 do 70°, sa korakom 0.05° i vremenom zadržavanja po koraku od 5 s. Identifikacija kristalnih faza izvršena je upoređivanjem dobijenih podataka sa podacima objavljenim u kristalografskoj bazi JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) [19]. Ramanovi spektri prahova snimljeni su na sobnoj temperaturi na DXR Raman mikroskopu (Thermo Scientific). Morfologija estica cink oksida karakterisana je upotrebom skenirajućih elektronske mikroskopije visoke rezolucije (FESEM; SUPRA 35 VP Carl Zeiss). Pre snimanja uzorci su dispergovani u etanolu nakon čega su filtriranjem naneti na zlatom naparene polikarbonatne membrane. Nakon filtriranja membrane su naparene slojem ugljenika, da bi se obezbedila provodnost. Raspodela veličina estica određena je na principu difrakcije laserske svetlosti, upotrebom uređaja Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK). Optičke karakteristike sintetisanih prahova određene su na osnovu UV-Vis spektrometrije. UV-Vis difuzioni refleksioni spektri (DRS) snimljeni su u intervalu talasnih dužina 300–800 nm (Evolution 600 UV-Vis spectrophotometer, Thermo Scientific). Fotoluminiscentna (FL) spektralna merenja vršena su na Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22 spektrofluorometru sa ksenonskom (Xe) lampom kao izvorom ekscitacije i na sobnoj temperaturi.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

XRD. Na slici 1 prikazani su difraktogrami prahova ZnO i ZnO/PEO. Sa slike se mogu uočiti karakteristične refleksije koje su u skladu sa podacima za ZnO dobijene iz Meunarodnog centra za difrakciju, JCPDS36-1451 [19]. Rezultati XRD analize pokazuju da je sintetisani ZnO prah monofazan a kristalna struktura heksagonalna, vurtitnog (wurtzite) tipa. Takođe je uočeno da je difraktogram ZnO/PEO kompozita identičan sa difraktogramom polaznog ZnO. Prema tome, može se reći da PEO nema uticaj na kristalnu

strukturu ZnO u ZnO/PEO kompozitu. Mogu e objašnjenje ove injenice da PEO nije identifikovan na difraktogramu ZnO/PEO je njegova mala koli ina, samo 5 mas.% (granica detekcije difraktometra) u kompozitu.



Slika 1 – Difraktogrami mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

Ramanova spektroskopija. Metoda Ramanove spektroskopije je komplementarna XRD metodi, pri emu je karakteriše ve a osetljivost pa se esto koristi za odre ivanje prisustva ne isto a, defekata rešetke i ure enja kristalne strukture na tzv. srednjem dometu. Cink oksid ima vurcitu kristalnu strukturu koja se opisuje prostornom grupom $P6_3mc$. Prema teoriji grupa pripisuju joj se slede i opti ki modovi:

$$opt = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$$

A_1 i B_1 su polarni modovi, aktivni i u ramanskom i u infracrvenom spektru, E_2 modovi (E_{2L} i E_{2H}) su nepolarni i samo Raman-aktivni, dok su B_1 – tihi modovi. Na slici 2 prikazani su Ramanovi spektri prahova ZnO i kompozita ZnO/PEO, dok su položaji traka i njihova asignacija prikazani u tabeli 1.

Vibracioni modovi koji se pojavljuju u Ramanovom spektru mikrotalasno procesiranog ZnO, a koji se pripisuju vurcitoj kristalnoj strukturi su: naj-intenzivnija traka je E_{2L} koja se pojavljuje na oko 100 cm^{-1} , a poti e od vibracije podrešetke Zn u ZnO [20, 21]; traka na oko 330 cm^{-1} poti e od akustičnog moda drugog reda E_{2H} - E_{2L} [22]; oštar, dominantan pik na oko 440 cm^{-1} poti e od E_{2H} moda vurcitne ZnO kristalne strukture a pripisuje se vibraciji kiseonika [22]. Iz literature je poznato da intenzivna traka E_{2H} moda ukazuje na dobru kristalini nost ZnO [23], što je u slu aju mikrotalasno procesiranog ZnO praha u skladu sa XRD podacima. Traka malog intenziteta na oko 410 cm^{-1} poti e od E_1 (TO) moda i ukazuje da kristaliti ZnO ne rastu preferentno duž c -ose. Veoma

slaba traka na oko 480 cm^{-1} poti e od LA vibracije drugog reda. Traka u intervalu $570\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ sadrži dve trake koje se pripisuju modovima A_1 (LO) i E_1 (LO). Pojava ove dve trake u Ramanovom spektru ZnO posledica je postojanja strukturnih defekata, ta nije, kiseoni nih vakancija i intersticija cinka [20]. Traka na oko 635 cm^{-1} poti e od kombinacije akustičnih i optičkih modova. Široka traka u oblasti talasnih brojeva $1090\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ poti e od optičkih overtonova 2LO, ta nije od $2A_1$ (LO) i $2E_1$ (LO). Trake koje nisu karakteristi ne za vurcitu kristalnu strukturu pojavljuju se na položajima 2869 i 2939 cm^{-1} i poti u od vibracija C–H veze, i to iz grupa CH_2 - i CH_3 -, respektivno [24]. U slu aju polaznog praha ZnO ove dve trake pripisane su etanolu kojim je vršeno ispiranje praha nakon sinteze, a koji je o igledno zaostao u uzorku. Iz literature je poznato da karakteristi ne vibracije C–H veze etanola imaju dovoljan intenzitet da se detektuju ak i kada je koncentracija $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ veoma mala [24]. Ono što se može primetiti kao specifi nost u Ramanovom spektru mikrotalasno procesiranog ZnO je veliki intenzitet trake u intervalu $570\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje A_1 (LO)+ E_1 (LO) modovima. Relativno veliki intenzitet ove trake ukazuje na veliki sadržaj defekata u kristalnoj strukturi; veliki sadržaj defekata u kristalnoj strukturi može se objasniti relativno brzim procesiranjem u mikrotalasnom polju.

Može se uo iti da je Ramanov spektar kompozita ZnO/PEO veoma sli an Ramanovom spektru polaznog praha ZnO. Ne mogu se uo iti trake karakteristi ne za PEO, verovatno iz dva razloga: (1) zato što je sadržaj PEO u kompozitu relativno mali, i (2) zato što su karakteristi ne trake PEO na sli nim položajima kao i trake ZnO pa se verovatno njima „maskirane“ (najintenzivnija traka u Ramanovom spektru PEO molarne mase 600.000 g/mol je na oko 2900 cm^{-1} , a poti e od istežu e vibracije C–H veze).

Tabela 1. Asignacija i položaji Ramanskih traka (cm^{-1}) u spektrima mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

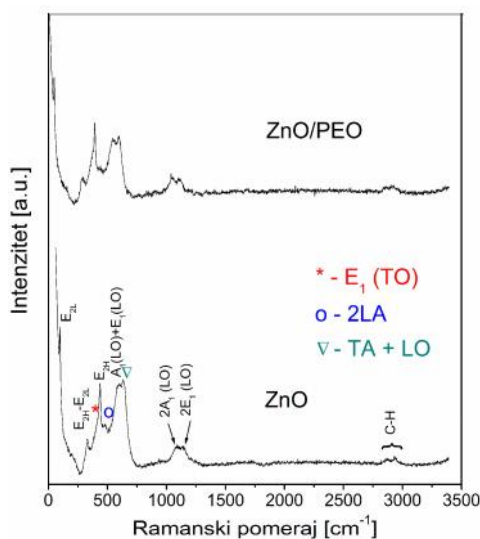
Asignacija traka			Ramanski pomeraj (cm^{-1})	
ZnO	PEO	defekti	ZnO	ZnO/PEO
E_{2L}			97	96
E_{2H} - E_{2L}			328	331
E_1 (TO ¹)			411	418
E_{2H}			436	436
2LA ²			482	483
		A_1 (LO) + E_1 (LO)	594	586
TA ³ +LO ⁴			633	638
2LO			1096	1071
2LO			1142	1140
C-H (CH_2 -)	C-H		2869	2867
C-H (CH_3 -)			2939	2962

¹TO – transverzalni optički mod

²LA – longitudinalni akustički mod

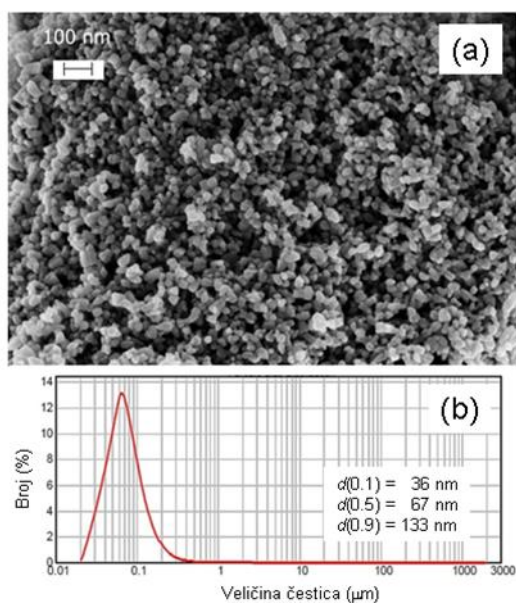
³TA – transverzalni akustički mod

⁴LO – longitudinalni optički mod

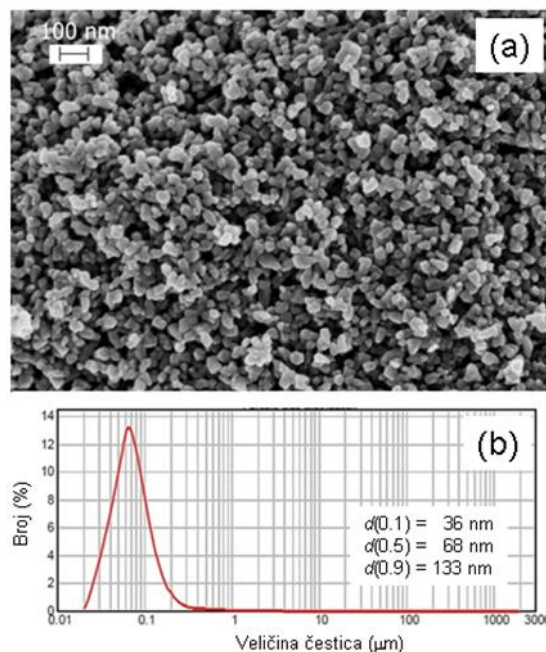


Slika 2 - Ramanovi spektri mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

FESEM. Na slikama 3 i 4 prikazane su morfologije estica mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO, tim redom, kao i njihove raspodele veličina estica. Sa slike 3 (a) se može uočiti da su estice praha ZnO uniformne, sferoidnog oblika sa delimičnom pojavom aglomeracije. Raspodela veličina estica, slika 3 (b) kreće se od 36 do 133 nm a srednja vrednost je 67 nm. Može se uočiti, slika 4 (a), da je i kompozitni prah zadržao morfologiju i uniformnost estica kao i polazni ZnO. To ukazuje da korišćenje PEO nije doveo do dodatne agregacije ili aglomeracije estica ZnO, štaviše, uočena je identična raspodela veličina estica, slika 4 (b).



Slika 3 - (a) FESEM mikrofotografija i (b) raspodela veličina estica mikrotalasno procesiranog praha ZnO



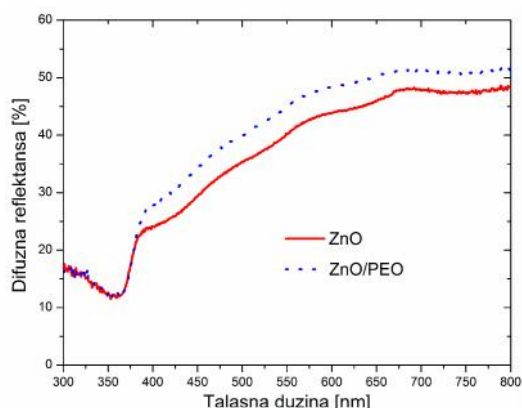
Slika 4 - (a) FESEM mikrofotografija i (b) raspodela veličina estica kompozita ZnO/PEO

UV-Vis DRS. Uticaj PEO u kompozitu ZnO/PEO na funkcionalnost ZnO ispitana je posredstvom optičkih svojstava, ta nije, merena je difuzna reflektansa [%] (procenjena je apsorpcija) i izrađena vrednost energetske procepa na osnovu snimljenih UV-Vis difuzionih refleksionih spektara. UV-Vis DRS spektri, prikazani na slici 5, pokazuju karakteristične refleksione krive sa apsorpcionim granicama na oko 380 nm, bez vidljive razlike u količini reflektovane (tj. apsorbovane) svetlosti u vidljivoj oblasti; procenat refleksije za oba uzorka je oko 50 %.

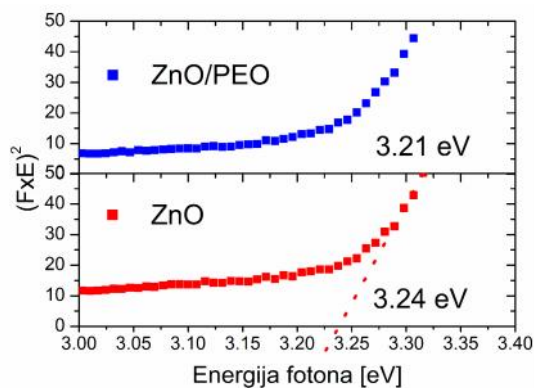
Da bi se kvantifikovale ove vrednosti korišćen je Kubelka-Munk metod i izrađene su vrednosti energetske procepa, E_{ep} [eV]. Difuziona reflektansa R je povezana sa Kubelka-Munk funkcijom $F(R)$ preko jednačine $F(R) = (1-R)^2/2R$. Nakon izrađivanja $F(R)$ konstruisanje grafik $[F(R) \times E]^2$ u funkciji energije [eV]. Vrednost E_{ep} je određena sa grafika, direktnom ekstrapolacijom linearnog dela krive na $[F(R) \times E]^2 = 0$; kao što je prikazano na slici 6. Izrađena vrednost energetske procepa za polazni prah ZnO je 3,24 eV što je manja vrednost od one koja se najčešće pominje u literaturi a koja iznosi 3,37 eV. Ovaj podatak ukazuje da je energetski procep polaznog praha ZnO pomeren u vidljivu oblast spektra (384 nm) i na taj način su poboljšane njegove optičke karakteristike. Ova pojava, smanjenja energetske procepa može se objasniti primenom mikrotalasnog procesiranja pri sintezi ZnO. Kao što je prethodno naglašeno ovom metodom, zbog veoma kratkog trajanja sinteze i velike energije u sistemu, u strukturu ZnO unose defekti

(kiseoni ne vakancije i intersticije cinka) koji povećavaju apsorpciju svetlosti a tako e i usporavaju rekombinaciju. Tako e je izra unata i vrednost energetskog procepa za kompozit ZnO/PEO; uo eno je da je vrednost E_{ep} za ZnO/PEO veoma sli na vrednosti E_{ep} za ZnO što ukazuje da PEO veoma malo uti e na veli inu energetskog procepa ZnO.

FL spektri. Na slici 7 prikazani su FL spektri mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO. Na fotoluminiscentnom spektru mikrotalasno procesiranog ZnO mogu se uo iti karakteristi ne lumescencije na talasnim dužinama 415 nm (2,99 eV) i 437 nm (2,84 eV). Osim toga, u FL spektru kompozita javlja se i karakteristi na luminescencija na 578 nm (2,14 eV). Prve dve emisije pripisuju se defektima u strukturi ZnO i to: ljubi asta emisija na 415 nm, t.j. 2,99 eV, pripisuje se elektronski aktivnim defektima koji su smešteni izme u oksida i poluprovodnika i koji su sposobni da „hvataju” i otpuštaju nosioce naelektrisanja dok se plava emisija na 437 nm, 2,84 eV, pripisuje kiseoni nim vakancijama u strukturi ZnO [25]. Źuta emisija koja se javlja na 578 nm, 2,14 eV poti e od kiseoni nih intersticija a posledica je prisustva PEO razli itih molekulskih masa [26].

