



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Jacek Jaros

Politechnika Częstochowska

Temat: Wodór, współczesny nośnik energii

Możliwości wykorzystania wodoru jako nośnika energii w ogniwach paliwowych zaczyna przybierać realnych kształtów. Wodór jest w tej chwili wykorzystywany jako paliwo do ogniw paliwowych. Dzięki reakcją elektrochemicznym zachodzącym na elektrodach, energia chemiczna jest zamieniana na energię elektryczną, a jedynym produktem ubocznym jest woda. Niestety na obecnym poziomie rozwoju technologii paliwowych, generatory tego typu są nadal jedynie prototypami. Wysokie koszty materiałów i przygotowania generatora hamują produkcję ogniw na szeroką skalę.

Przedmiotem niniejszej pracy jest przedstawienie możliwości wykorzystania wodoru jako paliwa. W pracy zamieszczono własności energetyczne wodoru, analizowano sposoby otrzymywania wodoru oraz przechowywania.

Ogniwa paliwowe to oczywiście cząstkowy sposób na rozwiązanie problemów związanych z ochroną klimatu przed emisją gazów cieplarnianych oraz coraz trudniejszej dostępności ropy naftowej i gazu. Jednak wydaje się sądzić że w dobie coraz częstszych awarii sieci energetycznych, generatory na wodór mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako przydomowe generatory energii elektrycznej i ciepła.

W związku z wyczerpywaniem się zasobów paliw kopalnych z których pozyskiwana jest energia oraz znacznemu zanieczyszczeniu środowiska naturalnego gospodarka światowa zmuszona jest do szukania i wdrażania nowych technologii przyjaznych środowisku. Taką technologią, która może zastąpić obecną jest technologia wodorowa. Opiera się ona na nieco innych zasadach pozyskiwania, przetwarzania i wykorzystania wodoru do produkcji energii. Dodatkowym plusem wykorzystania wodoru jako nośnika energii jest zminimalizowanie emisji toksyn do środowiska naturalnego. Różnorodność sposobów pozyskiwania wodoru pozwala na wykorzystanie go na szeroką skalę.

Podstawowe parametry fizyczne wodoru:

- Wartość opałowa waha się w przedziale od 10,8 MJ/Nm³ (3,0 kWh/Nm³) do 12,75 MJ/Nm³ (3,54 kWh/Nm³),
gdzie Nm³ - objętość m³ w normalnych warunkach: 273,15 K; 0,1013 Mpa.
- Gęstość: 0,0899 kg/Nm³ (w stanie ciekłym: 70,79 kg/m³)
- Ciepło właściwe: $C_v = 10,074 \text{ J/kg/K}$; $C_p = 14,199 \text{ J/kg/K}$
- Graniczne wartości koncentracji w powietrzu powodujące wybuch(mieszanka piorunująca; objętościowo): 18,3 - 59,0 %

Energia 1 Nm³ H₂ jest równoważna: 0,34 l benzyny; 1 kg H₂ jest równoważny: 2,75 kg benzyny (dla niższej wartości opałowej). Po niżej zestawienie porównawcze wartości opałowych dla wybranych paliw kWh/kg :

- H₂.....33,33
- benzyna.....12,0
- ropa naftowa11,6
- metanol.....5,47
- metan3,9
- gaz ziemny..... 10,6 – 13,1
- propan.....12,88
- gaz miejski.....7,57

Obecnie są prowadzone intensywne badania nad wykorzystaniem wodoru jako surowca do produkcji energii. Zastosowanie wodoru obejmuje:

- wytwarzanie energii elektrycznej w ogniach paliwowych, zarówno stacjonarnych jak i przewoźnych. Szczególnie obiecujące wydaje się wykorzystanie ogni paliwowych w środkach transportu. Ogniwa paliwowe są obiecującą technologią wytwarzania energii elektrycznej w układach rozproszonych. Mają budowę modułową i ich sprawność nie zależy od mocy instalacji, co jest cechą elektrowni ciepłych.

