

Technologie przyszłości – wodór

Technologies of the future - hydrogen

Rostyslav Levchenko¹

¹Akademia im. Jakuba z Paradyża, ul. Teatralna 25, 66-400 Gorzów Wielkopolski

Abstract: Hydrogen is one of the simplest elements in the Periodic Table. In addition, the most abundant in nature, which can be obtained, among others from fossil fuels, biomass or by electrolysis of water. The production of hydrogen from renewable sources and its use in fuel cells gives hope for clean transport and independence from fuel importers. Hydrogen fuel has the potential to revolutionize our transport and perhaps even the entire energy sector. This paper discusses the basic issues related to the production of hydrogen, e.g. in the process of photo-electrolysis, thermal dissociation and gasification. The next part deals with the topic of fuel cells - their operation and advantages of use. The last part of the article deals with topics related to hydrogen cars.

Streszczenie: Wodór jest jednym z najprostszych pierwiastków układu okresowego. Dodatkowo najliczniej występujący w przyrodzie, którego można otrzymać m.in. z paliw kopalnych, biomasy lub poprzez elektrolizę wody. Produkcja wodoru ze źródeł odnawialnych i użycie go w ogniwach paliwowych daje nadzieję na czysty transport i uniezależnienie się od importerów paliw. Paliwo wodorowe ma potencjał zrewolucjonizować nasz transport a być może nawet całą energetykę. W niniejszej pracy zostały omówione podstawowe zagadnienia związane z wytwarzaniem wodoru m.in. w procesie fotoelektrolizy, dysocjacji termicznej oraz gazyfikacji. W dalszej części została poruszona tematyka ogniw paliwowych – ich działanie oraz zalety stosowania. Ostatnia część artykułu dotyczy tematyki związanej z samochodami wodorowymi.

Key words: hydrogen, photoelectrolysis, gasification, hydrogen cell, gasification, electrolytic dissociation

Słowa kluczowe: wodór, fotoelektroliza, gazyfikacja, ogniwo wodorowe, gazyfikacja, dysocjacja elektrolityczna

1. Wstęp

Idea budowy silnika wodorowego sięga 1806 r. Jej twórcą był Francois Isaac de Rivaz, który uzyskał wodór z wody metodą elektrolizy. Najwyraźniej silnik wodorowy "narodził się" na długo przed pojawieniem się szeregu kwestii związanych z ochroną środowiska i toksycznością spalin. Innymi słowy, próby uruchomienia silnika spalinowego napędzanego wodorem nie miały na celu ochrony środowiska, ale trywialne wykorzystanie wodoru jako paliwa. Kilkadziesiąt lat później (w 1841 r.) wydano pierwszy patent na taki silnik, a w 1852 r. w Niemczech pojawił się egzemplarz, który z powodzeniem pracował na mieszaninie powietrza i wodoru [1].

Borys Isaakowicz Szelisz zaproponował również wykorzystanie mieszaniny wodoru i powietrza jako paliwa do silników spalinowych, po czym jego pomysły szybko znalazły praktyczne zastosowanie. W efekcie powstało około pół tysiąca silników zasilanych wodorem [2].

O silnikach tych zaczęto mówić dopiero wtedy, gdy w latach 70. nastąpił kryzys paliwowy. W efekcie w 1979 roku BMW zbudowało samochód, którego silnik jako główne paliwo wykorzystywał wodór. Urządzenie pracowało stosunkowo stabilnie, bez wybuchów i emisji pary wodnej [jak wyżej lit].

Inni producenci samochodów również rozpoczęli prace w tej dziedzinie, co zaowocowało nie tylko wieloma prototypami, ale także całkiem udanymi przykładami silników zasilanych wodorem (wodorowe silniki benzynowe i wysokoprężne) pod koniec XX wieku [2].

Jednak po zakończeniu kryzysu paliwowego prace nad paliwem wodorowym również zostały wstrzymane. Obecnie zainteresowanie alternatywnymi źródłami energii ponownie wzrasta z powodu poważnych obaw o środowisko, ale także dlatego, że zasoby ropy naftowej na naszej planecie szybko się kurczą, a ceny produktów naftowych rosną [2].