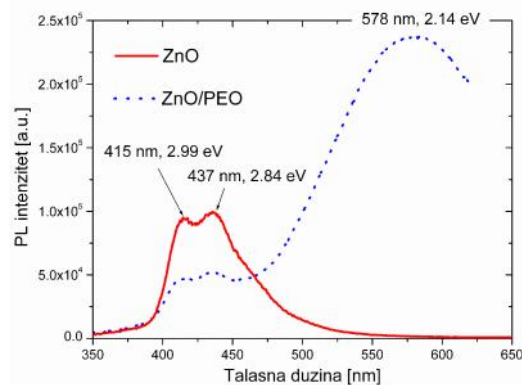


Slika 5 – UV-Vis DRS mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO



Slika 6 – Kubelka-Munk krive mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

Na osnovu FL spektara može se zaklju iti da PEO zna ajno uti e na opti ke karakteristike ZnO u smislu da unosi još jednu vrstu ta kastih defekata u ZnO/PEO kompozit u odnosu na polazni prah ZnO. Na ovaj na in e se pove ati apsorpcija zra enja a tako e i usporiti rekombinacija para elektron-šupljina što e pove ati potencijalnu fotokataliti ku aktivnost ZnO/PEO u odnosu na mikrotalasno procesiran ZnO.



Slika 7 - FL spektri mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

4. ZAKLJU AK

Mikrotalasnim procesiranjem sintetisan je monofazni prah ZnO heksagonalne kristalne strukture, vucitnog tipa, veli ine estica u intervalu od 36 do 133 nm i srednje vrednosti od 67 nm. estice praha ZnO su uniformne, sferoidnog oblika sa delimi nom pojavom aglomeracije. Kao fotosenzibilni polimer za pripremu kompozita izabran je polietilen oksid (PEO)-molarne mase: 600.000 g/mol. Odnos ZnO:PEO u kompozitu bio je 95:5 mas. %. Utvr eno je da je kompozitni prah zadržao morfologiju i uniformnost estica polaznog ZnO. To ukazuje da koriš eni PEO nije doveo do naknadne agregacije i aglomeracije. Utvr eno je da su veli ine estica približno iste kao u polaznom prahu ZnO. Izra unata vrednost energetskog procepa za polazni prah ZnO je 3,23 eV što je manja vrednost od one koja se naj eš e pominje u literaturi i iznosi 3,37 eV. Ovaj podatak ukazuje da je energetski procep polaznog praha ZnO pomenen u vidljivu oblast spektra (384 nm) i na taj na in su poboljšane njegove opti ke karakteristike. Pojava smanjenja energetskog procepa objašnjena je primenom mikrotalasnog procesiranja pri sintezi ZnO kojom su, zbog veoma kratkog trajanja sinteze i velikom energijom, u strukturi ZnO kreirani ta kasti defekti (vakancije i intersticije) koji pove avaju apsorpciju svetlosti.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su ura ena u okviru projekta III45004 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog

razvoja Republike Srbije. Autori se zahvaljuju dr Nadići Abazović, INN Vinča, Univerzitet u Beogradu, za urađena UV-Vis DRS merenja, prof. dr Milošu Mojović u sa Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, za simanje Ramanovih spektara, prof. dr Stevanu Stojadinović u sa Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, za simanje FL spektara i dr Sreću Škapinu, IJS, Ljubljana, Slovenija za FESEM karakterizaciju.

NAPOMENA

Rad je prezentovan na 14th Young Researchers' Conference, Materials Science and Engineering, Belgrade, December 9–11, 2015.

LITERATURA

- [1] Zhu BL, Xie CS, Wang AH, Zeng DW, Song WL, Zhao XZ. The gas-sensing properties of thick film based on tetrapod-shaped ZnO nanopowders, *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 1004-1007, 2005.
- [2] Zhou QF, Sharp C, Cannata JM, Shung KK, Feng GH, Kim ES. Focused high frequency ZnO MEMS ultrasonic transducers for biomedical imaging, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, art. 113502, pp. 1-3, 2007.
- [3] Saito S, Miyayama M, Koumoto K, Yanagida H. Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, pp. 40-43, 1985.
- [4] Shen G, Bando Y, Lee CJ. Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 10578-10583, 2005.
- [5] Wan Q, Lin CL, Yu XB, Wang TH. Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowire, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, pp. 124-126, 2004.
- [6] Kong Y, Yu D. P, Zhang B, Fang W, Feng SQ. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 407-409, 2001.
- [7] Lai MH, Tubtimtae A, Lee MW, Wang GJ. *International Journal of Photoenergy*, Art ID 497095, 5 pages, 2010.
- [8] Qiu Hong M, Shengyu F, Guangzhao D. Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO, *Polymer Composites*, Vol. 28, pp. 125-130, 2007.
- [9] Zhang L, Ding Y, Povey M, York D, ZnO nanofluids - A potential antibacterial agent, *Progress in Natural Science*, Vol. 18, pp. 939-944, 2008.
- [10] Wei A, Pan L, Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 176, pp. 1409-1421, 2011.
- [11] Liu S, Li C, Yu J, Xiang Q. Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers, *CrystEngComm*, Vol. 13, no. 7, pp. 2533-2541, 2011.
- [12] Sahoo S, Scott JF, Arora AK, Katiyar RS. *Crystal Growth and Design*, Vol. 11, pp. 3642-3647, 2011.
- [13] Baruah S, Samir K, Dutta P, Dutta Y. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, Vol. 2, pp. 93-102, 2012.
- [14] Demir M. M, Munoz-Espi R, Lieberwirth I, Wagner G. Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, pp. 2940-2947, 2006.
- [15] Tokumoto M. S, Briois V, Santilli CV. Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 26, pp. 547-551, 2003.
- [16] Milosevic O, Jordovic B, Uskokovic D. Preparation of fine spherical ZnO powders by an ultrasonic spray pyrolysis method, *Materials Letters*, Vol. 19, pp. 165-170, 1994.
- [17] Stanković A, Stojanović Z, Veselinović Lj, Škapin SD, Bračko I, Marković S, Uskoković D. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 177, no 13, pp. 1038-1045, 2012.
- [18] Dodd A, McKinley A, Tsuzuki T, Saunders M. A comparative evaluation of the photocatalytic and optical properties of nanoparticulate ZnO synthesised by mechanochemical processing, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol 10, pp. 243-248, 2008.
- [19] JCPDS Card No. 36-1451 (ZnO), International Center for Diffraction Data.
- [20] Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, Artús L, Jiménez J, Wang B, Callahan MJ. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Physical Review B*, Vol. 75, Article ID 165202, 2007.
- [21] Lin KF, Cheng HM, Hsu HC, Hsieh WF. Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots, *Applied Physics Letters*, Vol. 88, pp. 263117-1-263117-3, 2006.
- [22] Sánchez Zeferino R, Barboza Flores M, Pal U. Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, pp. 014308-1-014308-6, 2011.

- [23]Jothilakshmi R, Ramakrishnan V, Thangavel R, Kumar J, Saruac A, Kuball M. Micro-Raman Scattering Spectroscopy Study of Li doped and undoped ZnO needle crystals, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 40, pp. 556-561, 2009.
- [24]Obukhovskiy V, Ilchehko O, Lemeshko V, Nikonova V, Balashov O. Investigation of intermolecular interaction in aqueous solution of ethanol using raman scattering, - , Vol. 15, pp. 40-42, 2011.
- [25]Wu R, Yang Y, Cong S, Wu Z, Xie C, Usui H, Kawaguchi K, Koshizaki N, Fractal dimension and photoluminescence of ZnO tetrapod nanowhiskers, *Chemical Physics Letters*, Vol. 406, pp. 457-461, 2005.
- [26]SF, Lian J. S, Jiang Q. Controlling growth of ZnO rods by polyvinylpyrrolidone (PVP) and their optical properties, *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 6978-6984, 2009.

SUMMARY

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF ZNO AND ZNO/PEO NANOSTRUCTURED POWDERS

In this paper, microwave processing of nanostructured ZnO powder as well as preparation of nanostructured ZnO/PEO composite were described. As a fast processing method which introduces a large amount of energy in the reaction system, the role of microwave processing was to modify ZnO crystal structure, while the role of PEO was to additionally sensitivize surface of ZnO particles; both of the approaches were used in the aim to improve optical properties of zinc oxide in comparison with bulk one. The synthesized powders were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence (PL). It was found that point defects (oxygen vacancies and zinc interstitials) were created in the crystal structure of zinc oxide. However, PEO has two-fold role, it passivate surface of the ZnO particles, but also introduce oxygen interstitials on the surface. The influence of the point defects on optical properties of ZnO was studied; it was found that oxygen vacancies, zinc interstitials and oxygen interstitials improved percent of the visible light absorption, also shift band gap energy toward visible range of the spectrum.

Key words: ZnO, PEO, optical properties, band gap energy, photoluminescence

Tehnologije proizvodnje vodonika korišćenjem solarne energije

MILOVAN M. MEDOJEVIĆ, Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad,
JOVAN R. PETROVIĆ, Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad,
NENAD M. MEDOJEVIĆ, Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad,
MILANA S. MEDOJEVIĆ, Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad,

Stručni rad
UDC: 621.357:546.11
DOI: 10.5937/tehnika1601070M

Imaju li u vidu da proizvodnja vodonika bazirana na obnovljivim izvorima energije, bez sumnje, predstavlja važan aspekt koji treba uzeti u obzir prilikom razmatranja potencijala ovog gasa, gde se kao posebno interesantne isti u tehnologije koje su bazirane na korišćenju solarne energije za proizvodnju istog, cilj ovog rada je ukazati na osnovne tehnološke putanje, sa mogućnošću kombinovanja, za proizvodnju vodonika baziranog na eksploataciji solarne energije, a to su: elektrohemijski, fotohemijski i termohemijski proces. Takođe, u radu je prikazana analiza navedenih tehnologija kako iz tehničkog tako i iz ekonomskog aspekta. Pored navedenog, rad ima za cilj da ukazuje na činjenicu da se generisanje vodonika korišćenjem obnovljivih izvora energije nameće kao logičan i pravilan način za uvođenje energije sunca u vidu hemijske energije.

Ključne reči: solarna energija, vodonik, elektroliza, gorive ćelije

1. UVODNA RAZMATRANJA

Posmatrano u globalu, kao i imaju li u vidu trenutnu svetsku energetska situaciju, koja direktno i indirektno utiče na klimatske promene, izaziva životne sredine, međunarodne sukobe prouzrokovane potrebama nacija za energetskim resursima, kao i eksponencijalnim opadanjem rezervi fosilnih goriva, moderno društvo već uveliko razvija i implementira napredne energetske tehnologije bazirane na obnovljivim izvorima [1-10]. Kao posebno interesantne isti u se tehnologije koje su bazirane na korišćenju solarne energije za proizvodnju vodonika koji se već sada smatra gorivom budućnosti [3-13]. Posmatrano na duge staze, očekuje se da će vodonik eliminisati korišćenje fosilnih goriva, stvarajući uslove za razvoj novih ekonomskih modela [3]. Proizvodnja vodonika bazirana na obnovljivim izvorima energije, bez sumnje, predstavlja važan aspekt koji treba uzeti u obzir prilikom razmatranja potencijala ovog gasa.

Potrebno je napomenuti da se proizvodnja vodonika može obezbediti i na način koji ne podrazumeva korišćenje istih energetskih tehnologija baziranih na obnovljivim izvorima energije [7, 11]. Međutim, moderno društvo sve više i više ukazuje potrebu za održivim razvojem, jer je postalo evidentno da postulati na kojima je baziran dosadašnji privredni, ekonomski, a i društveni razvoj, više ne mogu da obezbede željeni progres [1, 3, 8]. U današnje vreme, proizvodnja vodonika iz obnovljivih izvora energije postaje sve izraženija [1-16]. Generisanje vodonika korišćenjem obnovljivih izvora energije nameće se kao logičan i pravilan način za uvođenje energije sunca u vidu hemijske energije. U osnovi postoje tri tehnološke putanje, sa mogućnošću kombinovanja, za proizvodnju vodonika baziranog na eksploataciji solarne energije, a to su: elektrohemijski, fotohemijski i termohemijski proces [12, 14]. Osnovni cilj ovog rada jeste analiza navedenih tehnologija kako iz tehničkog tako i iz ekonomskog aspekta.

Adresa autora: Milovan Medojević, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnički fakultet, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 6

Rad primljen: 18.08.2015.

Rad prihvaćen: 11.01.2016.

2. TERMODINAMIKA GORIVIH ĆELIJA - ELEKTROLIZERA

U nastavku su objašnjeni osnovni termodinamički procesi PEM gorivih ćelija o kojima će kasnije biti

nešto više reeno. Tako e, za druge tipove proces je nešto druga iji, ali principijalno isti [17-20]. Osnovna funkcija gorivih elija sa membranom na bazi polimera (kao i drugih tipova gorivih elija) bazira se na hemijskom procesu oksidacije i redukcije.

Spontana reakcija oksido-redukcije ostvaruje se prelaskom elektrona iz jednog hemijskog jedinjenja u drugo. Ako elektroni (iz vodonika) umesto da pre u direktno u jedinjenje koje treba redukovati (kiseonik), budu prinu eni da idu putem spoljašnjeg provodnika, uspostavi e se strujno kolo i izvršiti odre eni rad.

Na ovaj na in energija proistekla iz hemijske reakcije, odnosno energija izme u po etnog sanja reagenata (u ovom slu aju vodonika i kiseonika) i završnog stanja (vode), biva transformisana u elektri nu energiju. Da bi se otkrila priroda te energije, i shodno tome koli ina rada koju je mogu e realizovati polazi se od definicije slobodne energije (po Gibbs-u) [20, 21]. U gorivoj eliji je izvršena transformacija slobodne energije u elektri ni rad.

$$EMS = n \cdot F \cdot EMS = -\Delta G \quad (1)$$

Gde je n broj ekvivalentnih molova elektrona koji u estvuju u globalnoj reakciji (broj molova elektrona za broj molova vodonika u PEM je 2), F je Faradejeva konstanta (96.487 C/mol), EMS elektromotorna sila na terminalima gorive elije, dok je G varijacija slobodne energije. Dalje je:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2)$$

Ovo važi na pritisku od 1atm (1.01325 bar) i jedini nim koncentracijama regenata. Za jednu PEM gorivu eliju napajanu sa vodonikom i kiseonikom koja proizvodi vodu u te nom stanju, reverzibilnom reakcijom dobija se [21]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -285800 \frac{J}{mol} - 298 K \cdot -163.2 \frac{J}{mol \cdot K} = -237200 J/mol \quad (3)$$

Pa je maksimalna moguća razlika na terminalima:

$$E_{rev} = - \frac{237200 \frac{J}{mol}}{2.96487 \frac{C}{mol}} = 1.229 V \quad (4)$$

Ovo važi uz uslov da je elektri no kolo otvoreno ($I=0$). Kada se u kolu uspostavi struja u sistemu se javljaju fenomeni polarizacije (kontra EMS) koji dovode do povećanja temperature (disipacija) i shodno tome smanjuje se i efektivna razlika potencijala na terminalima gorive elije.

U realnom slu aju pritisak i koncentracija nemaju više standardne vrednosti, pa se izlazna EMS menja po zakonu Nernst-a [21]:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{1}{H_2 \cdot O_2} \quad (5)$$

Efekte koje izaziva promena pritiska i temperature mogu e je uo iti ako se izvrši analiza varijacije Gibbs-ove slobodne energije variraju i temperaturu i pritisak:

$$\frac{\partial E}{\partial T}_P = \frac{\Delta S}{n \cdot F} \cdot e \quad \frac{\partial E}{\partial P}_T = \frac{-\Delta V}{n \cdot F} \quad (6)$$

Gde je n i dalje broj molova za PEM gorive elije, i ima vrednost 2, a V zapremina. Ako premo od pretpostavke da je finalni proizvod reakcije voda u te nom stanju, i da je entropija u reakciji izme u vodonika i kiseonika negativna dobijamo da reverzibilni potencijal elije opada sa porastom temperature za približno 0.84 mV/C. Za istu reakciju promena zapremine je negativna, pa se dobija da sa porastom pritiska raste i reverzibilni potencijal elije. Sa druge strane porast temperature popravljja osobine elije, odnosno povećava brzinu reakcije, smanjuje omsku polarizaciju, popravljja provodnost elektrolita-membrane, povećava fenomene transfera kroz PEM i povećava toleranciju na primese [20-21].

Opet, podizanjem radne temperature povećavaju se problemi korozije, degradiraju se elektrode i nestaje elektrolit usled isparavanja. Visoki pritisak stvara probleme materijalima od kojih je napravljana elija, što zahteva eš u kontrolu zaptivanja i kvalitetniju konstrukciju. Faradejev zakon elektrolize glasi: Masa supstance proizvedene ili potrošene od jedne elektrode proporcionalna je elektri nom protoku kroz eliju. Ekvivalentne mase razli itih supstanci bi e proizvedene ili potrošene od jedne elektrode pri protoku unapred definisanog elektri nog punjenja kroz eliju. Prime-njeno na slu aj PEM gorivih elija lako se dolazi do relacije koja odre uje elektri nu struju i koli inu potrošenog vodonika u adekvatnoj reakciji:

$$F_{H_2} \frac{mol}{s} = \frac{I \cdot A = \frac{C}{s}}{2 \cdot F \frac{C}{mol}} \quad (7)$$

gde je F_{H_2} molarni protok vodonika, dok dvojka proizilazi iz injenice da se pri redukciji svakog mola vodonika osloba aju po 2 elektrona.

