

**Wodór  
nośnikiem  
energii**



Leszek Romański

# Wodór nośnikiem energii

Wrocław 2007

*Opiniodawca*

prof. zw. dr hab. inż. Krystian Ledwoń

*Redaktor merytoryczny*

prof. dr hab. Włodzimierz Białczyk

*Opracowanie redakcyjne i korekta*

Janina Szydłowska

*Łamanie*

Teresa Alicja Chmura

*Projekt okładki*

Krzysztof Wyszatycki

Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu nr 554

Monografie LII

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu,  
Wrocław 2007

ISSN 1897-208 X

ISSN 1898-1151

ISBN 978-83-60574-12-6

**WYDAWNICTWO UNIwersytetu PRZYRODniczego WE WROCLAWIU**

**Redaktor naczelny – prof. dr hab. Andrzej Kotecki**

**ul. Sopocka 23, 50-344 Wrocław, tel./fax (071) 328-12-77**

**e-mail: [wyd@ozi.ar.wroc.pl](mailto:wyd@ozi.ar.wroc.pl)**

---

Nakład 100 + 16 egz. Ark. druk. 6,75

Druk i oprawa: F.P.H. ELMA

*Pamięci mojego ojca  
Józefa Romańskiego „Orszy”  
i partyzantów AK z grupy Dęba i Jędrusiów*



# SPIS TREŚCI

<b>1. WSTĘP .....</b>	<b>9</b>
<b>2. CHARAKTERYSTYKA WODORU .....</b>	<b>12</b>
Literatura do rozdziału 2 .....	17
<b>3. METODY OTRZYMYWANIA WODORU .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Termochemiczne metody otrzymywania wodoru .....</b>	<b>19</b>
3.1.1. Reforming .....	19
3.1.1.1. Otrzymywanie wodoru w procesie reformingu benzyny .....	19
3.1.1.2. Reforming węglowodorów parą wodną .....	19
3.1.2. Gazyfikacja i piroliza .....	21
3.1.2.1. Gazyfikacja węgla lub koksu .....	22
3.1.2.2. Gazyfikacja biomasy .....	25
3.1.2.3. Termoliza wody .....	29
<b>3.2. Elektrolityczny rozkład wody .....</b>	<b>30</b>
<b>3.3. Fotolityczny rozkład wody .....</b>	<b>35</b>
3.3.1. Proces fotobiologiczny .....	35
3.3.2. Fotoelektroliza wody .....	36
<b>3.4. Koszty wytwarzania wodoru .....</b>	<b>38</b>
Literatura do rozdziału 3 .....	39
<b>4. MAGAZYNOWANIE WODORU .....</b>	<b>41</b>
4.1. Magazynowanie wodoru w postaci gazowej .....	41
4.2. Magazynowanie wodoru w postaci ciekłej .....	43
4.3. Magazynowanie wodoru w ciele stałym .....	45
4.3.1. Magazynowanie w postaci „wodorków fizycznych” .....	46
4.3.2. Magazynowanie w postaci „wodorków chemicznych” .....	49
4.3.3. Magazynowanie w nanomateriałach węglowych .....	50
Literatura do rozdziału 4 .....	52
<b>5. OGNIWA PALIWOWE .....</b>	<b>53</b>
4.1. Historia ogniw paliwowych .....	54
5.2. Zasada działania ogniwa paliwowego .....	55

<b>5.3. Rodzaje ogniw paliwowych</b>	<b>58</b>
5.3.1. Ogniw alakaliczne AFC	58
5.3.2. Ogniw polimerowe PEMFC	62
5.3.3. Ogniw alkoholowe DAFC	67
5.3.4. Ogniw z kwasem fosforowym PAFC	68
5.3.5. Ogniw węglanowe MCFC	70
5.3.6. Ogniw stałotlenkowe SOFC	74
5.3.6.1. Cylindryczne ogniw stałotlenkowe TSOFC	76
5.3.6.2. Średniotemperaturowe ogniw stałotlenkowe ITSOFC	78
5.3.7. Ogniw z regeneracją materiału paliwowego URFC	79
<b>Literatura do rozdziału 5</b>	<b>81</b>
<b>6. ZASTOSOWANIE WODORU W MOTORYZACJI</b>	<b>83</b>
<b>6.1. Wodór jako paliwo w silnikach spalinowych wewnętrznego spalania</b>	<b>83</b>
6.1.1. Wodór jako paliwo w silnikach z tłokami o ruchu posuwisto-zwrotnym	84
6.1.2. Wodór jako paliwo w silnikach z tłokami obrotowymi	86
<b>6.2. Wodór jako paliwo w silnikach zewnętrznego spalania</b>	<b>89</b>
6.2.1. Silnik Stirlinga	89
6.2.2. Silnik Ericssona	94
<b>6.3. Wodór jako paliwo w samochodach o napędzie elektrycznym</b>	<b>96</b>
<b>6.4. Wodór jako paliwo w silnikach lotniczych</b>	<b>102</b>
<b>Literatura do rozdziału 6</b>	<b>103</b>
<b>7. PODSUMOWANIE</b>	<b>104</b>



# 1

---

## WSTĘP

Ostatnie 150-lecie to historyczny proces przejścia od paliw stałych do paliw płynnych, tak ciekłych, jak i gazowych. Ta jakościowa zmiana nie rozwiązała jednak głównych problemów, które ludzkość musi rozwiązać w najbliższym czasie. Obecnie wykorzystywane paliwa płynne bazują na węglowodanach. Ich zasoby: ropy naftowej i gazu wyczerpią się odpowiednio po 50 i 80 latach. Węgiel kamienny, z którego można wytwarzać tego typu paliwa wystarczy na około 150 lat. Nasuwa się pytanie, co dalej. Naukowcy mają gotową odpowiedź – idealnym rozwiązaniem powinno być wykorzystanie wodoru, gdyż może on być ogólnie dostępny, ponieważ pierwiastek ten stanowi niemal 80% masy wszechświata. Teoretycznie więc ilość tego nośnika energii jest niewyczerpalna.

Drugi powód, dla którego obserwuje się coraz to większe zainteresowanie wodorem to większa świadomość ekologiczna i dbałość o środowisko naturalne. Świadomość zagrożeń w skali globu jest już faktem. Stosowane dawniej jak i obecnie paliwa są źródłem zwiększającej się emisji zanieczyszczeń i przyczyniają się do powstawania nieodwracalnych zmian w ekosystemach. Szczególnie niebezpieczna jest emisja gazów cieplarnianych, zwłaszcza dwutlenku węgla. Konsekwencją tej emisji, jak wynika z raportu „Stormy Europe” [WWF Polska], jest wzrost średniorocznej temperatury powietrza i oceanów o 0,7–2 °C, co nieuchronnie prowadzi do zmian klimatycznych. Piętno globalnego ocieplenia obserwuje się już w Europie (także w Polsce) w zauważalny sposób od dwóch lat. Na początku 2007 roku huragany nawiedziły zachodnią Europę (w tym naszego sąsiada Niemcy) do Polski dotarły również potężne wichury czyniąc wiele szkód. Przewiduje się, że w najbliższym czasie ilość dni wietrznych w Polsce wzrośnie o 50%. Wzrost temperatury przyczynia się także do topnienia lodowców i podniesienia się poziomu wód oceanów, konsekwencje są łatwe do przewidzenia. W wyniku spalania

wodoru uzyskuje się energię, a produktem ubocznym jest woda, a nie gazy cieplarniane, proces samodestrukcji można więc powstrzymać.

Trzeci argument przemawiający za *hydrogen economy* – gospodarką wodorową to bezpieczeństwo energetyczne poszczególnych krajów i gwarancja ich niezależności. Wodór może być dostępny lokalnie, natomiast duże zasoby kopalnych surowców energetycznych są w rękach nielicznych krajów. Jak pokazuje najnowsza historia ostatnich 40 lat kraje te wykorzystują niekiedy tę swoją uprzywilejowaną pozycję do nacisków gospodarczych i politycznych. Przykładem może być szantaż paliwowy zastosowany w latach siedemdziesiątych przez kraje OPEC w stosunku do USA – po wojnie izraelsko-arabskiej, „zakręcenie kurka” z gazem Białorusi przez Rosję celem wymuszenia sprzedaży im gazociągu białoruskiego, wstrzymanie dostaw ropy przez Rosję do litewskich Możejek po sprzedaży rafinerii polskiej firmie *Orlen* w 2006 roku.

Komisja Europejska w swoich licznych dokumentach (EUR 19466, EUR 19429) zwraca uwagę na ten problem i traktuje wodór jako istotny czynnik zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego krajów Unii przez dywersyfikację źródeł. Z myślą o tym bezpieczeństwie w roku 2003 powstała *Europejska Platforma Wodoru i Ogniw Paliwowych*. Jej głównym celem jest pomoc przy wdrożeniu gospodarki wodorowej na terenie państw członkowskich Unii Europejskiej.

Rozwój energetyki wodorowej był jednym z priorytetów VI Programu Ramowego Unii Europejskiej i kontynuowany jest w VII Programie Ramowym UE. Program ten obejmuje całokształt gospodarki wodorowej, a więc etap pozyskiwania, magazynowania, dystrybucji, i wykorzystania tego gazu. Te wszystkie działania są realizowane po to, aby nadrobić wieloletnie zaległości w tej dziedzinie w stosunku do USA i Japonii.

Sz szczególnie duże osiągnięcia mają te kraje w budowie ogniw paliwowych służących do wytwarzania prądu elektrycznego poprzez „zimne” spalanie wodoru. Zalety tego sposobu wytwarzania energii elektrycznej, przy którym produktami ubocznymi są woda i ciepło już dziś upoważniają do stwierdzenia, że metoda ta jest technologią przyszłości i wielką nadzieją ludzkości. Duże zainteresowanie tymi ogniwami wynika z tego, że w porównaniu do silników spalinowych charakteryzują się one dwukrotnie wyższą sprawnością i brakiem emitowania do atmosfery spalin. Są więc przyjazne tak człowiekowi jak i przyrodzie. Produktem spalania wodoru i tlenu jest czysta woda i ciepło. Stąd też od lat sześćdziesiątych XX wieku znajdowały się one na każdym amerykańskim statku kosmicznym. Pomimo że obecnie trwają dalej bardzo intensywne prace nad doskonaleniem tych ogniw, to ich idea była znana naukowcom już przed powstaniem pierwszych silników wewnętrznego spalania. Podwaliny teoretyczne funkcjonowania ogniwa paliwowego, a dokładnie wodorowego już w roku 1838 przedstawił Europejczyk, szwajcarski aptekarz, chemik Christian Friedrich Schönbein, a zbudował je rok później Walijczyk William Grove. Urządzenie było jednak mało efektywne i dlatego nie budziło w tych czasach większego zainteresowania. Pierwsze próby zastosowania rejestruje się dopiero 120 lat później, kiedy między innymi do napędu traktora Harry Ihig zastosował 15 kW ogniwo paliwowe.

Aby nadrobić wspomniane już zaległości w energetyce wodorowej UE w ciągu ostatnich tylko trzech lat wydała na badania związane tylko z budową i zastosowaniem ogniw paliwowych kwotę 2 mld euro. Nie mniejsze nakłady muszą być i są przeznaczone na rozwiązanie problemów związanych z ekonomicznym i bezpiecznym dla środo-

wiska pozyskiwaniem wodoru. Obecnie stosowane przemysłowe metody wytwarzania wodoru na cele paliwowe są bardzo energochłonne i praktycznie nieopłacalne, gdyż do wyprodukowania 1 kg gazu potrzeba więcej energii niż się później uzyska w silnikach spalinowych czy też w ogniach paliwowych.

Następny problem, który należy rozwiązać, to sposób magazynowania wodoru. Gaz ten będąc najlżejszym z pierwiastków praktycznie ucieka sukcesywnie z każdego zbiornika magazynującego. Może się więc okazać, że po zatankowaniu do pełna zbiornika samochodowego i pozostawieniu pojazdu na miesiąc na parking, będziemy musieli chcać odjechać, zatankować ponownie.

Przedstawione argumenty dowodzą, że wodorem należy się interesować i zajmować, gdyż jest to jak uważa wielu znawców tematu, jedno z niewielu racjonalnych „rozwiązań” problemów energetycznych naszej cywilizacji.

# 2

---

## CHARAKTERYSTYKA WODORU

Spośród wszystkich znanych paliw wodór jest najczystszy nośnikiem energii niezanieczyszczającym środowiska naturalnego. Jednocześnie, co jest bardzo cenne, należy do najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków w przyrodzie. W stanie wolnym występuje jedynie w górnych warstwach atmosfery i w gazach wulkanicznych. Na Ziemi pierwiastek ten występuje głównie w związkach chemicznych: w postaci wody (udział wagowy 11,2%), węglowodorów (ropa naftowa, gaz ziemny) i wszystkich związków organicznych, z których są zbudowane organizmy żywe, w tym także łańcuchy DNA.

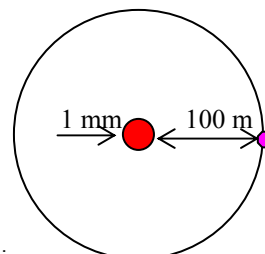
Stanowi on także podstawowy budulec Wszechświata: Słońca, gwiazd i wszelkich znanych form materii. Atomy wodoru to aż 94% populacji wszystkich atomów Wszechświata i stanowią 63% jego masy. Na tlen przypada 36%, a inne pierwiastki 1% [2.1, 2.2]. Dzięki wodorowi zmieniającemu się na Słońcu w wyniku syntezy jądrowej w hel na Ziemi jest widno, ciepło i istnieje życie.

Jako pierwszy wodór wydzielił w XVII w. niemiecki lekarz i przyrodnik Paracelsus, nazywający się w rzeczywistości Philipus Hohenheim, działając kwasem octowym na żelazo, a wydzielający się gaz nazwał „palnym powietrzem”. Nieco później w roku 1766 angielski chemik Henry Cavendish wykazał istnienie nowego gazu poprzez działanie kwasem siarkowym na metale i udowodnił, że jest on niezależną substancją i produktem jej spalania jest woda. Niestety, nie skojarzył, że jest on składnikiem wody. Stwierdził to dopiero 20 lat później Antoine Laurent Lavoisier i nadał mu nazwę „hydrogene” (łac. *hydrogenium* – tworzący wodę).

Badaniem jego właściwości zajmowali się także polscy chemicy. W roku 1884 Karol Olszewski i Zygmunt Wróblewski próbując skroplić wodór uzyskali jego mgłę. Skroplić i zebrać wodór udało się dopiero Brytyjczykowi J. Dewarowi czternaście lat później. Temperatura jego wrzenia wynosi około 21 K (-252,2 °C), zaś przejścia w stan

stały 14 K (-259,2 °C). Praktyczne wykorzystanie wodoru datuje się od roku 1783, kiedy to w Paryżu J. Charles wypuścił balon napęczniony po raz pierwszy wodorem.

Atom wodoru to najprostszy z istniejących atomów: zawiera tylko jeden proton, tworzący jądro atomu i jeden elektron krążący na orbicie znajdującej się w odległości od jądra równej 105 średnic jądra (rys. 2.1). Dzięki takiej budowie jest najlżejszym pierwiastkiem w przyrodzie. Jednocześnie jest gazem bezbarwnym, bezwonym i bez smaku.



**Rys. 2.1.** Model atomu wodoru powiększony tysiąc razy

**Fig. 2.1.** Model of hydrogen atom magnified 1000 times

Rozpatrując właściwości chemiczne wodoru należy stwierdzić, że jest on pod wieloma względami pierwiastkiem wyjątkowym, między innymi poprzez zdolność tworzenia związków przez oddanie lub przyłączenie elektronu. Pierwiastki, które tworzą związki przez oddawanie elektronów, są uważane za elektrododatnie; umieszczono je w lewej części układu okresowego pierwiastków. Natomiast pierwiastki, które przyłączają elektrony tworząc związki, są elektroujemnymi i występują w prawej części układu okresowego. Wodór jest jedynym pierwiastkiem, który może zarówno oddawać, jak i przyłączać elektrony; można go umieścić w grupie IA (elektrododatniej) lub grupie VIIA (elektroujemnej).

Wodór tworzy z reguły cząsteczki złożone z dwóch atomów (dwuatomowe), przypisuje mu się więc symbol  $H_2$ . Istnieją dwa typy cząsteczek  $H_2$  – ortowodór i parawodór. W cząsteczce ortowodoru, dwa protony obracają się w tym samym kierunku, w cząsteczce parawodoru – w kierunkach przeciwnych [2.7].

Wodór ma cztery izotopy. W przyrodzie najbardziej rozpowszechniony jest wodór-1, czyli prot (jądro atomu to proton). Z materiałów naturalnych można otrzymać niewielkie ilości wodoru-2, zwanego również deuterem lub ciężkim wodorem, o jądrze złożonym z protonu i neutronu. Silnie promieniotwórczy wodór-3, czyli tryt, którego jądro oprócz protonu mieści dwa neutrony, występuje tylko w ilościach śladowych. Od niedawna wiadomo, że wodór może tworzyć jeszcze cięższy wariant izotopowy, bardzo nietrwały, tzw. wodór-5, którego jądro zbudowane jest z jednego protonu i aż 4 neutronów [2.3].

Gęstość wodoru:

- gazowego (273 K, 1013 hPa) wynosi  $90 \text{ g/m}^3$ ,
- ciekłego  $70,8 \text{ kg/m}^3$ ,
- krystalicznego  $88 \text{ kg/m}^3$ .

Jest on więc najlżejszym pierwiastkiem w każdym stanie skupienia.

Przewodność cieplna wodoru wynosząca 0,1745 W/(m·K), podobnie jak i ciepło właściwe o wartości 14,195 kJ/(kg·K), określone w temperaturze 273 K, są największe ze wszystkich gazów. Wodór jest więc dobrym przewodnikiem ciepła, z tego też powodu wykorzystuje się go jako medium chłodzące przykładowo do schładzania potężnych generatorów prądu elektrycznego.

Wartość opałowa wodoru jest bardzo wysoka i wynosi 33,3 kWh/kg, podczas gdy węgla kamiennego tylko 6,9 kWh/kg. Przykładowe wartości opałowe innych paliw przedstawiono w tabeli 2.1.

**Tabela 2.1**  
**Table 2.1**

Wartości opałowe wybranych paliw  
Calorific value of some fuels

Rodzaj paliwa Fuel	Wartość opałowa Calorific value
	KWh/kg
H <sub>2</sub>	33,3
Metan – Methane	13,9
Propan – Propane	12,9
gaz ziemny – Natural gas	12,2
Benzyna – Gasoline	12,0
Ropa naftowa – Petroleum	11,6
Metanol – Methanol	5,5
Gaz miejski – Gas coke	7,6
Węgiel kamienny – Bituminous coal	7,7
Węgiel brunatny – Brown coal	5,6

Niesłychanie istotną i bardzo ważną dla praktyki jest informacja, że wodór dyfunduje przez gumę, materiały porowate, a w podwyższonej temperaturze przez metale, a w tym i stal.

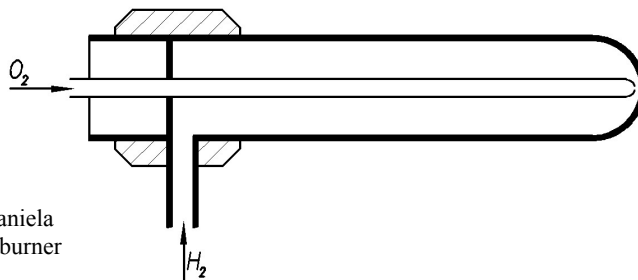
Wodór dobrze rozpuszcza się w palladzie, niobie, platynie, niklu (870 objętości wodoru w 1 objętości palladu, 850 objętości wodoru w 1 objętości niobu), natomiast bardzo słabo w wodzie (0,021 objętości wodoru w 1 objętości wody).

Jest bardzo aktywny chemicznie, palny. W temperaturze pokojowej łączy się z chlorem i fluorem, natomiast po przekroczeniu temperatury 255 K wchodzi w reakcje z tlenem i niektórymi metalami. Ogrzany zaś do temperatury 748 K łączy się z azotem, a w temperaturze 873 K z siarką. Nie reaguje z parą wodną, gdyż dysocjacja termiczna wodoru zachodzi dopiero w temperaturze 3473 K, a para wodna to gaz znajdujący się poniżej temperatury krytycznej, która wynosi w tym przypadku 640 K.

Spalany w atmosferze otaczającego nas powietrza tworzy tylko wodę – stanowi, więc „najczystsze paliwo”. Wodór może działać jak prosty środek duszący wypierając tlen z powietrza. W następstwie występuje utrata zdolności ruchowych i przytomności, ofiary mogą nie być świadome, że się duszą. Kontakt ze skroplonym wodorem, podobnie jak z innymi gazami, może spowodować ciężkie odmrożenia skóry i oczu.

Reakcja wodoru z tlenem przebiega wybuchowo już od 6%  $H_2$  w  $O_2$ , aż do 5%  $O_2$  w  $H_2$  i jest reakcją silnie egzotermiczną [2.4]. Bezpiecznie spalać go można tylko przy użyciu palników specjalnej konstrukcji (rys. 2.2).

Z uwagi na uzyskiwaną wysoką temperaturę płomienia (około 2900 K) jak i nie wytwarzanie gazów spalinowych wodorowe palniki Daniela wykorzystywane są w pracach spawalniczych przeprowadzanych pod wodą.



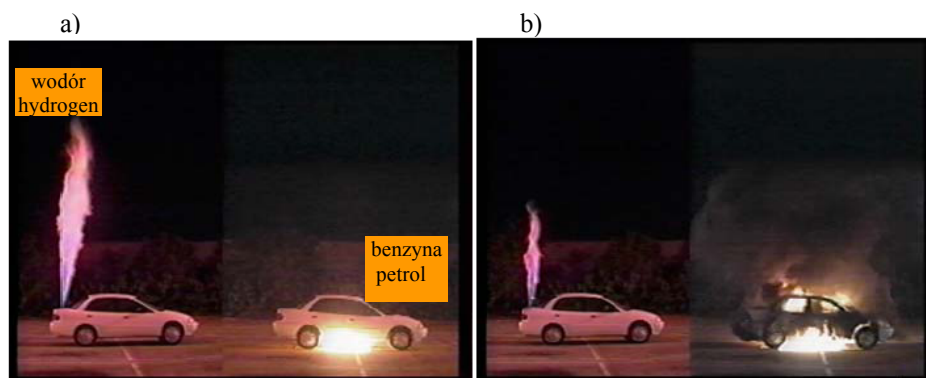
Rys. 2.2. Palnik Daniela  
Fig. 2.2. Daniel's burner

Zalety wodoru jako paliwa:

- charakteryzuje się małą energią inicjacji zapłonu – przez co jego spalanie jest sprawniejsze;
- ma szeroki zakres zapalności – od 4 do 70 % wodoru w mieszaninie z powietrzem;
- reakcja spalania zachodzi w 60% sprawniej niż w przypadku innych paliw;
- nowy masowy i tani przesył energii na duże odległości (transport gazowego wodoru rurociągami jest 4–5 razy tańszy od przesyłu energii elektrycznej). Możliwy jest również transport zasobników ze skroplonym wodorem, zwłaszcza do miejsc, gdzie nie opłaca się budować rurociągów;
- możliwość okresowego magazynowania w celu wyrównania zmiennego w czasie zapotrzebowania na energię;
- własności wodoru zapewniają łatwą zmianę nośnika energii. Opanowane są różne metody przetwarzania energii chemicznej wodoru w inne postacie energii;
- w porównaniu z innymi reakcjami spalania w wyniku których wydzielają się  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ , paliwo wodorowe stanowi niewielkie zagrożenie dla środowiska naturalnego, gdyż głównym produktem spalania jest woda;
- powszechna dostępność i nieograniczone zasoby – można go uzyskać przez rozkład wody, a po spaleniu ponownie tworzy wodę [2.1].

Omawiając właściwości wodoru należy obalić niesłusznie głoszony przez niektórych sceptyków pogląd, że zastosowanie paliwa wodorowego w samochodach spowoduje, że będą one „bombą wodorową”. Jak udowodnił Swain [2.5] nie jest możliwe, aby ten gaz, ze względu na swoje właściwości mógł się zebrać w zamkniętych przestrzeniach samochodu i uległ zapłonowi w formie wybuchu. Pali się on zupełnie inaczej niż benzyna, która w razie wybuchu (jej opary) pod samochodem tworzy poduszkę ognio-

wą. W razie zapłonu (rys. 2.3) wodór pali się podobnie jak płomień w zapalniczce nie powodując zapalenia całej konstrukcji samochodu, w odróżnieniu od „kulistego” zapłonu benzyny (rysunki po prawej stronie), w wyniku którego zapala się całe nadwozie. W miarę upływu czasu (rys. 2.3 ab) płomień wodorowy jest coraz to mniejszy, benzynowy odwrotnie, coraz to większy. Po 90 sekundach ten pierwszy gaśnie, natomiast benzynowy jest coraz rozleglejszy,



**Rys. 2.3.** Wybuchowy zapłon nadwozi samochodowych w zależności od rodzaju stosowanego paliwa: a – sytuacja 3 s po zapłonie, b – 60 s po zapłonie [2.5]

**Fig. 2.3.** Character of ignition explosion of motor-car bodies for various kinds of fuels used: a – 3 s after ignition, b – 60 s after ignition

Na koniec kilka uwag krytycznych.

