

Arkadiusz MAŁEK, Łukasz GRABOWSKI, Konrad PIETRYKOWSKI,
Rafał SOCHACZEWSKI, Grzegorz BARAŃSKI, Marcin SZLACHETKA,
Michał GĘCA

ANALIZA MOŻLIWOŚCI PRACY OGNIWA PALIWOWEGO HTPEM W TRYBIE ELEKTROLIZERA

Streszczenie

Celem artykułu jest analiza możliwości wykorzystania wysokotemperaturowego ogniwa paliwowego typu PEM (HTPEM) w trybie pracy elektrolizera. W artykule zaprezentowano także stan wiedzy w dziedzinie elektrolizerów oraz ogniw paliwowych.

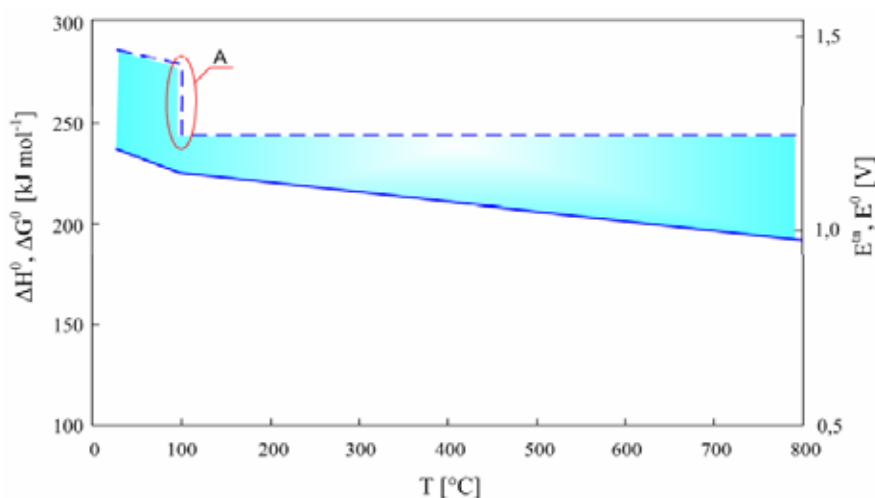
WSTĘP

W opracowaniach na temat energetycznego wykorzystania wodoru należy zwrócić uwagę na możliwość jego wytwarzania na drodze elektrolizy, zwłaszcza gdy elektrolizery mogą być zasilane energią elektryczną pochodzącą z ogniw fotowoltaicznych lub generatorów wiatrowych [1]. Obecnie stosowane są trzy typy elektrolizerów, w których przeprowadzany jest rozkład wody w celu uzyskania paliwa wodorowego. Są to:

1. **Elektrolizery alkaliczne.** Elektrolitem w tych elektrolizerach jest wodny roztwór wodorotlenku, najczęściej KOH. Elektrody oddzielone są od siebie porowatą membraną dla zapobieżenia mieszanemu się wydzielonego wodoru i tlenu. Proces prowadzi się w temperaturze 70-80°C pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 90-100°C w elektrolizerach ciśnieniowych. Sprawność wynosi około 70%.
2. **Elektrolizery membranowe z membraną polimerową (PEM).** W procesie elektrolizy pośredniczy membrana polimerowa o wysokim przewodnictwie jonowym. Nośnikiem ładunku w tym przypadku są jony wodorowe (protony). Materiały, z których wykonywane są membrany, produkowane są przez szereg firm. Podczas pracy elektrolizera na katodzie wydziela się wodór. Elektroliza prowadzona jest w temperaturze 70-80°C. Sprawność elektrolizy wynosi 70-80%, natomiast otrzymany wodór charakteryzuje się czystością na poziomie 99,999%. Urządzenia te są w fazie przedkomercyjnej.
3. **Wysokotemperaturowe elektrolizery parowe.** Elektrolitem w tych elektrolizerach jest membrana ceramiczna przewodząca za pośrednictwem jonów tlenkowych. Zazwyczaj membrany te wykonane są z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru. W wyniku reakcji elektroredukcji powstaje tlen atomowy, natomiast wodór w mieszaninie z parą wodną znajduje się w przedziale katodowym elektrolizera. Temperatura elektrolizy wynosi 850-1200°C. Elektrolizery wysokotemperaturowe są obecnie bardzo drogie z uwagi na stosowane do ich budowy materiały. Sam proces elektrolizy wymaga dużych nakładów energetycznych.