- wodór będzie wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej dla celów komunalnych przy użyciu turbin gazowych. Możliwa jest modyfikacja konwencjonalnych turbin gazowych do zasilania ich wodorowym lub mieszaniną wodoru z gazem ziemnym.

- Wodór może być stosowany do zasilania silników z wewnętrznym spalaniem w samochodach osobowych, autobusach i statkach. Podobnie jak w przypadku turbin gazowych możliwe jest wykorzystanie do tych celów czystego wodoru lub jego mieszaniny z metanem.

Wysoka wydajność oraz przyjazność środowisku, pozwala śmiało nazwać go paliwem przyszłości. Głównymi zaletami wodoru jako paliwa są:

- ✓ wysoka wartość energii spalania z jednostki masy
- ✓ wysoka sprawność spalania przy małej inicjacji zapłonu
- ✓ wysoka wartość opałowa 120MJ/kg
- ✓ sprawniejsze spalanie niż innych paliw
- ✓ produktem spalania jest woda więc jest przyjazny dla środowiska
- ✓ pozyskuje się go z wody a po spalaniu z powrotem tworzy wodę jest więc praktycznie nie do wyczerpania
- ✓ produktem spalania jest woda jest więc całkowicie przyjazny środowisku

Z uwagi iż wodór w praktycznie nie występuje w stanie wolnym lecz w postaci związków chemicznych: wody , węglowodorów , wodorów, pozyskanie go w czystej postaci wymaga nakładu energii. Istnieje kilkanaście metod pozyskiwania wodoru. Należą do nich m.in. :

- ✓ elektroliza
- ✓ fotoliza
- ✓ rozkład termiczny

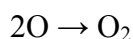
- ✓ gazyfikacja katalityczna biomasy
- ✓ reforming parowy gazu ziemnego
- ✓ termiczny kraking gazu ziemnego
- ✓ biologiczna produkcja wodoru
- ✓ zgazowanie węgla

Elektroliza

Elektroliza wody jest najprostszym sposobem przemysłowego otrzymywania wodoru i tlenu o bardzo wysokiej czystości (wodór najwyższej czystości, przekraczającej 99,9%). Jest to proces nieskomplikowany, stosunkowo tani do przeprowadzenia i może zachodzić zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym. Jako katody stosowane są elektrody ze stali miękkiej lub niklu, anody to najczęściej nikiel lub materiały pokrywane nikiem. Do istotnych wad tego procesu należy niska sprawność (24 - 35%), która powoduje wysokie zapotrzebowanie energii elektrycznej sięgające 50 kWh/kg H. W czasach dzisiejszych na świecie wytwarza się ponad 500 mld m³ tego gazu.

K (-) proces redukcji $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

A (+) proces utleniania $2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$



W procesie elektrolizy otrzymamy 2 razy więcej wodoru niż tlenu.

Fotoliza

Fotoliza jest metodą pozyskiwania wodoru, polegająca na połączeniu ogniwa fotoelektrycznego z katalizatorem, który w działaniu przypomina elektrolizer. Otrzymywanie wodoru odbywa się w ogniwie fotoelektrochemicznym wykorzystującym energię słoneczną. Działanie ogniwa opiera się na konwersji energii słonecznej i zamianie jej na energię elektryczną, zużywaną później do elektrolizy wody. Sama zaś reakcja jest rozbiciem cząsteczek wody, przez co wydziela się wodór i tlen bezpośrednio na powierzchni ogniwa. Jest to perspektywiczne rozwiązanie pod względem komercyjnym, który nie zakłóca globalnego bilansu energetycznego (wpływ przemian energetycznych na środowisko jest minimalny). Jednakże w praktycznym wykorzystaniu ogniwa fotoelektrochemicznych, uzyskuje się niską efektywność wykorzystania energii słonecznej. Problemem jest również niewystarczająca trwałość elementów z uwagi na ich korozyjność.