Częstym błędem jest traktowanie wodoru jako źródła energii tak jak węgiel, gaz ziemny czy ropa, podczas gdy jest on jedynie jej nośnikiem. Z tego względu, że nie występuje on na Ziemi w stanie wolnym musi zostać „wyprodukowany”. A do jego produkcji potrzeba związku chemicznego, w którym on się znajduje oraz energii nieodzownej do jego oddzielenia. Niestety, procesy otrzymywania wodoru są bardzo energochłonne. W efekcie wykorzystanie tego nośnika energii umożliwi odzyskanie jedynie 50–80% pierwotnie włożonej energii [2.6]. Stopień odzysku włożonej energii do otrzymania wodoru dobrze ilustruje współczynnik EROEI (Energy Returned on Energy Invested), definiowany jako względny zwrot energii w stosunku do energii zainwestowanej. Dla wodoru wynosi on 0,8 i w odniesieniu do innych paliw, jak wynika z tabeli 2.2, nie jest on wysoki.

Czy jednak, jak chcą tego sceptycy, powinniśmy się tym w praktyce sugerować, bo wszystkie paliwa z indeksem EROEI poniżej 1 nie mają termodynamicznego sensu? Za lat 50–200 z naszej planety znikną prawie wszystkie kopalne paliwa i co wtedy? – chyba jednak wodór i to w zestawieniu ze słońcem. Świeci ono ciągle i dlatego przyszłe technologie pozyskiwania wodoru powinny być oparte właśnie o jego energię. Pomyśłów realizacji tej idei jest dużo, tylko obecnie rozwiązania nie są doskonałe, ale z każdym dniem będą lepsze.



**Tabela 2.2**  
**Table 2.2**

Przykłady wartości EROEI dla różnych paliw i nośników energii  
EROEI examples value of various fuels and power carriers

Źródło energii Source of power	EROEI
Węgiel kamienny – Pit coal	30
Ropa naftowa – Oil	5
Energia jądrowa – Nuclear energy	4
Piaski i łupki roponośne – Sand and shale oil-bearing	1,5
Siłownie wiatrowe – Wind-power plant	0,05–2
Ogniwa fotowoltaiczne – Photo- voltaic cells	0,8–1,7
Wodór – Hydrogen	0,8

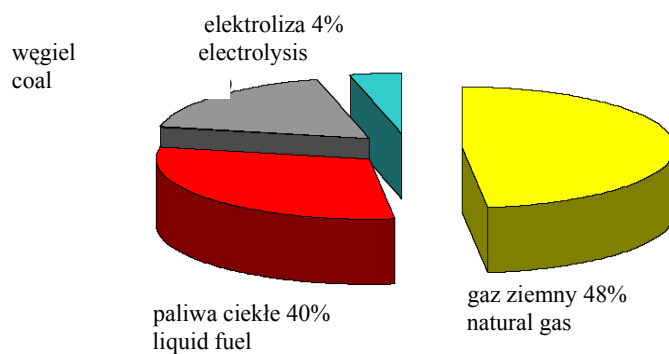
## LITERATURA DO ROZDZIAŁU 2

- [2.1] Kolanek Cz., Walkowiak W., 2005. Wodór paliwem przyszłości. <http://www.renergieodnawialne.pl/download.php?kat1=1&kat2=1>
- [2.2] Kubowski J., 2004. Wodór paliwo przyszłości. <http://www.Ekologia.pl>
- [2.3] Rodzeń J., 2001. Hiperciężki wodór. Wiedza i Życie .11:34–35.
- [2.4] Staliński B., Terpiłowski J., 1987. Wodór wodorki. WNT, Warszawa.
- [2.5] Swain M.R., 2005. Fuel Leak Simulation. <http://www.hydrogensafety.info/resources/Swain-H2-Car-Video-Description.pdf>
- [2.6] [http://WWW.boc.bom.pl/gazy\\_sprezony.html](http://WWW.boc.bom.pl/gazy_sprezony.html)
- [2.7] <http://znik.wbc.lublin.pl/ChemFan/UOP/pierwias/wodor.htm>

# 3

## METODY OTRZYMYWANIA WODORU

Jednym z głównych, dzisiejszych problemów, związanych z szeroko pojętą gospodarką wodorową jest poszukiwanie i opracowanie prostej, skutecznej i ekonomicznie uzasadnionej technologii produkcji wodoru na skalę przemysłową. Szacuje się obecnie [3.22], że 48% produkowanego wodoru powstaje w efekcie reformingu metanu przy użyciu pary wodnej, 30% z ropy naftowej, głównie w rafineriach, 18% z węgla, a pozostałe 4% z elektrolizy wody (rys. 3.1).



**Rys. 3.1.** Główne źródła otrzymywania wodoru  
**Fig. 3.1.** The basic methods of obtaining hydrogen

W literaturze [3.17] procesy produkcji wodoru często dzieli się na:

- termochemiczne,
- elektrolityczne,
- fotolityczne.

Z dużą dozą prawdopodobieństwa można założyć, że przez najbliższe kilkadziesiąt lat wiodące technologie „produkcji” wodoru oparte będą głównie na paliwach kopalnych, z wiodącą rolą węgla kamiennego. Zapasy tego surowca wystarczą przecież na około 200 lat. Stopniowo technologie te zastępowane będą technologiami opartymi na odnawialnych źródłach energii, oraz przez technologie produkcji wodoru wykorzystujące procesy fotolityczne.

### **3.1. TERMOCHEMICZNE METODY OTRZYMYWANIA WODORU**

Wśród procesów termochemicznych produkcji wodoru wyróżnia się:

- reforming węglowodorów,
- gazyfikację i pirolizę,
- termolizę.

#### **3.1.1. REFORMING**

##### **3.1.1.1. OTRZYMYWANIE WODORU W PROCESIE REFORMINGU BENZYNY**

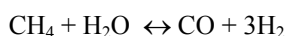
Przetwarzanie ropy naftowej i jej pochodnych jest ściśle związane z procesem wytwarzania wodoru. Można powiedzieć, że pierwszym, co prawda ubocznym źródłem wodoru był reforming benzyn. Proces reformingu polega na zwiększeniu liczby oktanowej benzyny (węglowodory zawierające od 5 do 10 atomów węgla w cząsteczce) w procesie odwodornienia węglowodorów nasyconych. Reformingowi poddaje się najczęściej benzynę ciężką i wtedy w reformowanym surowcu w wysokiej temperaturze i pod działaniem odpowiednich katalizatorów zwiększa się zawartość rozgałęzionych alkenów, wskutek czego dwukrotnie wzrasta wartość liczby oktanowej. Oprócz uzyskania benzyny o znacznie wyższej jakości w stosunku do pierwotnej uzyskuje się także cenny produkt uboczny jakim jest wódór.



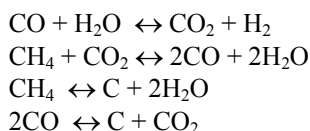
##### **3.1.1.2. REFORMING WĘGLOWODORÓW PARĄ WODNĄ**

Reforming parowy węglowodorów przeprowadza się, przepuszczając mieszaninę par surowca węglowodorowego i pary wodnej przez złożę katalizatora, którym są rurki ceramiczne wzbogacone niklem. Surowcem węglowodorowym jest głównie metan, rzadziej etan, propan i butan [3.2].

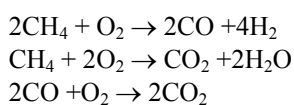
Najpowszechniejszą i najważniejszą pod względem wielkości produkcji jest konwersja parą wodną gazu ziemnego (zawartość metanu w gazie: 50–98%), w wyniku której powstaje tzw. gaz syntezowy (mieszanina tlenku węgla i wodoru).



Dodatkowe ilości wodoru uzyskuje się w konwertorze w wyniku następujących reakcji



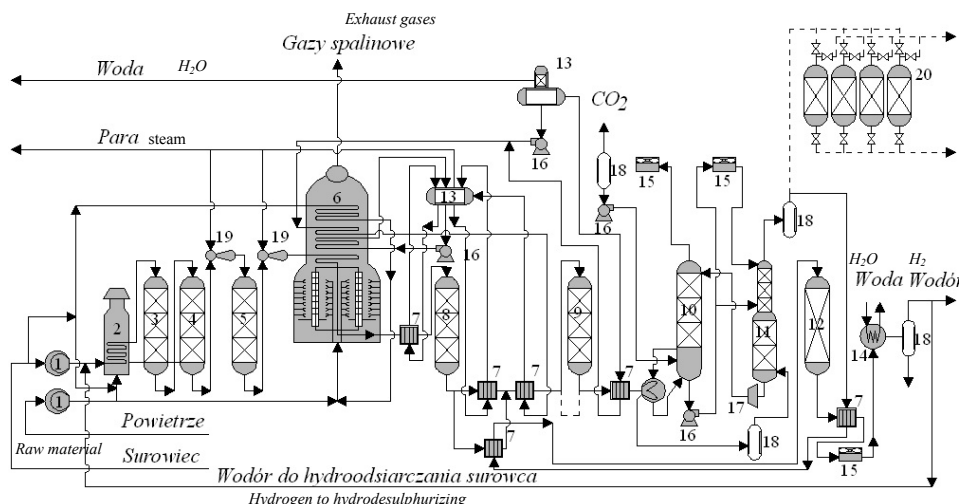
Jeśli do konwertora doprowadzany jest również tlen, to możliwe są kolejne reakcje:



Oddzielenie dwutlenku węgla od wodoru odbywa się poprzez odmycie go wodą pod ciśnieniem.

Sprawność konwersji węglowodorów w wodór przy zastosowaniu nowoczesnych reformerów osiąga wartości rzędu 90%. Tej wysokiej konwersji sprzyja wysoka temperatura przekraczająca zwykle 1300 K. Pomimo tego, że reakcja metanu z parą wodną jest silnie egzotermiczna (zyski ciepła), to jednak reakcje z tlenem są silnie egzotermiczne (dostarczanie ciepła), dlatego przy niektórych sposobach prowadzenia reformingu może się okazać, że nieodzowne jest stosowanie zewnętrznego źródła ciepła.

Przykładowy schemat instalacji reformingu parowego gazu ziemnego przedstawiono na rysunku 3.2.



**Rys. 3.2.** Schemat instalacji reformingu parowego gazu ziemnego: 1 – sprężarka, 2 – piec rurowy, 3 – reaktor HDS, 4 – adsorber  $H_2S$ , 5 – reaktor konwersji wstępnej, 6 – reaktor konwersji, 7 – wymiennik ciepła, 8 – reaktor ATK CO, 9 – reaktor NTK CO, 10 – adsorber  $CO_2$ , 11 – desorber  $CO_2$ , 12 – reaktor metanizacji, 13 – kocioł, 14 – chłodnica wodna, 15 – chłodnica powietrzna, 16 – pompa, 17 – turbina ekspansyjna, 18 – separator, 19 – dyfuzory, 20 – adsorber PSA [3.24]

**Fig. 3.2.** Diagram of steam reforming system of natural gas: 1 – compressor, 2 – stove, 3 – reactor HDS, 4 – adsorber  $H_2S$ , 5 – opening conversion reactor, 6 – conversion reactor, 7 – heat exchanger, 8 – ATK CO reactor, 9 – NTK CO reactor, 10 – adsorber  $CO_2$ , 11 – desorber  $CO_2$ , 12 – reactor, 13 – boiler, 14 – water cooler, 15 – air cooler, 16 – pump, 17 – expansion turbine, 18 – separator funnels, 19 – diffusers, 20 – adsorber PSA

### 3.1.2. GAZYFIKACJA I PIROLIZA

Pod pojęciem procesu zgazowania należy rozumieć całokształt przemian termodynamicznych: wymianę ciepła i masy oraz wielokierunkowe egzo- i endotermiczne reakcje chemiczne zachodzące w podwyższonych temperaturach i prowadzące do konwersji paliwa stałego do postaci gazowej [3.8]. Procesowi temu poddawać można węgiel, koks, torf, drewno, odpady komunalne i porafineryjne itp. Oprócz materiału, który podlega zgazowaniu, w procesie wykorzystuje się czynnik utleniający, którym najczęściej jest powietrze lub para wodna. Czynnikiem tym może być również tlen lub dwutlenek węgla. Efektem procesu jest mieszanina gazów, na którą składają się:  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ . Trzy pierwsze to gazy palne, a pozostałe to tzw. balast. Oprócz wymienionych efektem procesu jest także: woda, żużel, substancje smoliste.

W przypadku gdy proces zgazowania przeprowadza się z udziałem powietrza, to otrzymany gaz syntezowy zawiera: 15–22%  $CO$ , 12–19%  $H_2$ , 2–5%  $CH_4$ , 8–12  $CO_2$ , a resztę, zwykle powyżej 50% stanowi azot. Azot można wyeliminować poprzez zasto-

sowanie czystego tlenu i pary wodnej. Wtedy też, gaz syntezowy będzie charakteryzować się wyższą wartością opałową, a jego składniki będą następujące: 33–45% CO, 38–41% H<sub>2</sub>, 4–8% CH<sub>4</sub>, 10–13% CO<sub>2</sub>.

Wiadomo, że skład gazu syntezowego zależy od temperatury, ciśnienia i czasu przebywania surowca w gazyfikatorze. Zależy on także od jakości i składu surowca oraz jego granulacji. Z tego względu, że udział CO, H<sub>2</sub>, i CH<sub>4</sub> w gazie w dużej mierze rośnie wraz ze wzrostem temperatury, to należy dążyć do jej maksymalizacji w gazyfikatorze. Wzrost ciśnienia natomiast przyczynia się w znacznej mierze do podwyższenia zawartości metanu, co skutkuje wzrostem wartości opałowej gazu syntezowego.

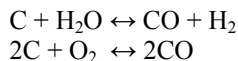
Proces zgazowania przeprowadza się w generatorach gazu (inaczej gazyfikatorzy) i składa się z trzech etapów:

- suszenia paliwa do wilgotności wymaganej w danym procesie;
- pirolizy, czyli odgazowania wsadu w atmosferze beztlenowej. W zależności od warunków przebiegu tego procesu można wyróżnić pirolizę konwencjonalną, szybką i błyskawiczną;
- zgazowania – w temperaturze 770–1600 K przebiega szereg reakcji endotermicznych przy niedoborze tlenu oraz częściowo z udziałem pary wodnej, a nawet z dwutlenkiem węgla. Stałe i ciekłe surowce pirolizy są zamieniane na tlenek węgla, wodór a nawet w metan [3.9].

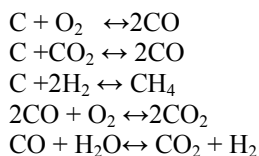
### 3.1.2.1. GAZYFIKACJA WĘGLA LUB KOKSU

Jak podaje Trawczyński [3.24] historycznie, pierwszym procesem przemysłowym otrzymania gazów bogatych w wodór było zgazowanie węgla. Początki otrzymywania tzw. gazu węglowego sięgają XVIII wieku. Z uwagi na łatwe pozyskiwanie i niskie ceny gazu ziemnego, zainteresowanie tym procesem po II wojnie światowej zmalało. Ostatnie 20 lat to ponowny renesans tej metody.

W wyniku zgazowania węgla i koksu otrzymuje się gaz syntezowy. Aby go otrzymać węgiel poddaje się działaniu mieszaniny przegrzanej pary wodnej i tlenu. Zachodzące procesy, które wówczas następują, można sprowadzić do równań:



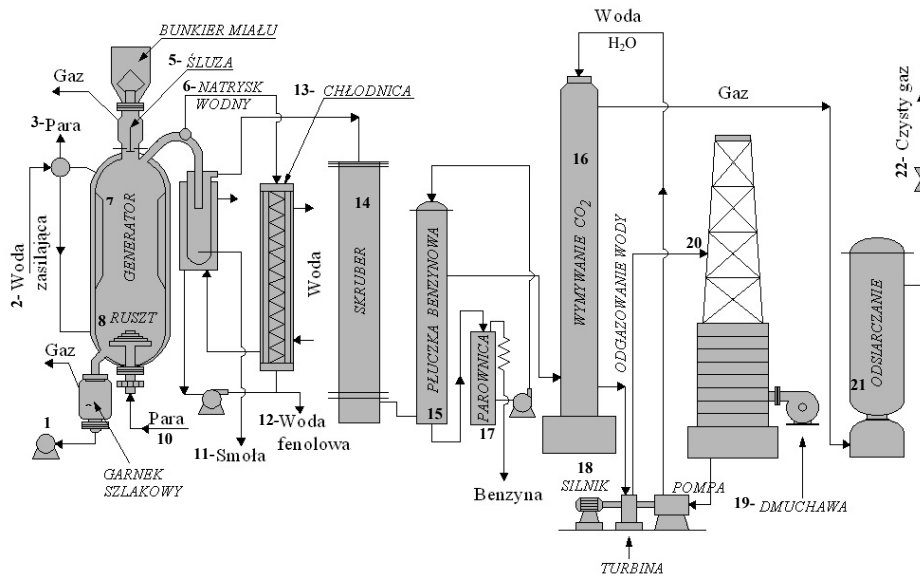
W wyniku pierwszej reakcji otrzymuje się gaz syntezowy, ale przebieg procesu, w wyniku którego on powstaje ma charakter endotermiczny. Dlatego też, aby utrzymać właściwą temperaturę mieszaniny, należy do pary wodnej wtłoczyć tlen, dzięki któremu będzie mogła przebiegać także egzotermiczna reakcja spalania C do postaci CO. Oprócz tych reakcji następują i inne:



Metod zgazowania węgla jest wiele i najczęściej różnią się od siebie znacznie. Najbardziej typowe to technologia z ruchomym złożem, w którym gazyfikator pracuje w układzie przeciwpłdowym (rys 3.3) oraz gazyfikator ze złożem fluidalnym, w którym cząsteczki zasypywanego węgla (surowiec) mieszane są z cząsteczkami już zgazowanymi (rys. 3.4).

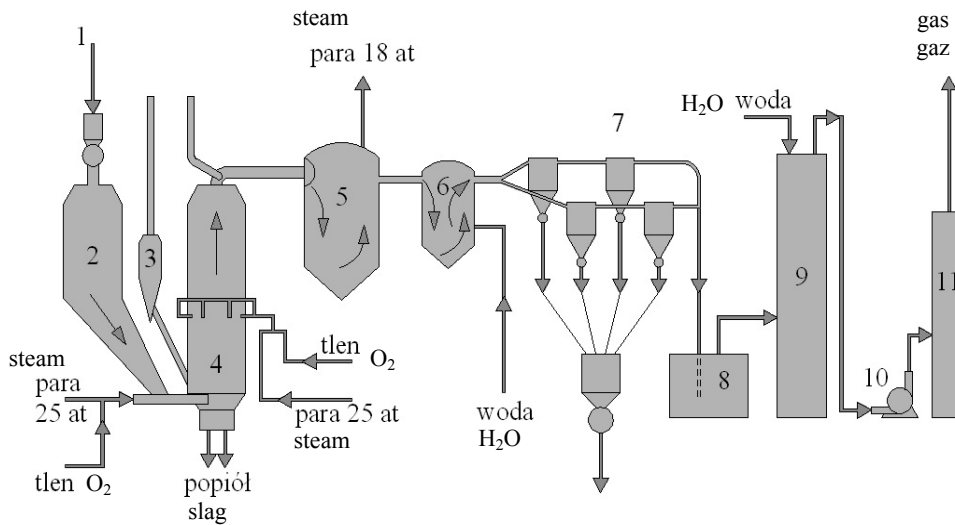
W przypadku metody pierwszej, według technologii Lurgi, węgiel jest zasypywany do generatora od góry i przemieszcza się dalej w dół, natomiast ruch pary wodnej odbywa się w kierunku odwrotnym. Utworzone w generatorze strefy robocze są dobrze uwidocznione na rysunku 3.5.

Niezaprzeczalną zaletą tego systemu jest bardzo wysoka efektywność, czego nie można powiedzieć o gazyfikatorze pracującym w układzie fluidalnym. W urządzeniu tym rejestruje się duże straty nieprzetworzonego węgla, który wydostaje się poza generator wraz z uzyskanym gazem i popiołem. Jeśli straty te będą do przyjęcia, to jest wiele zalet, które przemawiają za tym rozwiązaniem, gdyż reaktor pracuje przy ciśnieniu otoczenia, a uzyskany gaz zawiera mniej zanieczyszczeń niż w metodzie Lurgi. W generatorze tym można w odróżnieniu od generatora ze złożem ruchomym, gazyfikować nie tylko niekoksujące węgle, ale i koksujące.



**Rys. 3.3.** Gazyfikator węgla ze złożem ruchomym [3.24]

**Fig. 3.3.** Movable bed gasifier for coal: 1 – pump, 2 – water feed, 3 – steam, 4 – fine coal bunker, 5 – lock, 6 – water spray, 7 – generator, 8 – fire grate, 9 – slag pot, 10 – steam, 11 – pitch, 12 – phenol water, 13 – radiator, 14 – scrubber, 15 – petrol washer, 16 – CO<sub>2</sub> leaching, 17 – evaporator, 18 – electric motor, 19 – blower, 20 – water degassing, 21 – sulphur removal, 22 – pure gas



**Rys. 3.4.** Gazyfikator węgla ze złożem fluidalnym: 1 – podajnik miazgu, 2 – zasobnik miazgu, 3 – generator rozruchowy, 4 – generator główny, 5 – kocioł, 6 – podgrzewacz, 7 – cyklony, 8 – bezpiecznik wodny, 9 – chłodnica, 10 – płuczka, 11 – łapacz kropel

**Fig. 3.4.** Fluidized bed gasifier for coal: 1 – coal dust feeder, 2 – hopper, 3 – starting generator, 4 – central generator, 5 – boiler, 6 – heater, 7 – cyclones, 8 – water safety valve, 9 – radiator, 10 – washer, 11 – drop trap

Głównymi wadami reaktora ze złożem ruchomym są: duże ilości powstających produktów ubocznych, jak smoła, fenole, amoniak, oleje, węglowodory. Następstwem tego jest bardziej skomplikowana budowa takiej instalacji, gdyż muszą być instalowane dodatkowe urządzenia oczyszczające i separujące.

Z uwagi na coraz mniejsze zasoby ropy i gazu ziemnego jak i dyktat cenowy OPEC, Stany Zjednoczone i Unia Europejska, a w tym także i Polska, duże nadzieje wiążą z rozwojem energetyki wodorowej opartej na nowoczesnych technologiach zgazowywania węgla. Nasze nadzieje są bardzo uzasadnione, gdyż z uwagi na duże zasoby węgla możemy stać się zagłębiem wodorowym. Przyszłościowa technologia, w odróżnieniu od aktualnej, oparta byłaby na uwodornieniu węgla do metanu. Metan w następnej kolejności przerobiony byłby w konwersji z parą wodną na wodór i dwutlenek węgla. Najbliższym ogniwem w tym pomysśle są duże ilości CO<sub>2</sub>, które aby nie doszło do skażenia środowiska naturalnego muszą być jakoś zagospodarowane. Jest wiele pomysłów, ale najbardziej prawdopodobne jest związanie CO<sub>2</sub> za pomocą tlenku wapnia [3.3], lub też w myśl koncepcji polsko-amerykańskiej składowania go w głębokich pokładach węglowych [3.10]. Panuje w nich ciśnienie rzędu 20÷35 MPa. W takich warunkach CO<sub>2</sub> błyskawicznie rozpuści się w węglu i zostanie w nim uwięziony na zawsze.

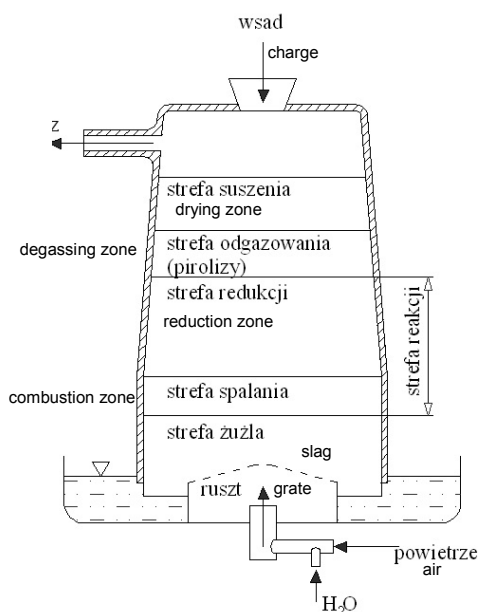


### 3.1.2.2. GAZYFIKACJA BIOMASY

Na skalę przemysłową wodór produkuje się głównie poprzez zgazowanie odpadów drzewnych i rolniczych.

Obecnie technologię zgazowania biomasy uważa się za najnowocześniejszy sposób wykorzystania tego surowca. Technologia ta w stosunku do innych metod konwersji biomasy charakteryzuje się następującymi zaletami:

- obniżeniem emisji szkodliwych substancji do atmosfery,
- możliwością wykorzystywania w konwersji nieprzetworzonej biomasy (surowej o dużej wilgotności),
- możliwością wielorakiego wykorzystania uzyskanego gazu: do produkcji energii elektrycznej, ciepłej. Gaz ten może być także wyjściowym surowcem do produkcji np. metanolu [3.4].

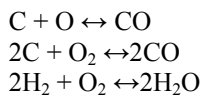


W procesach zgazowania biomasy wykorzystywane są najczęściej reaktory zgazowania ze złożem stałym, stosowane w instalacjach małej mocy (< 10MW), oraz ze złożem fluidalnym stosowanym w instalacjach dużej mocy (>10MW).

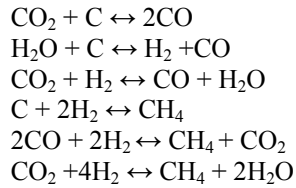
Ideę pracy generatora ze złożem stałym przeciwbieżnym przedstawiono na rysunku 3.5.