1. TECHNOLOGIA ELEKTROLIZERÓW TYPU HTPEM

Analizując stan techniki dotyczący rozwoju elektrolizerów wody należy wnioskować, że najbardziej obiecujący jest rozwój elektrolizerów z membraną PEM. Znane są idee zwiększenia sprawności tych urządzeń poprzez podgrzanie wody w elektrolizerze do ok. 80°C. Natomiast napięcie rozkładowe wody maleje blisko o 30% po przekroczeniu 100 °C (obszar A na rys. 1). Dlatego też przedmiotem tego projektu będzie wykonanie badań nad zwiększeniem sprawności procesu generowania wodoru podczas zasilania elektrolizera parą wodną o temperaturze około 110-130°C. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie większej ilości wodoru przy mniejszych nakładach energetycznych. Przy założeniu, że cała energia niezbędna do produkcji wodoru będzie pochodziła z odnawialnych źródeł energii pracujących w systemie kogeneracyjnym (ogniwo fotowoltaiczne, turbina wiatrowa, koncentratory energii solarnej) otrzymane paliwo będzie w pełni paliwem alternatywnym. Wykorzystanie pary wodnej wiąże się z koniecznością opracowania oryginalnego systemu sterowania.



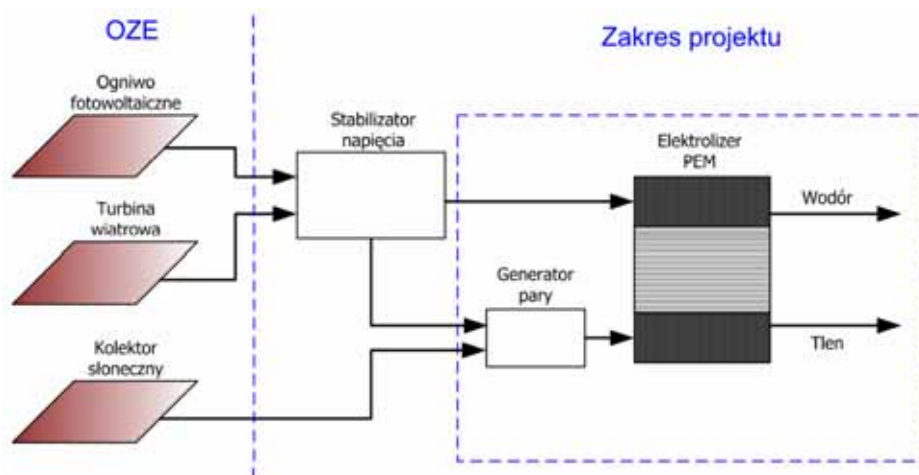
Rys. 1. Zależność od temperatury entalpii ΔH^0 , napięcia termoneutralnego E^{tn} (linia przerywana), entalpii swobodnej ΔG^0 i napięcia rozkładowego E^0 (linia ciągła) dla elektrolizy wody

Źródło: Opracowanie własne.

Na podstawie analizy literatury można stwierdzić, że metodą, która powinna być rozwijana jest elektroliza oparta na membranie typu PEM [1, 3]. O przewadze tej metody nad pozostałymi świadczą następujące fakty:

- proces jest zdecydowanie mniej energochłonny, ponieważ realizowany jest w temperaturze do 200 °C,
- charakteryzuje wysoką sprawnością przetwarzania energii,
- otrzymany wodór charakteryzuje się bardzo wysoką czystością (na poziomie 99,999 %),
- materiały przeznaczone do budowy takiego elektrolizera nie muszą spełniać takich wymagań jak w przypadku elektrolizy wysokotemperaturowej (praca przy 1000 °C),
- nie ma ubocznego produktu reakcji w postaci CO_2 ,
- mniejsze rozmiary oraz waga w porównaniu z elektrolizerem alkalicznym, energia niezbędna do realizacji procesu elektrolizy może być pozyskiwana z kogeneracyjnych odnawialnych źródeł energii.

W celu zapewnienia w pełni „alternatywności” otrzymywanego paliwa wodorowego elektrolizer oraz generator pary muszą być zasilane z odnawialnych źródeł energii (OZE) – rysunek 2. Para wodna może być również otrzymywana poprzez zastosowanie skoncentrowanej energii słonecznej. Tak skonstruowany układ nie będzie przyczyniał się w żaden sposób do zwiększenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery.