2. Wytwarzanie wodoru [3]

Sposoby produkcji wodoru z innych paliw i OZE:

- fotoelektroliza;
- procesy biologiczne,
 - fermentacja mikroorganizmów,
 - fotosynteza glonów algae;
- gazyfikacja:
 - węgla i koksu,
 - biomasy;
- reforming węglowodorów parą wodną;
- dysocjacja termiczna;
- elektroliza.

Fotoelektroliza

Proces ten zachodzi w układzie przypominającym ogniwo fotowoltaiczne zanurzone w wodzie, w którym promienie świetlne pobudzają półprzewodnik do rozszczepienia cząsteczek wody. Ogniwo fotoelektryczne w połączeniu z katalizatorem działa jak elektrolizer.

Fotosynteza

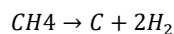
Pierwszym stopniem fotosyntezy jest biologiczna elektroliza. Zachodzi ona w komórce podczas absorpcji światła przez chlorofil. Enzymy używają tej energii do podziału cząsteczki wody na tlen i wodór, by następnie tlen wykorzystać w dalszych procesach biologicznych a wodór połączyć w węglowodór. Niektóre organizmy w procesie fotosyntezy zamiast uwalniać węglowodór uwalniają czysty wodór.

Biomasa

Proces jest podobny do reformingu węglowodorów. Pod wpływem wysokiej temperatury z biomasy otrzymuje się gaz, który w obecności pary wodnej ulega rozkładowi. Dwutlenek węgla będący produktem ubocznym jest absorbowany przez rośliny z których pochodzi biomasa.

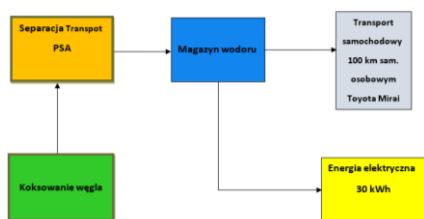
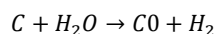
Dysocjacja termiczna

Metoda ta polega na podgrzewaniu węglowodorów bez dostępu tlenu do wysokiej temperatury co prowadzi do rozpadu ich na atomy węgla i wodoru. Proces ten produkuje wodór bez dwutlenku węgla, który jest szkodliwym gazem cieplarnianym. Reakcja z wykorzystaniem metanu ma postać:



Gazyfikacja węgla i koksu

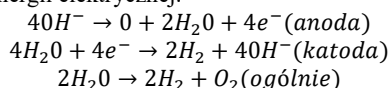
Metoda ta polega na podgrzaniu węgla do temperatury około 900°C, w której to węgiel zamienia się w gaz i następnie jest mieszany z parą wodną w obecności katalizatora, najczęściej niklu (Rys. 1):



Rys. 1. Gazyfikacja koksu [4]

Elektroliza

Metoda ta pozwala na otrzymanie wodoru najwyższej czystości, przekraczającej 99,9% i polega na rozbiciu cząsteczki wody ($H_2O + O$) na dwa składowe elementy wodór (H_2) i tlen (O_2) poprzez dostarczenie energii elektrycznej.



Podstawą procesu elektrolizy jest reakcja elektrochemiczna rozpadu cząsteczki wody na wodór i tlen z wykorzystaniem prądu elektrycznego.

Budowa elektrolizerów jest stosunkowo prosta – składa się on z dwóch metalowych elektrod zawieszonych w wodnym roztworze elektrolitu. W momencie dostarczenia prądu, na anodzie wytwarza się tlen, a na katodzie wodór.

Przesyłanie i magazynowanie paliwa wodorowego

Prześył wodoru oraz magazynowanie wodoru może mieć miejsce bezpośrednio w systemie gazociągów oraz w podziemnych magazynach gazu, które są również elementem sieci gazowej, w szczególności tzw. magazyny kavernowe w wysadach solnych. Proces transportu mieszanin gazu ziemnego z wodorem musi być jednak technicznie i ekonomicznie możliwy i przede wszystkim bezpieczny w kontekście infrastruktury przesyłowej jak i odbiorców końcowych [5].

Spośród wielu możliwych sposobów magazynowania wodoru największe znaczenie wydają się mieć [6]:

a) podziemne składowanie wodoru;

b) zbiorniki ciśnieniowe;

c) skraplanie wodoru i kriogeniczne jego przechowywanie;

d) wykorzystanie wodorków metali i nanostruktur węglowych.