**Rys. 3.5.** Reaktor zgazowania biomasy ze złożem stałym przeciwbieżnym  
**Fig. 3.5.** Biomass gasification reactor with counter-current immovable bed

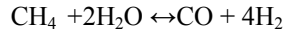
W generatorach przeciwbieżnych biomasa przemieszczana jest zgodnie z siłą grawitacji w dół, a powietrze włączane jest od dołu do góry. Przemieszczana biomasa jest suszona, podlega procesowi pirolizy i zgazowania. Czynnik utleniający (para wodna i powietrze) podawany jest do strefy spalania. Tu produkt stały tzw. karbonizat ulega zaś spaleniu. Główne reakcje w tej strefie są następujące [3.8]:



Powstały gaz, nie zawierający tlenu, przepływa dalej do strefy redukcji, w której zachodzi cały szereg endo- i egzotermicznych reakcji chemicznych.

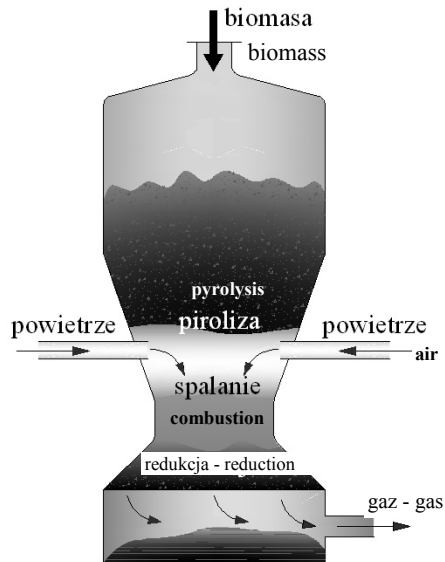


Powstały metan wraz z parą wodną reaguje następująco:



Gorący gaz tak ze strefy utleniania, jak i zgazowania i pirolizy wysusza biomasę w górnej części aparatu do wartości około 10% wilgotności. Główną zaletą tych urządzeń jest duża sprawność cieplna procesu, a wadą zaś duże zanieczyszczenie smołą gazu opuszczającego reaktor [3.19].

W generatorach współprądowych (rys. 3.6) przepływ masy i powietrza odbywa się w tym samym kierunku. Ich zaletą jest prosta i niezawodna konstrukcja, oraz niewielka zawartość smoły w wytwarzanym gazie.

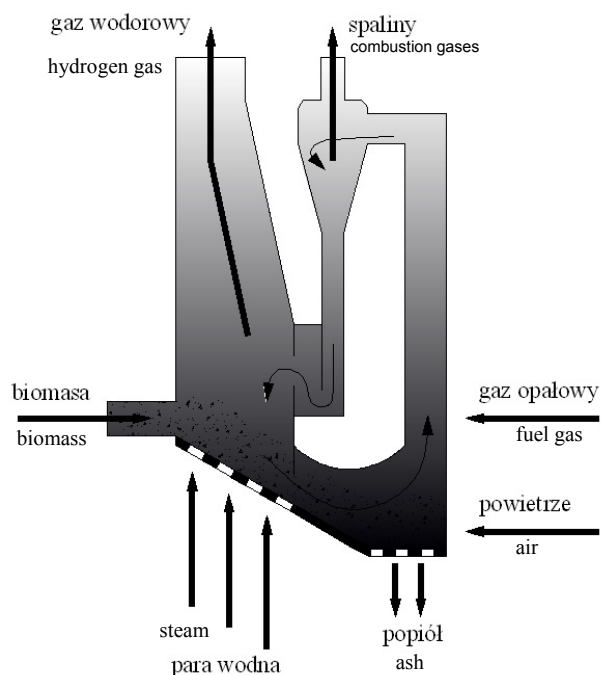


**Rys. 3.6.** Reaktor zgazowania biomasy ze złożem stałym współprądowym [3.23]

**Fig. 3.6.** Biomass gasification reactor with a co-current immovable bed

Stosowane paliwo musi być jednak o małej zawartości wilgoci (poniżej 20–28% wilgotności względnej) i o małej zawartości popiołu (poniżej 1%). Doprowadzana do generatora od góry biomasa, przechodzi etap suszenia i pirolizy, a w strefie przewężenia urządzenia, gdzie doprowadzane jest powietrze, podlega procesowi zgazowania.

Schemat reaktora dużej mocy, wodno-parowego zgazowania biomasy (zrębków) w systemie fluidalnym przedstawia rysunek 3.7.

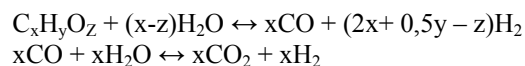


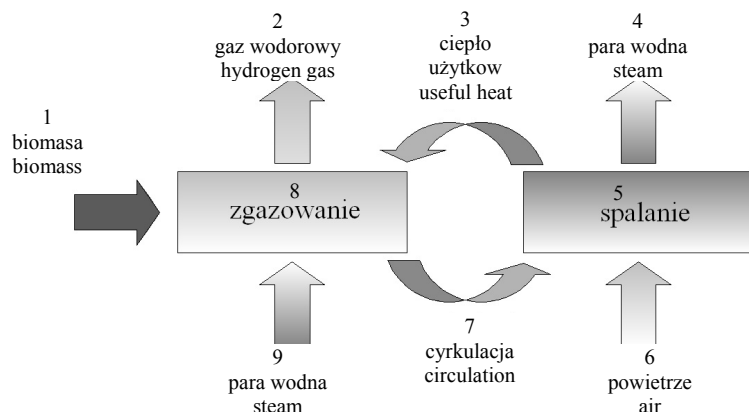
**Rys. 3.7.** Schemat technologiczny reaktora wodno-parowego zgazowania drewna w systemie fluidalnym

**Fig. 3.7.** Technological diagram of hydro-steam fluidized gasification of wood reactor

W czasie endotermicznego procesu zgazowania biomasy do wodoru, metanu, tlenku węgla i dwutlenku węgla w temperaturze 1123 K, dochodzi do ubocznej pirolizy biomasy do postaci węgla drzewnego. Węgiel ten wraz z częścią zrębków drewna przesuwa się po pochylej powierzchni do prawej komory paleniskowej, w której następuje odprowadzanie popiołu. Przemieszczające się przez komorę paleniskową zrębki są zwracane do strefy zgazowania surowca parą wodną. Zasadę funkcjonowania dwusekcyjnego reaktora zgazowania i częściowego spalania zrębków przedstawiono na rysunku 3.8.

Przykładowy proces zgazowywania parą wodną o temperaturze 1123 K zrębków przebiega według następujących ogólnych równań [3.9]:



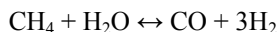


**Rys. 3.8.** Funkcjonowanie dwusekcyjnego reaktora zgazowania i częściowego spalania zrębków drewna [3.9]

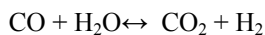
**Fig. 3.8.** Operation of two-section gasification reactor and incomplete combustion of wood chips: 1 – biomass, 2 – hydrogen gas, 3 – useful heat, 4 – steam, 5 – combustion, 6 – air, 7 – circulation, 8 – gasification, 9 – steam

Źródło: *Biomasse Kreftwerk Güssing "repotec" RYS 3.7, 3.8*

Jeśli do reaktora, w którym są zgazowywane zrębki doprowadzana będzie para wodna, zamiast jak to jest w standardowych rozwiązaniach – powietrze, to wytworzony gaz wodorowy będzie wolny od azotu i skład jego będzie następujący (objętościowo): ok. 59% H<sub>2</sub>, 18% CH<sub>4</sub>, 19% CO<sub>2</sub>, i 4% CO [3.9]. Otrzymany gaz kierowany jest z parą wodną do katalicznego reformingu metanu, w którym otrzymujemy gaz syntezowy według reakcji



Następnie w konwertorze uzyskuje się dodatkowe ilości wodoru, oddziałując na CO parą wodną



Jeszcze inną propozycją otrzymywania wodoru z biomasy jest poddawanie procesowi reformingu olei roślinnych i tłuszczu. Na taki olej, jak sojowy, słonecznikowy, rzepakowy czy uzyskiwany z kukurydzy oddziałuje się parą wodną w obecności katalizatorów niklowych, w zakresie temperatury 723–850 K. W zależności od przyjętych warunków procesowych i odmiany katalizatora wydajność procesu wynosi 0,3–7,5 mol H<sub>2</sub>/g/h. Ważnym stwierdzeniem jest, że H<sub>2</sub> może być produkowany z porównywalną efektywnością ze wszystkich wymienionych olei. Decydującym kryterium wyboru będzie więc jedynie lokalna dostępność surowca, lub ewentualnie inne czynniki ekonomiczne. Do tych innych czynników należy również rodzaj stosowanych katalizatorów. Obecnie w wielu krajach, w tym także w Polsce, trwają bardzo intensywne prace nad tworzeniem nowych kompozycji materiałowych, które umożliwią budowę tanich, o dużej efektywności i trwałości katalizatorów.

### 3.1.2.3. TERMOLIZA WODY

Ta metoda otrzymywania wodoru może się odbywać się poprzez:

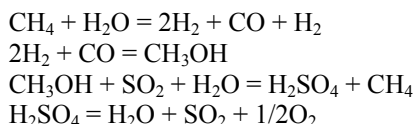
- bezpośredni rozkład wody,
- cykliczne procesy termochemiczne (cykl reakcji tak endo- i egzotermicznych),
- hybrydowe procesy cykliczne (np. termochemiczny z elektrolitycznym).

Aby uzyskać wodór poprzez bezpośredni rozkład wody (bez konieczności dostarczania pracy do układu) konieczne jest uzyskanie temperatury wynoszącej 5450 K. Praktycznie jest to nieosiągalne. Jednak przeprowadzając reakcję etapowo, z udziałem substancji pośredniczących (według dwóch lub trzech cykli) temperaturę tę można znacznie obniżyć. W cyklu pierwszym substancją tą może być CO.

Pełny cykl jest praktycznie nieopłacalny w realizacji ze względu na duże koszty związane z uzyskiwaniem temperatury nieodzownej do rozkładu CO<sub>2</sub>. Możliwe jest i opłacalne stosowanie pełnego cyklu w przypadku dysponowania tanim źródłem CO, np. zagazowanie lub niepełne spalanie węgla [3.11].

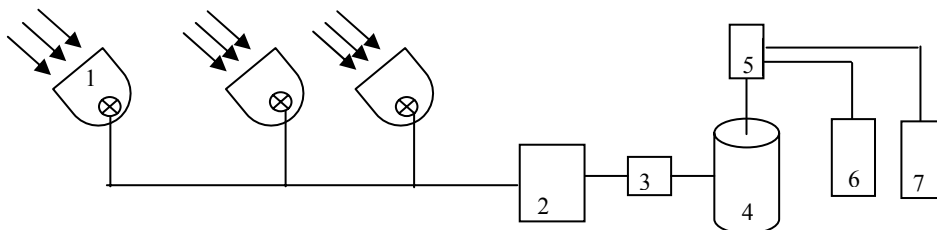
Cykl ten można wspomagać rozkładem radiolitycznym CO<sub>2</sub>, energią neutronów o bardzo dużych energiach (14 MeV), które powstają oprócz promieni X i wysokotemperaturowej plazmy, podczas syntezy termojądrowej. Reakcja jest identyczna, ale bez konieczności stosowania wysokich temperatur.

Cykl drugi to cykl metanolowy Schultena [3.1]



Najwyższa temperatura tego cyklu wynosi 1200 K, i można ją stosunkowo łatwo osiągnąć. Satisfakcjonująca jest również sprawność całego cyklu gdyż przekracza 40%.

Przykładem linii technologicznej wysokotemperaturowego pozyskiwania wodoru jest instalacja przedstawiona na rysunku 3.9. Rozkład wody jest tu możliwy dzięki zamianie energii słonecznej w ciepło wysokotemperaturowe. Do jego pozyskiwania służy duża ilość potężnych lusterek parabolicznych. Moc takiej ciepłowni można wynosić 1–10 GW, a temperatura jak wskazują przeprowadzone badania osiąga wartość 4000 K [3.28].



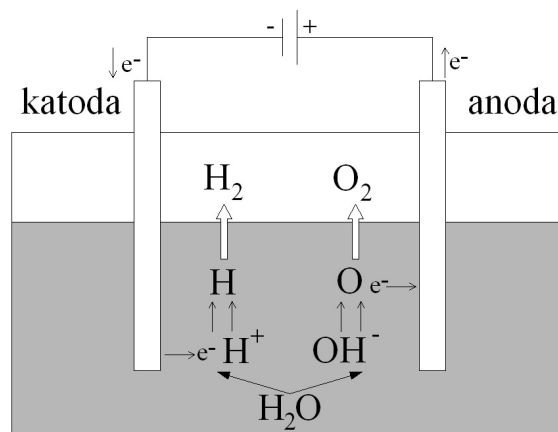
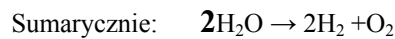
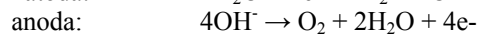
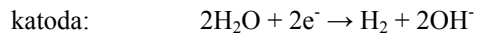
**Rys. 3.9.** Linia technologiczna pozyskiwania wodoru: 1 – lustra paraboliczne, 2 – wymiennik ciepła, 3 – kondycjoner, 4 – reaktor, 5 – separator, 6 – zbiornik tlenu, 7 – zbiornik wodoru

**Fig 3.9.** Technology line of hydrogen production: 1– parabolic mirrors, 2 – heat exchanger, 3 – conditioner, 4 – reactor, 5 – separator, 6 – oxygen tank, 7 – water tank

### 3.2. ELEKTROLITYCZNY ROZKŁAD WODY

Elektroliza to proces polegający na wymuszeniu reakcji chemicznych, który przebiega w przewodniku elektrolitycznym, gdzie nośnikami ładunków elektrycznych są zarówno jony dodatnie (kationy), jak i ujemne (aniony). Ruch jonów odbywa się dzięki podłączeniu zewnętrznego źródła prądu stałego do elektrod zanurzonych w ciełym przewodniku jonowym. W wyniku tego procesu możliwe jest uzyskanie gazowego wodoru, ale jednocześnie i tlenu, praktycznie bez żadnych zanieczyszczeń chemicznych.

Proces elektrolizy zachodzi w roztworach wodnych mocnych kwasów, zasad, soli oraz w stopionych solach. Urządzenie w którym prowadzi się elektrolizę, nosi nazwę elektrolizera. Na rysunku 3.10 przedstawiono schemat elektrolizera, w którym znajduje się wodny roztwór KOH. Utlenianie zachodzi na anodzie (elektroda dodatnia), a redukcja na katodzie (elektroda ujemna). Ruch elektronów od anody do katody odbywa się zewnętrznym przewodnikiem. W roztworze kationy poruszają się w kierunku katody, a ujemnie naładowane aniony przesuwały się w stronę dodatnio naładowanej elektrody zwanej anodą. Jony po osiągnięciu elektrod podlegają następującym reakcjom:



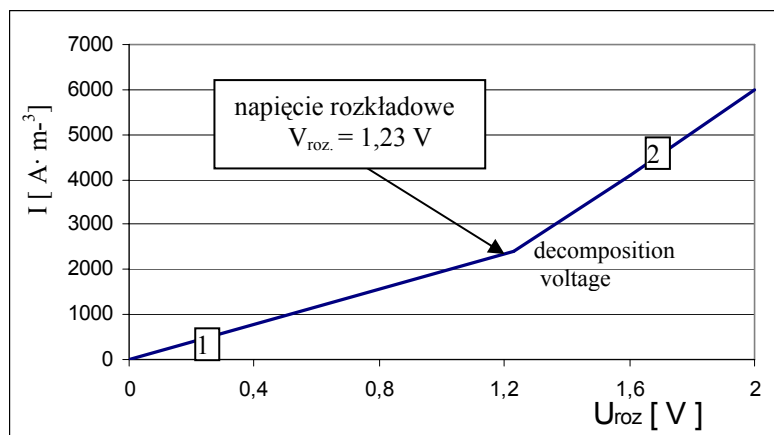
Rys. 3.10. Elektroliza wody

Fig. 3.10. Electrolysis of water

Katoda dostarcza elektrony kationom, które redukują się (czyli przyłączając elektrony) i przechodzą w stan cząsteczkowy. Anoda odbiera elektrony od anionów, które przez to się deelektronizują, czyli oddają swe ujemne ładunki, przechodząc również w stan atomowy lub cząsteczkowy [3.7]. Należy pamiętać, że wydzielanie się produktów elektrolizy ma miejsce dopiero wtedy, gdy przyłożona z zewnętrznego źródła

różnica potencjałów przekracza określoną wartość nazywaną napięciem rozkładowym  $U_{roz}$ . Dobrze ilustruje to rysunek 3.11, na którym przedstawiono zależność przyłożonego do elektrod napięcia i otrzymanego natężenia prądu odnoszonego do jednostki uzyskanego wodoru.

W stadium początkowym (odcinek 1), mimo przykładania coraz większego napięcia nie obserwujemy wydzielania się na elektrodach gazowych produktów elektrolizy. Dopiero po osiągnięciu napięcia  $U_{roz}$ , obserwujemy znaczący przyrost wartości prądu płynącego w obwodzie (odcinek 2).



**Rys. 3.11.** Wykres teoretycznych zmian natężenia prądu w funkcji napięcia podczas elektrolizy wody

**Fig. 3.11.** Theoretical graph of influence of voltage on electrical current changes during electrolysis of water

Przyczyną małego przyrostu wartości prądu dla odcinka 1 jest tzw. polaryzacja elektrochemiczna elektrod, polegająca na tym, że katoda i anoda pokrywają się warstewkami produktów elektrolizy. Wydzielone produkty elektrolizy powodują powstanie na elektrodach siły elektromotorycznej SEM, skierowanej przeciwnie jak przyłożone napięcie. Dopiero, kiedy przyłożone do elektrod elektrolizera napięcie jest co najmniej równe, a w praktyce nieco większe od siły elektromotorycznej utworzonego na elektrodach elektrolizera ogniwa, obserwujemy proces elektrolizy. Najmniejsze napięcie konieczne do wywołania elektrolizy nazywa się napięciem rozkładowym. Teoretyczna wartość napięcia rozkładowego w temperaturze 298 K (25 °C) wynosi 1,23 V, co odpowiada zapotrzebowaniu energii na poziomie 2,96 kWh przypadających na  $m^3$  uzyskanego gazu. Przy temperaturze rzędu 473 K (200 °C) napięcie można obniżyć do wartości 1,06 V. W praktyce wartość napięcia rozkładowego  $U_{roz}$  jest powiększana o tzw. nadnapięcie  $h$ . Na wartość nadnapięcia wpływają:

- materiał elektrody oraz stan jej powierzchni,
- gęstość elektrolitu,
- temperatura elektrolitu.

Nadnapiecie można rozłożyć na nadnapiecia przy poszczególnych elektrodach ( $h = h_k + h_a$ ). Aby więc otrzymać wartość rzeczywistego napięcia rozkładowego, należy teoretyczne napięcie rozkładowe powiększyć o nadnapiecie na obu elektrodach, a ponadto o spadek napięcia  $I \cdot R$ , wywołany oporem elektrolitu:

$$U_{roz.} = E_1 - E_2 + h_k + h_a + I \cdot R$$

gdzie:  $E_1$  i  $E_2$  – potencjały elektrod utworzonych z produktów elektrolizy,  $h_a$ ,  $h_k$  – nadnapiecia,  $I$  – natężenie prądu,  $R$  – opór elektrolitu

Wielkość napięcia rozkładowego niezbędnego do przeprowadzenia jonów różnych pierwiastków w obojętne atomy zależy również od położenia pierwiastka w szeregu napięciowym. Najłatwiej redukują się jony (kationy) metali, które w szeregu napięciowym metali mają największe potencjały normalne, a najtrudniej metale o najmniejszych potencjałach normalnych. W rzeczywistości napięcie to zawiera się w przedziale 1,7 do 2,4 V. Zapotrzebowanie energii w procesie elektrolizy wynosi wtedy 4,3 do 5,8 kWh/m<sup>3</sup>.

Celem zmniejszenia wartości napięcia a tym samym i zapotrzebowania energii elektrycznej w czasie elektrolizy od szeregu lat prowadzi się poszukiwania nowych materiałów elektrodowych zdolnych do katalitycznego udziału w zmniejszeniu bariery energetycznej otrzymanego wodoru na drodze elektrolizy wody, a także wykazujących się dobrą odpornością na korozję w agresywnym środowisku elektrolitu. Polską propozycją będzie prawdopodobnie materiał na osnowie niklu i tlenków tytanu [3.2].

Wspomniany wcześniej wpływ temperatury przebiegu procesu na wartość napięcia rozkładowego ilustruje rysunek 3.12. Przeprowadzając elektrolizę nie jako proces izobaryczno-adiabatyczny, ale jako izotermiczno-izobaryczny napięcie rozkładowe można zmniejszyć do wartości poniżej 1 V.

Z termodynamicznego punktu widzenia przeprowadzanie rozkładu wody na tlen i wodór jest bardziej korzystne, jeśli proces przebiega w wysokich temperaturach. Wynika to z faktu, że całkowita energia procesu (zmiana entalpii  $\Delta H$ ) jest sumą dostarczonej energii elektrycznej i cieplnej [3.14]. Wiadomo, że (rys. 3.13):

$$\Delta H = L + Q$$

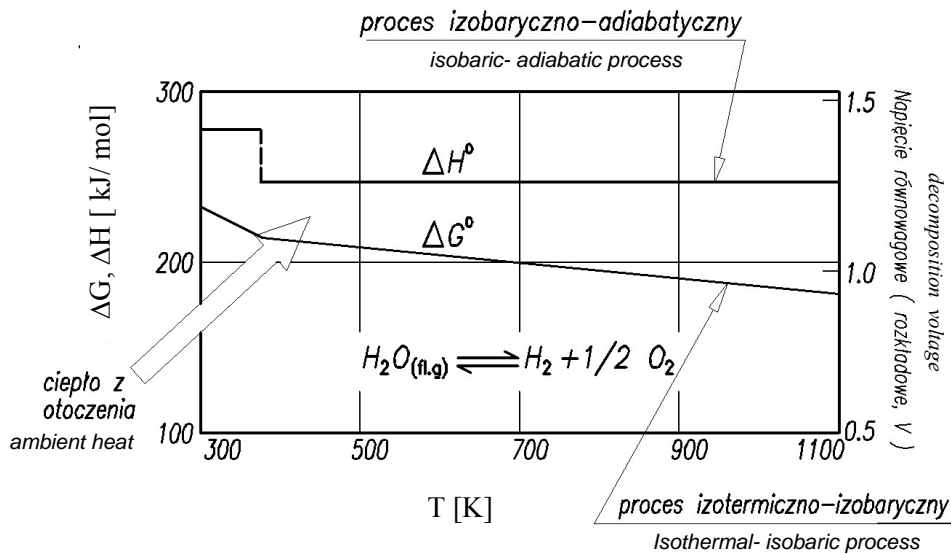
Natomiast zależność pracy i ciepła od zmian entalpii swobodnej i entropii w temperaturze  $T$  jest opisana równaniami:

$$\begin{aligned} L &= \Delta G \\ Q &= T \cdot \Delta S \end{aligned}$$

gdzie:

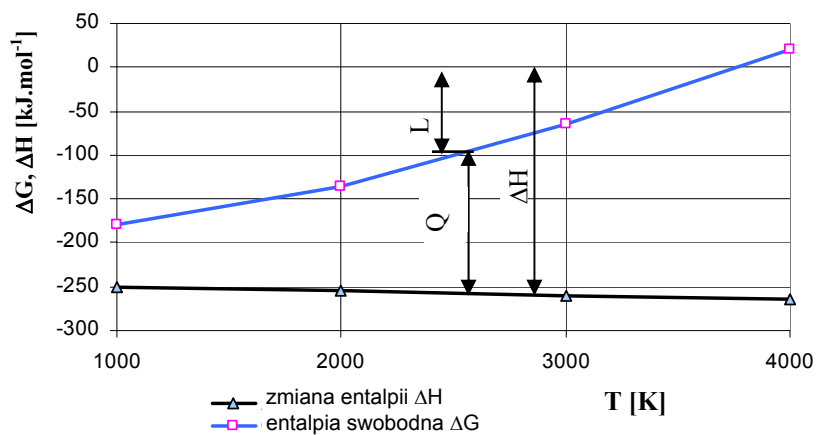
- L – praca użyteczna,
- Q – ciepło dostarczone do układu,
- $\Delta G$ ,  $\Delta S$  – zmiana entalpii swobodnej i entropii,
- T – temperatura procesu.