Rozkład termiczny wody

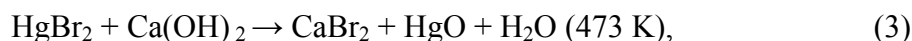
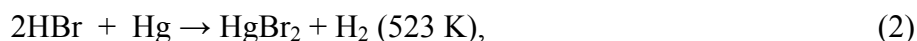
Technologia rozkładu termicznego wody może być prowadzona w dwojaki sposób:

1. Wykorzystanie ciepła wytworzonego w wysokotemperaturowym reaktorze jądrowym HTRG

2. Rozkład termiczny wody pod wpływem energii słonecznej

Ad. 1

W tej metodzie cały cykl reakcji endotermicznej odbywa się w układzie zamkniętym. W reaktorze w którym osiągnana jest temperatura do 950°C dochodzi do rozszczepienia wody na wodór i tlen. Jednym z takich cykli jest Mark I.



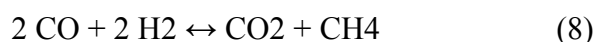
W związku z procesem bezpośredniej zamiany energii cieplnej pozyskiwanie wodoru w reaktorach HTRG jest o wiele wydajniejsze w porównaniu do innych metod. Wadami tego procesu duże koszty paliwa - uran oraz chłodziwa - ciekły hel.

Ad.2

Jest to metoda pozyskiwania wodoru przy użyciu do tego celu zintegrowanych kolektorów słonecznych mogących dostarczyć nawet kilkaset MW mocy. Są to urządzenia zbudowane z luster parabolicznych o dużej powierzchni ogniskujących energię słoneczną. Przy ich pomocy można otrzymać w ognisku temperatury do 4000 K. Urządzenia tego rodzaju są wykorzystywane do bezpośredniego rozkładu termicznego wody, co umożliwia otrzymywanie wodoru na dużą skalę. A także do wytworzenia związku, który w kontakcie z wodą wytwarza wodór.

Gazyfikacja katalityczna biomasy

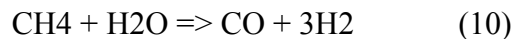
Wodór można także produkować z biomasy. W porównaniu z gazem naturalnym, który zawiera prawie 25 % (wagowo) wodoru, w biomase stanowi on 6 - 6,5 %. Proces jest podobny do reformingu węglowodorów; pod wpływem wysokiej temperatury z biomasy otrzymuje się gaz, który następnie w obecności pary wodnej ulega rozkładowi. Dwutlenek węgla, będący produktem ubocznym, z punktu widzenia efektu cieplarnianego jest gazem "neutralnym", gdyż rośliny na plantacjach, z których pochodzi biomasa, absorbują go w następnym roku.



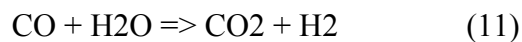
Gazyfikacja biomasy jest przeprowadzana przy użyciu reaktora fluidalnego gdzie następuje uzyskanie gazowych produktów, a przy pomocy aparatury towarzyszącej odzyskanie wodoru.

Reforming parowy gazu ziemnego

Reakcja węglowodorów z parą wodną w temperaturze 850 0C, przy ciśnieniu 2,5 bara, w obecności katalizatora . Jako surowce mogą być używane: metan, metanol, propan - butan, lub gaz ziemny. W przypadku metanu, reakcja ma postać:



Następnie, z gazu syntezowego w konwertorze (złożonego z tlenku węgla i wodoru), w wyniku reakcji tlenku węgla z parą wodną:



uzyskuje się dalszy wzrost ilości H₂. Jeśli jednak wodór ma odgrywać w gospodarce energetycznej ważną rolę, to ze względu na skażenia dwutlenkiem węgla, w dłuższym okresie, procesu reformingu nie zaleca się stosować.