Wodór przechowuje się w następujących postaciach:

- wodór skroplony przechowywany w zbiornikach kriogenicznych – ma temperaturę wrzenia pod ciśnieniem normalnym 20,4 K i wymaga wysokosprawnej izolacji kriogenicznej [7];
- wodór sprężony – obecnie buduje się zbiorniki pozwalające na przechowywanie wodoru sprężonego do ciśnienia 700 bar [7];
- do transportu rurociągowego: wysoka wydajność, średnie ciśnienie 2–7 MPa, wysoka niezawodność pracy [6];
- terminale końcowe: średnia wydajność, wysokie ciśnienie 35 MPa, wysoka niezawodność [6];
- stacje tankowania samochodów: małe wydajności, wysokie ciśnienie 70–90 MPa, wysoka niezawodność (wodór kriogenicznie wykroplony do tankowania samochodów: –253°C, 70 MPa, wodór gazowy do tankowania samochodów: 20 do 60°C, ciśnienie do 70 MPa) (teoretyczna energia niezbędna do izotermicznego sprężenia wodoru od 2 do 35 MPa wynosi 1,05 kWh/kg oraz tylko 1,36 kWh/kg wodoru przy sprężeniu wodoru do 70 MPa) [6];
- składowanie w kavernach: ciśnienie minimalne 5,8 MPa, ciśnienie maksymalne 17,5 MPa [6].

Przesyłanie i dystrybucja mogą odbywać się również w transporcie:

- drogowym,
- rzecznym
- kolejowym w odpowiednich zbiornikach lub butlach.

Obecnie przesył czystego wodoru za pomocą rurociągów jest relatywnie rzadkim rozwiązaniem w skali światowej.

3. Rodzaje ogniw paliwowych

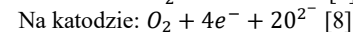
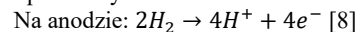
Ogniwa paliwowe zalicza się do grupy technologii konwersji energii o największym potencjale do budowy układów ko- i poligeneracyjnych w skali od mikro do dużych.

Wyróżnikiem ogniw paliwowych jest ich wysoka sprawność, osiągnięta już w mocach na poziomie pojedynczych kilowatów.

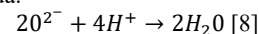
Działanie ogniwa paliwowego

Pojedyncze ogniwo działa przy napięciu w zakresie od 0,6 do 0,8 V i wytwarza prąd na aktywnej powierzchni. Reakcja chemiczna zachodząca w ogniwie polega na rozbiciu wodoru na proton i elektron na anodzie, a następnie na połączeniu substratów reakcji na katodzie. Procesom elektrochemicznym towarzyszy przepływ elektronu od anody do katody z pominięciem nieprzepuszczalnej membrany. W wyniku elektrochemicznej reakcji wodoru i tlenu powstaje prąd elektryczny, woda i ciepło. Paliwo - wodór w stanie czystym lub w mieszaninie z innymi gazami - jest doprowadzany w sposób ciągły do anody, a utleniacz - tlen w stanie czystym lub mieszaninie (powietrze) - podawany jest w sposób ciągły do katody.

Reakcje w ogniwie paliwowym reakcje chemiczne zachodzące w ogniwie paliwowym:



Następnie jony wodorowe H^+ są zobojętniane zjonizowanym tlenem i powstaje woda:



Poniżej przedstawiono podstawowe typy ogniw paliwowych [3]:

- ogniwa paliwowe z membraną wymiany protonów (nazywane też ogniwami paliwowymi z elektrolitem polimerowym (PEMFC));
- alkaliczne ogniwa paliwowe (AFC);

- ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC);
- ogniwa paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (SOFC);
- ogniwa paliwowe ze stopionym węglanem (MCFC);
- bezpośrednio ogniwa metanolowe (DMFC).