**Rys. 3.12.** Wpływ temperatury na zmianę entalpii  $\Delta H$  i entalpii swobodnej  $\Delta G$  oraz na napięcie rozkładowe wody [3.20]

**Fig. 3.12.** Influence of temperature on enthalpy  $\Delta H$  and  $\Delta G$  changes and water dissolution voltage

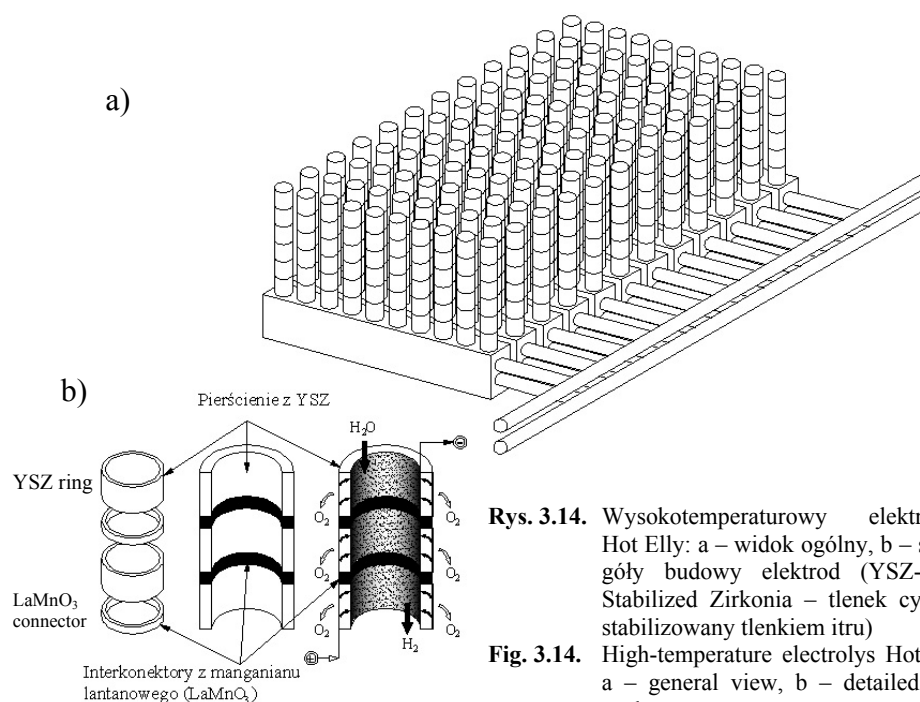


**Rys. 3.13.** Wpływ wysokich temperatur rozkładu wody na zmianę entalpii  $\Delta H$  i entalpii swobodnej  $\Delta G$  [3.12]

**Fig. 3.13.** Influence of high temperature of water dissolution on enthalpy  $\Delta H$  and free enthalpy (Gibbs function)  $\Delta G$

Dodatkowo, wyższa temperatura procesu elektrolizy przyspiesza kinetykę reakcji zachodzących na elektrodach (szybkość oraz ilość) dzięki redukcji traconej energii związanej z polaryzacją elektrod. Tym samym zwiększa się sprawność samego procesu. Typowy wysokotemperaturowy elektrolizer, jakim jest niemiecki Hot Elly osiąga sprawność 92% wydajności elektrycznej, podczas gdy elektrolizery niskotemperaturowe tylko 85% [3.3, 3.6].

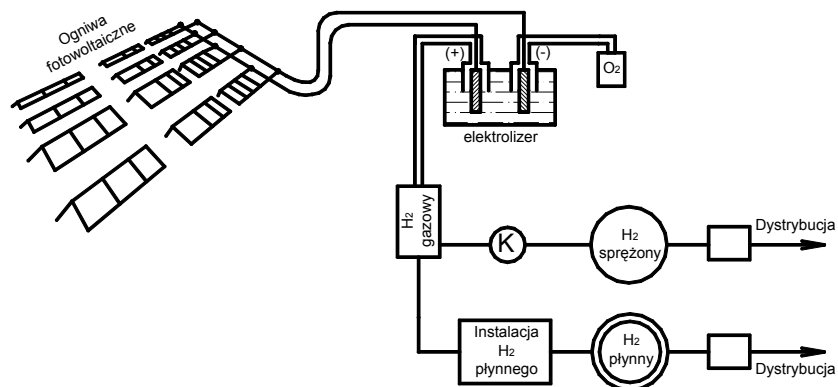
W wyższych temperaturach (rys. 3.13) udział dostarczonej energii elektrycznej w stosunku do ciepłej jest coraz to mniejszy. Do rozkładu wody w temperaturze przekraczającej 4380 K wystarczy dostarczyć jedynie energię w postaci ciepła. Wtedy reakcja rozpadu cząsteczek wody będzie odbywać się już nie dzięki elektrolizie, lecz termolizie wody. Dokładne wyjaśnienie tego procesu przedstawiono w pracy [3.14]. Wspomniany wysokotemperaturowy elektrolizer Hot Elly jest urządzeniem parowym, w którym elektrolit ma postać ceramicznego przewodnika jonów. Główne elementy tego elektrolizera przedstawiono na rysunku 3.14. Temperatura pary wodnej włączanej do przedziału katodowego (powierzchnia wewnętrzna rurek) wynosi 1000–1300 K. Napięcie prądu 1–1,3 V. W najnowszych rozwiązaniach powstających po roku 2000 dążono do tego, aby podobne efekty, a nawet lepsze niż w Hot Elly uzyskać przy niższej temperaturze procesu i niższym napięciu rozkładowym. Przykładem może być wysokotemperaturowy elektrolizer NGASE (Natura–Gaz–Assisted–Steram Elektrolizer) [3.16]. Temperaturę przy jakiej pracuje zmniejszono do 970 K. Dzięki tłoczeniu do przedziału anodowego metanu lub gazu syntezowego, a pary wodnej z wodorem do przedziału katodowego napięcie elektrolizy obniżono do wartości 0,3–0,5 V.



**Rys. 3.14.** Wysokotemperaturowy elektrolizer Hot Elly: a – widok ogólny, b – szczegóły budowy elektrod (YSZ–Yttria Stabilized Zirconia – tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru)

**Fig. 3.14.** High-temperature electrolysis Hot Elly: a – general view, b – detailed electrodes structure

Na rysunku 3.15 przedstawiono przyszłościowy, stosunkowo prosty, schemat procesu pozyskiwania wodoru na drodze elektrolizy przy wykorzystaniu energii ze źródła odnawialnego. Zauważono, że szczególnie korzystne warunki do pozyskiwania wodoru przy wykorzystaniu prostych instalacji występują w nadmorskich, silnie nasłonecznionych obszarach naszej Ziemi. Proces pozyskiwania wodoru poprzez elektrolizę wody morskiej prowadzony będzie dwustopniowo. Stopień pierwszy to pozyskiwanie energii elektrycznej za pomocą ogniw fotowoltaicznych (baterii słonecznych) rozstawionych na kilku hektarach powierzchni. Stopień drugi to właściwa elektroliza przy zastosowaniu pozyskiwanego prądu elektrycznego.



**Rys. 3.15.** Schemat linii technologicznej pozyskiwania wodoru na drodze elektrolizy przy wykorzystaniu baterii słonecznych

**Fig 3.15.** Scheme of technological line of obtaining hydrogen by electrolysis using solar batterie

### 3.3. FOTOLITYCZNY ROZKŁAD WODY

Fotolityczne procesy produkcji wodoru najogólniej dzielą się na:

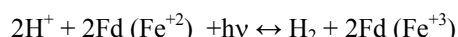
- fitobiologiczne,
- fotoelektrolizy.

#### 3.3.1. PROCES FOTOBIOLOGICZNY

W procesach tych wykorzystywane są zdolności wytwarzania wodoru przez niektóre szczepy bakterii oraz niektóre gatunki alg w procesie fotosyntezy (fazie świetlnej fotosyntezy podczas → fosforylacji niecyklicznej). Organizmy fotosyntetyczne produkują wodór z jednoczesnym wydalaniem tlenu. Jednak enzym zwany hydrogenazą będący odpowiedzialnym za produkcję wodoru jest wrażliwy na obecność tlenu. Wzrost

ilości tlenu przyczynia się z kolei do wyhamowania produkcji H<sub>2</sub>. Dla rozwiązania tego problemu podjęto badania nad wyhodowaniem mutantów, którym w czasie produkcji wodoru nie przeszkadzałaby obecność O<sub>2</sub>. Innym rozwiązaniem byłoby stworzenie takich warunków wzrostu wybranych organizmów fotosyntetycznych, aby można było regulować ich aktywność między fazą wzrostu syntetycznego (produkcja O<sub>2</sub>) a fazą produkcji H<sub>2</sub>. Tymi organizmami fotosyntetycznymi mogą być niektóre kultury glonów (*Chlamydomonas reinhardtii*), które wykazują pożądaną zmienną aktywność w zależności od koncentracji siarczanów w pożywce [3.3]. Ten drugi sposób został urzeczywistniony przez zespół Melisa [3.32], który potrafił przestawić metabolizm alg z fotosyntezy na fotoredukcję.

Enzym hydrogenaza przy braku szczawianów, a dokładnie siarki, przestawia się na produkcję wodoru w warunkach beztlenowych wtedy, gdy praktycznie ciśnienie cząstkowe O<sub>2</sub> nie przekracza 2%. Zachodząca pod wpływem światła reakcja jest następująca:



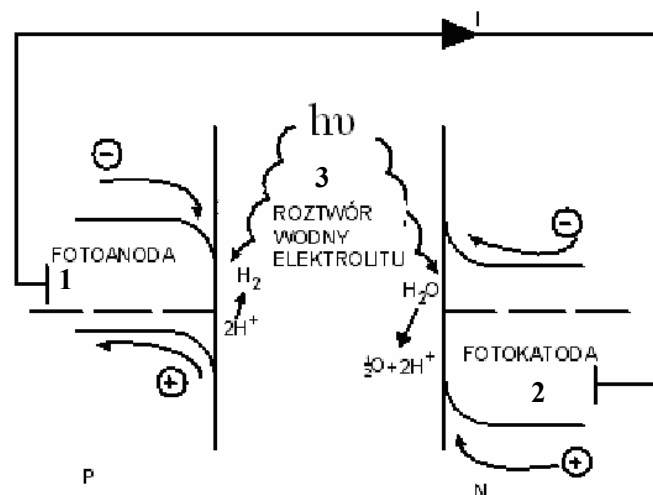
gdzie: Fd – ferredoksyna

To przedstawienie metabolizmu powoduje, że komórki mogą produkować w sposób awaryjny adenylotryfosforan (ATP) w ilości wystarczającej do przeżycia tym glonom. Charakterystyczne jest, że w czasie tego procesu zużywane są białka i cukry zgromadzone wcześniej w komórkach w wyniku fotosyntezy i przyczyniają się do powstania ATP i bioorganicznej siarki. Nie wnikając w dalsze szczegóły należy jedynie stwierdzić, że dzięki uwolnieniu części zgromadzonej energii dochodzi do redukcji CO<sub>2</sub> do postaci węgla w łańcuchu węglowym węglowodoru i wydzielania tlenu. Wodór jest wtedy produktem odpadowym, który trzeba z komórki wydzielić, aby nie rozsadził jej ścian.

Badania nad fotosyntezą są prowadzone w dalszym ciągu, między innymi po to, aby poznać sam mechanizm rozszczepienia wody w obrębie kompleksu wydzielającego tlen. Istnieje bowiem obawa, że hydrogenaza nie jest katalizatorem fotoredukcyjnego rozkładu wody napędzanym energią światła, lecz wodór uzyskuje się dzięki spalaniu zgromadzonych wcześniej w komórce białek i cukrów. Wtedy też, wydajność pozyskiwania wodoru w takim procesie byłaby niska nie przekraczająca 2%.

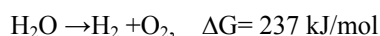
### 3.3.2. FOTOELEKTROLIZA WODY

W czasie fotoelektrolizy dochodzi do rozkładu wody pod wpływem światła słonecznego. Proces ten, przeprowadzany w układach przypominających ogniwo fotowoltaiczne zanurzone w roztworze elektrolitu, wykorzystuje promienie świetlne do pobudzenia półprzewodnika do rozszczepienia cząsteczek otaczającej go wody. Rozwiązanie to jest bardzo interesujące pod względem komercyjnym z uwagi na minimalne koszty eksploatacyjne (nie ma potrzeby dostarczania z zewnątrz prądu elektrycznego). Schemat takiego urządzenia przedstawiono na rysunku 3.16.

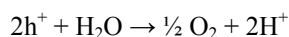


Rys. 3.16. Schemat urządzenia do fotoelektrolizy wody  
 Fig. 3.16. Diagram of water photo-electrolysis equipment

Główne elementy takich ogniw, półprzewodniki, znajdują się zanurzone w roztworze elektrolitu. Pod wpływem energii słonecznej (promieniowanie elektromagnetyczne) w półprzewodnikach wybijane są elektrony z pasa walencyjnego na poziom przewodnictwa. W miejscu wybitego z wiązania sieci krystalicznej elektronu powstaje dziura o znaku (+). Półprzewodnik o przewadze dziur określany jest typem P (na schemacie po lewej stronie), a ten, w którym występuje nadmiar ładunków ujemnych półprzewodnikiem typu N (prawa strona). Wzbudzone elektrony (materiał typu P) biorą udział w redukcji, a wzbudzone dziury (materiał typu N) biorą udział w utlenianiu składników roztworu, z rozpuszczalnikiem włącznie. Rozkład wody, który jest przykładem reakcji fotochemicznej, jest następujący:



Równanie to jest sumarycznym zapisem dwóch półokwowych reakcji fotoelektrochemicznych przebiegających na fotoelektrodach w przedstawionym ogniwie [ 3.18, 3.21]. Na fotokatodzie (półprzewodnik typu N) przebiega reakcja:



na fotoanodzie (półprzewodnik P);



gdzie:

- $\text{h}^+$  – dziura elektronowa obdarzona ładunkiem dodatnim,
- $\text{e}^-$  – wzbudzony elektron obdarzony ładunkiem ujemnym.

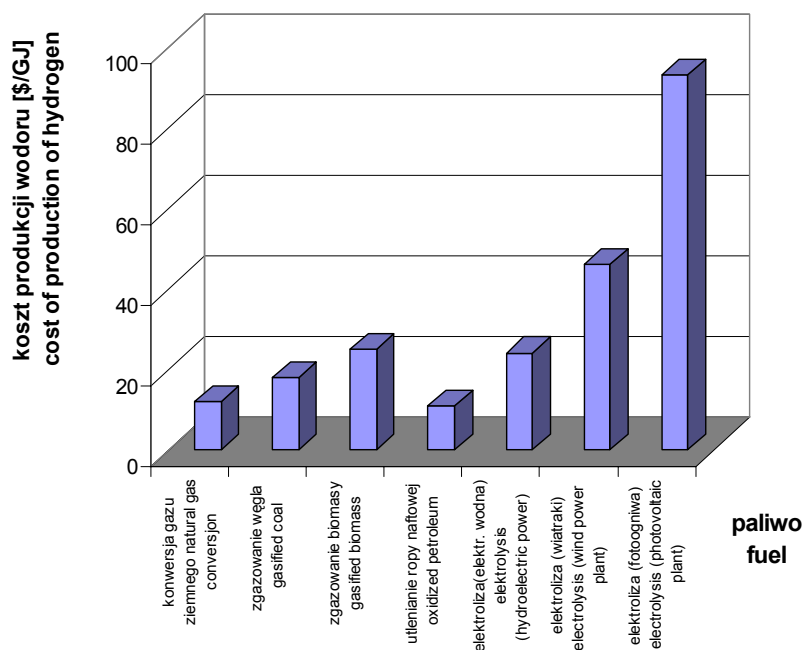
Różnica potencjałów, między fotoelektrodami powinna teoretycznie wynosić 1,23 eV (na elektron). Przy takiej różnicy potencjałów, właściwej dla równowagi termodynamicznej, elektroliza przebiega bardzo powoli i dlatego z praktyki wiadomo, że do zajścia reakcji potrzebna jest nadwyżka napięcia rzędu 0,5V, czyli różnica potencjałów nie może być mniejsza niż 1,8V. Dla otrzymania takiego napięcia wzbudzenie elektronów powinno następować pomiędzy pasmami o przerwie energetycznej wynoszącej co najmniej 1,8 eV. Przerwa energetyczna charakteryzująca półprzewodnik jest najmniejszą różnicą energii pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa i określa ona początek absorpcji światła przez półprzewodnik oraz energię pomiędzy dziurą (+) i wzbudzonym elektronem. Optymalna wartość przerwy energetycznej ze względu na prawidłowy przebieg fotoelektrolizy (szybki przebieg reakcji) powinna wynosić 2,2 eV. W praktyce ta właśnie wartość decyduje o doborze odpowiednich materiałów półprzewodnikowych.

### **3.4. KOSZTY WYTWARZANIA WODORU**

Sposoby otrzymania wodoru na skalę przemysłową omówiono w rozdziałach 3.1–3.3, natomiast relację kosztów jego wytworzenia zestawiono w postaci histogramu na rysunku 3.17.

Z zestawienia [3.26, 3.27], które wykonano kierując się tylko kryteriami ekonomicznymi wynika, że najtańsze sposoby pozyskiwania wodoru są wtedy, gdy otrzymuje się go na drodze przeróbki paliw kopalnych. Punktem odniesienia był rok 2000. Metody przyjazne środowisku naturalnemu – ekologiczne są od kilku do kilkudziesięciu razy droższe. Jednak z uwagi na duże zagrożenie środowiska naturalnego, przez obecny rozwój cywilizacyjny, przejawiające się między innymi „dziurą ozonową” i efektem cieplarnianym nieodzowne jest sięgnięcie do droższych, ale bezpieczniejszych sposobów pozyskiwania wodoru. Konieczne jest więc ekonomiczne stymulowanie rozwoju technologii bazującej na odnawialnych źródłach energii poprzez wprowadzenie lub utrzymanie już istniejących systemów preferencji, poprzez dopłaty lub zwolnienia podatkowe, jak i kar za zanieczyszczanie środowiska naturalnego.

Należy mieć nadzieję, że coraz większy udział w tych kosztach będzie miało (obecnie mniej niż 0,1%) pozyskiwanie wodoru z metanu otrzymywanego w wyniku fermentacji odpadów (komunalne, z przetwórstwa spożywczego itp.) lub produktów ubocznych (przemysł organiczny, duże fermy trzody chlewnej, bydła czy drobiu). Szczególną rolę do odegrania mają tu biolodzy, którzy powinni „dostarczyć” nowe zmodyfikowane generacje bakterii, które również w niskich temperaturach będą produkować gaz. Wyprodukowany biogaz będzie miał z uwagi na jego ilość, tylko znaczenie lokalne, ale może zaspokajać miejscowe zapotrzebowanie na energię chroniąc jednocześnie okolicę przed uciążliwością produktu wyjściowego. Przykładem wykorzystania biogazu jest browar w Sapporo, gdzie firma Toshiba wykorzystując odpadowy ślód napędzała nim fosforowe ogniwo paliwowe, które produkowało na potrzeby zakładu tak prąd elektryczny, jak i ciepło. Innym przykładem jest zainstalowanie podobnego ogniwa w South Windsor, Connecticut, USA. Ogniwa te o nazwie PC-25 miały moc 250 kW i dostarczały także 260 kW ciepła.



Rys. 3.17. Koszty wytwarzania wodoru [3.27]  
 Fig. 3.17. Cost of hydrogen production

### LITERATURA DO ROZDZIAŁU 3

- [3.1] Bogdanienco J., 1989. Odnawialne źródła energii. Biblioteka Problemów, t. 290. PWN, Warszawa.
- [3.2] Budniok A., Łosiewicz B., 2001. Dyspersyjne materiały elektrodowe w otrzymywaniu wodoru. <http://www.kbn.gov.pl/kbn/eureka/0224/81c/html>
- [3.3] Burda K., 2006. Dlaczego warto zajmować się fotosyntezą. Foton 93. 8–16.
- [3.4] Chmielniak T., Żuromski Z., 2003. Zgazowanie biomasy w układach małej mocy na przykładzie gazogeneratora firmy ZAMER. Pure Energy, 20.
- [3.5] Doenitz W., 1977. Hydrogen production with Hot Elly. Dornier-Post. Nr 1: 7–19.
- [3.6] Doenitz W., Erdle E., Streicher R., 1990. Electrochemical Hydrogen technologies. Editor Elsevier. p213.
- [3.7] Felszensztain A, Pacuła L., Pusz J., 2003. Wodór paliwem przyszłości. Instytut Wdrożeń Technicznych „Intech”.
- [3.8] Kalina J., 2003. Wytwarzanie ciepła i energii elektrycznej w skojarzeniu w układach rozproszonych małej mocy, zintegrowanych ze zgazowaniem biomasy. <http://www.itc.polsl.pl>
- [3.9] Kotowski W., 2004. Ze 150 mld ton wykorzystuje się zaledwie 5 mld ton. Biomasa na marginesie. [www.gigawat.net.pl](http://www.gigawat.net.pl)

- [3.10] Kwinta W., 2005. Gospodarka wodorowa oparta na zgazowywaniu węgla. Gigawat energia nr 6 Za [www.ekologia.pl](http://www.ekologia.pl)
- [3.11] Lewandowski W., 2001. Proekologiczne źródła energii. WNT, Warszawa.
- [3.12] Malko J., Wojciechowski H., 1998. Ogniwia paliwowe – na progu komercyjnych zastosowań. Informacja INSTAL, nr 6.
- [3.13] Melis A., Zhang L., Forestier M., Ghirardi M., Seibert M., 2000. Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. Plant Physiology. 122: 127–134.
- [3.14] Mikielwicz J., Cieśliński J., 1999. Niekonwencjonalne urządzenia i systemy konwersji energii. Zakład Narodowy Ossolińskich.
- [3.15] Petela R., 1971. Pozyskiwanie paliw gazowych. Branżowy Ośrodek Informacji Technicznej i Ekonomicznej Gazownictwa. Kraków.
- [3.16] Pham AQ., 2002. High efficiency steam electrolyzer. Lawrence Livermore National Laboratory, CA USA.
- [3.17] Smoliński A., Rogut J., 2004. Wodór – uniwersalny nośnik energii. Czysta energia, 12: 26–27.
- [3.18] Szklarczyk M., Zelenay P., 1988. Sposoby przetwarzania energii promieniowania słonecznego. Wiadomości chemiczne 11–12:832–845. Wydawnictwo PAN. Zakład Narodowy Ossolińskich. Wrocław.
- [3.19] Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M., 2006. Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współwepalania biomasy na skalę przemysłową. Energetyka. Nr 3.
- [3.20] Tomczyk P., Parada S., 2006. Wykorzystanie ciepła z wysokotemperaturowego reaktora jądrowego w procesach zgazowania węgla i produkcji wodoru. <http://www.slj.uw.edu.pl/htrp/prezentacjePAA-RdSa>
- [3.21] Tsubomura H., 1988. Photoelectrochemistry and Energy Conversion. Tokyo Kagaku Dojin.
- [3.22] Wiltowski T., 2005. Wodór paliwem przyszłości. Czysta energia. 11:10–12.
- [3.23] Xylowatt S.A. Materiały informacyjne. Serwis internetowy [www.xylowatt.com](http://www.xylowatt.com)
- [3.24] [http://www.nw.pw.wroc.pl/~trawczyński/wyklady/\(wod 363r\\_www\) pdt](http://www.nw.pw.wroc.pl/~trawczyński/wyklady/(wod%20363r_www).pdt)
- [3.25] <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/prpduction.html> %
- [3.26] [http://www.hyways.de/hynet/HYNET-roadmap\\_Executive\\_Report\\_MAY2004.pdf](http://www.hyways.de/hynet/HYNET-roadmap_Executive_Report_MAY2004.pdf)
- [3.27] <http://www.fundacjarozwoju.szczecin.pl/biuro/artykuly%202003.htm>. Materiały z konferencji Energia odnawialna na Pomorzu Zachodnim 2003. Referat P. Tomczyka.
- [3.28] [http://www.rurociagi.com/spis\\_art/2001\\_4/perspektywy\\_energetyki](http://www.rurociagi.com/spis_art/2001_4/perspektywy_energetyki). M.Dakowski



# 4

---

## MAGAZYNOWANIE WODORU

Obecnie brane są pod uwagę następujące metody gromadzenia wodoru:

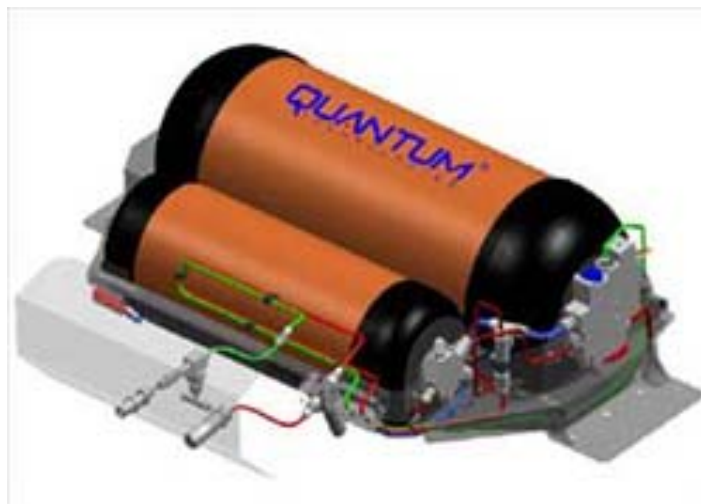
- magazynowanie w postaci gazowej,
- magazynowanie w postaci ciekłej,
- magazynowanie w ciele stałym.

### 4.1. MAGAZYNOWANIE WODORU W POSTACI GAZOWEJ

Niezależnie od ilości gromadzonego gazu, sposób ten jest aktualnie najbardziej rozpowszechniony. Z tego względu, że wodór charakteryzuje bardzo mała gęstość jego masową ilość w zbiorniku zwiększa się poprzez sprężanie go do ciśnień rzędu 10–70 MPa, przy czym te wyższe wartości występują przy zastosowaniu urządzeń stacjonarnych. W przypadku zbiorników samochodowych gaz jest w nich najczęściej sprężany do 30–35 MP. Wydajność kompresji wodoru wynosi 55%, zaś energia nieodzowna do sprężenia gazu odpowiada 10% wartości cieplnej wodoru. Z tego względu, że do sprężania wodoru wymagane są duże nakłady energii ciśnienie w zbiorniku jest zwykle wypadkową masy gazu, kosztów konstrukcji i wytworzenia zbiornika. Najczęściej zbiorniki wykonuje się ze stali austenitycznej AISI 316, 316L, 304, 34L, stopów Al. i stopów Cu i wtedy ilość zmagazynowanego gazu równa się 7–15% masy zbiornika.