Rys. 2. Sposób zasilania elektrolizera z odnawialnych źródeł energii

Źródło: Opracowanie własne.

W dyrektywie Unii Europejskiej z 2009 roku, dotyczącej promocji wykorzystania odnawialnych źródeł energii założono, że w Polsce do 2020 roku docelowa ilość energii pochodząca z OZE musi wynieść 15% [2]. Duże nadzieje pokładane są w wodorze, ponieważ przekształcenie zawartej w nim energii chemicznej na mechaniczną czy elektryczną nie wiąże się z emisją gazów cieplarnianych. Stanowi on doskonały nośnik energii, jest łatwiejszy w magazynowaniu i tańszy w transporcie niż energia elektryczna. Przemawia za tym również obecny rozwój technologii w zakresie przechowywania wodoru oraz prowadzone badania i projekty. Również firmy motoryzacyjne wprowadzają pojazdy zasilane tym paliwem. Można stwierdzić, że światowa gospodarka będzie stopniowo przekształcała się w gospodarkę opartą na paliwie wodorowym, co wiąże się z ekspansją technologii wykorzystywania wodoru [4, 5, 7].

2. OBIEKT BADAŃ I STANOWISKO BADAWCZE

Do celów realizacji projektu zakupiono wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe typu PEM (przedstawione na rysunku 3), którego większość komponentów zostało opracowanych przez naukowców z uniwersytetu w Trieście (Włochy) [9]. Wyjątkiem jest komercyjna membrana produkcji niemieckiej firmy BASF.



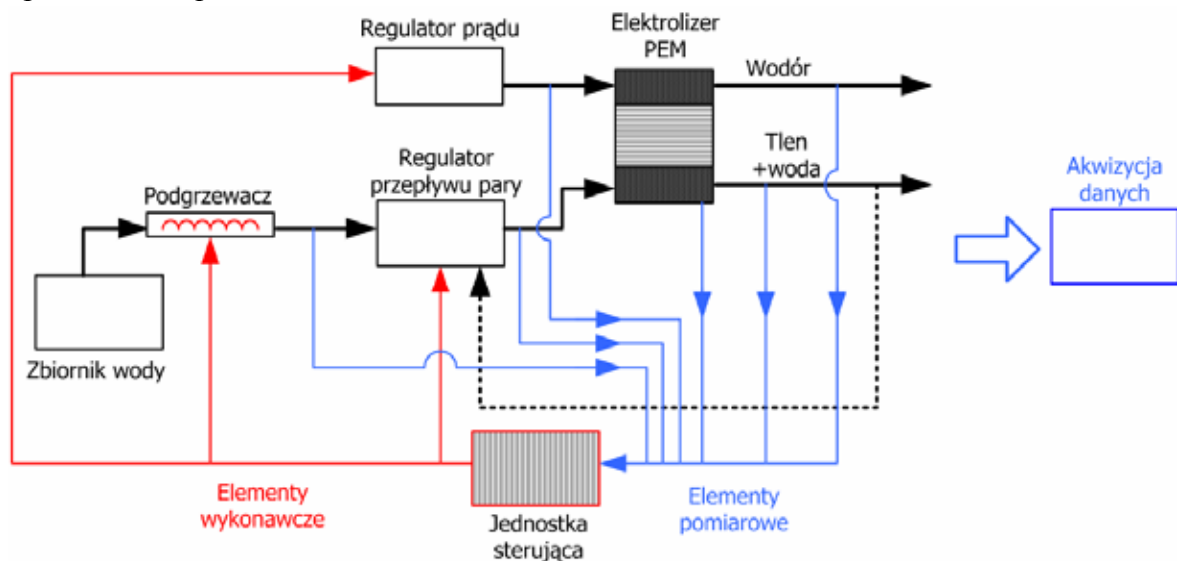
Rys. 3. Badawcze ogniwo paliwowe typu HTPEM

Źródło: Opracowanie własne.

Parametry ogniwa paliwowego:
 rodzaj membrany – PBI z kwasem fosforowym,
 materiał membrany – BASF Celtec® P-1000,
 powierzchnia czynna – 50 cm²,
 ilość komórek – 1.

W skład planowanego stanowiska badawczego będą wchodziły następujące komponenty (rys. 4):

- zbiornik ciśnieniowy pary wodnej wraz z wtryskiwaczem pary wodnej,
- regulator przepływu pary,
- badawcza jednostka sterująca,
- elektrolizer HTPEM,
- przetworniki pomiarowe.