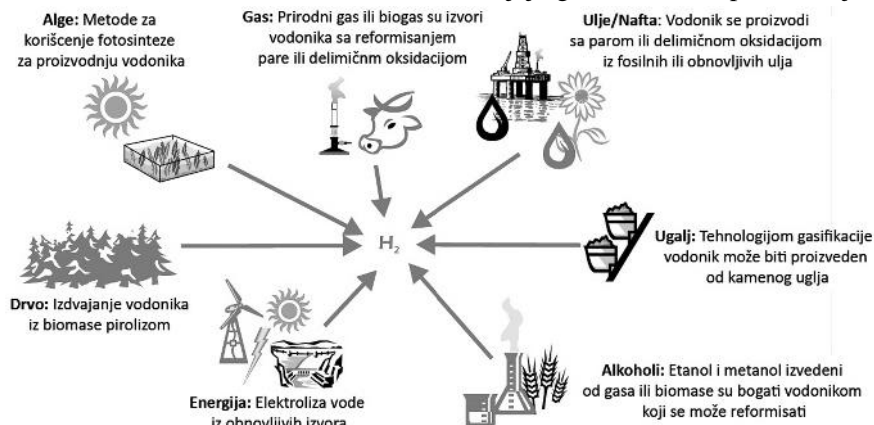
3. TEHNOLOGIJE I TRENDOWI U PROIZVODNJI VODNIKA

Na elno, proizvodnja vodonika zavisi od korišene sirovine [11, 14]. Tu spadaju klasi ni konvencionalni resursi, kao što su prirodni gas i ugalj, obnovljivi izvori, kao što su biomasa i voda uz integrisanu implementaciju sistema za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora (npr. energija Sunca, vetra, talasa ili vodotokova). Razli iti tehnološki procesi se koriste, uklju uju i hemijske, biološke, elektroliti ke, fotoliti ke i termohemijske procese [3, 11, 14]. Svaka tehnologija je u razli itoj fazi razvoja, i svaka nudi jedinstvene prilike, benefite ali i izazove. Lokalna dostupnost sirovina, zrelost tehnologije, tržišne aplikacije

i tražnja, politika, kao i troškovi, direktno utiču na izbor različitih opcija za proizvodnju vodonika (slika 1).

Nekoliko tehnologija već su dostupne na tržištu za industrijsku proizvodnju vodonika. Prva komercijalna

tehnologija, koja datira iz kasnih 1920-ih, je elektroliza vode za proizvodnju istog vodonika. U 1960-im, industrijska proizvodnja vodonika polako se orijentira prema korišćenju fosilnih goriva, koja i danas predstavljaju glavni izvor za proizvodnju vodonika [14].

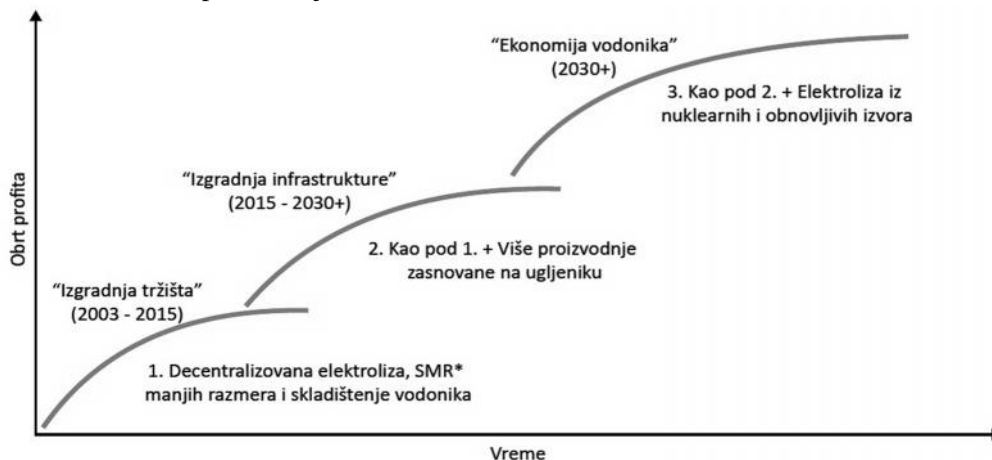


Slika 1 – Pregled tehnoloških procesa u zavisnosti od korišćenih sirovina

Na slici 2, ilustrovana je budućnost razvoja tehnologija za proizvodnju vodonika [3, 8, 14].

Proizvodnja vodonika na veliko je moguća i verovatna tek u malo daljoj budućnosti, dok u kratkom i srednjem roku, opcije za proizvodnju vodonika, fokusirane su na distribuiranu proizvodnju elektrolizom

iz vode, kao i tehnologijama reformisanja i gasifikacije prirodnog gasa i uglja [8, 11]. Pojava velikih centralizovanih proizvodnih pogona verovatna je u nekoj od kasnijih razvojnih faza, gde će takva postrojenja uglavnom biti zasnovana na eksploataciji biomase i fosilnih goriva sa mogućnošću u skladištenja CO_2 [14].



*SMR - Steam Methane Reforming

Slika 2 - Trendovi u razvoju proizvodnje vodonika - dugoročna perspektiva

Prema Sporazumu o implementaciji vodonika (HIA) [14], osnovne aktivnosti za proizvodnju vodonika su:

- H_2 iz fosilnih goriva (postrojenja velikih razmera sa skladištenjem CO_2 i distribuirana postrojenja manjih razmera).
- H_2 iz biomase.
- Fotoelektroliza (fotoliza).
- Foto - biološka proizvodnja vodonika (biofotoliza).

Takođe, najnovija oblast fokusa u okviru HIA je proizvodnja vodonika na visokim temperaturama.

4. OSVRT NA TEHNOLOGIJE ZA PROIZVODNJU VODNIKA KORIŠĆENJEM SOLARNE ENERGIJE

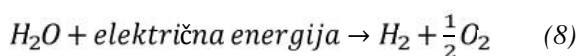
Kao što je već pomenuto, u osnovi postoje tri osnovna tehnološka procesa, sa mogućnošću u kombinovanju, za proizvodnju vodonika baziranog na eksploataciji solarne energije, a to su: elektrohemijski, fotohemijski i termohemijski proces, a koji su detaljnije analizirani u ovom radu.

4.1 Proizvodnja vodonika korišćenjem solarne energije za cepanje molekula vode (elektroliza)

Vodonik se može proizvesti cepanjem/razdvajanjem molekula vode različitim procesima. U ovom radu razmatrani su samo oni tehnološki procesi koji integrišu korišćenje solarne energije za proizvodnju vodonika kao što su elektroliza vode, fotoliza, fotobiološka proizvodnja i razlaganje molekula vode uz prisustvo visoke temperature [4, 5, 13, 15].

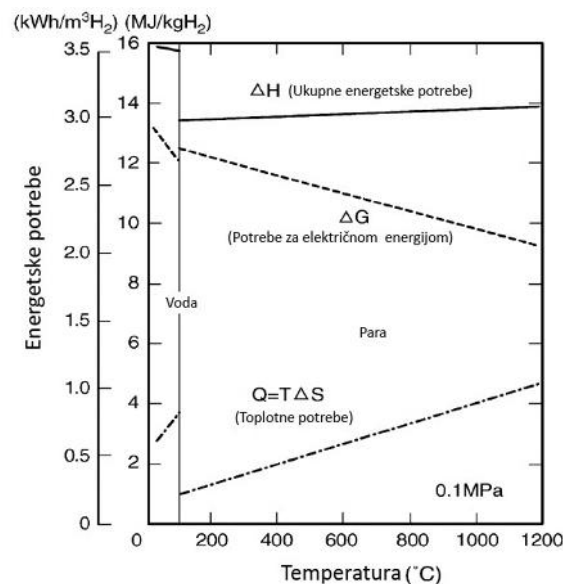
Elektroliza vode

Elektroliza vode je elektrohemijski proces u kome se molekuli vode razgrađuju na vodonik i kiseonik dovođenjem električne energije, kao što je prikazano jednačinom (8).



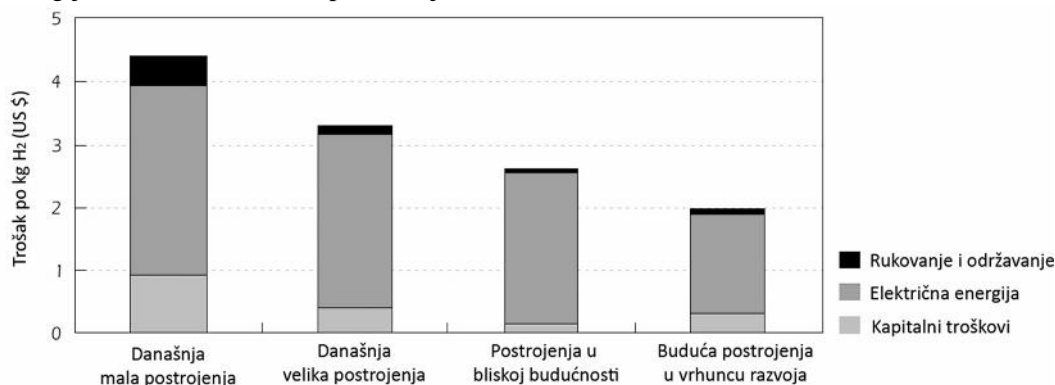
Ukupna energija koja je potrebna za elektrolizu vode neznatno se povećava sa temperaturom, dok potrebna električna energija opada (slika 3) [13]. Imaju i to u vidu, visoko temperaturni proces elektrolize vode pogodan je u slučajevima gde se usled nekog drugog procesa stvara određena količina toplote kao nusproizvod, odnosno tzv. otpadna toplota. Takođe, zahtevanu količinu toplote moguće je obezbediti korišćenjem solarnih kolektora, kao i fotonaponskih sistema za proizvodnju električne energije koja se kao eksergija u svakom momentu može transformisati u drugi vid energije. Ovo je posebno važno globalno, jer se većina proizvodnje električne energije zasniva na fosilnim gorivima sa relativno niskim stepenom korisnog dejstva niza energetskih transformacija. Ukupna potrebna energija za elektrolizu vode predstavlja zbir

električne i toplotne energije. Slika 3 pokazuje da potrebna električna energija opada kada temperatura raste. Odnos između električne energije i ukupne energije je 93% na 100°C, ali se ova vrednost smanjuje na oko 70% kada se elektroliza obavlja na 1000°C. Iako je evidentno, korisno je napomenuti da odvijanje reakcije na višim temperaturama zahteva manju količinu električne energije na ulazu reakcije [13, 14].



Slika 3 - Energetske potrebe elektrolize sa vodom i parom

Budući, potencijalni troškovi proizvodnje vodonika elektrolizom vode prikazani su na slici 4, gde se jasno ukazuje na trend mogućnosti za smanjenje proizvodnih troškova.



Slika 4 - Budući i potencijalni troškovi proizvodnje vodonika elektrolizom vode

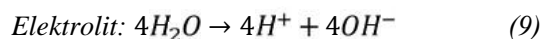
Alkalna elektroliza

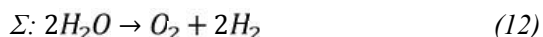
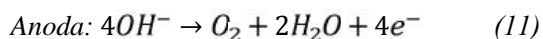
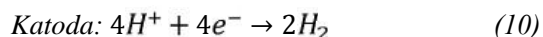
Uređaji za alkalnu elektrolizu koriste vodeni rastvor KOH (kalijum hidroksid) kao elektrolit koji obično cirkuliše elektrolitičkim celijama.

Uređaji za alkalnu elektrolizu su pogodni za stacionarne primene i dostupni su u varijantama sa radnim pritiscima do 25 bara [3, 14].

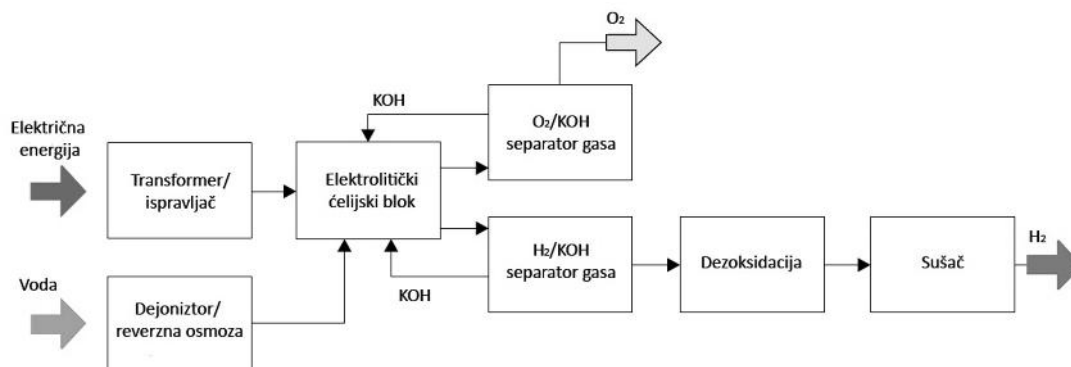
Alkalna elektroliza je zrela tehnologija, sa značajnim operativnim rezultatima primene u industrijskim aplikacijama, koja omogućava rukovanje i upravljanje na daljinu.

Unutar celije za alkalnu elektrolizu odvijaju se reakcije date jednačinama od (9) do (12).





Komercijalni uređaji obično se sastoje od određenog broja elektrolitičkih ćelija raspoređenih u ćelijske stekove. Osnovne komponente ovih uređaja prikazane su na slici 5.

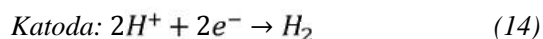
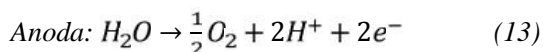


Slika 5 - Dijagram toka procesa alkalne elektrolize

Kao i kod elektrolize vode potrebna količina električne energije zahtjevana za odvijanje procesa alkalne elektrolize može se obezbediti uz pomoć adekvatno dimenzionisanog fotonaponskog sistema ili pak CSP¹ solarnog sistema u slučaju postrojenja većih razmera, odnosno nadogradnja postojećih solarnih elektrana u cilju proizvodnje vodonika. Glavni izazov za istraživanje i razvoj u budućnosti jeste smanjenje troškova proizvodnje ovih uređaja sa većim energetsom efikasnošću.

Elektroliza sa polimernom membranom kao elektrolitom (PEM)

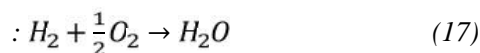
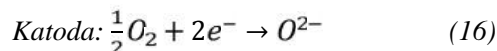
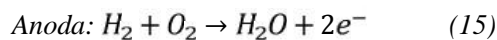
Princip funkcionisanja PEM elektrolize predstavljen je jednačinama (13) i (14). Ovaj tip gorivnih ćelija je specifičan, i razlikuje se od ostalih tehnologija. Karakteristična posebnost je vrsta elektrolita, koji je u ovom slučaju u stvari specijalno konstruisana polimerna membrana – plastična folija [14, 17-21]. Ona je karakteristična po tome što je za elektrone nepropusna barijera, a za jone maksimalno provodna. Uređaji za PEM elektrolizu ne zahtevaju ni elektrolit, što znatno pojednostavljuje njihovu izradu. Ovi uređaji mogu potencijalno biti dizajnirani za radne pritiske do nekoliko stotina bara, a pogodni su i za stacionarne ali i mobilne aplikacije. Glavni nedostatak ove tehnologije je ograničen vek trajanja membrane, dok su glavne prednosti ove tehnologije u odnosu na alkalnu elektrolizu povećana bezbednost zbog odsustva KOH elektrolita i kompaktniji dizajn zbog većih gustina i većih radnih pritisaka [14].



Sa relativno visokim troškovima, niskim kapacitetima, male efikasnosti i kratkim životnim vekom, uređaji bazirani na ovoj tehnologiji još su u razvoju u poređenju sa tehnologijom alkalne elektrolize. Očekuje se da se efikasnost PEM uređaja može znatno poboljšati dodatnim usavršavanjem i razvojem materijala, kao i dizajna elemenata ćelijskih stekova.