Biologiczna produkcja wodoru

Istnieją różnorodne biologiczne procesy, w których swobodny wodór powstaje bezpośrednio, lub stanowi produkt uboczny. Można by wyróżnić dwa: fotosyntezę i fermentację. W pierwszym przypadku wodór jest produktem zielonej agli (glonów), w długim zaś mikroorganizmów. Warto odnotować informację, iż chińscy naukowcy z Harbinu opracowali proces otrzymywania wodoru ze ścieków, nazwany przez nich: "bakteriolizą". Dzienna produkcja obecnie wynosi 280 m³ z 50 m³ ścieków.

Zgazowanie węgla

Proces zgazowania węgla był pierwszym sposobem wytwarzania wodoru, zastosowaną na skalę przemysłową. Zgazowanie jest to proces wysokotemperaturowy polegający na rozbiciu struktury węgla na nanelementy. Jest to proces złożony, uwarunkowany prawidłowym przebiegiem fizycznych, jak i chemicznych zjawisk. Występowanie konkretnych reakcji chemicznych, jak i miejsc powstawania produktów gazowych uzależniona jest od rodzaju węgla, ciśnienia temperatury i składu gazu. Przedstawia to mechanizm zgazowania:

- węgiel – metaplast,
- metaplast – półkoks i pierwotne produkty lotne,
- półkoks – koks i gaz wtórny,

Gazyfikacja sprowadza się do przeprowadzenia materiału stałego, jakim jest węgiel w gaz, który jest przeznaczony do dalszego wykorzystania. Produktem jest gaz syntezowy. Aby otrzymać gaz syntezowy należy poddać węgiel działaniu mieszaniny tlenu i przegrzanej pary wodnej. Przebieg procesu ilustrują równania [1].



Reakcje te przedstawiają otrzymywanie gazu syntezowego, jest to proces wysoce endotermiczny. Dlatego też konieczne jest utrzymywanie właściwej temperatury przez wtłaczanie do pary wodnej tlenu, koniecznego do zaistnienia egzotermicznej reakcji spalania dodatkowej ilości węgla do postaci tlenku węgla. Przebieg tego procesu ilustrują równania [1].



Procesowi zgazowania można poddawać zarówno węgiel kamienny, jak i brunatny, a skład otrzymanego gazu syntezowego jest uzależniony od zastosowanego do procesu węgla i zastosowanej do tego celu technologii [1,2].