Zalety ogniw paliwowych [3]

- Wysoka jakość dostarczanej energii. Energia dostarczana przez ogniwa paliwowe jest bardzo odporna na zakłócenia. Ogniwa paliwowe są idealnym źródłem zasilania dla urządzeń medycznych, aparatury pomiarowej, komputerów itp.
- Wysoka sprawność. Ogniwa paliwowe charakteryzują się wysoką gęstością energetyczną. Ogniwo paliwowe jest zawsze mniejsze i lżejsze od innych źródeł energii o porównywalnej mocy. Ponadto ogniwa paliwowe generują energię bezpośrednio z reakcji chemicznej, nie zachodzi więc proces spalania paliwa.
- Możliwość stosowania różnych rodzajów paliw. Ogniwa paliwowe mogą być zasilane każdym paliwem bogatym w wodór. Uzyskiwanie wodoru z paliwa może przebiegać wewnątrz ogniwa paliwowego, tzw. wewnętrzny reforming lub poza ogniwem w zewnętrznym urządzeniu zwanym: fuel reformer. Dzięki zjawisku elektrolizy, wodór dla ogniwa paliwowego można wytwarzać korzystając ze źródeł energii alternatywnej.
- Skalowalność. Pojedyncze ogniwa paliwowe można łączyć ze sobą.

Do wad praktycznie wszystkich rodzajów ogniw paliwowych można zaliczyć:

- Produkcja ogniw paliwowych jest kosztowna z powodu stosowania drogich materiałów konstrukcyjnych o szczególnych właściwościach. Trudno jest znaleźć tanie zamienniki tych materiałów.
- Technologia produkcji paliwa jest droga i skomplikowana oraz wymaga dodatkowej energii.
- Przy stosowaniu innych paliw niż wodór, wydajność w trakcie pracy stopniowo maleje. Spowodowane jest to degradacją elektrolitu oraz zatruciem katalizatorów.

Wodór w turbinach gazowych [9]

Wodór jako paliwo dla turbiny gazowej może być wykorzystywany na dwa zasadnicze sposoby:

- spalanie w czystym tlenie (który jest produktem ubocznym wytwarzania wodoru);
- wykorzystanie klasycznej turbiny gazowej pracującej w obiegu otwartym, pobierającej z otoczenia powietrze do spalania i odprowadzającej do otoczenia spaliny.

W pierwszym przypadku mamy do czynienia z zamkniętym obiegiem termodynamicznymi, a więc przyrastaniem, w wyniku utleniania wodoru, ilości wody w obiegu. W konsekwencji nadmiar czynnika (powstającej wody) odprowadzany jest do otoczenia.

W drugim przypadku można realizować instalacje oparte na obecnie rozwijanych turbinach gazowych, prowadząc ich ewolucję od współspalania wodoru z niewielkim udziałem energetycznym aż do spalania czystego wodoru w powietrzu. W przypadku spalania czystego wodoru praktycznie jedynym produktem utleniania paliwa staje się para wodna.

Spaliny w tym przypadku powstają jako w zasadzie wolne od CO₂. Ten nurt koncepcyjny dominuje obecnie w pracach nad wykorzystaniem wodoru do spalania w turbinach gazowych. Wszyscy producenci turbin gazowych wielkiej mocy oraz szereg producentów turbin mniejszych deklarują zdolność do wytwarzania maszyn zdolnych do współspalania wodoru z gazem ziemnym obecnie lub w okresie najbliższych kilku lat (do roku 2023). Podobnie wszyscy

deklarują zdolność do przygotowania rozwiązań umożliwiających podjęcie produkcji turbin spalających czysty wodór do roku 2030.

Czystość paliwa jest czynnikiem warunkującym poprawną pracę turbin gazowych, szczególnie wyposażonych w niskoemisyjne systemy spalania. W paliwach gazowych zasilających turbiny wyposażone w takie systemy spalania z reguły wymaga się absolutnego braku cząstek stałych oraz kropelek cieczy. Podobne wymagania powinny odnosić się do wodoru. W praktyce można stwierdzić, że wymagania dotyczące czystości wodoru dla turbin gazowych są jednak znacząco mniej restrykcyjne niż w przypadku motoryzacji. Oczyszczyć wodór od tlenu można w ten sposób, że doprowadza się w obecności katalizatora (palladowego, platynowego, chromo-niklowego) do spalania części wodoru i wytworzenia wody, którą można stosunkowo prosto usunąć, stosując metody adsorpcyjne.

Turbina gazowa spalająca wodór jest urządzeniem praktycznie bezemisyjnym, której produktem spalania jest woda.