Z uwagi na duży ciężar wysokociśnieniowych zbiorników wykonanych z metalu, przyszłościowe pojemniki szczególnie te instalowane w pojazdach powinny być wytworzone z lekkich tworzyw sztucznych. Główny problem, który nie jest jeszcze w sposób zadowalający rozwiązany, to ich gazoszczelność. Obecnie dla zapewnienia szczelności stosuje się powłokę metaliczną. Dużą wytrzymałość mechaniczną zbiorników gwarantuje stosowanie w ich budowie organicznych i nieorganicznych tworzyw. Najczęściej są

to żywice epoksydowe wzmocnione włóknami węglowymi. Jeden z takich zbiorników przedstawiono na rysunku 4.1. Warstwę zewnętrzną stanowi w nim kompozyt żywicy, a warstwę wewnętrzną (gazoszczelną) cienka ścianka aluminiowa wykonana w technologii bezszwowej. Dzięki takiej konstrukcji zbiorniki te są w stanie wytrzymać wysokie ciśnienie, przy nieznacznym ciężarze samej konstrukcji. Zbiorniki tego typu magazynują gaz pod ciśnieniem 35–85 MPa. Gęstość objętościowa wynosi więc jedynie 37 kg/m<sup>3</sup>.



**Rys. 4.1.** Zbiorniki samochodowe na sprężony wodór i tlen [4.6]

**Fig. 4.1.** Compressed hydrogen and oxygen gas car tanks

Obecnie trwają prace nad nową generacją zbiorników tzw. kriociśnieniowych. Idea budowy tych konstrukcji bazuje na fakcie, że wraz ze spadkiem temperatury gazu zwiększa się jego wydajność objętościowa (rośnie masa właściwa). Schładzając gaz w zbiorniku od temperatury otoczenia do temperatury ciekłego azotu (77 K) można wydajność objętościową wodoru zwiększyć aż czterokrotnie.

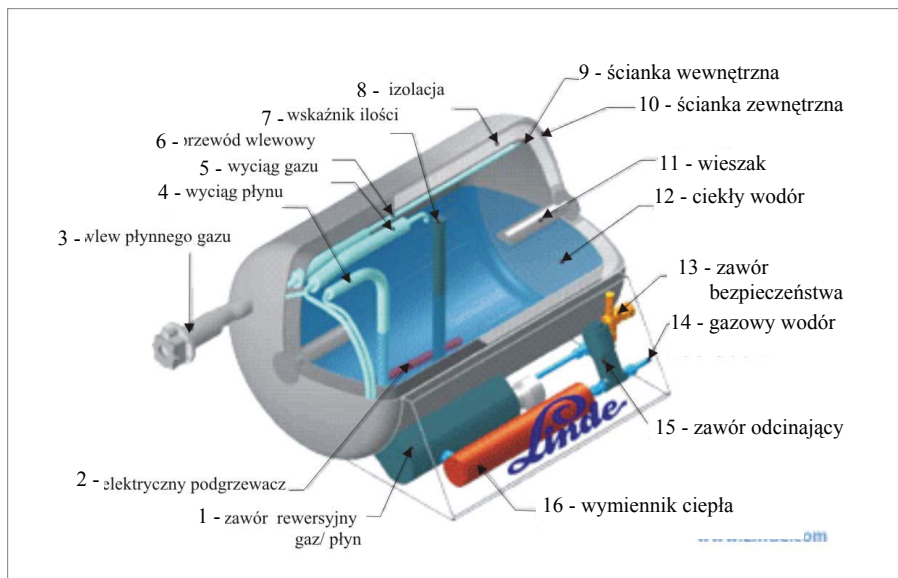
Wraz z rozwojem „techniki wodorowej” wystąpi konieczność magazynowania wodoru w dużych ilościach w tzw. centrach magazynowych. Przewiduje się, że takie centra będą lokalizowane w sąsiedztwie:

- Kawern w złożach soli. Już obecnie te sztuczne jamy są wykorzystywane do magazynowania takich gazów jak: metan, propan, butan itp. [4.9]. Te zbiorniki – jamy mają regularny kształt ze stożkowym sklepieniem. Ich średnica wynosi 30–60 m, a długość (w osi pionowej) 80–120 m. Kształt ten uzyskuje się dzięki specjalnej technice wypłukiwania soli.
- W zbiornikach skalnych po eksploatacji złoża gazu ziemnego lub ropy naftowej.

## 4.2. MAGAZYNOWANIE WODORU W POSTACI CIEKLEJ

W stosunku do przechowywania wodoru w postaci gazowej ta metoda jest znacznie droższa, gdyż skroplenie wodoru związane jest z poniesieniem znacznie wyższych nakładów energetycznych niż podczas jego sprężania. Zapotrzebowanie energii potrzebnej do zmiany stanu skupienia wodoru wynosi aż 20–30% energii, którą uzyskamy po spaleniu wodoru. Ten duży energetyczny nakład wiąże się także z niską wydajnością skraplania, która wynosi tylko 40%.

Dodatkowy koszt to budowa skomplikowanych zbiorników magazynowych, które umożliwiają przechowywanie wodoru w temperaturze 20 K. Aby parametr ten był utrzymywany stosuje się super izolację i w wielu rozwiązaniach izolatorem bywa ciekły azot. Przykład zbiornika stosowanego w pojazdach samochodowych przedstawiono na rysunku 4.2.



**Rys. 4.2.** Zbiornik samochodowy na płynny wodór [4.8]

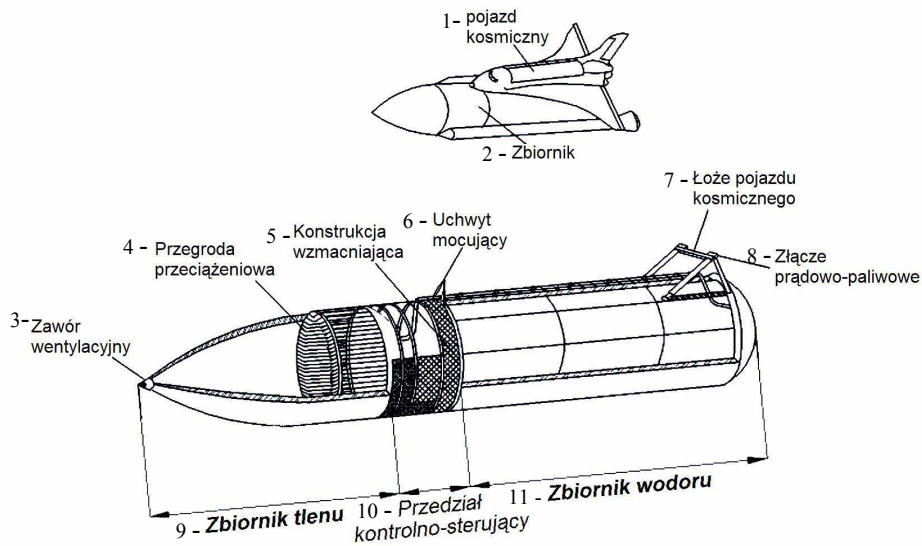
**Fig. 4.2.** Cryogenic liquid hydrogen car tank: 1 – reversing valve gaseous/liquid, 2 – electrical heater, 3 – filling port, 4 – liquid extraction, 5 – gas extraction, 6 – filling line, 7 – level probe, 8 – insulation, 9 – inner vessel, 10 – outer vessel, 11 – suspension, 12 – liquid hydrogen, 13 – safety valve, 14 – gaseous hydrogen, 15 – shut-off valve, 16 – heat exchanger

Od wielu lat płynny wodór oraz tlen jest wykorzystywany także do napędu amerykańskiego pojazdu kosmicznego – *Columbia*. Jak wynika z rysunku 4.3 pojazd ten jest doczepiony do zbiornika paliwa płynnego. Szczegóły budowy samego zbiornika przedstawiono na rysunku 4.4.



**Rys. 4.3.** Zespół pojazd kosmiczny *Columbia* – zbiornik paliwowy w chwili startu

**Fig. 4.3.** Spacecraft unit: *Columbia* – fuel tank during take-off



**Rys. 4.4.** Schemat budowy zbiornika płynnego paliwa pojazdu kosmicznego

**Fig. 4.4.** Scheme of cryogenic liquid fuel tank of space craft: 1 – space craft, 2 – tank, 3 – vent valve, 4 – anti slush baffles, 5 – strengthening construction, 6 – orbiter attachment, 7 – orbiter alt attachment, 8 – electrical current and fuel connector, 9 – oxygen tank, 10 – control unit, 11 – hydrogen tank

Tabela 4.1

Table 4.1

Charakterystyka zbiorników samochodowych z zależności od rodzaju gromadzonego paliwa  
Car tanks description for different kind of stored fuels

	Wodór sprężony Compressed hydrogen	Wodór ciekły Liquid hydrogen	Benzyna Gasoline
Waga zbiornika [kg · 100 dm <sup>-3</sup> paliwa] Tank weight [kg · 100 dm <sup>-3</sup> fuel ]	600–800 kg	86 kg	3 kg
Objętość zbiornika [dm <sup>3</sup> · 6,4 kg <sup>-1</sup> paliwa] Tank volume [dm <sup>3</sup> · 6,4 kg <sup>-1</sup> fuel]	500 dm <sup>3</sup>	110 dm <sup>3</sup>	7 dm <sup>3</sup>
Względny zasięg przebytej drogi [% · 100 dm <sup>-3</sup> paliwa] Relative range of travel distance [% · 100 dm <sup>-3</sup> fuel ]	22 %	100 %	350%
Straty paliwa w czasie magazynowania [% · 24h <sup>-1</sup> ] Fuel loss in storage	1–2,5%	0,5–1,5%	0,01%

Niekwestionowaną zaletą tego sposobu przechowywania jest fakt, że ucieczka wodoru ze zbiorników jest mniejsza niż 0,1%/dobę, co w porównaniu do przechowywania wodoru w postaci gazowej stanowi wartość o 5–25 razy mniejszą (tab. 4.1). Stosując zbiorniki typu „naczynie Dewara” (izolacja próżniowa) straty można zmniejszyć nawet do wartości 0,01%/dobę.

Ze względu na duże nakłady energetyczne związane ze skraplaniem wodoru, obecnie prowadzi się intensywne prace nad konstrukcją zbiornika, który łączyłby w sobie cechy zbiorników na paliwo wodorowe gazowe i sprężone. Zbiorniki te będą mniejsze niż klasyczne na gaz sprężony i jednocześnie, w porównaniu do zbiorników kriogenicznych, gwarantują mniejsze straty wynikające z odparowania wodoru.

### 4.3. MAGAZYNOWANIE WODORU W CIELE STAŁYM

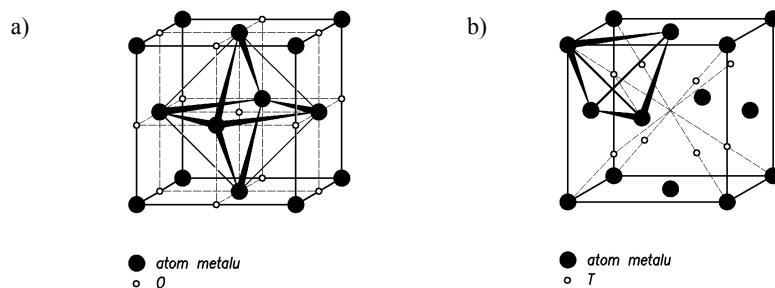
Może ono przebiegać na drodze procesów fizycznych lub chemicznych. W tym pierwszym przypadku wodór jest zaabsorbowany na powierzchni metali lub ich stopów. Gromadzenie zaś tego gazu poprzez procesy chemiczne odbywa się na skutek wiązania atomów wodoru dzięki reakcjom chemicznym z wsadem magazynu.

### 4.3.1. MAGAZYNOWANIE W POSTACI „WODORKÓW FIZYCZNYCH”

Związki wodoru z dowolnymi pierwiastkami nazywa się najogólniej „wodorkami”. Zwyczajowo taką nazwę nadaje się związkom, w skład których wchodzi kationy metalu i aniony wodorkowe. Wodór jest bardzo aktywnym pierwiastkiem i dlatego tworzy fazy wodorkowe lub rozpuszcza się w postaci roztworu stałego z wieloma metalami i ich stopami. Najogólniej mówiąc wodorki fizyczne metali to takie, w których wodór jest zaadsorbowany na powierzchni metali lub ich stopów [4.4, 4.7, 4.10]. W tym przypadku ich osnowa metaliczna jest wypełniana zaabsorbowanymi atomami magazynowanego gazu, które zajmują luki (dziury) w sieci tetra- lub oktaedrycznej przestrzennej atomów metali. Większość metali przechodząc z fazy ciekłej w stałą krystalizuje w jednej z trzech typów struktur [4.4]: w regularnej ściennie centrowanej, oznaczanej  $A_1$  i charakteryzującej się najgęstszym upakowaniem (rys.4.5), w strukturze regularnej wewnętrznie centrowanej  $A_2$  (rys. 4.6) i strukturze heksagonalnej także o największym upakowaniu –  $A_3$  (rys. 4.7).

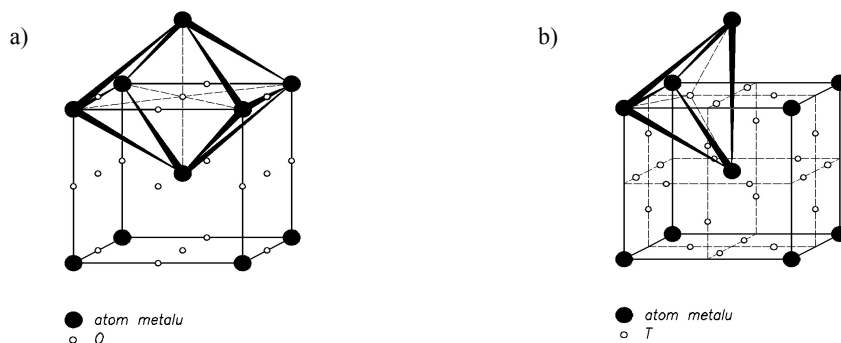
W każdej z tych struktur istnieją dwa podstawowe rodzaje luk śródwęzłowych. Jedna to luka oktaedryczna a druga tetraedryczna. W strukturach charakteryzujących się największym upakowaniem ( $A_1$ ,  $A_3$ ) na każdy atom pierwiastka metalu przypada 1 luka oktaedryczna i 2 luki tetraedryczne. Znacznie bardziej złożona sytuacja występuje w przypadku struktury  $A_2$ , charakteryzującej się mniejszym upakowaniem atomami metalu niż w przypadku struktur  $A_1$ ,  $A_3$ , gdyż tu na każdy atom metalu przypadają aż 3 luki oktaedryczne i 6 luk tetraedrycznych. Jak łatwo wykazać w każdym z układów luki oktaedryczne są wyraźnie większe od luk tetraedrycznych.

Z analizy przedstawionych na rysunkach 4.5–4.7 struktur wynika, że obsadzenie wszystkich luk oktaedrycznych w strukturze  $A_1$  powoduje utworzenie fazy o składzie atom metalu- atom wodoru (MH). Obsadzenie wszystkich luk tetraedrycznych – fazy o składzie MH<sub>2</sub>. W przypadku pełnego obsadzenia obu luk powstanie skład MH<sub>3</sub>.



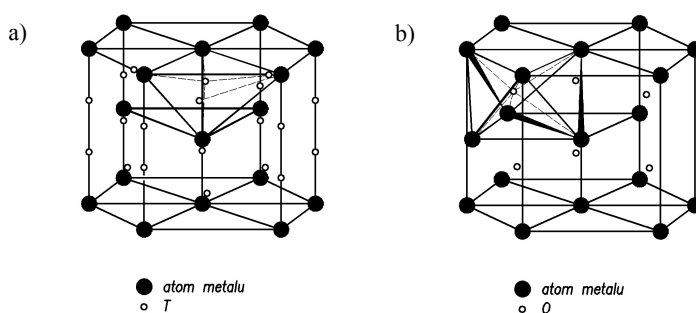
**Rys. 4.5.** Struktura metalu regularna ściennie centrowana typu  $A_1$  o lukach: a – oktaedrycznej O, b – tetraedrycznej T

**Fig. 4.5.** Regular structure of metal centred hedrally type  $A_1$  of vacancy: a – octahedral O, b – tetrahedral T



**Rys. 4.6.** Struktura metalu regularna wewnętrznie centrowana typu  $A_2$  o lukach: a – oktaedrycznej O, b – tetraedrycznej T

**Fig. 4.6.** Regular structure of metal internally centred type  $A_2$  with vacancy: a – octahedral O, b – tetrahedral T



**Rys. 4.7.** Struktura metalu heksagonalna typu  $A_3$  o lukach: a – oktaedrycznej O, b – tetraedrycznej T

**Fig. 4.7.** Structure of hexagonal metal type  $A_3$  with vacancy a – octahedral O, b – tetrahedral T

Wodorki należą do związków nietrwałych. Uwalnianie wodoru jest stosunkowo proste, gdyż większość z nich w obecności katalizatora przy odpowiedniej temperaturze i ciśnieniu rozkłada się jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia. Charakterystyczną cechą jest, że mogą być przez dłuższy okres przechowywane w temperaturze pokojowej.

Większość badanych od połowy lat sześćdziesiątych materiałów składała się głównie z ciężkich pierwiastków i dlatego względna masa wodoru zmagazynowana w nich nie przekraczała 2%.

W sferze zainteresowania są obecnie związki lekkich pierwiastków, dobrze poznane, szczególnie w zakresie międzywęzłowego magazynowania wodoru. Chodzi o związki międzymetaliczne typu AB,  $AB_2$ ,  $AB_5$ ,  $A_2B$ , jak również metale o sieci regularnej przestrzennie centrowanej [4.4]. Przykłady kilku typowych takich związków przedstawiono w tabeli 4.2. W kolumnie drugiej tabeli przedstawiono procentowe ilości wodoru zmagazynowanego w poszczególnych związkach.

**Tabela 4.2**  
**Table 4.2**

Przykłady „wodorków fizycznych” stosowanych w magazynowaniu wodoru  
Examples of „physical hydride” using to hydrogen storage

Wodorek Hydride	Względna masa zmagazynowanego wodoru [%] Relative mass of storage hydrogen	Temperatura desorpcji [K] Desorption temperature
LaNi <sub>5</sub>	1,5	540
ZrMn <sub>2</sub>	1,8	713
ZrNi	1,9	839
TiFe	1,9	539
Mg <sub>2</sub> Ni	3,6	800

Desorpcja przedstawionych dwuskładnikowych wodorków następuje już przy ciśnieniu atmosferycznym, temperatura procesu zawarta jest w zależności od rodzaju wodoru w granicach 540–830 K.

Najniższymi temperaturami rozkładu związku charakteryzują się TiFe i LaNi<sub>5</sub> i wynoszą one około 540 K. Najczęściej wykorzystywanym związkiem jest jednak TiFe z uwagi na niską cenę tego związku i niższą gęstość właściwą.

W świetle dzisiejszych wymogów wodorki, które nadają się do gromadzenia wodoru, powinny charakteryzować się następującymi cechami:

- dużą pojemnością magazynowania (minimum 6,5% wag.),
- niską temperaturą rozkładu (poniżej 393 K), i przy ciśnieniach poniżej 10 atm,
- dużą prędkością absorpcji i desorpcji gazu,
- małą gęstością,
- nietoksycznością i nieeksplozywnością,
- oraz są łatwe i niedrogie w pozyskaniu.

Obecnie stosowane technologie „fizycznych wodorków” pozwalają na gromadzenie wodoru w ilości do 5% masy zbiornika. Przy masie zbiornika 100 kg wodór będzie stanowił 5 kg, co jest odpowiednikiem 20 kg benzyny, pozwalającej na przejechanie samochodem 250–300 km. Jednak w przypadku paliwa wodorowego, można nim napędzać pośrednio poprzez ogniwo paliwowe silnik elektryczny, a wtedy z uwagi na dużą sprawność ogniwa przebyta droga przez pojazd o napędzie elektrycznym będzie dwukrotnie dłuższa.



### 4.3.2. MAGAZYNOWANIE W POSTACI „WODORKÓW CHEMICZNYCH”

W odróżnieniu od „wodorków fizycznych”, obecnie, „wodorki chemiczne” umożliwiają zmagazynowanie większej ilości wodoru w jednostce związku chemicznego. W sferze zainteresowania są głównie wodorki złożone. Występują one w dwóch kategoriach.

Pierwsza obejmuje wodorki metali przejściowych. Gdy niektóre metale przejściowe (patrz układ okresowy pierwiastków chemicznych) połączone zostaną z pierwiastkami z grupy IA i IIA w obecności tlenu, to utworzony zostanie związek chemiczny, który będzie stabilizowany donacją elektronów pochodzących od pierwiastków ze wspomnianej grupy IA i IIA. Z tego względu, że tworzenie (magazynowanie wodoru) jak i rozkład (pozyskiwanie wodoru) tych związków (np.:  $Mg_2FeH_6$ ;  $MgNiH_4$  – zastosowany w samochodzie Mercedes 230E) związany jest z dyfuzją atomów metali, przebieg takich procesów odbywa się w wyższych temperaturach i jest wolniejszy niż w przypadku wodorków metalicznych.

Kategoria druga wodorków, to wspomniane wodorki metaliczne. Obejmuje ona związki kompleksowe metali, które nie należą do metali przejściowych. Kilka popularnych wodorków zestawiono w tabeli 4.3. W kolumnie drugiej tabeli przedstawiono procentowe ilości wodoru zmagazynowanego w poszczególnych związkach.

**Tabela 4.3**

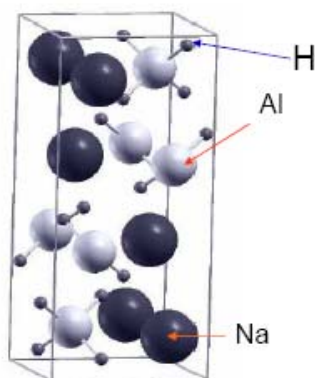
**Table 4.3**

Przykład wodorków metalicznych wieloskładnikowych wykorzystanych do gromadzenia wodoru  
Examples of multiple metallic hydride using to hydrogen storage

Wodorek Hydride	Względna ilość wodoru wagowo [%] Relative quantity of hydrogen, gravimetrically
$NaAlH_4$	7,5
$Mg(AlH_4)_2$	9,3
$LiAlH_4$	10,6
$NaBH_4$	10,7
$Mg(BH_4)_2$	14,9
$LiBH_4$	18,5

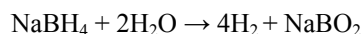
Strukturę pierwszego z nich przedstawiono na rysunku 4.8. Wodór w tym przypadku znajduje się w rogach czworościanu, w środku którego umieszczony jest Al. Aniony  $[AlH_4]^-$  są kompensowane kationami  $Na^+$ .

Obecnie najbardziej popularnym wodorkiem wykorzystywanym do gromadzenia wodoru w pojazdach samochodowych to  $NaBH_4$  (borowodorek sodu). Przebieg jego dysocjacji (w obecności katalizatora) jest następujący:



mie kapsulek w kamizelkach ratunkowych lotników i marynarzy amerykańskich w czasie

**Rys. 4.8.** Model struktury  $\text{NaAlH}_4$   
**Fig. 4.8.** Structural model of  $\text{NaAlH}_4$

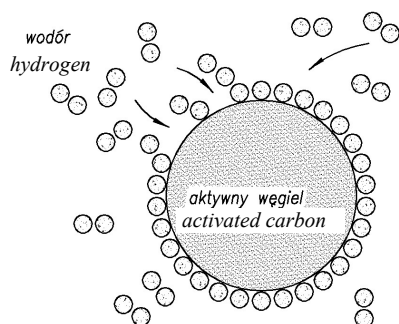


Dzięki rozbiciu cząsteczki wody otrzymuje się dwa razy więcej wodoru niż zmagazynowano go w związku chemicznym. Dlatego też ta metoda gromadzenia wodoru, przy obecnym stanie wiedzy, jest przyszłościową dla przemysłu samochodowego. Zastosowano ją między innymi w prototypowym modelu Natrium samochodu firmy Daimler-Chrysler.

Jedno z bardziej znanych, historycznych już, zastosowań wodorków chemicznych, to umieszczenie jednego z nich w formie kamizelki te samorzutnie napelniały się wodorem.

#### 4.3.3. MAGAZYNOWANIE W NANOMATERIALACH WĘGLOWYCH

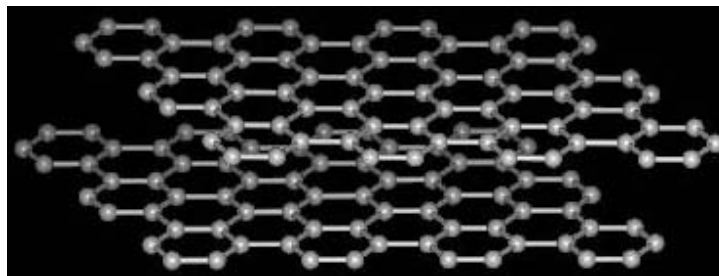
Jedną z najnowszych i najbardziej zaawansowanych technologicznie propozycji magazynowania wodoru jest wykorzystanie nanomateriałów na bazie węgla aktywowanego w postaci nanorurek i nanorożków. Cząsteczkowy wodór przechowywany jest na powierzchni nanorurek. Magazynowanie może odbywać się dzięki słabemu oddziaływaniu, na styku powierzchnia rurki – cząsteczka wodoru, sił van der Waalsa. Na rysunku 4.9 pokazano jak dzięki adsorpcji wodór w postaci molekuł lub pojedynczych atomów jest ułożony na powierzchni nanorurki węgla aktywnego.