Visoko temperaturna elektroliza

Visoko temperaturna elektroliza je zasnovana na tehnologiji gorivnih ćelija sa visokom radnom temperaturom. Količina električne energije potrebna za cepanje molekula vode na temperaturi od 1000°C, znatno je manja nego kod elektrolize na temperaturi od 100°C. To znači da visoko temperaturni elektrolizer može da radi sa znatno većim stepenom efikasnosti procesa nego nisko temperaturni elektrolizer. Gorivne ćelije sa vrstnim oksidima (SOFC) su trenutno vodeća tehnologija i po tehničkim potencijalima i po mogućnostima aplikacije. Njihova radna temperatura je veoma visoka i kreće se u opsegu 800 – 1000°C. Međutim, traže se rešenja da se svi procesi uspešno odigravaju i na 600°C. Kod ovih vrsta gorivnih ćelija elektrolit je keramička struktura visokih performansi. Anoda je konstruisana od CERMET-a, metalizovane keramike na bazi nikla, dispergovanog po stabilizovanom ZIRCONIU, dok se na katodi nalazi katalizator u obliku dioksida [4, 10, 14]. Procesne reakcije na elektrodama i unutar ćelije su:



Na ovim temperaturama, elektrode reakcije su reverzibilne, a reakcije ćelije mogu se lakše preokrenuti

¹CSP – skraćeno od eng. Concentrating Solar Power

na reakciju elektrolize. Trenutno su u toku pokušaji da se razviju sistemi kojima se sva ili deo električne energije potrebne za funkcionisanje mogu obezbediti solarne energije, čime se značajno smanjuje potrošnja električne energije iz konvencionalnih izvora.

Ono što je posebno interesantno spomenuti jeste mogućnost integracije ove tehnologije sa sistemom solarnih tornjeva. Solarni tornjevi pretvaraju Sunčevu energiju u električnu energiju tehnologijom koja se koristi mnoštvom velikih ogledala koja prate Sunce (heliostati) radi fokusiranja sunčevih zraka na prijemnik koji se nalazi na vrhu solarnog tornja. Radni fluid se zagreva u prijemniku i koristi se za stvaranje pare koja se dalje koristi u konvencionalnim turbinskim generatorima za proizvodnju električne energije. Ranije konstrukcije solarnih tornjeva koristile su paru kao radni fluid, dok se u sadašnjim konstrukcijama koristi rastop nitratne soli zbog boljeg prenosa toplote i skladišnih karakteristika.

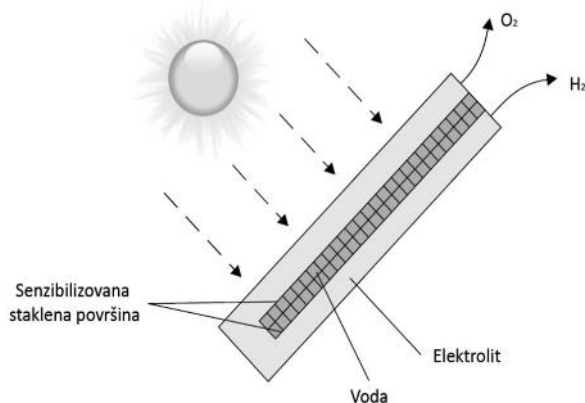
Sistem centralnog prijemnika teoretski radi na veoma visokim temperaturama i zbog toga ima mnogo veći i stepen efikasnosti od paraboličnog konkavnog sistema. Ipak, sistem može biti ekonomičan samo pri većim kapacitetima (100 MW i više) [22]. Apsorber centralnog prijemnika može da zagreva radni fluid ili intermedijalni fluid do temperature u opsegu od 600 - 1000°C, koji može da služi za pokretanje postrojenja koje radi po Rankinovom ili Brajtonovom ciklusu. Solarno polje čine stotine heliostata, a svaki heliostat predstavlja pokretno konkavno ogledalo reflektujuće površine od oko 120 m.

4.2. Foto-elektroliza (fotoliza)

Moderna istraživanja omogućila su nastanak kombinovanih sistema koji podrazumevaju integraciju fotonaponskih solarnih panela sa odgovarajućim tehnologijama elektrolize u cilju proizvodnje vodonika [3, 5]. Ovi sistemi su danas komercijalno dostupni a njihovo funkcionisanje je prilično jednostavno i pouzdano. Takođe, ovi sistemi nude određenu fleksibilnost, jer se kao rezultat njihovog korišćenja može generisati električna energija (kod fotonaponskog sistema), odnosno vodonik (u elektrolizeru).

Direktna foto-elektroliza predstavlja naprednu alternativu fotonaponske elektrolize kombinovanjem oba procesa u jednom uređaju. Ovaj princip je ilustrativno prikazan na slici 6. Fotoliza vode je proces gde se direktna svetlost koristi za cepanje molekula vode na vodonik i kiseonik [14]. Ovi sistemi nude veliki potencijal za smanjenje troškova elektrolitičke proizvodnje vodonika, u poređenju sa konvencionalnim dvostepenim tehnologijama. Fundamentalni i primenjeni napor sektora za istraživanje i razvoj nauke o materijalima i sistemski inženjering foto-elektrohemijskih uređaja evidentni su širom sveta, sa najmanje

13 zemalja OECD-a koje aktivno razvijaju i implementiraju projekte sa fokusom na unapređenje ove tehnologije [14].



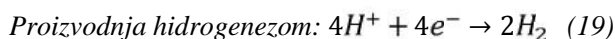
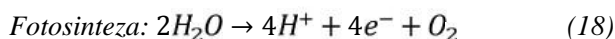
Slika 6 - Princip rada foto-elektrolitičke ćelije

Trenutna efikasnost uređaja za direktnu fotolizu, dokazana u laboratorijskim uslovima, iznosi 16% [5]. Trenutno je fokus na eksperimentisanju sa različitim materijalima u cilju povećanja efikasnosti procesa kao i na otkrivanju novih materijala sa istim ciljem.

4.3. Foto-biološka proizvodnja vodonika (biofotoliza)

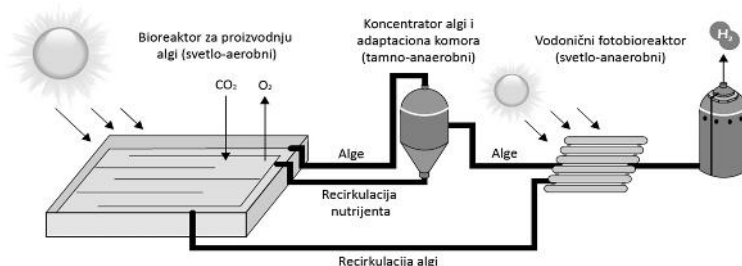
Foto-biološka proizvodnja vodonika se zasniva na dva procesa: fotosinteze (18) i proizvodnje vodonika hidrogenezom (19) kod, na primer, zelenih algi i cijano bakterija [3, 14].

Ova tehnologija je još u razvoju ali se očekuje da dosadašnji rezultati istraživanja dovedu do dugoročnog rešenja za obnovljivu proizvodnju vodonika, što je od vitalnog značaja za bolje razumevanje i shvatanje prirodnih procesa proizvodnje vodonika.



Fotosinteza algi i proizvodnja vodonika su seštrinski procesi. Oba procesa počinju sa cepanjem molekula vode na kiseonik, elektrone i protone usled prisustva Sunčeve svetlosti. Protoni i elektroni zatim ulaze u narednu enzimsku reakciju. U prvom slučaju, "normalne" druge reakcije dolazi do vezivanja ugljen dioksida i proizvodnje skroba, a u drugom, alternativnom, dolazi do reakcije čiji je rezultat proizvodnja molekula vodonika.

Usled Sunčeve svetlosti, reakcija cepanja molekula vode započinje odmah. Međutim, postoji određeno vremensko kašnjenje (od nekoliko minuta) potrebno da svetlost aktivira enzime za vezivanje ugljenika. Elektroni proizvedeni usled cepanja molekula vode mogu ugroziti ili uništiti organizme ako se višak energije ne odvede iz procesa.



Slika 7 - Princip proizvodnje vodonika biofotolizom

Sa druge strane, alge mogu započeti alternativnu reakciju koja kombinuje protone i elektrone sa ciljem formiranja molekula vodonika, kako bi se oslobodile nepotrebne energije. To je privremeni, alternativni proces koji obično traje samo nekoliko minuta, a koji je namijenjen u cilju da iskoriste iz razloga jer generisanjem dovoljne količine kiseonika iz reakcije cepanja molekula vode, alge su primorane da prekinu proizvodnju vodonika i nastave sa reakcijom vezivanja ugljenika sa ciljem proizvodnje skroba koji predstavlja njihov izvor hrane.

4.4. Visokotemperatursko cepanje molekula vode

Proces visokotemperaturskog cepanja molekula vode odvija se na temperaturi od približno 3000°C. Na ovoj temperaturi, 10% vode se bespovratno razgrađuje, dok se preostalih 90% može reciklirati [10]. Osnovni cilj daljih istraživanja vezanim za ovu tehnologiju jeste smanjenje temperature gdje se predlažu i razmatraju drugi visokotemperaturski procesi za cepanje molekula vode kao što su:

- Termohemijski ciklusi
- Hibridni sistemi sa termičkim i elektrolitičkim dekompozicijom
- Direktna katalitička dekompozicija molekula vode sa separacijom na principu keramičke membrane (termofizički proces)
- Plazmohemijska dekompozicija molekula vode u dvostepenom CO₂ ciklusu.

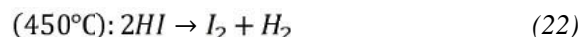
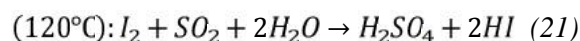
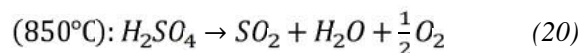
Očekivana efikasnost pomenutih procesa iznosi oko 50% [10], što bi dugoročno dovelo do drastičnog smanjenja troškova proizvodnje vodonika. Osnovni

razlog zabrinutosti stručnjaka predstavljaju karakteristike korištenih materijala i njihova otpornost na koroziju pri visokim temperaturama, rad separacione membrane pri visokoj temperaturi, kao i ponašanje izmjenjivača toplote i uređaja za skladištenje u takvim uslovima.

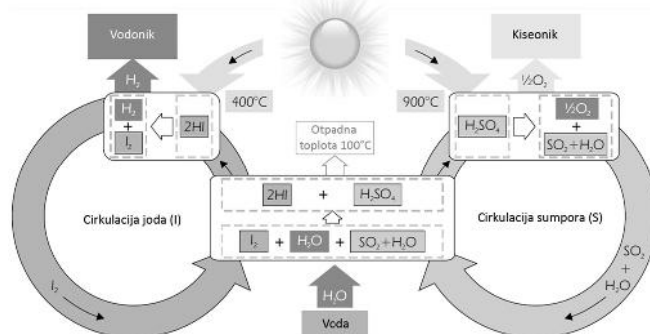
Termohemijsko cepanje molekula vode

Pod termohemijskim cepanjem molekula vode smatra se konverzija vode na vodonik i kiseonik nizom termički pogonjenih hemijskih reakcija.

Termohemijski ciklusi za cepanje molekula vode poznati su već 35 godina, a intenzivno su proučavani tokom kasnih 1970-ih i 1980-ih. Iako ne postoji sumnja u tehničku izvodljivost i njihovu relativno visoku efikasnost, potrebno je dosta napora kako bi ova tehnologija postala i komercijalno dostupna po prihvatljivoj ceni. Najpoznatiji primer termohemijskog procesa je sa ciklusom jod/sumpor (slika 8.), predstavljen jednačinama (20), (21), (22) i (23).



Glavni izazovi za unapređenje ovog ciklusa odnose se na razvoj tehnologije „hvatanja“ vodonika iz termički pogonjenih reakcija, kao i na inačice odvijanja željene reakcije uz eliminisanje nusreakcija, upotrebu štetnih supstanci i pojave korozije [10,14].



Slika 8 - Princip rada jod/sumpor termohemijskog ciklusa

5. ZAKLJUČAK NA RAZMATRANJA

Korišćenje vodonika u energetske svrhe nameće se kao logičan i održiv način u procesima zadovoljenja eksponencijalno rastućih energetskih potreba pre svega zato što je generalno lako dostupan u smislu da generalno egzistira u izobilju. Takođe, sagorevanjem vodonika praktično se ne emituju štetne supstance u atmosferu usled čega ne utiče na zagađenje životne sredine. Vodonik karakteriše visoka donja toplotna moć što ga čini energetski efikasnim gorivom, a ono što je posebno važno naglasiti, vodonik se smatra obnovljivim izvorom energije iz razloga što ga je moguće proizvesti po potrebi oslanjajući se na ne tako mali broj postojećih tehnologija za njegovo generisanje. Sa druge strane, postojeće tehnologije za proizvodnju vodonika nisu još uvek usavršene i ekonomične, dok je sam vodonik nestabilan kada se nalazi u gasnom stanju. Imajuć u vidu da je potrebno obezbediti određenu količinu energije u procesima generisanja vodonika, kao i efektivne načine za njegovu ekstrakciju i skladištenje, šira primena korišćenja vodonika još uvek ne predstavlja održiv način zadovoljenja energetskih potreba jer je proces njegovog dobijanja dugotrajan i skup. Pored navedenog, potrebno je stvoriti uslove za adekvatno transportovanje vodonika jer je previše lak i nemoguće ga je transportovati konvencionalnim cevovodima, što značajno poskupljuje njegovo korišćenje ako se radi o većim količinama. Ipak, konstantan razvoj velikog broja tehnologija, posebno onih što integrišu obnovljive izvore energije kao što je solarna energija znatno utiču na razvoj ekonomije vodonika u budućnosti.

LITERATURA

- [1] Zamfirescu C, Dincer I, Assessment of a new integrated solar energy system for hydrogen production, *Solar Energy* 107, p. 700–713, 2014.
- [2] Jacobsson T. J, Fjällström V, Edoff M., Edvinsson T., CIGS based devices for solar hydrogen production spanning from PEC-cells to PV-electrolyzers: A comparison of efficiency, stability and device topology, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 134, p. 185–193, 2015.
- [3] Dincer I, Novel hydrogen production technologies and applications, *International journal of hydrogen energy* 35, p. 4787, 2010.
- [4] Lemus R. G, Martinez Duarte J.M., Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies, *International journal of hydrogen energy* 35, p. 3929 – 3936, 2010.
- [5] Wang Z, Roberts R. R, Naterer G. F, Gabriel K. S, Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies, *International journal of hydrogen energy* 37, p. 16287 – 16301, 2012.
- [6] Rabady R. I, Solar spectrum management for effective hydrogen production by hybrid thermo-photovoltaic water electrolysis, *International journal of hydrogen energy* 39, p. 6827 – 6836, 2014.
- [7] He F, Li F, Hydrogen production from methane and solar energy: Process evaluations and comparison studies, *International journal of hydrogen energy* 39, p. 18092 – 18102, 2014.
- [8] Dincer I, Acar C, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, *International journal of hydrogen energy* xxx, p. 1 – 18, 2014.
- [9] Lacko R, Drobni B, Mori M, Sekavnik M, Vidmar M., Stand-alone renewable combined heat and power system with hydrogen technologies for household application, *Energy* 77, p. 164-170, 2014.
- [10] Chen J, Yang D, Song D, Jiang J, Ma A, Hu M.Z, Ni C, Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency, *Journal of Power Sources* 280, p. 649-666, 2015.
- [11] Holladay J. D, Hu J, King D. L, Wang Y, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today* 139, p. 244–260, 2009.
- [12] Herzog A, Tatsutani M, A Hydrogen Future?: An Economic and Environmental Assessment of Hydrogen Production Pathways, *Natural Resources Defense Council*, p. 23, 2005.
- [13] Suárez-González M. A, Blanco-Marigorta A. M, Peña-Quintana J. A, Review on hydrogen production technologies from solar energy, *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'11)*, Las Palmas de Gran Canaria (Spain), 13th to 15th April, 2011.
- [14] IEA, Hydrogen production and storage: R&D Priorities and Gaps, *IEA Publications*, 2006.
- [15] Quaschnig V, Trieb F, Solar thermal power plants for hydrogen production, *HYPOTHESIS IV Symposium*, Stralsund, Germany, p. 198-202, 9-14 September 2001.
- [16] Šingliar M, Solar energy using for hydrogen production, *Petroleum & Coal* 49 (2), p. 40-47, 2007.
- [17] Sieniutycz S, Fuel Cell Processes: Nonlinear Electrochemical and Thermal Diffusion Phenomena, *Chemical Engineering Transactions* 8, 269-274, 2005.
- [18] Sieniutycz S, Kuran P, Modeling thermal behavior and work flux in finitrate systems with radiation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, p. 3264-3283, 2006.