Rys. 4. Schemat stanowiska badawczego

Źródło: Opracowanie własne.

Problem naukowy dotyczący pracy elektrolizera PEM zasilanego parą wodną polega na jednoczesnej kontroli trzech parametrów:

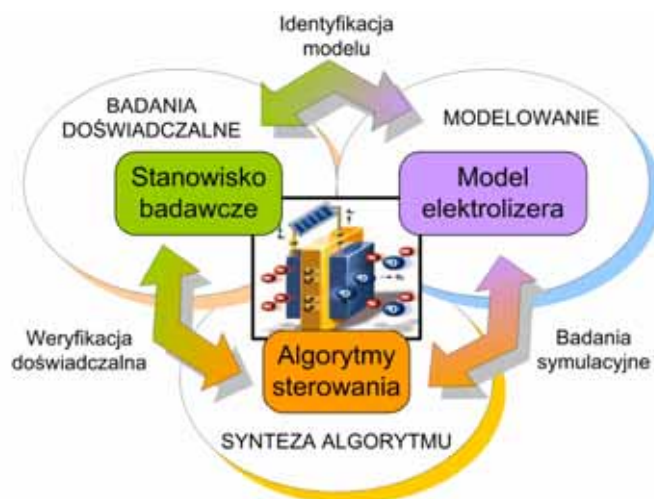
- temperatury pary wodnej,
- ciśnienia pary wodnej,
- zawartości tlenu w parze wodnej wypływającej z elektrolizera.

Sterowanie temperaturą i ciśnieniem pary wodnej doprowadzanej do elektrolizera realizowane będzie za pomocą wtryskiwacza i zbiornika ciśnieniowego (akumulacyjnego). Dodatkowo planowane są badania nad ponownym wykorzystaniem pary wodnej, która wypływa z elektrolizera. Optymalizacja zużycia energii niezbędnej do wytworzenia pary wodnej ciągle pozostaje jednym z najważniejszych problemów do rozwiązania przed wprowadzeniem na rynek komercyjnych elektrolizerów PEM. Brak jest informacji dotyczących sterowania procesem roboczym elektrolizera PEM zasilanego parą wodną. Dlatego istnieje potrzeba wykonania badań tego procesu. Najważniejszym czynnikiem wpływającym na zmniejszenie mocy biernej jest współczynnik nadmiaru pary wodnej.

Jednostka sterująca będzie urządzeniem badawczym rejestrującym informację z elementów pomiarowych (przepływomierzy, czujników temperatury, czujników ciśnienia) i realizującą funkcje sterujące za pomocą elementów wykonawczych (regulator ciśnienia pary wodnej, zasilacz elektryczny).

3. METODOLOGIA BADAŃ

Przedmiotem projektu jest optymalizacja procesu elektrolizy poprzez zastosowanie badawczego układu sterowania oraz wtryskowego regulatora przepływu pary wodnej. Wykonane badania doświadczalne przyczynią się do sporządzenia charakterystyk opisujących ilość produkowanego wodoru z zależności od przepływu pary wodnej, natężenia prądu zasilającego elektrolizer, jak również temperatury jego pracy. Schemat narzędzi i procedur badawczych wykorzystywanych w badaniach przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat używanych narzędzi i procedur badawczych

Źródło: Opracowanie własne.

Osiągnięcie postawionych celów pozwoli na odpowiedź na pytania:

1. W jaki sposób należy sterować procesem roboczym elektrolizera (ciśnieniem i temperaturą pary wodnej), aby zapewnić maksymalną sprawność oraz niezawodność elektrolizera z membraną PEM, pracującego w wysokiej temperaturze?
2. Jaką sprawność produkcji wodoru uzyskuje się dzięki wykorzystaniu energii cieplnej zawartej w parze wodnej w elektrolizerach opartych na membranie PEM?

PODSUMOWANIE

Większość długoterminowych prognoz dotyczących wykorzystania wodoru jako akumulatora energii uwzględnia proces elektrolizy. Sprawność rozszczepiania energii podczas elektrolizy jest raczej niska przy wykorzystaniu konwencjonalnych elektrolizerów zatem istnieje potencjał do jej zwiększania. Zdecentralizowana produkcja wodoru za pomocą elektrolizy jest korzystna z kilku powodów. Jeśli rozważymy wykorzystanie odnawialnych źródeł energii (elektrownie wodne, wiatraki, ogniwa słoneczne, itp.), elektroliza jest praktycznym sposobem zamiany nadwyżki energii elektrycznej w energię chemiczną do wykorzystania, gdy zachodzi taka potrzeba. Jednym ze sposobów jest wykorzystanie wysokotemperaturowej elektrolizy pary wodnej (powyżej 100°C).