**Rys. 4.9.** Sposób ułożenia molekuł wodoru na powierzchni nanorurki [4.5]

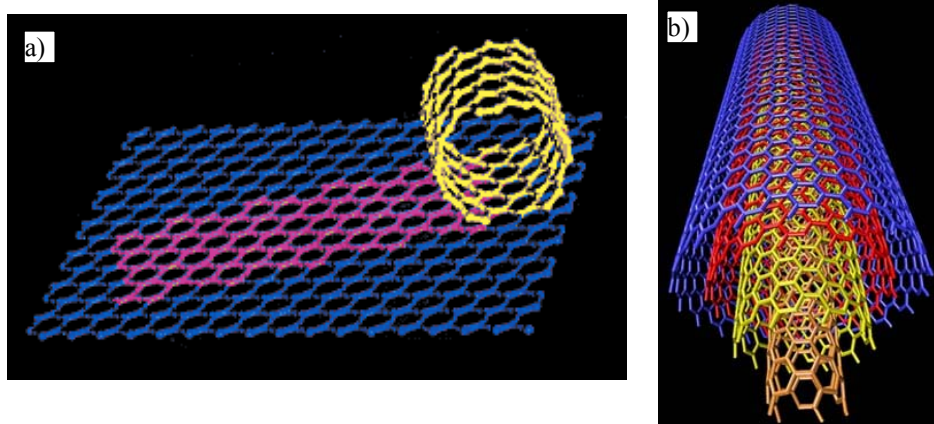
**Fig. 4.9.** Arrangement of hydrogen molecules on the surface of nanopipes

Nanorurki węglowe (*carbon nanotubes*) to nic innego jak ułożone w specyficzny sposób atomy węgla, które mają strukturę przestrzenną bardziej zbliżoną do grafitu niż do diamentu. W graficie, jak wynika z rysunku 4.10, istnieją równoległe płaszczyzny składające się z atomów węgla połączonych w pięciokąty.



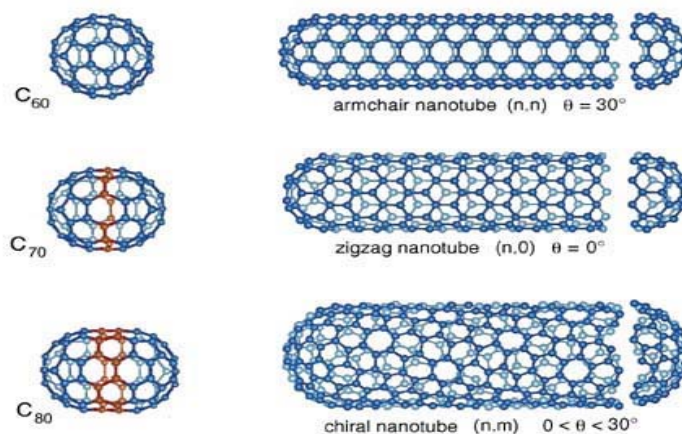
**Rys. 4.10.** Struktura grafitu  
**Fig. 4.10.** Structure of graphyte

Nanorurkę jednościaną (istnieją również wielościenne), zwaną często jedno-warstwową, można sobie wyobrazić jako jedną warstwę grafitu zwiniętą w rulon (rys. 4.11). Odkryta ona została w roku 1993 przez Ijme i Donalda Bethunea z IBM i jej pierwszym zastosowaniem była elektronika. Rurki wielościenne, z którymi wiąże się większe nadzieje, składają się z kolejnych warstw nanorurek umieszczonych jedna w drugiej z zachowaniem symetrii. Odległość pomiędzy poszczególnymi warstwami wynosi około 0,35 nm. Końce powstałej w ten sposób cząsteczki zamknięte są połówkami fulerenów, tak ja to widać na rysunku 4.12.



**Rys. 4.11.** Nanorurka: a – jednościanna, b – wielościanna  
**Fig. 4.11.** Nanopipes: a – mono-walled, b – multi-walled

Nanorurki są strukturami o średnicy wewnętrznej wynoszącej od ułamka do kilkuset nanometrów, w przypadku węgla średnica ta wynosi 1,5 nm. Długości rurek to rząd nawet kilku tysięcy nanometrów. Przy zastosowaniu domieszek potasu, masa zgazowanego gazu wynosi 14% masy własnej związku. Jednakże są doniesienia, iż masa przechowywanego tą metodą wodoru może stanowić nawet 65% masy własnej zbiornika, w którym jest gromadzony wodór.



**Rys. 4.12.** Skrętność nanorurek i ich podobieństwo z fulerenami. Od góry rurka typu: fotel, zygzak, asymetryczna

**Fig. 4.12.** Helicity nanopipes and their similarity to fullerenes. View of nanotubes from top: armchair; zigzag and chiral

## LITERATURA DO ROZDZIAŁU 4

- [4.1.] Felszensztain A, Pacuła L., Pusz J., 2003. Wodór paliwem przyszłości. Instytut Wdrożeń Technicznych Intech.
- [4.2] Jurczyk M., 2001. Nanomateriały. Wybrane zagadnienia. Wydawnictwo PP.
- [4.3] Jurczyk M., Jakubowicz H., 2004. Nanomateriały ceramiczne. Wydawnictwo PP.
- [4.4] Staliński B., Terpiłowski J., 1987. Wodór i wodorki. WNT, Warszawa.
- [4.5] Zondonella C., 2001. Is it all just a pipe dream/. Nature Vol. 410.
- [4.6] <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen>
- [4.7] <http://www/hydpark.ca.scandia.gov>
- [4.8] <http://www.linde.com>
- [4.9] [http://www.rurociagi.com/spis\\_art2001\\_4/perspektywy\\_energetyki.html](http://www.rurociagi.com/spis_art2001_4/perspektywy_energetyki.html)
- [4.10] <http://www.inmat.pw.edu.pl/aktualnosci/2004/PrezentacjaH2-3.pdf#search=%22wodorki%22>

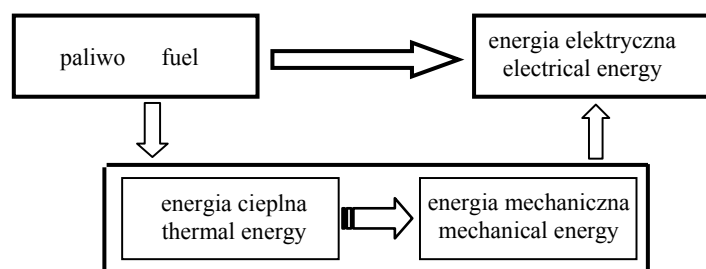
# 5

## OGNIWA PALIWOWE

Ogniwa paliwowe to urządzenia, w których w sposób ciągły można przeprowadzić reakcję spalania elektrochemicznego (przebieg izotermiczny) w celu uzyskania energii elektrycznej. Do spalania wykorzystywane jest paliwo bogate w wodór lub wodór gazowy oraz tlen. Podczas produkcji prądu elektrycznego jedynymi produktami ubocznymi są woda oraz ciepło. Te zalety upoważniają już dzisiaj do stwierdzenia, że ten sposób produkcji prądu jest technologią przyszłości i wielką nadzieją ludzkości.

Wydajność energetyczna ogniw zależy od rodzaju i wielkości zastosowanego urządzenia, rodzaju paliwa i parametrów, przy których jest ono dostarczane (temperatura, ciśnienie). Z tego względu, że pojedyncze ogniwo ma niewielką moc, urządzenia wykorzystywane w praktyce to pakiety składające się z wielu setek tych elementarnych ogniw.

W stosunku do klasycznych metod wytwarzania energii elektrycznej ogniwa paliwowe charakteryzują się także wyższą sprawnością wykorzystania paliwa. Jak wynika z rysunku 5.1 łańcuch pośrednich elementów pozwalających na otrzymanie prądu elektrycznego ze spalania paliwa w przypadku ogniw paliwowych jest najkrótszy.

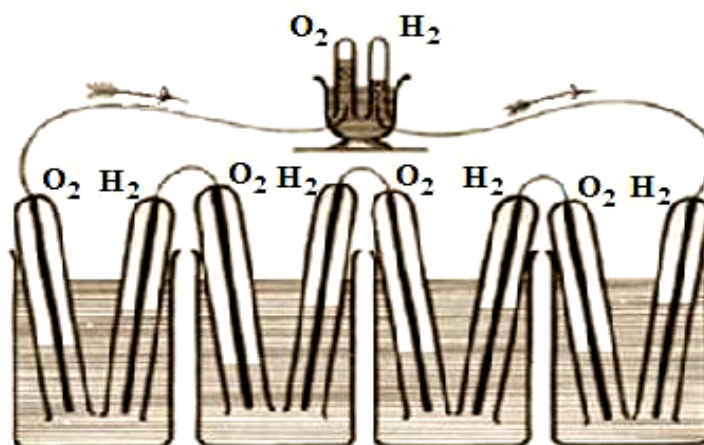


**Rys. 5.1.** Schemat konwersji energii chemicznej paliwa w energię elektryczną  
**Fig. 5.1.** Scheme of energy conversion of chemical energy of fuels into electrical energy

## 5.1. HISTORIA OGNIW PALIWOWYCH

Pierwsze informacje na temat ogniów paliwowych pojawiły się na początku XIX wieku, kiedy to w roku 1801 Davis przedstawił ogniwo węglowo-tlenowe. Elektrody w tym ogniwie wykonane były z węgla a elektrolit, którym był kwas azotowy i woda przedzielana półprzepuszczalną membraną. W rzeczywistości było to stężeniowe ogniwo tlenowe bez wykorzystania węgla [5.13]. Ogniwo paliwowe węglowo-powietrzne, w którym anoda wykonana była z węgla, a katoda z platyny, wykonał w roku 1833 Becquerel. Uzyskany prąd był jednak znikomy.

Podwaliny teoretyczne wyjaśniające działanie ogniów wodorowych przedstawił w styczniowym numerze *Philosophical Magazine and Journal of Science* w roku 1838 szwajcarski chemik Christian Schönbein. W tym samym roku na podstawie tej pracy walijski naukowiec z zamiłowania, a wykształcenia prawnik, William Grove zbudował pierwsze działające ogniwo paliwowe. Urządzenie jego konstrukcji składało się z 10 pojedynczych ogniów (rys. 5.2). W krajach anglojęzycznych uważany jest on za ojca ogniów paliwowych [5.17, 5.21].



**Rys. 5.2.** Schemat ogniwa paliwowego przedstawionego przez Grove'a w roku 1843 w *Philosophical Magazine* [5.21]

**Fig. 5.2.** Scheme of fuel cells published in *Philosophical Magazine* [5.21] by Grove in 1843

Znacznego udoskonalenia tego ogniwa dokonali 50 lat później Charles Langer i Ludwig Mond wykorzystując do zasilania powietrze i tlenek węgla. Wynalazek ten nie wzbudził jednak większego zainteresowania, gdyż w tym czasie fascynowano się nowymi typami ogniów galwanicznych oraz zastosowaniami prądnicy samowzbudnej skonstruowanej w roku 1866 przez Siemensa i kilka lat później trójfazowej pomysłu Polaka Dojliwo-Dobrowolskiego.

Idea ogniw paliwowych odżyła ponownie pod koniec II wojny światowej, gdyż wojsko domagało się przenośnych, a więc lekkich źródeł energii elektrycznej. Ze zdwojoną siłą to zainteresowanie zwiększyło się dziesięć lat później, gdyż sztuczne satelity Ziemi i statki kosmiczne wymagały lekkich i wysoko wydajnych generatorów dużej mocy. Z kosztami się wówczas nie liczone. Budowa ogniw wymagała stosowania bardzo drogich materiałów (platyny) a do ich działania były wymagane wysokie temperatury. Tlen i wodór charakteryzować się musiał bardzo dużym stopniem czystości. Z tego też powodu jednostkowy koszt wytworzenia urządzenia wynosił aż 10 000 \$ / kWh [5.21].

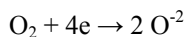
Lata pięćdziesiąte to również okres zimnej wojny pomiędzy światem zachodnim i ZSRR. Bloki wojskowe NATO i Układ Warszawski w szybkim tempie unowocześniały swoje zasoby militarne oparte na sprzęcie i osprzęcie elektronicznym. Duża część tego wyposażenia musiała być zasilana z niestacjonarnych, wydajnych i o małej masie źródeł prądu elektrycznego. Te oczekiwania spełniały ogniwa paliwowe. Należy jednak dodać, że były i w dalszym ciągu są one obciążone dużą wagą, a mianowicie kosztem wytworzenia 1 kWh, który w stosunku do innych klasycznych metod jest jeszcze wielokrotnie wyższy. Jednak w porównaniu do kosztów z lat 50. są one nieporównanie małe, głównie dzięki zastosowaniu *Nafionu* jako elektrolitu i zastąpieniu w dużej mierze platyny innymi tańszymi materiałami.

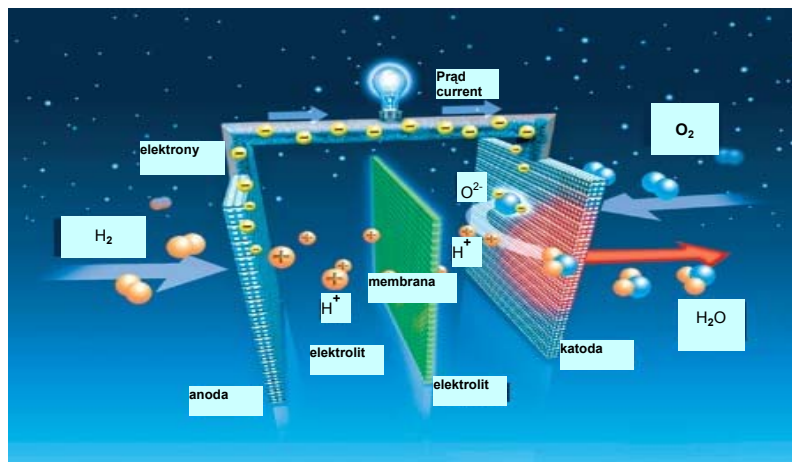
## 5.2. ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO

Schemat najprostszego ogniwa paliwowego przedstawiono na rysunku 5.3. Głównymi elementami ogniwa są elektrody: anoda i katoda, elektrolit oraz „serce” ogniwa paliwowego: półprzepuszczalna membrana oddzielająca katodę i anodę, przez którą mogą przenikać tylko jony naładowane dodatnio. Zwykle elektrody mają postać nawęglonego papieru pokrytego katalizatorem, którym zwykle jest platyna. Substratami doprowadzanymi do urządzenia są najczęściej tlen i wodór. Produktem zaś woda i wytworzona energia elektryczna. Przebiegającym procesom elektrochemicznym towarzyszy przepływ elektronów przez zewnętrzny obwód – od anody do katody. Na przedstawionym rysunku powstający prąd zasila odbiornik, jakim jest żarówka. Przepływ zaś jonów dodatnich obwodem wewnętrznym, umożliwia zrównoważenie przemieszczających się pomiędzy elektrodami ładunków ujemnych (elektronów). Wodór dyfunduje do anody, gdzie zachodzi dysocjacja. W efekcie powstają jony dodatnie oraz ładunki ujemne (elektrony).



Z tego względu, że membrana jest przewodnikiem tylko dla jonów dodatnich, elektrony muszą dotrzeć do katody przez obwód zewnętrzny wytwarzając tym samym prąd elektryczny. Po dotarciu do katody reagują tu z dostarczanym tlenem, tworząc jego jony

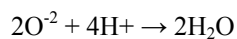




**Rys. 5.3.** Schemat działania ogniwa paliwowego [5.24]

**Fig. 5.3.** Diagram of fuel cell functioning [5.24]

Następnie dochodzi do połączenia jonów i powstaje jako produkt końcowy para wodna lub woda.



Ogniwa paliwowe podobnie jak i inne ogniwa galwaniczne nie są maszynami cieplnymi, lecz generatorami energii elektrycznej (a dokładnie urządzeniami elektrochemicznymi) i dlatego nie ma tu zastosowania II zasady termodynamiki. Konstrukcja ogniwa zapewnia większą sprawność w przetwarzaniu energii chemicznej na elektryczną niż chemicznej na mechaniczną w silnikach spalinowych. Sprawność teoretyczną ogniwa paliwowych można wyznaczyć ze wzoru [5.6, 5.8]:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\Delta G$  – entalpia swobodna,

$\Delta H$  – entalpia reakcji spalania paliwa.

Zależy ona od rodzaju wykorzystywanego paliwa i utleniacza, a także ma na nią wpływ temperatura przebiegającego procesu w ogniwie. Przykładowo dla ogniwa wodorowo-tlenowego pracującego w temperaturze 1270 K sprawność wynosi 73%, a pracującego w temperaturze 350 K już 83%. W przypadku gdy do układu doprowadzimy CH<sub>4</sub>, sprawność teoretyczna wynosi powyżej 95% i praktycznie nie zależy od temperatury.



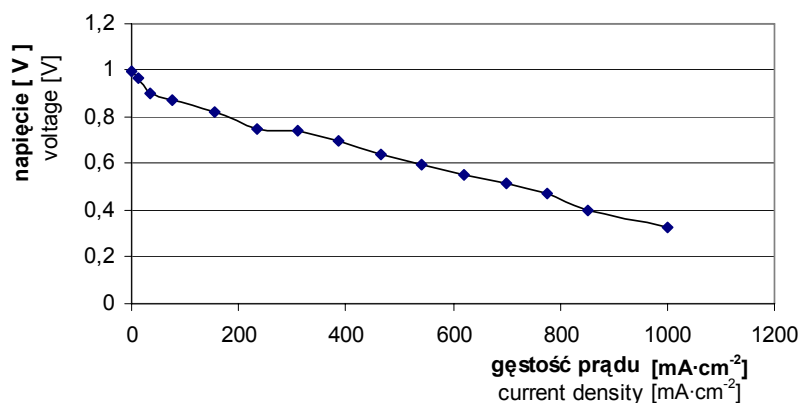
Sprawność rzeczywista jest oczywiście niższa, gdyż zależy w dużej mierze od szybkości przebiegu procesów zachodzących na elektrodzie (utrudnieniem jest polaryzacja aktywacyjna). Wpływ na nią mają także ograniczenia transportowe (występuje przeciw polaryzacja stężeniowa), jak również opór elementów ogniwa (polaryzacja omowa), a także niecałkowite wykorzystanie paliwa. Stopień wykorzystania paliwa wynosi zwykle  $\Psi_p=0,7-0,9$ , a w niektórych konstrukcjach ogniw może osiągać wartość 1 (ogniwo PEM). Sprawność rzeczywista wyniesie więc:

$$\eta_{rz} = \eta_t \cdot \eta_v \cdot \Psi_p$$

gdzie:

- $\eta_t$  – sprawność teoretyczna,
- $\eta_v$  – sprawność napięciowa.

W typowym pojedynczym ogniwie paliwowym uzyskane napięcie wynosi średnio 0,86 V. Zależność napięcia w ogniwie paliwowym od gęstości przepływającego prądu przedstawiono na rysunku 5.4. Dla zwiększenia napięcia jak i mocy łączy się ogniwa w pakiety, w których jest zwykle więcej niż 45 pojedynczych ogniw. Koszt wytworzenia ogniw w dalszym ciągu jest bardzo drogi i w roku 2002 wynosił 1000\$ za 1 kW. W głównej mierze podyktowany on jest wysoką ceną platyny wykorzystywanej w budowie elektrod. Drugi element, którego koszt jest bardzo wysoki to płyty bipolarnie (oddzielające poszczególne pojedyncze ogniwa paliwowe). Obecnie szacuje się, że stanowi on 30–45% ogólnych kosztów produkcji ogniw paliwowych. Optimistyczne jest jednak, że jeden z największych producentów ogniw Ballard prognozuje, że w roku 2008 cena ogniw spadnie do wartości 30 \$ za 1 kW.



**Rys. 5.4.** Zależność napięcia w ogniwie paliwowym od gęstości przepływającego prądu (ogniwo PEM produkcji firmy Ballard)

**Fig. 5.4.** Relationship between fuel cell voltage and current density (Ballard PEM fuel cell)

### 5.3. RODZAJE OGNIW PALIWOWYCH

Ogólny podział ogniw paliwowych to:

- Ogniwa bezpośredniego wykorzystania danego paliwa (zasilanie wodorem i tlenem).
- Ogniwa pośredniego wykorzystania jego konwersji (zasilanie metanem, gazem syntetycznym, biogazem itp. oraz utleniaczem).

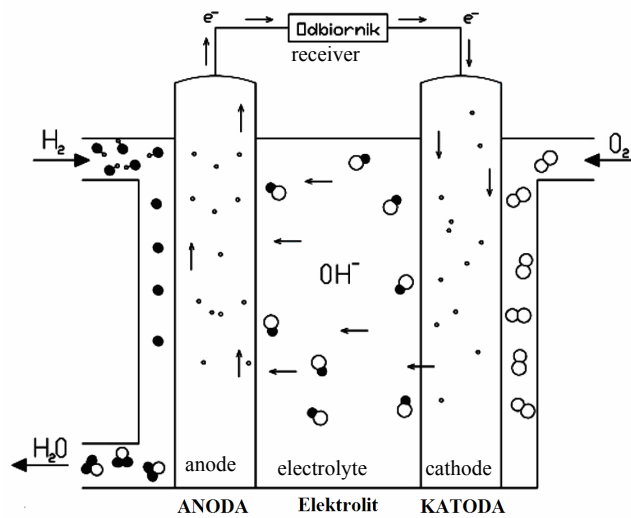
Z tego względu, że ogniwa o różnej konstrukcji pracują przy różnych temperaturach wyróżnia się ogniwa:

- niskotemperaturowe o zakresie pracy 300–372 K,
- średiotemperaturowe 373–772 K,
- wysokotemperaturowe 773–1272 K,
- super wysokotemperaturowe, pracujące powyżej 1273 K.

Jednym z najczęściej stosowanych podziałów związany jest z rodzajem stosowanego elektrolitu. Główne rodzaje ogniw paliwowych wraz z ich charakterystykami przedstawiono w tabeli 5.1.

#### 5.3.1. OGNIWA ALKALICZNE AFC

Ogniwa AFC (Alkali Fuel Cell) są jednymi z najstarszych i jednocześnie najprostszych ogniw paliwowych. Schemat takiego ogniwa przedstawiono na rysunku 5.5.



Rys. 5.5. Schemat alkalicznego ogniwa paliwowego AFC  
Fig. 5.5. Diagram of alkali fuel cell (AFC)

Tabela 5.1  
Table. 5.1

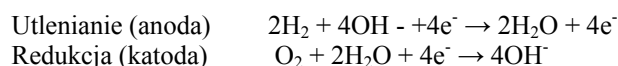
Typy ogniw paliwowych  
Types of fuel cells

1 Ogniwo paliwowe Types of fuel cells	2 Elektrolit Electrolyte	3 Elektrody Electrodes	4 Paliwo Fuel	5 Temperatura pracy i zastosowanie ogniwa Working temperature and uses
Ogniwo alkaliczne <b>AFC</b> Alkaline Fuel Cell	Roztwór wodorotlenku potasu: steżony 85% (temp pracy <520 K), rozcieńczony 35–40% (temp. pracy <373 K) Potassium Hydroxide Solution: Concentrated: 85% (working temp. <320 K). Diluted: 35–40% (working temp. <373 K)	Zastosowanie różnych metali Application of various metals	Wodór H <sub>2</sub> , hydrazyna N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , metan CH <sub>4</sub> Paliwo i utleniacz muszą być pozbawione CO <sub>2</sub> Hydrogen H <sub>2</sub> , Hydrazine N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , Methane CH <sub>4</sub> . Fuel and oxidizer must be carbon dioxide free	Temperatura pracy: 370–570 K Technika kosmiczna i wojskowa (łódzie podwodne i pojazdy pancerne), transport Working temperature: 370–570 K Space technology and Military (submarines and armoured vehicles). Transport
Ogniwo polimerowe (membranowe) <b>SPFC</b> Solid Polymer Fuel Cell	Jonowymienna membrana z polimeru sulfono-fluoro-węglowego Ionic changeable polymer membrane: sulfurous-fluoric-carbonates	Platynowe Platinic	Wodór H <sub>2</sub> , metanol CH <sub>3</sub> OH Paliwo musi być pozbawione CO Hydrogen H <sub>2</sub> , Methanol CH <sub>3</sub> OH Fuel must be carbon monoxide free	Temperatura pracy: <373 K Pojazdy kosmiczne i wojskowe, transport cywilny Working temperature: <373 K Spacecrafts and military, civilian transport

Tabela 5.1. cd. Table 5.1. cont.