Ogniwa paliwowe

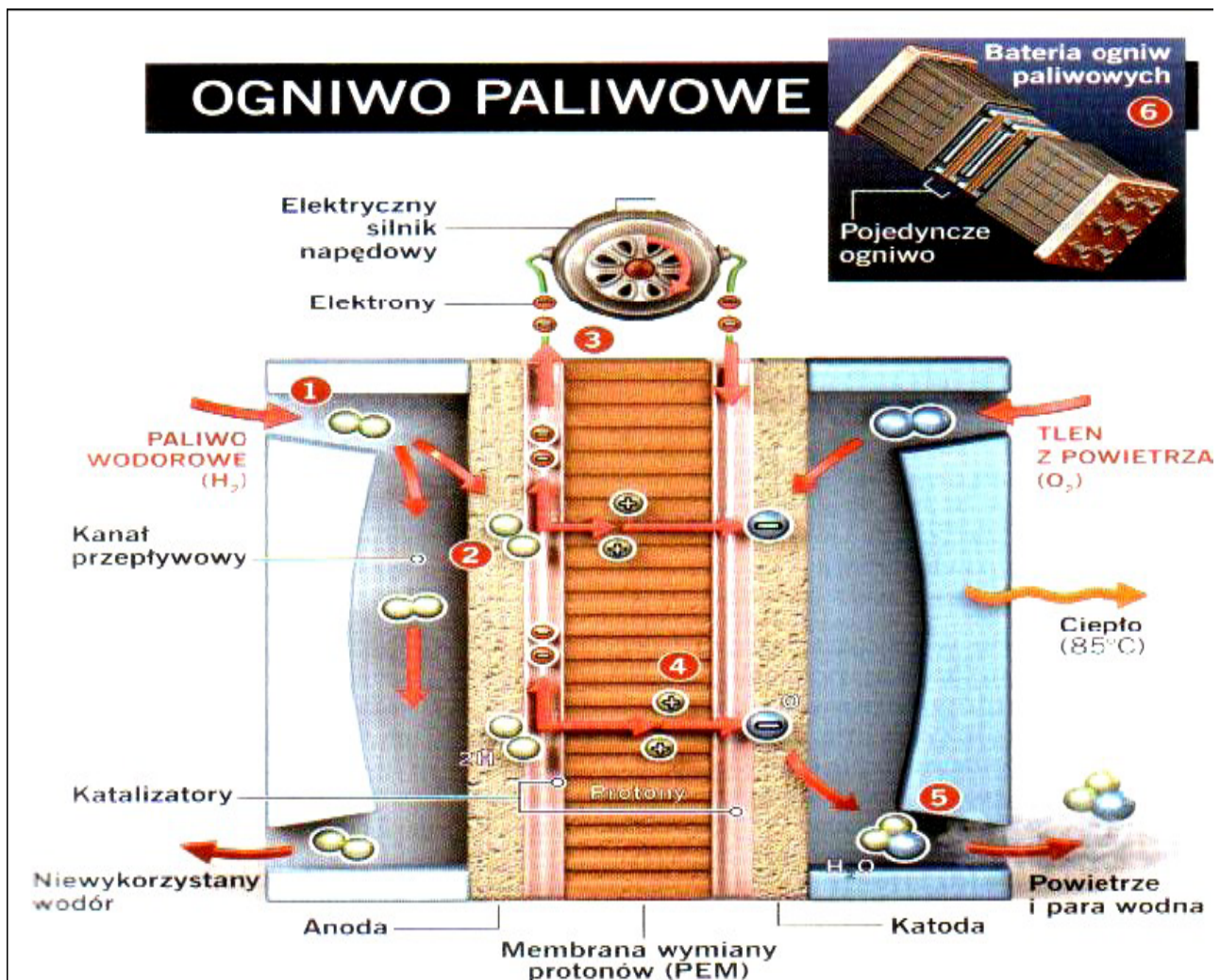
Wodorowe ogniwo paliwowe składa się z dwóch (wykonanych z porowatego materiału) elektrod, otoczonych katalizatorami, między którymi znajduje się elektrolit (Rys. 1.) Ogniwo działa na zasadzie zamiany energii powstałej z chemicznej reakcji łączenia wodoru z tlenem - w energię elektryczną .



Rys1. Schemat wodorowego ogniwa paliwowego (strzałki oznaczają kierunek przepływu prądu i wody)

Wodór doprowadza się do anody, gdzie atomy ulegają rozkładowi na elektrony i protony. Elektrony, poprzez katalizator przenikają do zewnętrznego obwodu elektrycznego, tworząc prąd. Natomiast protony, po przejściu przez katalizator i elektrolit (np. w postaci membrany z polimerów), docierają do katody. Katoda jest otoczona tlenem pobieranym z powietrza, który łącząc się z protonami i elektronami tworzy cząsteczki wody, będącą ubocznym produktem reakcji.

Ogniwa dzielą się w zależności od typu elektrolitu na następujące: alkaliczne, z elektrolitem w postaci membrany z polimeru, z kwasem fosforowym, ze stopu. Ogniwa dzielą się w zależności od typu elektrolitu na następujące: alkaliczne, z elektrolitem w postaci membrany z polimeru, z kwasem fosforowym, ze stopu alkaliczno – węglanowego, z tlenkami metali (pracujące w temperaturze 900 - 1000 0C). Wodorowe ogniwo nie wydziela spalin, co stanowi największą zaletę. Teoretycznie, 83 % energii może być przemienione na prąd elektryczny. W rzeczywistości, rzecz jasna, uzyskuje się mniej, ale w porównaniu z tradycyjną technologią sprawność jest bardzo wysoka.