- [19] Sieniutycz S., Complex chemical systems with power production driven by mass transfer, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, p. 2453-2465, 2009.
- [20] Sieniutycz S., Fuel cells as energy systems: efficiency, power limits and thermodynamic behavior, *Journal of Energy and Power Engineering* 5, p. 17-28, 2011.
- [21] Rayment C, Sherwin S, *Introduction to Fuel Cell Technology*, University of Notre Dame, 156 s, 2003.
- [22] Gvozdenac D, Nakom i -Smaragdakis B, Gvozdenac-Urošević B, *Obnovljivi izvori energije*, FTN izdavaštvo, Novi Sad, 2010.

SUMMARY

SOLAR DRIVEN TECHNOLOGIES FOR HYDROGEN PRODUCTION

Bearing in mind that the production of hydrogen based on renewable energy sources, without doubt, is an important aspect to be taken into account when considering the potential of this gas, where as particularly interesting technologies stand out the ones which are based on the use of solar energy to produce hydrogen. The goal of this paper provides basic technological trajectories, with the possibility of combining, for solar driven hydrogen production, such as: electrochemical, photochemical and thermochemical process. Furthermore, the paper presents an analysis of those technologies from a technical as well as economic point of view. In addition, the paper aims to draw attention to the fact that the generation of hydrogen using renewable energy should be imposed as a logical and proper way to store solar energy in the form of chemical energy.

Key words: solar energy, hydrogen, electrolysis, fuel cells

Kontrola temperature uljnih transformatora promenom brzine obrtanja ventilatora

NIKOLA Z. OR EVI, Univerzitet u Beogradu,

Elektrotehni ki fakultet, Beograd

DANE M. ŽAKULA, Univerzitet u Beogradu,

Elektrotehni ki fakultet, Beograd

MILICA M. JEVTI, Univerzitet u Beogradu,

Elektrotehni ki fakultet, Beograd

RADOJICA Ž. TOMAŠEVI, Univerzitet u Beogradu,

Elektrotehni ki fakultet, Beograd

ZORAN R. RADAKOVI, Univerzitet u Beogradu,

Elektrotehni ki fakultet, Beograd

Originalni nau ni rad

UDC: 621.314.212

DOI: 10.5937/tehnika1601081D

U radu je prikazan realizovani sistem za kontrolu broja obrtanja ventilatora kojima se hladi mali ogledni uljni transformator snage 6.6 kVA. Generalno, mogu nosti upravljanja i optimizacije hla enja zavise od na ina hla enja i konstrukcije transformatora; cilj upravljanja rashladnim sistemom na elno može biti smanjenje potrošnje elektri ne energije ventilatora/pumpi i održavanje temperature gornjeg ulja na konstantnoj vrednosti, kako bi se smanjilo širenje i skupljanje ulja i ulazak vlage iz vazduha. Pri tome se mora voditi ra una o ograni enjima: temperatura najtoplije ta ke (eng. hot-spot), kako njena trenutna vrednost, tako i vrednost koja bi se dostigla pri planiranom preoptere enju, ne sme da pre e dozvoljenu granicu.

Analize u radu se zasnivaju na vrednostima u stacionarnim toplotnim stanjima (dobijene prora unima i merenjima), pri razli itim optere enjima transformatora. Osnovni istraživa ki doprinos rada je utvr ivanje zavisnosti termi kih karakteristika transformatora od brzine obrtanja ventilatora.

Ključne reči: optimizacija hla enja, AF hla enje, temperatura najtoplije ta ke, temperatura gornjeg ulja, energetski transformator

1. UVOD

Energetski transformatori po pravilu rade u uslovima promenljivog optere enja (promenljive struje) i temperature ambijenta. Posledno, gubici i temperatura unutar transformatora se menjaju u toku vremena. Zbog velikih masa i termi kih kapaciteta, tokom ograni enog vremena kroz transformator može proticati struja ve a od nominalne, što predvi aju i standardi za optere ivanje transformatora [1], [2]. Vrednosti temperature ulja i vrste izolacije, kao i temperatura konstruktivnih delova, pri tome moraju da budu ispod grani nih vrednosti pri kojima bi došlo do tren-

utnog ošte enja ili neprihvatljivo velikog kumulativnog pogoršanja svojstava izolacije (starenja izolacije). Zbog kompleksnosti toplotnih pojava, kao i zbog potrebe da matemati ki modeli koji se izvršavaju kontinualno (eng. on-line) budu jednostavni, u praksi postoji problem preciznog prora una temperature ulja i vrste izolacije u svakom trenutku, kao i njihova procena pri planiranom optere enju. Više o ovom problemu se može na i u [3].

Viši nivo tehni ke kompleksnosti se javlja kada se uvede kontrola rashladnog sistema, jer zbog toga dolazi do promena termi kih parametara. Upravljanje rashladnim sistemom transformatora je jedna od standardnih funkcija savremenih sistema za nadzor i upravljanje energetskim uljnim transformatorima, kao važnim i skupim elementima elektroenergetskih i industrijskih postrojenja. Uobi ajeni na ini upravljanja rashladnim sistemom su uklju enje i isklju enje ventilatora (za prinudno strujanje vazduha (AF)) i / ili

Adresa autora: Nikola or evi, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehni ki fakultet, Beograd, Bulevar kralja Aleksandra 73

Rad primljen: 24.11.2015.

Rad prihva en: 11.01.2016.

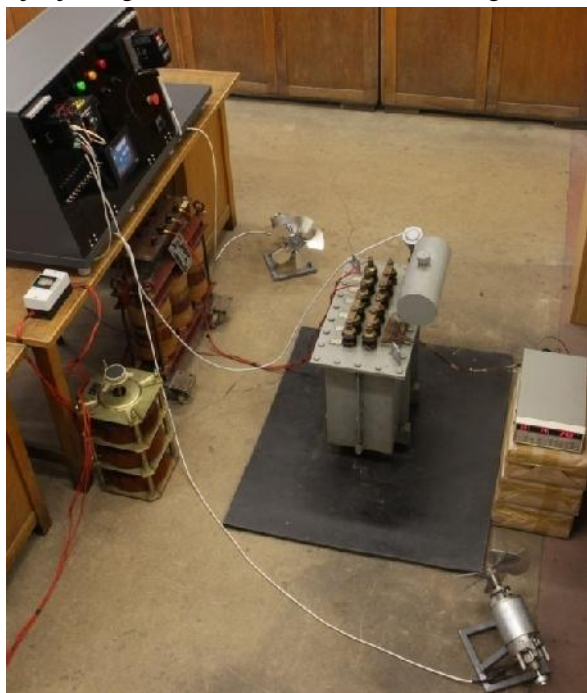
pumpi (za prinudno (OF) ili dirigovano (OD) strujanje ulja). Naprednija varijantna upravljanja je podešavanje brzine obrtanja ventilatora / pumpi, a time i protoka vazduha/ulja, koji uti u na intenzitet prenosa toplote, a time i na temperature vrste izolacije i ulja.

U radu je prikazan realizovani sistem za kontrolu brzine obrtanja ventilatora kojim se hladi mali ogledni uljni transformator snage 6.6 kVA. Na bazi izvršenih merenja i eksperimenata su diskutovane stacionarne termi ke karakteristike transformatora, u uslovima razli itih brzina obrtanja ventilatora, kao i prelaska u režim hla enja prirodnim strujanjem vazduha (AN), pri razli itim nivoima strujnog optere enja transformatora.

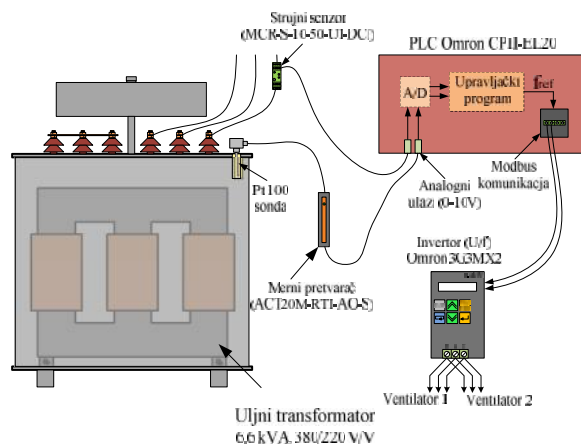
Opis eksperimentalne postavke

Sistem za kontrolu brzine obrtanja ventilatora je razvijen, implementiran i testiran na malom laboratorijskom transformatoru $S=6.6$ kVA, $U=380/220$ V/V, $I=10/17.32$ A/A, $f=50$ Hz, $u_k=5\%$, $Yy0$. Testovi su vršeni na transformatoru u kratkom spoju (kratko spojeni namotaji niženaponske strane). Sistem za upravljanje brzinom obrtanja ventilatora je baziran na primeni programabilnog logi kog kontrolera (PLC).

Izgled eksperimentalne postavke je prikazan na slici 1. Na slici 2 je prikazan šema veza, odnosno formiranje informacije o struji (mereno u jednoj od faza) i o temperaturi gornjeg ulja (ulje u džepu), koje se dovode do centralnog PLC modula, i generisanje reference frekventnom pretvara u sa koga se napajaju motori ventilatora. Pored toga, vršeno je merenje lokalnih vrednosti temperatura (pomo u 11 termoparova, od kojih je 8 ugra eno unutar transformatorskog suda).

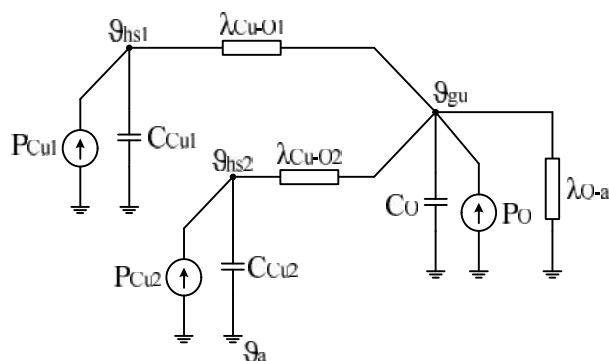


Slika 1 - Izgled eksperimentalne postavke



Slika 2 - Konfiguracija upravlja kog dela sistema termi ki model transformatora

Za odre ivanje temperatura tokom prelaznih toplotnih procesa može se koristiti toplotna šema sa tri vora, prikazana na slici 3. vorovima toplotne šeme su pridružene temeperature najtoplije ta ke (hot-spot) ϑ_{hs} više- (1) i niže- (2) naponskog namotaja i gornjeg ulja ϑ_{gu} . Izme u svakog od navedena tri vora i referentne ta ke toplotne šeme (koja se nalazi na temperaturi ambijenta ϑ_a) su povezani termi ki kapaciteti (C), svakog od namotaja (C_{Cu1} i C_{Cu2}), odnosno ostatka transformatora - ulja, magnetnog kola, konstruktivnih delova i suda (O). U vorišta se injektiraju gubici (P): gubici u namotajima (C_{Cu1} i C_{Cu2}) zavise od optere enja, dok se gubici u ostatku transformatora (O) sastoje od komponente (gubici u magnetnom kolu) koja se približno ne menja sa optere enjem i od komponente (gubici u konstruktivnim delovima i sudu) koja zavisi od rasutog fluksa, odnosno od optere enja. Prenos toplote izme u delova transformatora kojima su u toplotnoj šemi pridružena navedena tri vorišta je modelovan toplotnim provodnostima (λ) izme u svakog od namotaja i ostatka transformatora (C_{Cu-O1} i C_{Cu-O2}), kao i ostatka transformatora i ambijenta ($O-a$).



Slika 3 - Toplotna šema sa tri vora

Za stacionarna toplotna stanja toplotna šema se pojednostavljuje tako što se iz nje izostavljaju toplotni kapaciteti.

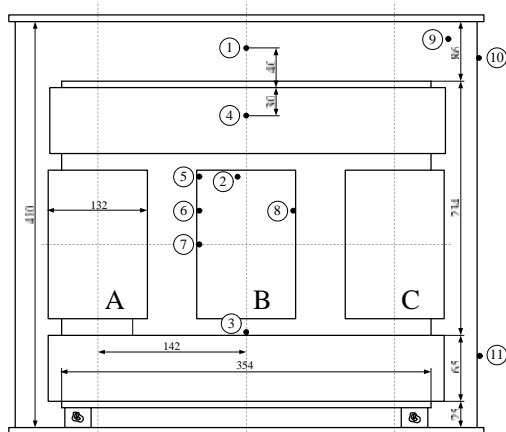
Toplotne provodnosti nisu konstantne veli ine, kao što e se pokazati u slede em odeljku. U slu aju prirodnog strujanja fluida, koeficijent prelaska toplote strujanjem i toplotna provodnost zavisi od temperatura, pre svega od razlike temperatura u vorišnim ta kama koje povezuje. U slu aju prinudnog strujanja fluida, koeficijent prelaska toplote strujanjem i toplotna provodnost dominantno zavise od brzine strujanja fluida, koja je odre ena radnom ta kom pumpe / ventilatora. U slu aju koriš ene eksperimentalne postavke, radi se o transformatoru kod koga je strujanje ulja prirodno (ON), a strujanje vazduha prinudno (AF) ili prirodno (AN). Dakle, zavisnost toplotne provodnosti od brzine strujanja fluida je bila od interesa samo za toplotnu provodnost }_{O-a}.

4. PROMENLJIVOST TOPLOTNIH PROVODNOSTI

Određivanje zavisnosti toplotnih provodnosti od temperature/brzine strujanja fluida se može odrediti korišćenjem softvera baziranog na detaljnom termohidrauličkom modelu [4], na način na koji je korišćen u [5]. Druga mogućnost, koja je primenjena u ovom radu, je da se parametri u funkcionalnim zavisnostima toplotne provodnosti odrede iz rezultata merenja na transformatoru.

A. Toplotne provodnosti u ONAN režimu rada

Za određivanje ove toplotne provodnosti su korišćeni rezultati merenja prikazani u [6]. Za niz uspostavljenih stacionarnih toplotnih stanja, pri različitim strujama, pri kratko spojenoj niženaponskoj strani transformatora (sekundara), merena je srednja temperatura namotaja sekundara - $[C_{usr}]$, temperatura ambijenta - $[a]$, kao i 11 lokalnih vrednosti temperature prikazanih na slici 4 (2 sa spoljne strane suda - pozicije 10 i 11 - $[s_g]$ i $[s_d]$), ulje u džepu (pozicija 9 - $[g_u]$), gornji jaram magnetnog kola (4), 3 lokalne vrednosti temperature ulja unutar suda (1-3) i 4 lokalne vrednosti temperature unutar namotaja (5-8).



Slika 4 - Raspored termoparova

Iz merenih vrednosti je odreivan porast temperature (θ): gornjeg [θ_{gu} i srednjeg ulja [θ_{su} u odnosu na ambijent, kao i najtoplije ta ke namotaja - [θ_{hs} i srednje temperature namotaja - [θ_{Cust} u odnosu na ambijent:

$$n_{su} = \left([gu] - \frac{[sg] - [sd]}{2} \right) - [a] \quad (1)$$

$$n_{hs} = n_{gu} + 1.1 \cdot (([C_{usr} - [a]) - n_{su}) \quad (2)$$

Polaze i od rezultata merenja prikazanih u [6] formirana je tabela 1, koja je korišćena za određivanje funkcionalnih zavisnosti toplotnih provodnosti u ONAN režimu rada. Kao što je već napomenuto i kao što se vidi iz tabele 1, za namotaje je data jedna temperatura. Porasti temperature namotaja u odnosu na ulje mogu biti različiti za različite namotaje, ali njihova razlika kod dobro projektovanih transformatora treba da bude mala, što je slučaj kod razmatranog transformatora. Posledica toga je "sažimanje" vorova 1 i 2 u toplotnoj šemi (slika 3), pri čemu toplotna provodnost između vorova i ostatka transformatora postaje jednaka zbiru provodnosti $\{C_{Cu-O1} + C_{Cu-O2}\}$, a toplotni kapacitet u voru namotaja zbiru toplotnih kapaciteta $C_{Cu1} + C_{Cu2}$.