Samochody wodorowe

Zasada działania

Silnik wodny jest rodzajem silnika, który wykorzystuje wodór jako paliwo do wytwarzania energii. Silnik składa się z dwóch głównych części - ogniwa paliwowego jako głównego generatora energii oraz silnika elektrycznego służącego do zmiany jej rodzaju.

Na początek, wodorowy silnik spalinowy nie różni się zbytnio pod względem konstrukcyjnym od konwencjonalnego silnika spalinowego. Te same cylindry i tłoki, komora spalania i składany mechanizm korbowy do przekształcania ruchu posuwisto-zwrotnego w użyteczną pracę. Tyle tylko, że to nie benzyna, gaz czy mieszanka powietrza i wodoru spala się w cylindrach.

Pierwszym problemem jest sposób pozyskania niezbędnego wodoru. Jak wiadomo, wodór znajduje się w wodzie i jest powszechnie występującym pierwiastkiem, ale prawie nigdy nie występuje w czystej postaci. Z tego powodu, aby uzyskać maksymalną autonomię, w pojeździe musi być oddzielnie zainstalowana jednostka wodorowa, która rozbija wodę, umożliwiając zasilanie silnika niezbędnym paliwem. Ogniwa paliwowe oddzielają wodór od wody. Silnik elektryczny wykorzystuje dla ruchu samochodu powstały wodór (Rys. 2).



Rys. 2. Sposób pozyskiwania wodoru w samochodzie [10]

Pierwsze seryjnie produkowane auto na wodór **Toyota Mirai** - Japonia 2014 (Rys. 3). Typ ogniwa: paliwowe ogniwo paliwowe z polimerowym elektrolitem. Silnik elektryczny Toyoty Mirai II rozwija maksymalną moc 182 KM, co pozwala uzyskać przyzwoite osiągi: prędkość maksymalną 175 km/h i przyspieszenie od 0 do 100 km/h w 9,2 sekundy. Dzięki wyższej mocy, obniżonej masie własnej, poprawionej wydajności i większej objętości zbiorników (5,6 kg wodoru, o 1 kg więcej niż poprzednio) zasięg ma wynosić do 650 km. Jazda nowym Miraiem ma być nie tylko efektywna, ale i przyjemna.



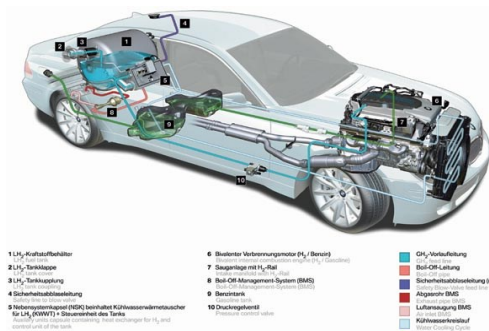
Rys. 3. Toyota Mirai [10]



Rys. 3b. Napęd wodorowy w samochodzie Toyota Mirai [10]

Samochód BMW Hydrogen 7 napędzany silnikiem wodorowym (Rys. 4).

Jednostką napędową w BMW Hydrogen 7 jest 12-cykindrowy silnik o mocy 191 kW (260 KM) i maksymalnym momencie obrotowym, który zapewnia przyspieszenie do 100 km/h w 9,5 s. Prędkość maksymalna wynosi 230 km/h, ale tylko z tego powodu, że jest ograniczona systemem elektronicznym. Na pełnym zbiorniku wodoru można przejechać ok. 700 km, co stanowi zaletę, gdyż na chwilę obecną infrastruktura stacji z paliwem wodorowym jest wyjątkowo skromna [9].



Rys. 4. Samochód napędzany silnikiem wodorowym BMW Hydrogen 7 [11]

Zalety i wady samochodów wodorowych:

- szybkie tankowanie;
- emisja przyjazna dla środowiska;
- cicha praca jednostki napędowej
- ogniwo paliwowe nie wymaga częstej konserwacji;
- w porównaniu z pojazdami elektrycznymi, układ napędowy i źródło zasilania są bardziej stabilne, nawet w ujemnych temperaturach;

- produktem spalania wodoru jest woda. Jest to zatem paliwo najbardziej przyjazne dla środowiska;
- w przypadku najmniejszego wycieku gazu istnieje duże ryzyko zapalenia się iskiei;
- wodór jest pozyskiwany na różne sposoby, zwłaszcza z minerałów;
- konserwacja jest kosztowna;
- wysoka cena zakupu w porównaniu z samochodami elektrycznymi;
- brak stacji tankowania wodoru sprawia, że samochody wodorowe nie są konkurencyjne w stosunku do samochodów konwencjonalnych;
- ciężkie składowanie i zagrożenia związane z transportem wodoru;
- brak wykwalifikowanego personelu do naprawy urządzeń wodorowych;
- jednym z problemów związanych z pojazdami napędzany wodorem jest wysoki koszt platyny, niezbędnej do przeprowadzenia reakcji chemicznej w silniku.