W temperaturze powyżej temperatury wrzenia wody, efektywność energetyczna podziału wody może być znacznie poprawiona z powodu zmniejszenia wymaganej energii termodynamicznej, zwiększenia kinetyki elektrody oraz możliwości integracji z systemami odzysku ciepła. Także inne funkcje operacyjne, takie jak sterowanie przepływem pary, temperaturą ogniwa i chłodzeniem są łatwiejsze dla systemów parowych. Jednakże zwiększa to wymagania jeśli chodzi o stabilność korozyjną i cieplną wszystkich komponentów [8]. Dlatego powszechnie znana możliwość pracy niskotemperaturowych ogniw PEM w trybie odwrotnym (czyli elektrolizera) nie jest już tak oczywista w przypadku ogniw wysokotemperaturowych.

Autorzy projektu planują przeprowadzenie prac badawczych, które przyczynią się do zmniejszenia energochłonności produkcji wodoru. Będzie to zrealizowane poprzez zastosowanie pary wodnej zamiast wody oraz opracowanie systemu sterowania procesem produkcji wodoru. Natomiast redukcja zużycia energii przez generator pary zasilającej elektrolizer PEM jest możliwa właśnie dzięki zastosowaniu efektywnych technik sterowania oraz ponownego wykorzystania pary wodnej wypływającej z elektrolizera. Przyszłe wyniki prac badawczych zostaną zaprezentowane w kolejnych edycjach konferencji EKOENERGIA.

ANALYSIS OF THE HTPEM FUEL CELL OPERATION OPPORTUNITY IN THE ELECTROLYZER MODE

Abstract

This article aims to analyze the possibility of using high-temperature PEM fuel cells (HTPEM) in cell mode. The article contains a description of the current state of knowledge in both fields of electrolyzers and fuel cells.



LIDER/04/45/L-2/10/NCBIR/2011

Badania i rozwój sterowania energooszczędnym elektrolizerem PEM pracującym w podwyższonej temperaturze



BIBLIOGRAFIA

1. Barbir F.: *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*. Solar Energy 2005, Vol. 78.
2. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
3. Grigoriev S.A., Poremsky V.I., Fateev V.N.: *Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy*, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, Vol. 31.
4. Kotowski W.: *Gdy zabraknie ropy i gazu. Wodór staje się paliwem przyszłości*. Nafta & Gaz Biznes, 2004, nr 2.
5. Małek A., Grabowski Ł., Wendeker M.: *Ekologiczne systemy generowania mocy oparte na ogniowach paliwowych typu PEM*. V Konferencja Naukowa Ekoenergia '2010, Lublin 17.12.2010. Autobusy – Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe, 2010 nr 11.
6. Millet P., Ngameni R., Grigoriev S. A.: *PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development*. International Journal of hydrogen energy, 2010, Vol. 35.
7. Molenda J.: *Fundamentalne znaczenie badań naukowych dla rozwoju gospodarki wodowej*. Polityka Energetyczna, Tom 11, Zeszyt 2/2008.
8. Nikiforov A.V., Petrushina I.M., Christensen E.: *Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolyzers*. International Journal of hydrogen energy, 2011, Vol. 36.
9. Zuliani N., Radu R., Taccani R.: *Design and experimental characterization of a 350 W high temperature PEM fuel cell stack*. 9th YSESM, Trieste, Italy, July 7-9, 2010.

Recenzent: prof. dr hab. **Janusz Mysłowski** – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Autorzy:

dr inż. **Arkadiusz Małek** – Wyższa Szkoła Przedsiębiorczości i Administracji w Lublinie

dr inż. **Łukasz Grabowski** – Politechnika Lubelska

dr inż. **Konrad Pietrykowski** – Politechnika Lubelska

mgr inż. **Rafał Sochaczewski** – Politechnika Lubelska

mgr inż. **Barański Grzegorz** – Politechnika Lubelska

mgr inż. **Marcin Szlachetka** – Politechnika Lubelska

mgr inż. **Michał Gęca** – Politechnika Lubelska