Tabela 1. Porasti temperatura i snage gubitaka u ONAN režimu rada transformatora (K)

Struja (A)	n_{SU}	n_{Cusr^-} n_{SU}	n_{gu}	$n_{hs^-} n_{gu}$	P_{Cu} (W)	P_{konstr} (W)
5.8	9.3	9.2	10.8	10.2	92	8
6.5	10.5	10.8	12.1	11.9	115	10
7.8	12.5	15.5	15	17.1	168	12
9	19.7	17	22.5	18.7	233	17
10	24.9	21.2	28.2	23.3	300	20
11	25.6	28.3	29.3	31.1	379	21
12.8	33.1	38	37.7	41.9	526	24

Toplotne provodnosti koje povezuju vor namotaja i vor ostatka transformatora su jednake količine gubitaka u namotajima i razlike temperature u ovim vorovima. Uobičajena forma funkcionalne zavisnosti toplotnih provodnosti, primenjena i u [6], glasi

$$\Lambda = K \cdot n \quad (3)$$

Detaljni toplotni prora uni [4] pokazuju da toplotne provodnosti ne zavise samo od razlike temperatura, ve i od drugih parametara, na primer i od apsolutne vrednosti temperatura (to je pre svega posledica promene viskoznosti ulja, koja se intenzivno menja sa promenom temperature ulja), tako da bi precizniji prora uni zahtevali i uvo enje ovog uticaja na toplotne provodnosti. Parametri K i n su odre ivani minimizacijom sume kvadrata odstupanja vrednosti funkcije u svakoj ta ki (za svaku od snaga za koju je registrovano

stacionarno toplotno stanje) od vrednosti određenih iz merenja (kao količina snage gubitaka u namotajima i izmerenih razlika temperatura).

Opisani postupak je primenjen na toplotnu provodnost C_{u-o} , kao i za toplotnu provodnost $O-a$ (u tom slučaju su merodavni ukupni gubici (suma gubitaka u namotajima i u konstruktivnim delovima transformatora - pošto su ogledi vršeni u kratkom spoju, snaga gubitaka u magnetnom kolu je zanemarljiva).

Opisani postupak je primenjen za dve varijante reprezentativnih temperatura u vorištima toplotne šeme: (1) najtoplija tačka i gornje ulje, kao kritične vrednosti temperatura vrste izolacije namotaja i ulja i (2) srednja temperatura namotaja i srednje ulje; srednja temperatura namotaja je korišćena za određivanje gubitaka.

Snaga gubitaka u namotajima zavisi od strujnog opterećenja i temperature namotaja i može se izraziti unavati prema sledećem izrazu:

$$P_{Cu} = \left(f \cdot \frac{235 + [C_{usr}]}{235 + [C_{usr}^{ref}]} + (1-f) \cdot \frac{235 + [C_{usr}^{ref}]}{235 + [C_{usr}^{ref}]} \right) \cdot P_{Cu}^{ref} \cdot \left(\frac{I}{I_n} \right)^2 \quad (4)$$

gde je: (I/I_n) relativno strujno opterećenje (odnos stvarne i nominalne struje), $f = 0.946$ odnos gubitaka koji bi se imali pri proticanju jednosmerne struje ija je vrednost jednaka efektivnoj vrednosti naizmenične struje i ukupnih gubitaka u namotajima, $C_{usr}^{ref} = 72.2^\circ\text{C}$ referentna srednja temperatura namotaja, $P_{Cusr}^{ref} = 299.87\text{W}$ referentna snaga gubitaka u namotaju (pri referentnoj srednjoj temperaturi namotaja i nominalnoj struji). U ustaljenom toplotnom stanju važi

$$P_{Cu} = K_{1(2)} \cdot ([C_{usr} - [T_{su}])^{n_{1(2)}+1} \quad (5)$$

i

$$P_{Cu} + P_{konstr} = K_{2(2)} \cdot ([T_{su} - [T_a])^{n_{2(2)}+1} \quad (6)$$

Rešavanjem sistema jednačina (4)-(6), korišćenjem vrednosti gubitaka u konstruktivnim delovima transformatora iz tabele 1, dolazi se do vrednosti srednje temperature ulja i srednje temperature namotaja u ustaljenom stacionarnom stanju pri definisanom strujnom opterećenju i temperaturi ambijenta.

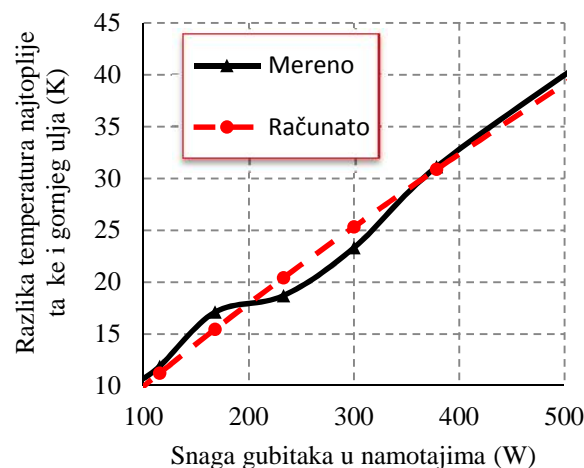
Parametri $K_{1(2)}$, $n_{1(2)}$, $K_{2(2)}$ i $n_{2(2)}$ se mogu odrediti minimizacijom sume kvadrata odstupanja izraženih od izmerenih vrednosti temperatura $[C_{usr}]$ i $[T_{su}]$. Na osnovu podataka iz tabele 1 (detalji o načinu određivanja raspodele gubitaka se mogu naći u [6]), dolazi se do

$$\begin{aligned} \beta_{1(2)} &= 7.5463 \cdot ([C_{usr} - T_{su}])^{0.1738} \\ \beta_{2(2)}^{AN} &= 5.2296 \cdot [T_{su}]^{0.3233} \end{aligned}$$

Na slici 5 se dolazi i do parametara toplotnih provodnosti za najtopliju tačku namotaja i gornje ulje:

$$\begin{aligned} \beta_{1(1)} &= 6.7476 \cdot ([T_{hs} - T_{gu}])^{0.1738} \\ \beta_{2(1)}^{AN} &= 4.0239 \cdot [T_{gu}]^{0.3489} \end{aligned}$$

Ilustracije radi, na slici 5 je prikazan rezultat "fitovanja" parametara $\beta_{1(1)}$ iz eksperimentalno dobijenih vrednosti.



Slika 5 – Razlike temperatura najtoplije tačke namotaja i gornjeg ulja dobijene merenjima i funkcije toplotne provodnosti

Na osnovu podataka iz tabele 1, može se postaviti izraz za određivanje gubitaka u konstruktivnim delovima u zavisnosti od strujnog opterećenja:

$$P_{konstr} = 2.2265 \cdot I - 4.0223 \quad (7)$$

gde I predstavlja struju višenaponske strane. Formule (4) i (7) su korišćene za određivanje gubitaka pri radu transformatora u ONAF režimu rada, pri različitim brzinama obrtanja ventilatora i različitim opterećenjima; niz eksperimenata u ONAF režimu rada, na osnovu kojih su uspostavljene funkcionalne zavisnosti toplotnih provodnosti koje karakterišu prelazak toplote sa ulja na ambijent je prikazan u sledećem odeljku. Može se smatrati da se karakteristike prenosa toplote sa namotaja na ulje malo menjaju, odnosno da funkcionalne zavisnosti $\beta_{1(1)}$ i $\beta_{1(2)}$ ostaju približno iste.

B. Toplotna provodnost sa ulja na vazduh u ONAF režimu

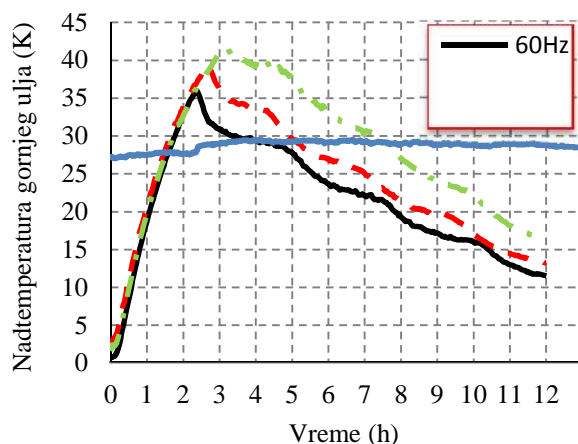
Na eksperimentalnoj postavci, prikazanoj na slici 1, izvršen je niz eksperimenata, tokom kojih su, korišćenjem razvijenog sistema za nadzor i upravljanje prikazanog na slici 2, registrovani podaci o struji i 12 lokalnih vrednosti temperatura.

Kao primer, na slici 6 je prikazana promena temperature ulja u džepu pri konstantnoj brzini obrtanja ventilatora (za svaku od u estanosti napajanja 60 Hz,

45 Hz i 30 Hz), pri emu su strujna optere enja menja-
na u koracima 1.6, 1.4, 1.2 i 1 r.j.; sa grafika promene
temperature se vidi da je eksperiment trajao duže od 12
sati, zbog ega je bilo od interesa njegovo skra ivanje,
ali bez gubitka informacije o dinamici termi kog pro-
cesa. Eksperiment je uvek zapo injan maksimalnom
strujom (1.6 r.j.), sa isklju enim ventilatorima, kako bi
se transformator što pre zagrejao, posle ega je na
motor ventilatora dovo en napon konstantne u esta-
nosti i struja stepenasto smanjivana (od 1.6 preko 1.4 i
1.2 do 1 r.j.). Svaki od perioda konstantnog optere enja
je trajao dovoljno dugo da se iz njega mogu odrediti
parametri k (stacionarna razlika temperatura gornjeg
ulja i ambijenta) i τ (vremenska konstanta), traženjem
minimalne sume kvadrata odstupanja vrednosti dobije-
nih merenjem u odnosu na vrednosti izra unate pomo-
u funkcije

$$T_k(t) = T_{kp} + (T_k - T_{kp}) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \quad (8)$$

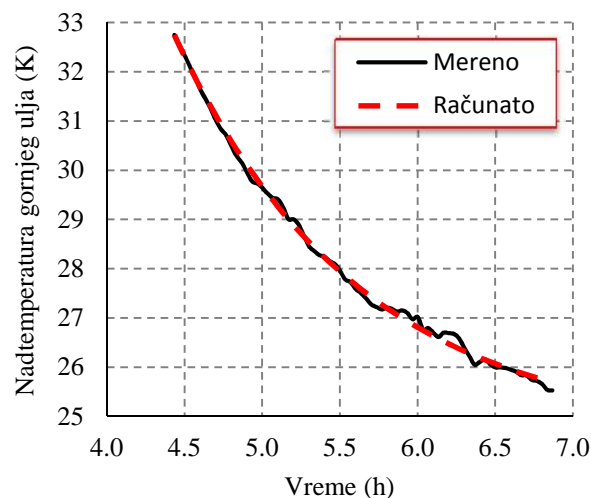
gde je T_{kp} po etna razlika temperatura. Primer primene
koriš enog Excel-ovog alata Solver za minimizaciju
sume kvadrata je prikazan na slici 7. Vrednosti k
dobijene primenom opisanog postupka su prikazani u
tabeli 2.



Slika 6 – Rezultati merenja

Tabela 3 prikazuje izra unate ukupne snage gu-
bitaka u svakom od stacionarnih stanja. One su izra-
unavane koriš enjem formula (4) i (7), pri emu je
srednja temperatura namotaja odre ivana kao zbir sre-
dnje temperature ulja, odre ene iz njene promene do-
bijene merenjem (analogno postupku opisanim u vezi
sa slikom 7) i razlike srednje temperature namotaja i
srednje temperature ulja (postupak se svodi na reša-
vanje sistema od dve jedna ine, (4 i 5).

Tabela 4 prikazuje vrednosti toplotnih provodno-
sti, dobijenih kao koli nik odgovaraju ih vrednosti
snage (tabela 3) i razlike temperatura (tabela 2).



Slika 7 – Razlika temperatura gornjeg ulja i ambijenta
pri delu eksperimenta za 45 Hz i struju 1.4 r.j.

Tabela 2. Razlika temperature gornjeg ulja i ambijenta
(K) u ustaljenim toplotnim stanjima

I/I _n	60 Hz	52.5 Hz	45 Hz	37.5 Hz	30 Hz
1.6	31.2	32	35.4	36.4	38.1
1.4	21.2	23.4	24.7	27	28
1.2	15.4	16.3	18.3	20.2	21.1
1	10.3	11.7	12.1	13.5	14.3

Tabela 3. Ukupne snage gubitaka (W) u ustaljenim to-
plotnim stanjima

I/I _n	60 Hz	52.5 Hz	45 Hz	37.5 Hz	30 Hz
1.6	902	906	913	917	924
1.4	653	656	658	664	667
1.2	460	461	465	467	468
1	310	312	312	312	314

Tabela 4. Toplotne provodnosti (W/(m K)) izme u ostatka
transformatora (gornje ulje) i ambijenta

I/I _n	60 Hz	52.5 Hz	45 Hz	37.5 Hz	30 Hz
1.6	28.93	28.34	25.83	25.17	24.23
1.4	30.91	28	26.69	24.55	23.83
1.2	29.95	28.24	25.34	23.13	22.21
1	29.96	26.49	25.84	23.2	21.99
Sr.vr.	29.94	27.77	25.93	24.0147	23.06

Vrednosti u tabeli 4 ukazuju da se toplotna pro-
vodnost pri prinudnom strujanju malo menja sa opte-
re enjem, odnosno sa promenom temperature površi
preko koje struji vazduh.

Može se re i da je promena na nivou merne greške,
numeri ke greške u obradi signala, kao i uticaja ter-
mi kih parametara iji je uticaj zanemaren. Zbog toga
je formula zavisnosti toplotne provodnosti prelaska to-
plote na vazduh formirana na osnovu srednje toplotne

provodnosti (jedna vrednost za svaku od brzina ventilatora, određena kao srednja vrednost merenja za razlita opterećenja).

Postupkom fitovanja parametara u usvojenom izrazu zavisnosti toplotne provodnosti (izme u gornjeg ulja i ambijenta) u funkciji frekvencije napajanja motora ventilatora (f) dobija se

$$\lambda_{2(1)}^{AF} = 23.0637 + 0.0753 \cdot (f - 30)^{1.3282} \quad (9)$$

Identitnim postupkom se dolazi i do izraza za toplotnu provodnost izme u srednjeg ulja i ambijenta:

$$\lambda_{2(2)}^{AF} = 21.7083 + 0.1488 \cdot (f - 30)^{1.1475} \quad (10)$$

5. REZULTATI PRORAUNA POTREBNE BRZINE VENTILATORA

Osnovni cilj istraživanja je upravljanje radom ventilatora. Rezultati koji se daju u ovom poglavlju se baziraju na ciljnom kriterijumu upravljanja da se održava konstantna temperatura gornjeg ulja. Donja granina vrednost frekvencije, proistekla iz praktičnih ograničenja u ostvarenoj laboratorijskoj postavci, je 30 Hz.

U tabeli 5 su prikazane vrednosti izražunate u estanosti napajanja pri kojima bi se za razlita opterećenja (I/I_n) u stacionarnom toplotnom stanju uspostavila temperatura gornjeg ulja jednaka zadatoj ($\lambda_{gu ref} = \lambda_{gu ref} + \lambda_a$). Vrednosti su dobijene na sledeći način: gubici u konstruktivnim delovima transformatora su određivani koristeći formulu (7), snage gubitaka u namotajima su izražunavane rešavanjem sistema jednačina (4), (5) i (6), pri čemu je u izrazu (6) korišćena toplotna provodnost $\lambda_{2(2)}^{AF}$, ako se stacionarno stanje uspostavlja pri u estanosti napajanja većoj od 30 Hz i manjoj od nominalne u estanosti (60Hz). U tabeli 6 su prikazane izražunate vrednosti temperature gornjeg ulja pri granitnim frekvencijama napajanja motora ventilatora (30Hz i 60Hz), kao i u AN režimu rada ($f=0$), kada je korišćena toplotna provodnost $\lambda_{2(2)}^{AN}$.

Tabela 5. U estanost napajanja motora ventilatora pri $\lambda_a=20^\circ\text{C}$ pri zadatoj temperaturi gornjeg ulja

$\lambda_{gu ref}$	45	47.5	50	52.5	55
I/I_n					
1.6			57.5	50.3	43.4
1.4	44.5	34.2	30	*	*
1.2	*	*	*	*	

* - Regulator radi u histerezisnom režimu (30Hz - AF i isključeni ventilatori - AN) i održava temperaturu gornjeg ulja.

Rezultati prikazani u tabeli 6 pokazuju opsege temperature gornjeg ulja u kojima je moguće vršiti regulaciju, kao i razlog zbog koga su neka polja u tabeli 5 prazna, a u neka je upisana * (regulator radi u histerezisnom režimu).

Tabela 6. Porasti temperature gornjeg ulja (K) za granine u estanosti napajanja motora ventilatora (30Hz i 60Hz) i ONAN režim rada pri $\lambda_a=20^\circ\text{C}$

F	60	30	0
I/I_n			
1.6	49.3	59.6	78
1.4	41.4	48.4	65.2
1.2	35.1	39.8	54.5
1	30.1	33.2	45.5

U tabeli 7 su prikazani rezultati prorauna temperature najtoplije tačke, za razlita referentne temperature gornjeg ulja: prvi korak je određivanje gubitaka korišćenjem formula (4) - (7), pri čemu je u izrazu (5) korišćena toplotna provodnost $\lambda_{1(2)}$, a u izrazu (6) toplotna provodnost $\lambda_{2(2)}^{AF}$, ako se stacionarno stanje uspostavlja pri u estanosti napajanja većoj od 30 Hz, odnosno $\lambda_{2(2)}^{AN}$ ako je u estanost napajanja ispod 30 Hz; drugi korak izražunavanje porasta temperature najtoplije tačke, iz (6), pri čemu je korišćena toplotna provodnost $\lambda_{1(1)}$.