Rysunek2. Schemat ogniwa paliwowego typu PEM.

Magazynowanie i przechowywanie wodoru

Możliwość magazynowania wodoru w wystarczająco dużych ilościach, prostota technologiczna, bezpieczeństwo stosowania metod oraz niska cena magazynowania, to podstawowe warunki, które należy spełnić, by wodór można było wykorzystywać w szerokim zakresie i przy dużej konkurencyjności. Warunki te dotyczą zarówno dużych instalacji magazynowania wodoru na cele energetyczne, jak również mniejszych używanych w samochodach i całkiem małych do zasilania urządzeń przenośnych. Obecnie do magazynowania wodoru wykorzystuje 5 metod w zależności od sposobu i warunków jego przechowywania:

- w postaci sprężonej w zbiornikach,
- w postaci ciekłej w zbiornikach metalowych i kompozytowych,
- w postaci związanej w wodorkach umieszczonych w pojemnikach,
- w postaci związanej w nanorurkach węglowych,
- w postaci połączeń chemicznych o dużej zawartości wodoru.

Magazynowanie wodoru w postaci sprężonej i ciekłej wymaga stosowania zbiorników o bardzo wytrzymałej konstrukcji pod względem temperatury i ciśnienia. Przy stosowaniu wodorków metalu absorpcja następuje bezpośrednio do metalu. Przy zastosowaniu prostych krystalicznych wodorków metali, wodór jest absorbowany przez połączenie go z siecią krystalograficzną metalu. Przy zastosowaniu nanorurek węglowych magazynuje się wodór na zasadzie adsorpcji fizycznej i chemicznej, które są oparte na energetycznych mechanizmach adsorpcji. Magazynowanie wodoru w postaci sprężonej, ciekłej, wodorków metali lub w postaci związanej w sorbentach jest procesem odwracalnym. Jest również procesem technicznie wykonalnym do zastosowania w układzie paliwowym pojazdu, gdyż powtórne napełnianie nanorurek następuje w pojeździe. Magazynowanie wodoru w postaci związanej chemicznie różni się od uprzednio przedstawionych. Ponieważ nie jest możliwa regeneracja przepracowanego materiału w pojeździe, z którego wyczerpano zgromadzony wodór. Dlatego też regeneracja odbywa się poza pojazdem w instalacjach technicznie do tego przystosowanych [3].

Rozwój technologii wodorowej postępuje w znacznym tempie. Jednakże by można było mówić o pełnym sukcesie komercyjnym tej technologii, konieczne są rozwiązania dotyczące zmniejszenia kosztów pozyskiwania i magazynowania wodoru. Realistyczny obraz możliwości technologicznych i ekonomicznych odsuwa wizję światowego systemu energetycznego opartego na wodorze na rzecz wykorzystania wodoru jako współistniejącego nośnika energii w celu zapewnienia stabilności energetycznej i rozwoju zrównoważonego systemu energetycznego.

Literatura

- [1] Chmielniak T. J., Technologie energetyczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, (2004).
- [2] www.nw.pw.wroclaw.pl/Traczyński/wyklady, (2008).
- [3] Surygała J., Wodór jako paliwo, WNT, Warszawa, (2008)
- [4] Felszensztain A., L. Pacuła, L. Pusz, Wodór paliwem przyszłości, IWT, (2003).
- [5] Piotrowski K., T. Wiltowski i inni, Wodór- nośnik bioenergii, Czysta energia, 2, (2002).
- [6] Domeczek J., Zgazowanie węgla, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, (1991).
- [7] http://www.rozumiec.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=60:wodor-jako-paliwo&catid=13:pozyskiwanie-energii&Itemid=17
- [8] <http://www.ogniwa-paliwowe.com/>