1	2	3	4	5
Ogniwa kwasu fosforowego <b>PAFC</b> Phosphoric Acid Fuel Cell	Stężony kwas fosforowy (100%) Concentrated phosphoric acid (100%)	Platyna naniesiona na podłoże węglowe spajane teflonem Platinum spread on carbonate base connected with Teflon	Wodór H <sub>2</sub> , gaz ziemny, nafta, metanol CH <sub>3</sub> OH, biogaz Paliwo musi być odsiarczone i pozbawione CO Hydrogen H <sub>2</sub> , Natural gas, kerosene, methanol CH <sub>3</sub> OH, biogas Fuel must be sulphur and carbon monoxide free	Temperatura pracy: 420–570 K Źródło energii elektrycznej i ciepłej w obiektach użyteczności publicznej (szpitale, biura, hotele, niewielkie osiedla mieszkaniowe) Working temperature: 420–570 K Source of electrical and thermal energy in public facilities (hospitals, offices, hotels, medium housing estates)
Ogniwa węglanowe (stopionych węglanów) <b>MCFC</b> Molten Carbonate Fuel Cell	Mieszanka węglanów alkalicznych (Li, K, Na) Mixture of alkaline carbonates (Li, K, Na)	Anoda – porowaty nikiel z dodatkiem chromu. Katoda – porowaty tlenek niklu dotowany litem Anode – porous nickel with chromium additives. Cathode – porous nickel oxide with lithium	Gaz ziemny, metanol CH <sub>3</sub> OH, biogaz. Paliwo musi być konwertowane na gaz zawierający H <sub>2</sub> w odrębnym urządzeniu reforming zewnętrzny lub reforming wewnętrzny. Utleniacz to powietrze z dodatkiem CO <sub>2</sub> Natural gas, methanol CH <sub>3</sub> OH, Biogas. Fuel must be converted into gas containing hydrogen in a separate external or internal reforming equipment The oxidizer is a mixture of air and carbon dioxide CO <sub>2</sub>	Temperatura pracy: 873–973 K Wysokotemperaturowe ogniwa węglanowe umożliwiają wykorzystanie produkowanego ciepła do celów grzewczych i w procesach technologicznych Working temperature: 873–973 K High temperature carbon cells enable the utilization of heat produced in heating and technological purposes
Ogniwa tlenkowe <b>SOFC</b> Solid Oxide Fuel Cell	Nieporowaty staly tlenek metalu najczęściej cyrkonu ZrO <sub>2</sub> stabilizowany tlenkiem itru Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Non-porous solid metal oxide most frequently zirconium oxide stabilized with yttrium oxide.	Anoda – spieki ceramiczno-metalowe. Katoda – stront z manganianem lantanowym Anode – ceramet. Cathode: strontium with lanthanic manganese	Gaz ziemny, biogaz. Paliwo musi być konwertowane na gaz zawierający wodór H <sub>2</sub> w odrębnym urządzeniu – reforming zewnętrzny lub wewnętrzny z wykorzystaniem ciepła reakcji elektrolizy. Natural gas – Biogas Fuel must be converted into gas containing hydrogen in a separate external or internal reforming equipment from electrochemical reaction	Temperatura pracy: 1173–1273 K Ogniwa te znajdują się w fazie prac badawczych i ich zastosowanie w większej skali jest jeszcze odległe. Working temperature: 1173–1273 K These fuels cells are still under research and their future application in large scale distant.

Jako paliwo wykorzystywany jest sprężony wodór. Te wodorowo-tlenowe ogniwa mogą pracować w stosunkowo niskich temperaturach nawet zbliżonych do pokojowych. Jako elektrolit wykorzystywana jest zasada wodorotlenku potasu (KOH). W przypadku temperatur pracy poniżej 373 K jest to roztwór 35–50%. Z tego powodu, że procesy utleniania w wyższych temperaturach przebiegają szybciej (większe natężenie prądu) najczęściej wykorzystuje się stężony wodorotlenek (85% KOH), a temperatura pracy jest podniesiona do około 520 K. Przebieg reakcji w ogniwie jest zgodny z równaniami:



Elektrolit jest umieszczany najczęściej w matrycy azbestowej. Elektrokatalizatory (elektrody) są wykonywane z takich materiałów, jak: Ag, Ni, tlenki metali, metale szlachetne.

Dużym atutem tego urządzenia jest jego duża sprawność wynosząca 70–90%. Prosta konstrukcja jak i wysoka sprawność były siłą sprawczą dużego zainteresowania tym ogniwem. W roku 1959 Brytyjczyk Francis Bacon zestawiając stos 1008 ogniw napędzał traktor, który uzyskiwał moc 15 kW [5.8]. W oparciu o jego patenty budowano także ogniwa wykorzystywane jako źródło energii elektrycznej w statkach kosmicznych Apollo, a także w promach kosmicznych. Drugim bardzo ważnym atutem tych ogniw przemawiającym za tym, aby wykorzystywać je w przestrzeni kosmicznej, to produkcja przez nie wody, która w każdym innym przypadku byłaby produktem odpadowym. Montaż ogniwa paliwowego przygotowywanego do misji księżycowej statku Apollo przedstawia rysunek 5.6.

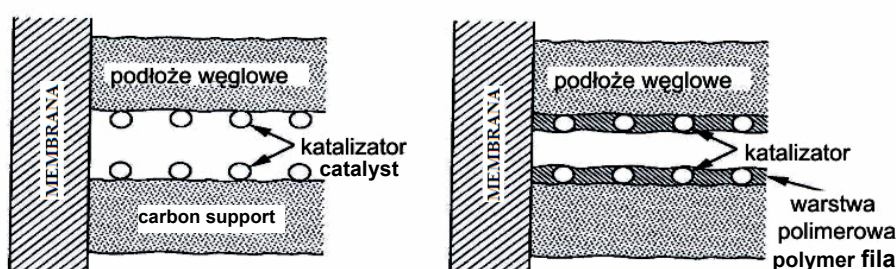


**Rys. 5.6.** Montaż ogniwa paliwowego alkalicznego przygotowywanego w roku 1964 dla statku kosmicznego Apollo [5.21]

**Fig. 5.6.** Assembling of alkali fuel cell prepared in 1964 for spacecraft – Apollo

Równoległe, nad tymi ogniwami, prace badawcze prowadzili także Heise, Schumacher i Kordesch pracując także nad mobilnym radarem o napędzie elektrycznym (ogniwo alkaliczne) dla armii USA. W ogniwie tam zastosowanym anoda wykonana była z porowatego węgla zmieszanego z platyną, tlenkiem kobaltu lub srebrem, a katoda z platyną lub palladem. Ich kolejne konstrukcje to z roku 1967, motocykl o napędzie elektrycznym i dostosowany trzy lata później do napędu elektrycznego samochód osobowy. Stosowanie platyny w budowie elektrod nie jest przypadkowe a mianowicie, aby możliwe było uzyskiwanie prądów o dużym natężeniu, elektrody powinny mieć dużą powierzchnię.

Rozwinięcie powierzchni jest możliwe dzięki zastosowaniu porowatej struktury platyny (katalizator) pokrywającej rozwiniętą powierzchnię elektrody (nawęglony papier). Sposoby rozmieszczenia platyny na powierzchni elektrody pokazano na rysunku 5.7. Stosując taką budowę elektrod, przy niezmiennym ich kształcie powierzchnia anody i katody wzrasta nawet kilka tysięcy razy.



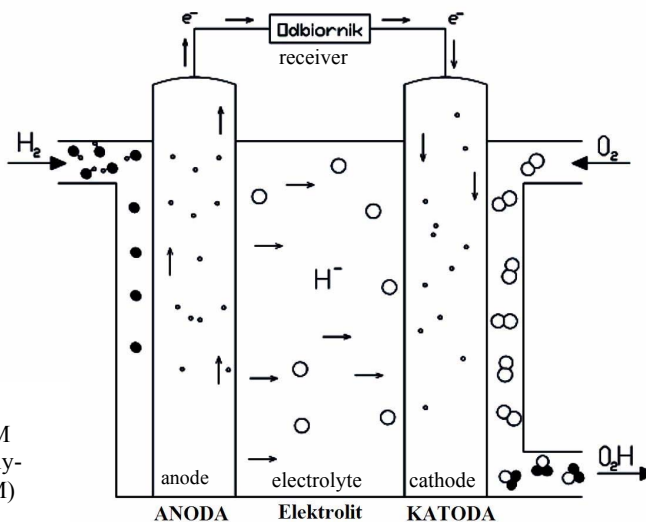
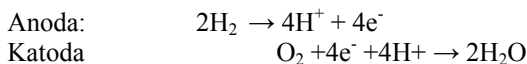
Rys. 5.7. Sposoby rozmieszczenia katalizatora (platyny) na powierzchni elektrody  
Fig. 5.7. Ways of arrangement of catalysts on the surface of electrodes

Wadą tego rodzaju ogniwa jest stosunkowo duża wrażliwość elektrod (ich katalitycznych właściwości) na zanieczyszczenia wodoru nawet niewielkimi ilościami CO. Tlenek węgla przyczynia się również do skracania żywotności elektrolitu. Ogniwa te są także wrażliwe na temperatury wychodzące poza ich zakres pracy, gdyż przykładowo temperatury ujemne powodują zamarzanie elektrolitu. Zbyt wysokie natomiast przyczyniają się do odparowania z niego wody. Kolejną wadą jest także stosunkowo duża masa ogniwa powiększana przez wchodzące w skład instalacji pompy cieczowe i sprężarki gazów.

### 5.3.2. OGNIWA POLIMEROWE PEMFC

Ogniwo typu PEM (Proton Exchange Membrane lub jak uważają inni Polimer Electrolyte Membrane) pełna nazwa PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), jest drugim po alkalicznych, najczęściej stosowanym ogniwem paliwowym. Jego duża popularność wynika z wysokiej sprawności przekraczającej 50% i niskiej temperatury pracy nieprzekraczającej 350 K. Dużym atutem jest także jego prosta budowa. Paliwem

dla ogniw polimerowych jest wodór o wysokim stopniu czystości. Jak wynika z doświadczeń zanieczyszczenie wodoru tlenkiem węgla rzędu 20 ppm powoduje w krótkim czasie nieodwracalne zablokowanie platynowego katalizatora. Zwiększenie tolerancji katalizatora na działanie CO nawet 20-krotne można osiągnąć stosując nie czystą platynę, ale układy PtRuMo, PtRuW lub Pt-Ru (Pt – platyna; Ru – ruten; Mo – molibden). Utleniaczem jest tlen z powietrza. Idea pracy ogniwa przedstawiona jest na rysunku 5.8. Jak wynika z rysunku praca ogniwa przebiega zgodnie z reakcjami:



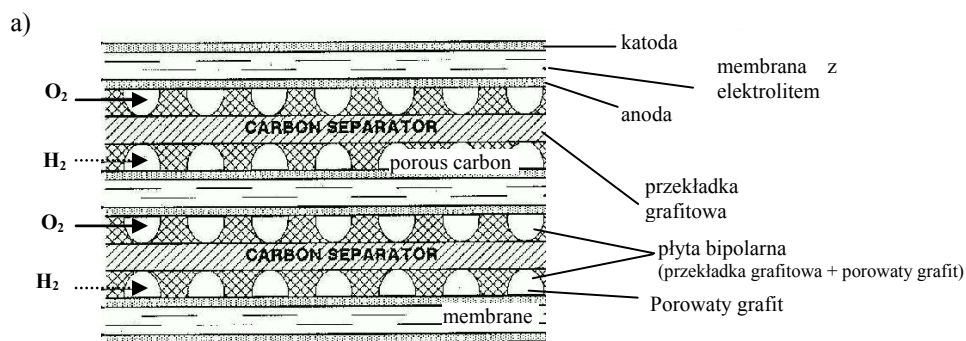
Rys. 5.8. Idea pracy ogniwa polimerowego PEM  
 Fig. 5.8. Idea of work of polymer fuel cell (PEM)

Aby pomiędzy elektrodami przepływał prąd o dużym natężeniu nieodzowne jest spełnienie dwóch warunków: elektrody muszą być porowate, (dlaczego, wyjaśniono omawiając ogniwa alkaliczne), oraz układ musi charakteryzować się małym oporem. Opór układu zmniejsza się poprzez zwiększenie stężenia elektrolitu, a także poprzez zmniejszenie odległości pomiędzy anodą i katodą. W praktyce stosuje się stałe elektrolity w postaci polimerów fluorowęglowych modyfikowanych jonami kwasu sulfonowego. Te polimerowe stałe elektrolity w formie cienkich płytek – membran mają grubość 0,15–0,20 mm. Membrany umieszczane są pomiędzy dwoma elektrodami, tworząc płaski sprasowany zespół elektrodowo-membranowy MEA (Membrane Electrode Assembly). Poszczególne zespoły łączone przy użyciu płyt bipolarnych (rys. 5.9) tworzą moduł ogniwa paliwowego. Płyty bipolarne oprócz roli przekładek – izolatorów służą także do rozprowadzania i doprowadzania do elektrod tlenu i wodoru. Aktualnie wykonuje się je z grafitu lub włókna węglowego. Płyty bipolarne usztywniają membranę oraz umożliwiają równomierny dopływ reagentów do całej powierzchni elektrod w pakiecie (stosie). W pierwszych egzemplarzach ogniw paliwowych płyty bipolarne były

wykonane z prasowanego grafitu na drodze obróbki mechanicznej poprzez frezowanie. Obecnie wykonuje się je stosując technikę odlewania ciśnieniowego. Do form wtryskuje się mieszaninę sproszkowanego grafitu z około 25% tworzyw sztucznych (żywice fenolowe, fluorek poliwinylidenu i propyleny). Koszt wytworzenia płyt tą metodą jest niższy o około 90% od wytwarzania poprzez obróbkę mechaniczną.

Stosowanie stałego elektrolitu jest bardzo praktyczne, gdyż nie ma obawy, aby odparowywał lub wyciekał elektrolit. Jednocześnie elektrody nie są narażone na korozję. Elektrolity – membrany mają zdolność absorpcji wody, co umożliwia przez nie ruch jonów wodoru i to w temperaturze poniżej 350 K przy ciśnieniu atmosferycznym. Ponieważ woda odgrywa bardzo ważną rolę w transporcie jonów protonowych nie można dopuścić do wysychania membrany, gdyż grozi to zatrzymaniem pracy ogniwa paliwowego. Dlatego też w przypadku ogniw o mocy powyżej 50 W instaluje się specjalną instalację nawilżającą membrany.

Ogniwa typu PEMFC charakteryzują się, co warto podkreślić, bardzo stabilną pracą i stosunkowo dużą wytrzymałością, mogą pracować w sposób ciągły nawet 3 lata. Ponieważ w układzie ogniwa znajduje się woda mogą ulec uszkodzeniu w czasie przechowywania jak i pracy w temperaturach ujemnych. Z uwagi na swoje zalety ogniwa te zdecydowanie dominują na rynku i w roku 2006 ich wartość sprzedaży wynosiła około 50% wartości całego rynku ogniw paliwowych. Ta ich dominacja jest spowodowana dużym zainteresowaniem tymi konstrukcjami głównie przez sektor motoryzacyjny.



b)

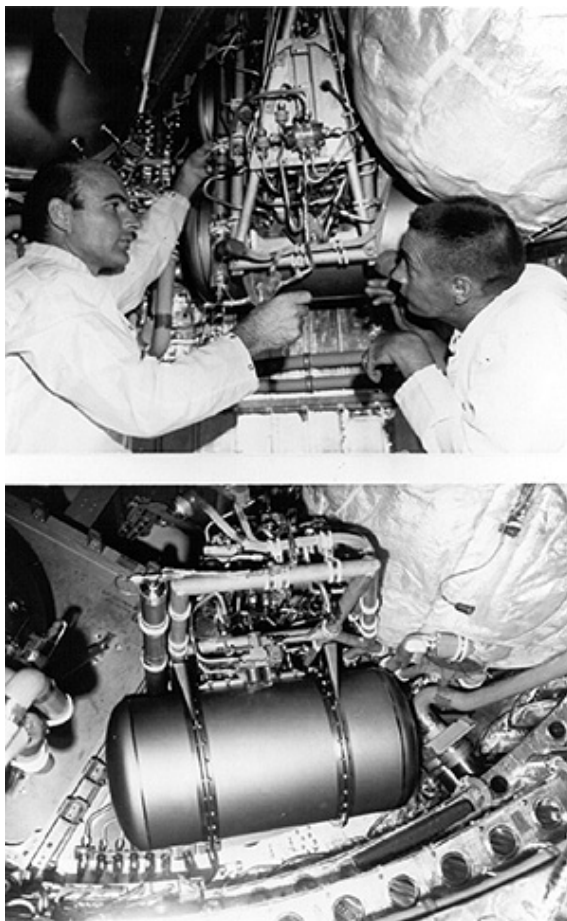


**Rys. 5.9.** Moduł ogniwa paliwowego: a – schemat idei modułu ogniwa z membraną protonowymienną; b – widok ogniwa.

**Fig. 5.9.** Module of fuel cell: a – diagram of idea of fuel cell module with a proton exchange membrane b – view of cells. Source of Picture [5.4]

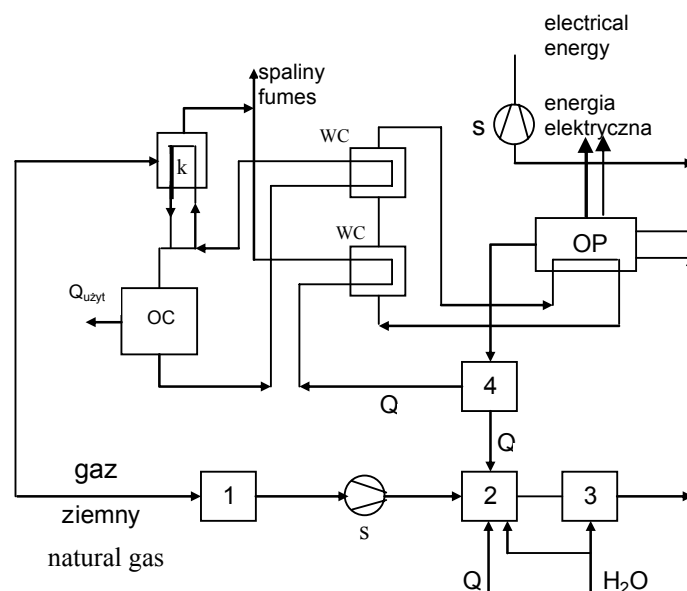


Pierwsze intensywne prace nad tymi konstrukcjami rozpoczęto w General Electric w roku 1960 na zlecenie Marynarki wojennej USA i NASA w związku z budową statków kosmicznych w ramach programów Gemini jak i Apollo. Dla bezpieczeństwa misji inny zespół pracował nad ogniwnem alkalicznym. Z uwagi na mniejszą awaryjność, w tamtym czasie, w Apollo lądującym na księżycu zamontowane było ogniwo alkaliczne. Na rysunku 5.10 natomiast przedstawiono ulepszoną wersję ogniwa PEM zamontowanego w statku kosmicznym Gemini 7.



**Rys. 5.10.** Moment montażu ogniwa PEM we wnętrzu Gemini 7 [5.21]  
**Fig. 5.10.** Montage of (PEM) in Gemini 7

Oprócz omówionych już zastosowań PEMFC prowadzi się także prace badawcze i studialne nad zastosowaniem, jako źródeł rozproszonych energii, tych jak i innych ogniw paliwowych w instalacjach produkcji energii elektrycznej i ciepła małej mocy. Schemat układu skojarzonej produkcji ciepła i energii elektrycznej przy wykorzystaniu ogniwa polimerowego przedstawiono na rysunku 5.11. Produkcję ciepła w godzinach szczytu wspomaga gazowy kocioł szczytowy k. Prognozy wielu firm zakładają w roku 2010–2015 produkcję przekraczającą sto tysięcy sztuk modułów.



**Rys. 5.11.** Skojarzona produkcja ciepła i energii elektrycznej w układzie z ogniwnem PEMFC; 1 – odsiarczanie, 2 – reaktor reformingu, 3 – CO-konwerter, 4 – dopalanie (katalityczne), k – kocioł szczytowy, OP – ogniwo paliwowe, OC – odbiornik ciepła, S – sprężarka, Q – strumienie ciepła [5.3]

**Fig. 5.11** Joined production of heat and electrical energy in the system with PEMFC cells: 1 – desulphurizing, 2 – reforming reactor, 3 – CO converter, 4 – afterburning, k – boiler, OP – fuel cell, OC – heat receiver, S – compressor, Q – heat flux [5.3]

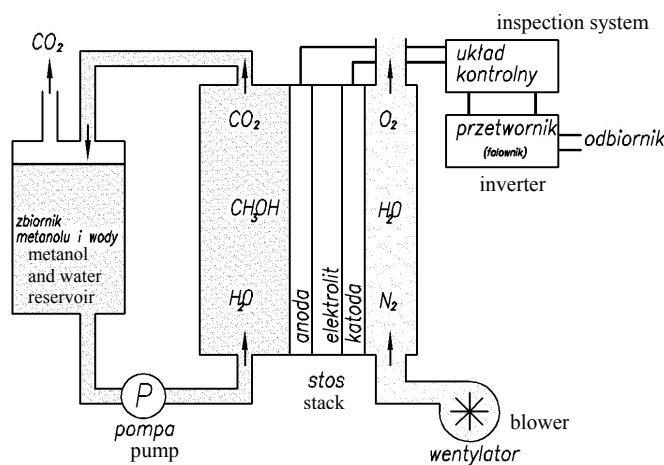
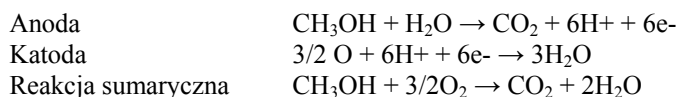
Przeciętna moc uzyskiwana podczas eksploatacji ogniw PEM wynosi  $1 \text{ kW/dm}^3$  objętości ogniwa. Jest jednak szansa na zwiększenie mocy tych ogniw do wartości  $3,4 \text{ kW/dm}^3$ . Możliwe to będzie przy wykorzystaniu nowych konstrukcji ogniw PEM. Te nowe konstrukcje to kapilarne ogniwa PEM (Capillary Proton Exchange Membrane Fuel Cell – CPEMFC). Do budowy tych ogniw używa się kapilar, które są wytwarzane poprzez zwinięcie cienkich folii. Będąc osadzone w konstrukcji nośnej, tworzą elementarne ogniwa. Łącząc je szeregowo i równoległe uzyskuje się żądane natężenie i napięcie prądu elektrycznego. Jak wynika z badań Instytutu IGB w Fraunhofer stos o objętość  $1 \text{ dm}^3$  zawiera aż 160 kapilar o średnicy zewnętrznej  $0,003 \text{ m}$ , dzięki temu stos o objętości  $1 \text{ m}^3$  charakteryzuje się membraną o powierzchni rzędu  $700 \text{ m}^2$  [5.25].

### 5.3.3. OGNIWA ALKOHOLOWE DAFC

Ogniwa DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell), pod względem budowy są bardzo podobne do ogniwo polimerowych PEFC. Wykorzystuje się w nich także ten sam elektrolit. Paliwem do nich są alkohole, najczęściej: metylowy (metanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) i etylowy (etanol  $\text{CH}_3\text{-OH}$ ). Dzięki bezpośredniej konwersji alkoholu, bez konieczności stosowania zewnętrznego reformera, są one stosunkowo proste w budowie i o stosunkowo małych wymiarach. Alkohole, podobnie jak benzyna, są paliwami płynnymi, łatwo je magazynować jak i zasilać nimi ogniwa paliwowe. Dlatego też chętnie wykorzystuje się je do zasilania telefonów komórkowych i laptopów, a także prowadzone są próby w przemyśle samochodowym (napęd autobusów i samochodów osobowych). Zdaniem wielu fachowców przyszłość motoryzacji to właśnie te ogniwa. Temperatura ich pracy wynosi 323–373 K. Ich wadą jest gorsza reaktywność alkoholu jako paliwa w czasie pracy (utleniania elektrodowego). Spowodowana jest ona nieodwracalną adsorpcją produktów utleniania i rozkładu alkoholi na elektrodach [5.18, 5.23].

Jeśli w ogniwie alkoholowym paliwem jest etanol, to nazywa się je DEFC (Direct Ethanol Fuel Cells) – ogniwo etanolowe. Natomiast w przypadku zasilania metanolem – DMFC (Direct Methanol Cells) – ogniwem metanolowym. Obecnie, sprawność tych drugich w stosunku do etylowych jest prawie dwukrotnie wyższa i wynosi około 40%. Z tego też powodu, od roku 2000 interesują się nimi głównie producenci i badacze. Ideowy schemat ogniwa metanolowego przedstawia rysunek 5.12.

Przebieg reakcji zachodzących w metanolowym ogniwie paliwowym jest następujący:



Rys. 5.12. Schemat ideowy alkoholowego ogniwa paliwowego

Fig. 5.12. Idea diagram of alcohol fuel cell

Metanol można doprowadzać do anody o różnym stężeniu. Tu w obecności katalizatora powstaje  $\text{CO}_2$  i jony dodatnie  $\text{H}^+$  oraz elektrony – źródło prądu elektrycznego. Charakterystyczne jest, że ogniwa metanolowe nie są wyposażane w nawilżacze membrany (zaleta tych ogniw), gdyż woda dostarczana jest wraz z paliwem, tj. metanolem. Utleniaczem doprowadzanym do katody jest tlen z powietrza atmosferycznego.

Istotnym problemem wpływającym na jakość pracy tych ogniw jest przenikanie metanolu przez elektrolit (podobne właściwości wody i metanolu), w wyniku czego dochodzi do utleniania metanolu (a nie tylko jonów dodatnich) na katodzie i zmniejsza się sprawność ogniwa. Wygląda jednak na to, że wada ta zostanie w krótkim czasie usunięta, gdyż jedna z firm (Energy Ventures Inc.) ogłosiła, że w jej konstrukcjach już ona nie występuje. Nie mniej istotnym problemem, z jakim borykają się twórcy tych ogniw to nieodwracalne blokowanie – „zatrucie” powierzchni anody produktami utleniania alkoholi. Sprawcą tej blokady (zmniejszenie powierzchni czynnej katalizatora–platyny) uniemożliwiającym utlenianie jest pośredni produkt reakcji utleniania – CO. Obecnie problem ten próbuje się rozwiązać poprzez szukanie nowych, także tańszych materiałów, z których wykonuje się katalizatory. Jedną z propozycji to zastosowanie zamiast czystej platyny jej stopów. Obiecującym składnikiem takiego stopu jest pierwiastek Ru (ruten). W tej też perspektywie coraz więcej firm na nowo zaczyna się interesować etanolem jako paliwem ogniw alkoholowych.