Tabela 7. Porasti temperature najtoplije tačke namotaja za radne tačke iz tabele 5

$\lambda_{gu ref}$	25	27.5	30	32.5	35
I/I_n					
1.6	90.3	90.3	91.2	94.1	97.1
1.4	71.7	74.6	75.5	82.1	84.9
1.2	62	64.7	67.3	69.3	69.3
1	50	50	50	50	50

6. REZULTATI MERENJA

Na eksperimentalnoj postavci je izvršen skup merenja, iz koga su u tabeli 8 prikazane vrednosti u estanosti napajanja motora za registrovana stacionarna stanja. Stacionarna stanja su nastajala kao rezultat rada primenjenog PI regulatora, sa temperaturom gornjeg ulja kao ulaznom veličinom i frekvencijom napona napajanja motora, kao izlaznom veličinom.

Tabela 8. Rezultati dejstva regulatora (u estanost napajanja motora, Hz) na laboratorijskoj postavci

$\lambda_{gu ref}$	36	27.6	18	16.7	33.3	28
I/I_n						
1.6	36.96				49.92	
1.4		33.23				35.93
1.2			43.2	56.4		

7. POREĐENJE PODATAKA DOBIJENIH MERENJEM I SIMULACIJOM

U cilju provere tačnosti formiranog matematičkog modela, izvršeni su proračuni za slučajeve za koje su izvršena merenja (tabela 8). Rezultati su prikazani u tabeli 9. Vrednosti u tabelama 8 i 9 omogućavaju poređenje procenjene u estanosti napajanja motora ventilatora da bi se ostvario zadati porast temperature gornjeg ulja u odnosu na ambijent pri specificiranim opterećenjima.

Tabela 9. Rezultati dejstva regulatora (u estanost napajanja motora, Hz) dobijeni pri simulaciji

I/I_n	36	27.6	18	16.7	33.3	28
1.6	37				49.83	
1.4		36.14				34.37
1.2			43.87	51.2		

8. ZAKLJUČAK

U radu je prikazan laboratorijski prototip sistema za nadzor temperatura i upravljanje ventilatorima za hlađenje ONAN/ONAF transformatora. Temperatura gornjeg ulja je merena, a temperatura najtoplije tačke raunata preko merene temperature gornjeg ulja i merene struje, na način koji je u skladu sa standardima i koji se često primenjuje u praksi.

Prikazani su rezultati brojnih merenja, odnosno vrednosti temperatura u ustaljenim toplotnim režimima; na osnovu njih su uspostavljene funkcionalne zavisnosti koje opisuju promenljivost toplotnih parametara sa promenom brzine obrtanja ventilatora. Koliko je autorima rada poznato, ne postoje publikacije u kojima je kvalitativno analiziran uticaj promene brzine obrtaja ventilatora tokom rada transformatora, što je od velikog značaja ako se želi regulacija brzine obrtaja radi postizanja globalne optimizacije rada rashladnog sistema (najjednostavniji kriterijum je održavanje temperature gornjeg ulja na zadatoj vrednosti).

Podešavanje dinamike regulacije brzine ventilatora, kao i generisanja referentne vrednosti temperature gornjeg ulja, sa svim ograničenjima (najtoplija tačka,

gornje ulje, u svakom trenutku i pri specificiranoj rezervi preopterećenja) će biti tema naših budućih publikacija. Pored toga, analizirane su i ukupni gubici – uzimanje u obzir ne samo potrošnje ventilatora/pumpi, već i zavisnost gubitaka od srednje temperature namotaja.

9. ZAHVALNICA

Rad je nastao u okviru projekta TR 33024, „Povećanje energetske efikasnosti, pouzdanosti i raspoloživosti elektrana EPS-a utvrđivanjem pogonskih dijagrama generatora i primenom novih metoda ispitivanja i daljinskog nadzora”, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] IEC Loading guide for oil-immersed power transformers, IEC Standard 60076-7, Edition 1.0, Dec. 2005.
- [2] IEEE Guide for Loading Mineral-Oil-Immersed Transformers, IEEE Standard C57.91-1995, 1995.
- [3] Z. R. Radakovic, K. Feser. A new Method for the calculation of the hot-spot temperature in power transformers with ONAN cooling, IEEE Trans. on Power Delivery, vol. 18, no. 4, 1284-1292, Oct. 2003.
- [4] Z. R. Radakovic, M. S. Sorgic. Basics of detailed thermal-hydraulic model for thermal design of oil power transformers, IEEE Trans. on Power Delivery, vol. 25, no. 2, pp. 790-802, Apr. 2010.
- [5] Z. R. Radakovic, S. Tenbohlen. Thermal model of oil power transformers with tap changer, Turk J Elec Eng & Comp Sci. [Online]. DOI:10.3906/elk-1408-208, Apr. 2015: <http://online.journals.tubitak.gov.tr/openAcceptedDocument.htm?fileID=517167&no=100137>
- [6] Radakovic, Z. Numerical determination of characteristic temperatures in directly loaded power oil transformer, European Transaction on Electrical Power (ETEP), vol. 13, no. 1, pp. 47-54, January/February 2003.

SUMMARY

CONTROL OF COOLING OF AN OIL-IMMERSED POWER TRANSFORMER BY VARYING SPEED OF FANS

The paper presents a prototype system for speed control of cooling fans for a small oil-immersed 6.6 kVA transformer, implemented on a standard PLC. Generally, the potential for optimization of the cooling process depends on the accessible cooling modes and construction of the transformer; basically the aim of the cooling system control is reduction in power consumption of the fans / pumps and keeping the top-oil temperature at constant value (to reduce transformer "breathing" and infiltration of moisture). The following constraints should be taken into account: hot-spot temperature, its current value and the one which would appear for planned overloads must not exceed the allowed limit. Based on the results in steady state, the paper offers the quantitative determination of transformer thermal characteristics depending on the fan speed.

Key words: Cooling optimization, AF cooling, hot-spot temperature, top oil temperature, power transformer

Metodologija procene potrošnje energije u saobraćaju korišćenjem transportnog modela grada

ANA M. NIKOLI, Univerzitet u Beogradu,

Saobraćajni fakultet, Beograd

VLADIMIR D. ORI, Univerzitet u Beogradu,

Saobraćajni fakultet, Beograd

Stručni rad

UDC: 620.9:656

DOI: 10.5937/tehnika1601113N

Održivo korišćenje energije treba da obezbedi da buduće generacije poseduju izvore energije, koji im omoguće da imaju minimum kvalitet života koji poseduje trenutna generacija. Saobraćaj je jedan od najvećih potrošača energije ali i izvor značajnih pritisaka na životnu sredinu kroz zagađivanja životne sredine. U ovom radu je prikazana upotreba transportnog modela za vidovnu preraspodelu kretanja sa motorizovanih na inačice prevoza na biciklizam kao i predlog mera za uštedu energije. Model definiše na in kvantifikovanje energije u transportnom modelu na osnovu najkraćeg rastojanja pomoću metode opterećenja mreže „sve ili ništa“ u okviru kog se koristi inkrementalno opterećenje mreže. Fokus je na povećanju biciklisti kog saobraćaja prelaskom sa motorizovanih vidova prevoza, i efektima vidovne preraspodele na uštedu energije.

Ključne reči: energija, energetska efikasnost, vidovna preraspodela kretanja, transportni model, ušteda energije

1. UVOD

Održivo planiranje saobraćaja se vodi principom da svaki vid prevoza može biti koristan u cilju stvaranja izbalansiranog sistema. Postojeće vidove treba koristiti tako da pružaju maksimalnu efikasnost popravljajući ih u granicama u kojima ostvaruju korist. Treba izbegavati bezrazložno uvođenje novih vidova prevoza.

Veliki broj gradova primenjuje strategije koji favorizuju nemotorizovane načine kretanja, javni prevoz i destimulisanje korišćenja automobila u zagušenim urbanim sredinama. Davanje prioriteta kretanjima koja su od visokog društvenog značaja i davanje prioriteta efikasnijim načinima kretanja povećava efikasnost celokupnog transportnog sistema. [1] Daje se prioritet u kretanju pešacima i biciklistima u odnosu na motorna vozila, a komfor i bezbednost dobijaju primarni značaj u odnosu na brzinu kretanja. [2] Ipak, najbolje rezultate daje kombinovanje strategija, npr. energetska efikasnost i vozila na alternativni pogon mogu se simultano koristiti radi smanjenja emisija. [1]

U okviru planiranja namene površina, planeri se obično ne bave uticajem mobilnosti na potrošnju energije. Planiranje energije u saobraćaju nije deo planiranja saobraćaja, a model koji se najčešće koristi – četvorostepeni model nema ograničenja u smislu energije. [1]

Jedan od pristupa koji može da pruži način za kvantifikovanje potrošnje energije i uštede u energiji je procena zasnovana na vidovnoj preraspodeli kretanja. Pristup se zasniva na upotrebi transportnog modela za definisanje mogućih scenarija i procenu voz-km, odnosno put-km, što je jedan od osnovnih pokazatelja energetske efikasnosti u saobraćaju. Tako se može kvantifikovati energija utrošena u saobraćaju, ali i uštede u energiji u zavisnosti od scenarija. Model se zasniva na kretanjima tokom celog dana, pa je potrebno u skladu sa tim definisati kapacitete mreža. U ovom radu je na primeru transportnog modela grada dat predlog metodologije za kvantifikovanje energije u saobraćaju i na osnovu toga, predlog mera za smanjenje potrošnje energije.

2. ANALIZA POSTOJEĆEG STANJA

Za potrebe definisanja metodologije procene potrošnje energije iskorišćen je transportni model grada sa 128.700 stanovnika koji zauzima površinu od 29,84

Adresa autora: Ana Nikoli, Univerzitet u Beogradu, Saobraćajni fakultet, Beograd, Vojvode Stepe 305

Rad primljen: 28.01.2016.

Rad prihvaćen: 01.02.2016.

km². Posmatrano podruje je podeljeno je na 12 saobraćajnih zona, pri čemu su poštovani osnovni kriterijumi za podelu podruja na zone (homogenost, pristupačnost u odnosu na osnovnu mrežu saobraćajnica, poštovanje prirodnih i veštačkih granica, prilagođenost statističkoj podeli, mogućnost pregrupisavanja zona i buduće namene površina).

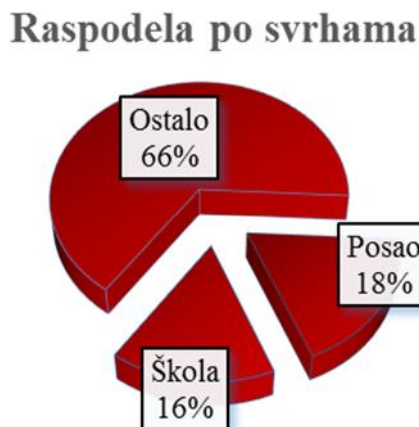
Gustina naseljenosti od 4.535 st/ km², a mobilnost od 2,17 kretanja po stanovniku. Najveći broj kretanja se obavlja javnim gradskim prevozom putnika, čak 46%, dok se 35% kretanja se obavlja putni kim automobilom. Najmanje kretanja se obavlja biciklima, samo 5%, dok se pešice obavlja 14% od svih ukupnih kretanja (slika 1).



Slika 1 - Vidovna raspodela kretanja u postojećem stanju

Velika većina kretanja obavlja motorizovanim vidovima prevoza, što može negativno da utiče na potrošnju energije.

Svakodnevne aktivnosti kao što su odlazak na posao i u školu imaju veliki broj dnevnih kretanja, 34%. Ostatak kretanja predstavljaju aktivnosti kao što su rekreacija, privatni poslovi, kupovina i sl., čak 66% od ukupnih kretanja (slika 2).



Slika 2 - Raspodela po svrhama u postojećem stanju

Prostorna raspodela kretanja u gradu je definisana matricama kretanja, a za potrebe rada osnovna je bila

matrica ukupnih kretanja u toku dana. Na osnovu vidovne raspodele, raspodele kretanja po svrhama i matrice ukupnih kretanja u toku dana, procenjene su matrice kretanja za svaki vid prevoza i svaku svrhu kretanja. Svaka od ovih matrica je dalje razložena na kretanja po vidu prevoza. Ovo je neophodno da bi se dobila što jasnija slika, koja kretanja preovlađuju u gradu, na osnovu čega se donose odluke o daljim akcijama.

Za procenu transportnog rada (voz-km i put-km) korišćen je programski paket OmniTRANS, pomoću kojeg se pušta opterećenje na mrežu saobraćajnica. Koristi se metod opterećenja „sve ili ništa“ u okviru kojeg se koristi inkrementalno opterećenje mreže koje uzima u obzir i izbor rute svakog vida prevoza, po svim svrhama, kao i pojedinačno. S obzirom da je posmatrani period 24h, bilo je neophodno prilagoditi kapacitet uli i mreže tako da može da prihvati celokupno dnevno opterećenje.

3. KVANTIFIKOVANJE ENERGIJE

Na osnovu prostorne raspodele (opterećenja) saobraćaja na mreži utvrđen je broj voz-km, odnosno put-km, koji su osnovni pokazatelji energetske efikasnosti u transportu. Treba napomenuti da adekvatan pokazatelj zavisi od cilja analize, stoga pokazatelj energetske efikasnosti treba uskladiti sa svakim pojedinačnim slučajem.

Za procenu potrošnje energije u zavisnosti od načina prevoza korišćeni su podaci iz sledeće tabele.

Tabela 1. Potrošnja energije po vidu prevoza (MJ/put-km)[3]

Vid prevoza	Energija u proizvodnji	Gorivo	Ukupno
Gradski prevoz			
Laka železnica	0.7	1.4	2.1
BUS	0.7	2.1	2.8
Trajekt	1.2	4.3	5.5
Bicikl	0.5	0.3	0.8
Teška železnica	0.9	1.9	2.8
PA, benzin	1.4	3.0	4.4
PA, dizel	1.4	3.3	4.8
PA, plin	1.4	3.4	4.8
Privatni autobus	0.5	1.2	1.7

Sam proračun je obavljen uz pomoć formule (1) [4] koja u obzir uzima preduženo vozilo kilometre i potrošnju energije po vidu prevoza:

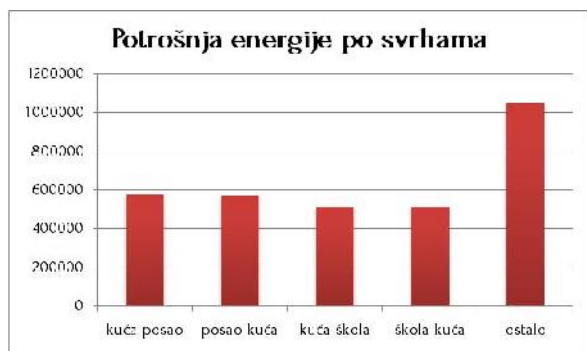
$$E = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m TL_i EC_j [MJ] \quad (1)$$

gde je:

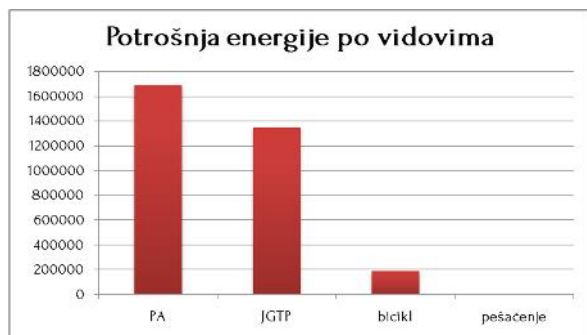
TL_i – dužina putovanja na i -tom linku u [vozilokm] ($i=1$ do n)

EC_j – potrošnja energije po j -tom vidu prevoza ($j=1$ do n)

Dakle, opterećenje mreže po svrhama i vidovima na svakoj deonici se množi sa dužinom deonice da bi se dobili voz-km. Zatim se dobijena vrednost množi sa količinom energije koju svaki vid utroši po km preduženog puta. Na osnovu toga dobija se tabela koja prikazuje dnevnu potrošnju energije po vidovima i svrhama, koja je prikazana pomoću narednih slika.