4. Podsumowanie

Większość producentów samochodów zwróciło uwagę na kwestię globalnego ocieplenia i podjęło współpracę celem znalezienia rozwiązań tego problemu. Istnieje wyjście z sytuacji: odkryto nowe technologie, pojawiły się nowe samochody napędzane energią elektryczną, wodą, cyklem mieszanym. Główną ideą i motywacją do powstania tych samochodów była chęć wynalezienia alternatywnego paliwa.

Głównym problemem samochodów wodorowych jest brak reklamy i promocji ich na równi z samochodami elektrycznymi. Jeśli weźmiemy pod uwagę statystyki światowe tylko dla roku 2020, sprzedano ponad trzy miliony samochodów elektrycznych, podczas gdy w całej produkcji samochodów wodorowych sprzedano mniej niż sto tysięcy.

Chiny zamierzają do 2025 r. wprowadzić na drogi 100 tys. samochodów wodorowych. Jeżeli będziemy prowadzić taką samą politykę jak Chiny, czyli tworzyć taką samą infrastrukturę jak dla samochodów elektrycznych i popularizować te samochody przez internet, aby zachęcić ludzi z kraju do kupowania samochodów wodorowych, np. robić darmowe parkingi w mieście, czy obniżyć podatki dla ludzi posiadających te samochody, w niedalekiej przyszłości ludzie będą kupować te samochody i z nich korzystać.

Literature

[1] <https://www.thoughtco.com/who-invented-the-car-4059932> (listopad 2021)

[2] https://pl.mirarh.ru/silnik-wodorowy-zasada-dzialania-i-urzadzenie/#Historia_silnika_wodorowego (listopad 2021)

[3] https://ooidkz.wckp.lodz.pl/sites/default/files/ogniwa_paliwo-ekologia.pdf (listopad 2021)

[4] <http://www.ichpw.pl/wp-content/uploads/2018/10/%C5%9Ac%C4%85%C5%BCko-Wodor-paliwo-przysz%C5%82o%C5%9Bci.pdf> (listopad 2021)

[5] Zespół ds. Rozwoju Przemysłu OZE i Korzyści dla Polskiej Gospodarki. Gospodarka Wodorowa, Raport Zespołu Nr 4, Warszawa, maj 2020.

[6] Chmielniak T., Lepczyński S., Mońka P., Energetyka wodorowa – podstawowe problemy, Polityka energetyczna, T. 20, Z. 3 (2017), s. 55-66.

[7] Wiącek D., Wodór jako paliwo przyszłości, Autobusy Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe, Nr 10 (2011), s. 446-451.

[8] Lejda K., Siedlecka S., Wodór jako proekologiczne źródło energii w aplikacjach do pojazdów samochodowych, Logistyka, Logistyka - nauka, Nr 6 (214), CD 1, s. 190-200.

- [9] Nowicki J., Wstęp do energetyki wodorowej. XXII Sympozjum Oddziału Poznańskiego Stowarzyszenia Elektryków Polskich „WSPÓŁCZESNE URZĄDZENIA ORAZ USŁUGI ELEKTROENERGETYCZNE, TELEKOMUNIKACYJNE I INFORMATYCZNE”, SIECI I INSTALACJE 2019, 20 ÷ 21 LISTOPADA 2019, s. 1-6.
- [10] <https://www.motofakty.pl/artikel/galeria/samochod-na-wodor-jak-dziala> (listopad 2021)
- [11] <http://www.hydrogen-motors.com/BMW/BMW%20Hydrogen%207.html> (listopad 2021)

Opiekun naukowy: dr inż. Anna Fajdek – Bieda, Akademia im. Jakuba z Paradyża, Wydział Techniczny, ul. Fryderyka Chopina 52, 66-400 Gorzów Wielkopolski