Slika 3 - Potrošnja energije po svrhama kretanja u postojećem stanju



Slika 4 - Potrošnja energije po vidovima prevoza u postojećem stanju

Veliki deo energije utroši na primarne aktivnosti kao što su odlazak na posao i u školu, kao i povratak kući. Razlike u potrošnji energije su neznatne između ovih svrha (kuća-posao/posao-kuća, kuća-škola/škola-kuća) i posledica su biranja različitih ruta u povratku. Ostatak energije se troši na aktivnosti kao što su rekreacija, privatni poslovi, kupovina i sl. Kada bi se primarne aktivnosti više obavljale nemotorizovanim vidovima transporta, primetno bi opala i količina potrošene transportne energije. Takođe, upotrebom PA se troši znatno više energije od javnog gradskog prevoza,

iako je manje zastupljen u vidovnoj raspodeli kretanja. Iako najveći deo ukupnih kretanja čine kretanja javnim prevozom putnika, nije obezbeđena dovoljna pristupačnost korisnicima, tj. meštani na rastojanja nisu u krugu pešačke dostupnosti.

U vidovnoj raspodeli kretanja u gradu je dosta zastupljen javni gradski prevoz putnika i pešačenje dok je biciklizam zapostavljen. Promenom navika stanovništva, omogućenjem bolje povezanosti biciklistikih staza kao i postavljanjem objekata za parkiranje bicikala se može dovesti do većeg korišćenja ovog prevoznog sredstva što može doprineti smanjenju motorizovanih kretanja, a samim tim i ukupne potrošnje energije.

Ukupna potrošnja transportne energije u gradu iznosi 3.228.650 MJ, što je prosečno 25 MJ transportne energije po stanovniku na dan. Ova količina energije je dovoljna za napajanje jedne sijalice od 60W tokom 4 dana i 19 sati. [4]

4. PREDLOG MERA POVEĆANJA ENERGETSKE EFIKASNOSTI

Na osnovu uočenih problema (visoka potrošnja energije, mala zastupljenost biciklizma, visok stepen korišćenja motorizovanih vidova prevoza) razvijena je metodologija za povećanje energetske efikasnosti u gradu.

Uzevši u obzir malu zastupljenost biciklizma, predloženo je unapređenje tog sistema, koje osim prednosti u smislu energetske efikasnosti donosi i unapređenje celokupnog transportnog sistema. Neke od koristi zastupljenog biciklističkog saobraćaja su:

- koristi energiju ljudi,
- nema uticaj na životnu sredinu,
- povećava pristupačnost,
- smanjenje zagušenja,
- povećava bezbednost,
- povećanje zajedništva u lokalnim zajednicama,
- nema troškove,
- pozitivan uticaj na zdravlje korisnika.

U gradu postoji 45km biciklističkih staza, što iznosi svega četvrtinu ukupne mreže saobraćajnica. Prihvatljivo srednje rastojanje za bicikliste je 4km, mada rute koje su i do tri puta duže nisu neuobičajene za redovne korisnike bicikla. [5] Na osnovu najkraćeg rastojanja između centara zona u gradu primećuje se da veliki broj meštanskih rastojanja znatno premašuje prihvatljivo srednje rastojanje za vožnju bicikla.

Da bi se smanjila meštanska rastojanja, odnosno poboljšala povezanost između zona, i povećao broj biciklističkih kretanja predlaže se izgradnja dodatnih biciklističkih staza, na svim prometnim pravcima u gradu.

Utvrđeno je da bi izgradnjom biciklističke infrastrukture na svim glavnim pravcima, ukupna dužina biciklističkih staza iznosila 93km. Povećanje iznosi 48 km, što je 50,5% od ukupne nove dužine biciklističkih staza.

Izgradnja nove infrastrukture će uzrokovati novu preraspodu kretanja stanovništva, pa samim tim i promenu u potrošnji energije.

Kao dodatnu stimulaciju korisnicima za prelazak na ovaj vid prevoza, treba obezbediti tuševе i svlaionice za one korisnike koji ovaj vid prevoza koriste u svrhu odlaska na posao ili u školu.

5. REZULTATI PRIMENJENIH MERA

Prema literaturi [6] na svakih 1km nove biciklističke staze na 100.000 stanovnika udeo biciklizma se povećava za 0,0122%. U ovom slučaju broj stanovnika je 128.700, pa će se na svakih 1km nove biciklističke staze udeo biciklizma povećavati za 0,175%. Kako je u postojećem stanju udeo biciklističkih kretanja iznosio 5%, taj procenat će se povećati za svaki od 48 km nove infrastrukture za 0,175%, odnosno:

$$B_{\text{prognozirani}} = B_{\text{postoje}} + I_{\text{prognozirana}} * 0,175\% \quad (2)$$

gde je:

$B_{\text{prognozirani}}$ – udeo biciklističkih kretanja nakon izmena na mreži [%]

B_{postoje} – udeo biciklističkih kretanja pre izmena na mreži [%]

$I_{\text{prognozirana}}$ – izgrađena infrastruktura [km]

Dobijene vrednosti za predmetni grad je 13% nakon uspostavljanja novih, povezanih biciklističkih staza, što je povećanje od 8% u odnosu na prethodno stanje infrastrukture. Ovaj procenat je značajan i može se dovesti u pitanje mogućnost ovakvog povećanja. S druge strane, proširenje biciklističke mreže je takođe značajno, a u pitanju je grad srednje veličine pa se može očekivati bolje prihvatanje mera i bolji efekat stimulisanja promene ponašanja.

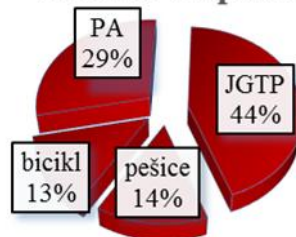
Korisnici se najčešće odlučuju za prelazak sa automobila na bicikl kada su u pitanju kraća automobilska putovanja. Treba napomenuti da je najbolja praksa integrisanje biciklističkih kretanja javnim prevozom putnika, i stvaranje sistema koji pruža korisnicima mogućnost lakog prelaska sa jednog na drugi vid prevoza, čime se ostvaruju komfornija i efikasnija putovanja.

Prema istraživanjima skoro dve trećine od svih kretanja koja se prebacuju na biciklistički vid prevoza su sa putničkog automobila, dok se ostatak kretanja uglavnom prebacuje sa javnog transporta putnika. [7] Ove vrednosti su uzete kao osnova za novu vidovnu preraspodu kretanja na mreži, što podrazumeva

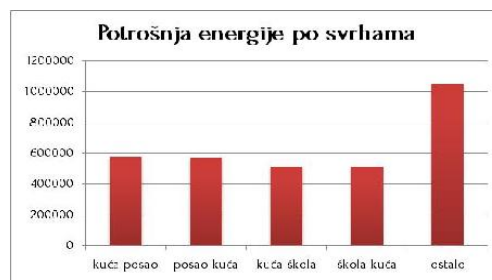
neznatnu promenu pešačkih kretanja u odnosu na postojeće stanje.

Planirana biciklistička mreža je dužine 93km, čime je pokriveno nešto više od polovine ukupne primarne mreže saobraćajnica. Na taj način su znatno smanjena međuzonska rastojanja u odnosu na period pre uvođenja infrastrukturnih promena. Veliki broj rastojanja sada ulazi u prihvatljivo srednje rastojanje vožnje bicikla, što se vidi kroz vidovnu raspodelu kretanja.

Vidovna raspodela

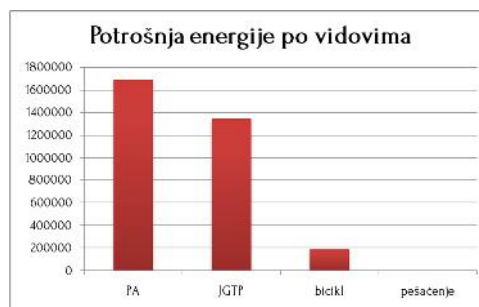


Slika 5 - Vidovna raspodela kretanja u postojećem stanju



Slika 6 - Potrošnja energije po svrhama kretanja u planiranom stanju

Sa grafikom o potrošnji energije možemo zaključiti da i dalje najveći deo transportne energije odlazi na aktivnosti kao što su rekreacija, privatni poslovi, kupovina i sl, ali se sada radi o znatno manjoj količini energije. Aktivnosti se više obavljaju nemotorizovanim vidovima transporta, pa je i ukupna količina potrošene transportne energije opala za približno 13%.



Slika 7 - Potrošnja energije po vidovima prevoza u novoprojektovanom stanju

Najviše energije se i dalje troši na prevoz putnika automobilom, ali je nakon izmena najvećeg smanjenje u odnosu na ukupnu količinu energije upravo na ovom vidu prevoza, čak 8,1%. U odnosu na prethodnu

potrošnju energije za prevoz putni kim automobilom ostvareno je smanjenje od 15,4%.

Postignuto je i smanjenje energije u javnom prevozu u odnosu na ukupnu količinu energije za 3,2%, dok je za biciklizam ova vrednost iznosi 1,7%. Posmatrajući i potrošnju energije pre izmena, ostvarena je ušteda energije u javnom prevozu od 7.6%. Najveća ušteda u potrošnji energije u odnosu na prethodno stanje je postignuta u biciklističkom prevozu, čak 28,6%, jer je planirana mreža obezbedila znatno povećanje pristupa i povezanosti aktivnosti u prostoru.

Ukupna potrošnja transportne energije u gradu sada iznosi 2.811.666 MJ, što je prosečno 21,2 MJ transportne energije po stanovniku na dan, odnosno 5% manje energije po stanovniku na dan.

Uvođenje novih staza za nemotorizovane vidove i bolja pristupa javnom gradskom transportu putnika dovela je do toga da se veliki broj korisnika prebacio sa putničkog automobila na alternativne načine prevoza. Sada se i veći broj svakodnevnih kretanja obavlja nemotorizovanim načinima kretanja, a omogućeno je i lako kombinovanje načina kao što je prelazak sa bicikla na javni prevoz uvođenjem novih stajališta.

6. DISKUSIJA

Primenjena metodologija je imala ograničenja u smislu mogućnosti kvantifikovanja energetske efikasnosti korišćenjem softverskim paketom, kao i u detaljnosti obrade uticaja vidovne raspodele na potrošnju energije u gradu.

Energetska efikasnost jednog grada je složena tema koja treba da obradi sve aspekte funkcionisanja transportnog sistema. U ovom radu koncentracija je na uticaju povećanja biciklističkog saobraćaja na potrošnju energije. Pored toga bi trebalo testirati sve mere koje mogu da utiču na potrošnju transportne energije.

Jedan od glavnih indikatora transportne energije je i vrsta goriva i emisije zagađujućih materija, koje u ovom radu nije bilo moguće obraditi zbog ograničenja korišćenog softvera. Za dalja ispitivanja se predlaže korišćenje dodatnog softverskog alata i veća detaljnost analize, koja će obuhvatiti promenu kretanja svim vidovima. Treba uzeti u obzir namenu površina, upravljanje mobilnošću (vidovnom i raspodelom po svrhamama), alternativna goriva, strukturu voznog parka, kao i sve parametre koji mogu uticati na promenu potrošnje transportne energije.

Važno je imati na umu da pojedinačna primena mera može doneti malo koristi, dok njihova sistematska i planska primena donosi značajne uštede energije, smanjenje emisija, unapređenje života stanovnika i sveukupno poboljšanje transportnog sistema.

Uticaj na vidovnu raspodelu kretanja predstavlja skup upravljanja kretanja kojima se utiče na korisnike da biraju alternativne načine kretanja. Ovo se može postići i stimulacijom nemotorizovanih vidova kretanja kroz razne pogodnosti u smislu infrastrukture i objekata, cena, pristupa i povezanosti kao i pogodnosti prelaska na javni transport putnika. Većina ovih mera su komplementarne i nisu namenjene da se primenjuju pojedinačno, pa je kombinovanje, unapređenje i proširivanje mera najbolji način za njihovu implementaciju.

Pored velikog broja pozitivnih efekata na celokupni transportni sistem, povećanje broja nemotorizovanih kretanja može izazvati i određene probleme. Pored troškova koji se javljaju u procesu poboljšanja infrastrukture, postoji i troškovi koje korisnici snose u smislu kupovine opreme ali i u smislu vremena putovanja, nemotorizovani vidovi kretanja oduzimaju više vremena i ljudske energije od motorizovanih. Takođe, ako se koriste u svrhu odlaska na posao ili u školu, nameću se troškovi obezbeđivanja tuševa i svlaionica.

U saobraćajnom smislu preprojektovanje saobraćajnih traka u biciklističke staze, mere smirivanja saobraćaja i smanjenje brzine i širi trotoari mogu izazvati zagušenja na saobraćajnicama. S druge strane, izgradnja nove infrastrukture za nemotorizovane korisnike može izazvati generisanje novog saobraćaja usled smanjenja korišćenja putničkog automobila.

Naime, kako se smanjuju zagušenja na saobraćajnicama, smanjuje se vreme putovanja pa tako i putni troškovi što privlači nove korisnike. Jedna od mogućnosti za smanjenje ovog efekta je destimulacija kroz naplatu parkiranja, naplatu ulaska u određene gradske zone, smanjenje pristupa i centrima aktivnosti i sl.

7. ZAKLJUČAK

U radu je prikazan jedan metodološki pristup kvantifikovanju potrošnje energije u saobraćaju korišćenjem transportnog modela i dostupnih podataka iz literature. Ispitane su uštede u potrošnji energije izgradnjom nove biciklističke infrastrukture koja je uslovlila vidovnu preraspodelu.

Pored smanjenja potrošnje energije u postojećem stanju i dobijene potrošnje nakon izmena, kvantifikovane su uštede u energiji uslovljene vidovnom preraspodelom kretanja.

Izgradnjom novih biciklističkih deonica moguće je uticati i na smanjenje ukupnog ostvarenog transportnog rada biciklom. To je posledica bolje povezanosti mreže i povećanja pristupa i povezanosti aktivnosti u prostoru, što je pokazano smanjenjem potrošnje energije od 28,6% i pored povećanja u korišćenju biciklističkih kretanja na 8 na 13%. Tako je prikazan veliki značaj planiranja razvoja biciklističke infrastrukture.

Ipak, ova metodologija ima potencijal za mnoge brojne nadogradnje, menjanjem ne samo vidovne raspodele, već i tipova goriva i namene površina. Radi boljeg razumevanja obrađene problematike smanjenja potrošnje energije na gradskom području, potrebna je i detaljnija razrada i testiranje modela na realnoj mreži sa podacima dobijenim putem istraživanja.

ZAHVALNOST

Rad je sastavni deo master rada: „Energetska efikasnost u gradovima – primer hipotezi o gradovima i na uvođenju istraživanja o projektu "Uticaj globalnih izazova na planiranje saobraćaja i upravljanje saobraćajem u gradovima" TR36021 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Online TDM Encyclopedia, Energy Conservation and Emission Reductions.
- [2] Online TDM Encyclopedia, Cycling Improvements: Strategies to Make Cycling Convenient, Safe and Pleasant.

- [3] World Energy Council, Energy Efficiency: A Recipe for Success, London W1B 5LT United Kingdom 2010.
- [4] Kenworthy J. R, Transport Energy Use and Greenhouse Gases in Urban Passenger Transport Systems: A Study of 84 Global Cities, Presented to the Third Conference of the Regional Government Network for Sustainable Development, Notre Dame University, Fremantle, Western Australia, September 17-19, 2003.
- [5] Handy S, Tal G., Boarnet M. D, Impacts of Bicycling Strategies on Passenger Vehicle Use and Greenhouse Gas Emissions, Technical Background Document University of Southern California
- [6] Department for Transport, Policy, Planning and Design for Walking and Cycling, UK Roads,
- [7] Transport for London, Analysis of Cycling Potential, 2010

SUMMARY

ASSESSMENT OF THE TRAFFIC ENERGY CONSUMPTION BASED ON A CITY TRANSPORTATION MODEL

Sustainable use of energy is required to ensure that future generations have the energy sources, which enable them to the minimum quality of life that the current generation has. Transport is one of the largest consumers of energy and a source of significant influence on the environment through pollution. This paper presents the usage of the transportation model for the modal shift from motorized means of transportation to cycling, as well as an overview of measures for saving energy. In addition, it presents a modal transport method for the modal shift from the motorized modes of transport to cycling. Also, the method for quantifying energy in transport is presented. It is based on the shortest path using network load "all or nothing", in which the incremental network load is used. The focus is on the modal shift from motorized transport modes to bicycle traffic and its impact on energy savings.

Key words: energy, energy efficiency, modal shift, non-motorized modes of transport, transport model, energy saving