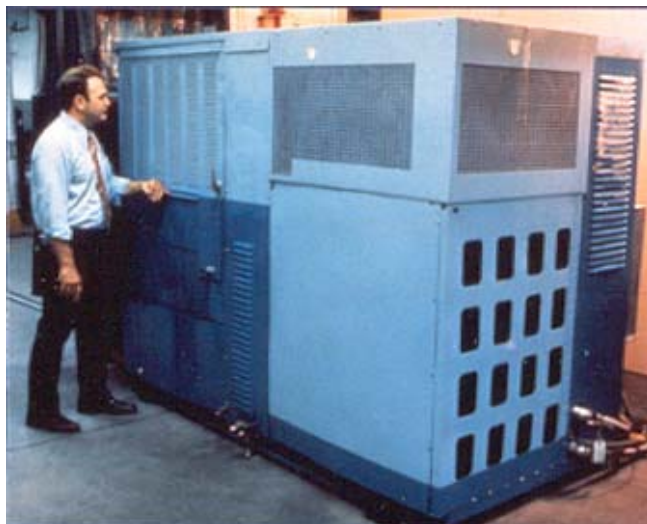
#### 5.3.4. OGNIWA Z KWASEM FOSFOROWYM PAFC

Ogniwo PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) o mocy 5 kW zbudowano w roku 1965. Elektrolitem w ogniwie jest kwas fosforowy o stężeniu dochodzącym do 100%. Ogniwo pracuje w zakresie 420–473 K, ponieważ w niższych temperaturach kwas fosforowy jest słabym przewodnikiem jonów. Optymalną temperaturą ze względu na przewodność jonową kwasu jest temperatura 463 K, natomiast temperatura krytyczna grożąca rozkładem kwasu wynosi 483 K. Zastosowanie czystego kwasu minimalizuje ciśnienie parcjale pary wodnej powstającej w ogniwie, dlatego też utrzymanie zawartości wody w elektrolicie nie jest problemem.

Budowa ogniwa PAFC jest podobna do budowy ogniw PEM (rys. 5.8) z tą tylko różnicą, że elektrolit jest w postaci płynnej i w dodatku silnie korozyjny, dlatego też budowane systemy w oparciu o te ogniwa są najczęściej stacjonarnymi.

Membrana, którą wysyca elektrolit, wykonana jest z węgliku krzemu (karborund), natomiast elektrody produkują się z porowatego grafitu pokrytego hydrofobowym teflonem. Tak jak w przypadku ogniwa polimerowego wodór utleniany jest na anodzie dzięki platynowemu katalizatorowi, następnie protony (jony dodatnie) przenoszone są przez elektrolit i łączą się na katodzie z tlenem tworząc cząsteczki wody. Z uwagi na koszty do układu doprowadza się najczęściej nie czysty wodór, ale najczęściej gaz ziemny lub biogaz z odpadów. Doprowadzony gaz, z parą wodną zostaje przetworzony na katalizatorach na mieszaninę H i  $\text{CO}_2$  i mieszanina ta kierowana jest dopiero na anodę i katodę. W przypadku opisanych wcześniej ogniw alkoholowych uzyskany CO spowodowałby „zatrucie” elektrod, ogniwa kwasu fosforowego dzięki wysokiej temperaturze pracy nie są wrażliwe na zanieczyszczenie wodoru tlenkiem węgla, i tolerują zanieczyszczenie rzędu 1,5% koncentracji CO.

Przeciętna sprawność ogniów kwasu fosforowego wynosi 40–50%, a możliwe jest uzyskanie sprawności nawet rzędu 80%. Najczęściej są eksploatowane ogniwa o średniej mocy do 200 kW, ich sprawność wynosi 40%. Pierwsze pomyślne testy instalacji o mocy 40 kW przeprowadzono w roku 1979 w South Windsor, Connecticut (rys. 5.13).



**Rys. 5.13.** Ogniwo PAFC o mocy 40 kW w czasie prób w 1979 r. w South Windsor, Connecticut [5.21]

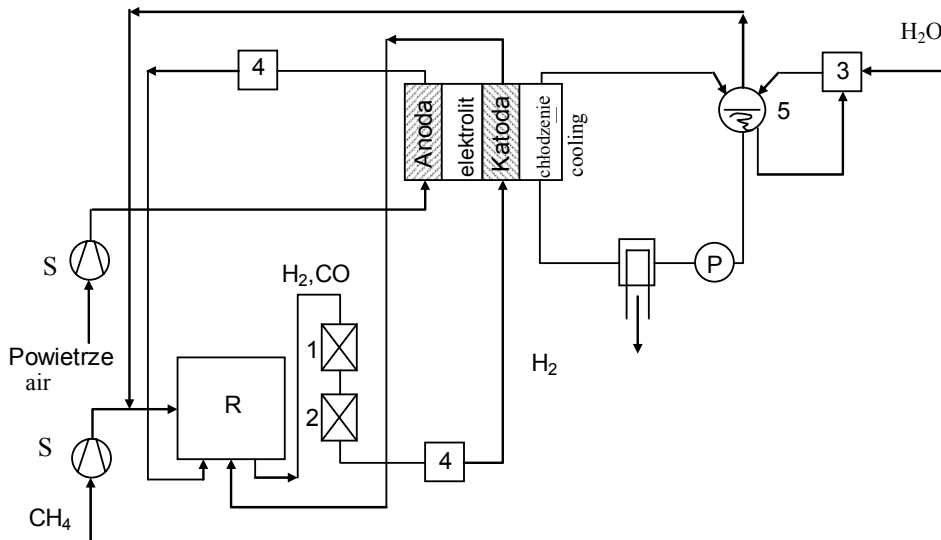
**Fig. 5.13.** Picture of the 40kW Fuel cell PAFC during testing in South Windsor, Connecticut [5.21]

Następna instalacja miała już moc 1 MW. Doświadczenie zdobyte w eksploatacji tych konstrukcji pozwoliło w roku 1992 wprowadzić na rynek pierwszy udany komercyjny generator o mocy 200 kW. Jednostka ta miała nazwę PC-25 i oprócz energii elektrycznej dostarczała także ciepło, przy temperaturze czynnika grzewczego 330 K uzyskiwała moc cieplną rzędu 260 kW. Urządzenie to przystosowane do zasilania gazem ziemnym składało się z konwertora paliwa, pakietu ogniw paliwowych i przetwornika prądu zmieniającego prąd stały na zmienny (tzw. falownik). Kolejne egzemplarze, a wyprodukowano ich do roku 2000 około 320 szt. i sprzedano do 20 krajów, były dostarczane także do innego paliwa niż gaz ziemny. Niektóre z tych jednostek były napędzane biogazem uzyskiwanym w efekcie fermentacji metanowej z przemysłu spożywczego czy odpadów komunalnych [5.22].

Największa jednostka tego typu została zbudowana w Japonii. Wzorując się na rozwiązaniach amerykańskich zbudowali urządzenie o mocy 4,5 MW, a następnie bazując na doświadczeniu z tą konstrukcją największą na świecie elektrownię, pracującą w oparciu o ogniwo kwasu fosforowego, o mocy 11 MW. Jednostka ta pod pełnym

obciążeniem pracowała przez 388 dni, osiągając sprawność 42%. Odzysk ciepła odpadowego wynosił 32%. Emisja  $\text{NO}_x$  nie przekraczała 3 ppm. Stopień konwersji metanu przekraczał 0,8. Schemat tej instalacji przedstawiono na rysunku 5.14.

Po roku 2002 okres zainteresowania ogniwami kwasu fosforowego zaczął mijać na korzyść ogniw PEM, z uwagi na mniejsze kłopoty eksploatacyjne oraz niższe koszty budowy.



**Rys. 5.14.** Schemat instalacji z ogniwem PAFC o mocy 11 MW zbudowanej w Japonii: 1 – wysokotemperaturowy konwert CO, 2 – niskotemperaturowy konwert CO, 3 – oczyszczanie wody, 4 – chłodnice, 5 – oddzielacz pary, R – reaktor reformingu, S – sprężarka, P – pompa [5.3]

**Fig. 5.14.** Diagram of installation with 11 MW PAFC fuel cell produced in Japan: 1 – high temperature converter CO, 2 – low temperature converter CO, 3 – water treatment, 4 – radiators, 5 – separator, R – reforming reactor, S – compressor, P – pump [5.3]

### 5.3.5. OGNIWA WĘGLANOWE MCFC

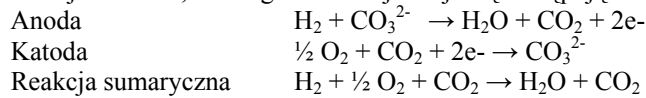
Ogniwo MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) przewidywane jest głównie do instalacji wysokich mocy. Dolną granicą jest 100 kW, a górna osiąga nawet kilkadziesiąt megawatów. Elektrolitem, umieszczonym w ceramicznej matrycy wykonanej z  $\text{LiAlO}_2$  (glinian litowy gamma), jest zazwyczaj stopiona mieszanina związków zasadowych:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oraz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Temperatura pracy ogniwa zawarta jest w przedziale 870–970 K, gdyż stopione węglany wykazują wtedy przewodność jonów. Jednocześnie wyższa temperatura sprawia, że osiągają one wyższą sprawność, która wynosi około 60%, a przy zagospodarowaniu odpadowego ciepła dochodzi do 80%. Z tego względu,

że ogniwa węglanowe cechuje długi czas nagrzewania w czasie rozruchu i osiągnięcia poprawnych parametrów eksploatacyjnych, są one przewidziane głównie do eksploatacji stacjonarnej, tym bardziej że elektrolit jest w postaci płynnej.

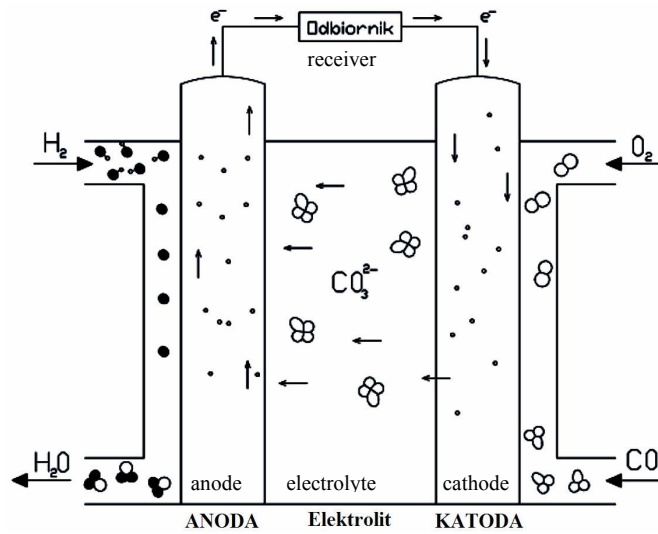
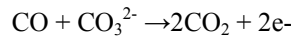
Wysoka temperatura procesu umożliwia wykorzystanie przy budowie anody i katody tanich materiałów, takich jak: węgiel aktywowany, srebro, nikiel czy też tlenek niklu, podczas gdy tlen w niskich temperaturach rzędu 370 K i mniej redukuje się z zadowalającą prędkością tylko na metalach szlachetnych (np. platyna). Najczęściej jednak jako katalizator wykorzystywany jest nikiel, i dzięki temu, jak i wysokiej temperaturze elektrolitu, nie jest potrzebny żaden proces oczyszczania paliwa z tlenków węgla (CO i CO<sub>2</sub>). Schemat ideowy działania urządzenia przedstawiono na rysunku 5.15.

Jako paliwo, w ogniwie tego typu mogą być zastosowane węglowodory, takie jak tlenek węgla czy wodór. Jednak aby można było używać węglowodorów jako paliwa, konieczne jest wyposażenie tego ogniwa w wewnętrzny lub zewnętrzny reformer umożliwiający przetworzenie ciężkich frakcji ropy naftowej, węgla, gazu ziemnego czy też biogazu z odpadów organicznych.

Jeśli paliwem jest wodór, to w ogniwie zarejestruje się następujące reakcje:



W przypadku gdy paliwem jest nie tylko wodór, ale i CO, uzyskane z reformingu wewnętrznego metanu ( $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ ) lub ze zgazyfikowania węgla ( $C + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ ), to na anodzie zajdzie dodatkowa reakcja:



Rys. 5.15. Schemat ideowy ogniwa CMFC  
 Fig. 5.15. Scheme of CMFC fuel cell

Jedno z pierwszych ogni węgłanowych zbudowanych przez Texas Instruments, na zlecenie armii USA, w roku 1964 przedstawia rysunek 5.16.

Zarówno typ elektrolitu, jak i wysoka temperatura pracy ogniwa przyczyniają się do korozji konstrukcji ogniwa a przede wszystkim elektrod wykonanych z niklu z domieszką chromu i aluminium. Wada ta jak i to, że elektrolit jest płynny i to o wysokiej temperaturze, oraz skomplikowany i głośny system chłodzenia spowodowały, że ogniwa te nie mają szerokiego spektrum zastosowań. Przewiduje się, że głównie będą wykorzystywane jako źródło prądu i ciepła w lokalnych elektrociepłowniach.



**Rys. 5.16.** Ogniwo CMFC z roku 1964 [5.21]

**Fig. 5.16.** CMFC fuel cell of 1964 [5.21]

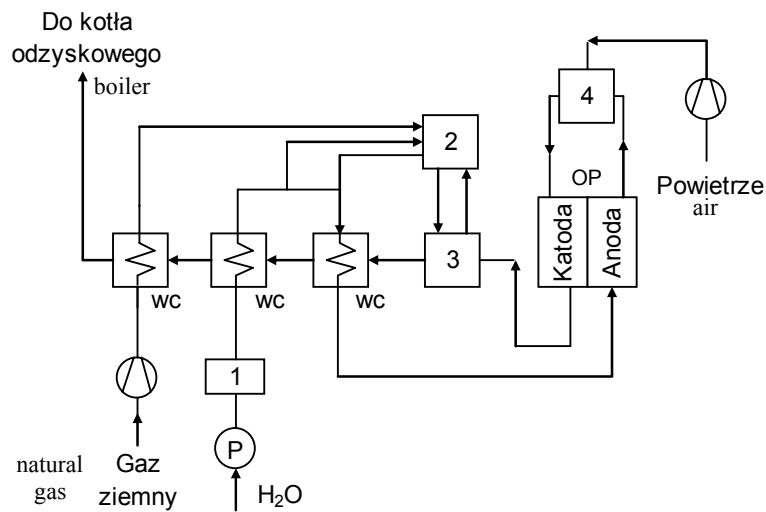
Rysunek 5.17 przedstawia pilotażową instalację średniej mocy zainstalowaną w roku 1997 na terenie Marine Corps Air Station Miramar w San Diego. Instalacja ta, o mocy 210 kW, składa się z reformera oraz ze stosu 250 pojedynczych ogniw paliwowych. Oprócz prądu dostarcza do pobliskich budynków ciepło w postaci pary wodnej, której wydajność wynosi 170 kg/h.

Równolegle, w tym samym czasie, zbudowano i testowano podobną instalację, lecz o dużej mocy (3 MW) w Santa Clara. Zastosowany w układzie reaktor reformingu pozwalał na otrzymanie z metanu wodoru kierowanego na anodę ogniwa paliwowego. Schemat blokowy tej instalacji przedstawiono na rysunku 5.18.





**Rys. 5.17.** Widok na pilotażową instalację ogniwa MCFC w San Diego  
**Fig. 5.17.** View of pilot installation of MCFC fuel cells in San Diego



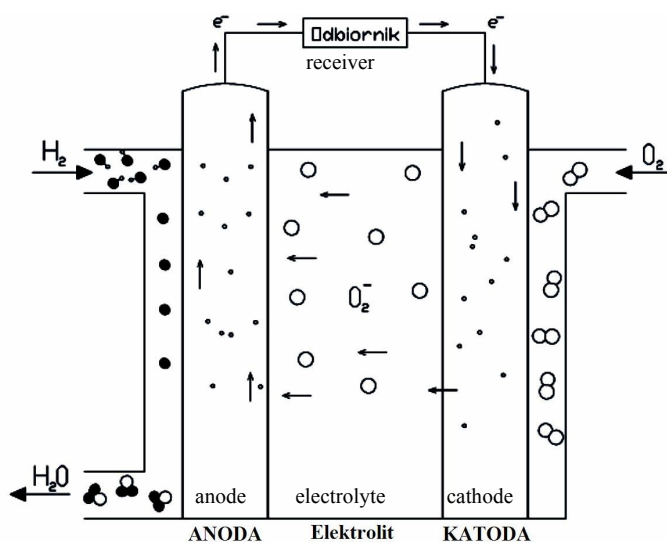
**Rys. 5.18.** Schemat instalacji z ogniwnem MCFC o mocy 3 MW w Santa Clara: 1 – uzdatnianie wody, 2 – odsiarczanie, 3 – reaktor reformingu, 4 – dopalanie gazu, OP – ogniwo paliwowe, WC – wymiennik ciepła

**Fig. 5.18.** Diagram of installation with 3 MW MCFC fuel cell produced in Santa Clara: 1 – water conditioning, 2 – sulphur removal, 3 – reforming reactor, 4 – afterburning, OP – fuel cell, WC – heat exchanger

Instalacja ta pracowała przez okres 3000 godzin i dostarczyła szeregu cennych informacji pozwalających na budowę doskonalszych konstrukcji, w których wyeliminowano uciążliwy problem korozji elementów ogniwa. Wad tych, po zastosowaniu wewnętrznej konwersji paliwa jak i poziomym ułożeniu stosu pojedynczych ogniw, nie miało już urządzenie zbudowane w Europie (przez Fuel Cell Energy i MTU Friedrichschafen GmbH) i mimo że pracuje już 30 000 godzin jest eksploatowane dalej. Instalacja ta o mocy 250 kW posadowiona na terenie szpitala w Bad Neustadt osiągnęła sprawność elektryczną 45%, a sprawność zintegrowaną (cieplna i elektryczna razem) na poziomie 75% [5.15, 5.22].

### 5.3.6. OGNIWA STAŁOTLENKOWE SOFC

W stałotlenkowych ogniwach paliwowych (Solid Oxide Fuel Cell) paliwem jest wodór lub wodór i tlenek węgla otrzymane na drodze reformingu gazu ziemnego. Elektrolitem w tych ogniwach jest materiał, nazywany w literaturze angielskiej YSZ (Yttria Stabilized Zirconia), a składa się na niego nieporowaty  $ZrO_2$  (tlenek cyrkonu) stabilizowany tlenkiem itru ( $Y_2O_3$ ). Aby możliwy był przepływ jonów tlenu  $O_2$  – przez elektrolit musi być on podgrzany do temperatury 870–1300 K. Pierwsze konstrukcje pracowały przy temperaturze wyższej, gdyż wtedy rejestrowano bardzo wysoką przewodność jonów. Wysoka temperatura obniża jednak żywotność konstrukcji, a przede wszystkim wpływa bardzo niekorzystnie na bilans energetyczny urządzenia (ucieczka ciepła). Dlatego też w nowych konstrukcjach dąży się do tego, aby temperatura pracy ogniwa była jak najniższa. Schemat ogniwa SOFC przedstawiono na rysunku 5.19.



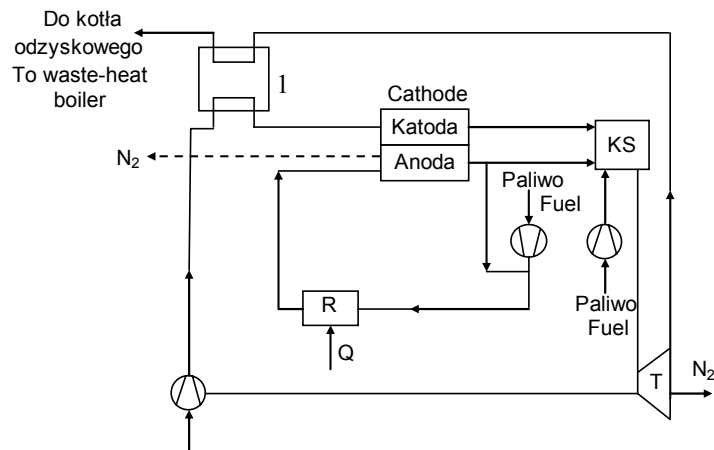
Rys. 5.19. Schemat działania stałotlenkowego ogniwa paliwowego (SOFC).

Fig. 5.19. Diagram of function of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Porównując to ogniwo z innymi, zauważamy, że jest to jedyne ogniwo, w którym przez elektrolit następuje transport anionów tlenowych. Aniony te z katody przemieszczają się w kierunku anody i utleniają paliwo, w wyniku tego powstaje tu woda lub  $\text{CO}_2$ , lub też jednocześnie jedno i drugie. W tym czasie z anody w kierunku katody przepływają obwodem zewnętrznym elektrony.

Łączenie się na elektrodzie paliwowej (anodzie) tlenu z wodorem ma bardzo duże znaczenie, gdyż wtedy nie rejestruje się utleniania atmosferycznego azotu i w wyniku pracy ogniwa nie dochodzi praktycznie do emisji tlenków tego pierwiastka (tzw.  $\text{NO}_x$ ). Dodatkową godną podkreślenia zaletą ogniw stałotlenkowych jest brak wody w elektrolicie. Nie muszą być więc wyposażane w instalacje nawilżające. W przyszłości w miarę postępu technologicznego będą być może mogły pracować w temperaturach ujemnych, gdyż nie wystąpi problem zamarzania elektrolitu.

Ogniwa stałotlenkowe SOFC są już znane od lat 50. ubiegłego wieku i ciągle zainteresowanie nimi nie ulega zmianie. Schemat przemysłowej, stosunkowo prostej instalacji przedstawia rysunek 5.20. Instalacja ta jest układem hybrydowym ogniwa SOFC z turbiną gazową małej mocy. Ogniwo pracuje w temperaturze 1300 K i ma moc 24 kW. Łączna moc instalacji (po uwzględnieniu mocy cieplnej) wynosi 30 kW, a jej sprawność energetyczna 66,7%.



**Rys. 5.20.** Ogniwo SOFC sprzęgnięte z turbiną gazową: 1 – regenerator, R – reaktor reformingu, KS – kocioł odzyskowy

**Fig. 5.20.** SOFC cell connected with gas turbine: 1 – regenerator, R – reforming reactor, KS – waste – heat boiler

Konstrukcje stałotlenkowych ogniw paliwowych ciągle są udoskonalane. Pracuje nad nimi wiele ośrodków naukowych, w tym także w Polsce. Prace nad tymi ogniwami prowadzą się głównie do poszukiwań nowych tanich materiałów odpornych na wysoką temperaturę. Materiały, z których produkuje się katody i elektrolit są w zasadzie dopracowane w stopniu zadowalającym i dlatego nie są przedmiotem badań, natomiast

tw. cermety (nikiel i tlenek cyrkonu; Ni- ZrO<sub>2</sub>), z których wytwarzane są anody wykazują wiele niedoskonałości. W temperaturze pracy ogniwa wynoszącej około 1300 K ziarna niklu mają tendencję do łączenia się, co w konsekwencji powoduje obniżenie wydajności procesu [5.12].

Prócz tego cermety niklowe mają jeszcze jedną niedoskonałość, a mianowicie mogą pracować jedynie z czystym wodorem. Podczas wewnętrznego reformingu węglowodorów (np. gaz ziemny, metan) powstaje pierwiastkowy węgiel, a on zapychałby pory anody i powodowałby uszkodzenie tej elektrody. Prócz tego na skutek silnych skurczów cermetu niklowego i powstawania wewnętrznych naprężeń anody takie są narażone na pęknięcie. Wiele ośrodków naukowych wyjście z tej sytuacji widzi poprzez zastosowanie innych materiałów, np.: ceramiki opartej na minerale zwanym perowskitem (CaTiO<sub>3</sub>). W takim przypadku też możliwe jest obniżenie temperatury pracy ogniwa paliwowego do 920 K, co daje przecież bardzo wymierne korzyści [5.14, 5.26].

W chwili obecnej znanych jest kilka typów stałotlenkowych ogniw paliwowych, a do najpopularniejszych należą:

- cylindryczne,
- średnotemperaturowe.

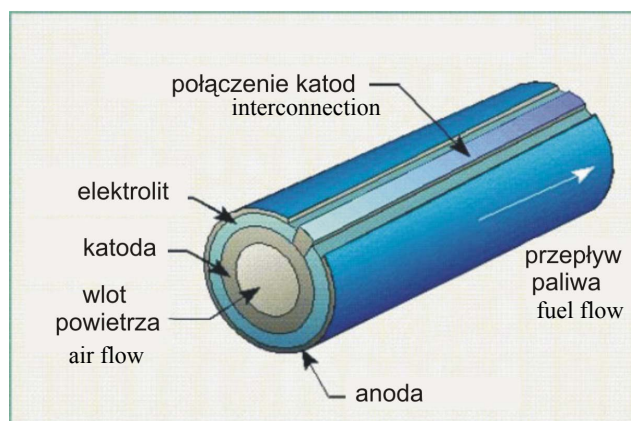
### 5.3.6.1. CYLINDRYCZNE OGNIWA STAŁOTLENKOWE TSOFC

Historycznie, cylindryczne stałotlenkowe ogniwa paliwowe (Tubular Solid Oxide Fuel Cell) należą do najstarszych ogniw, w których wykorzystano stały elektrolit w postaci materiału ceramicznego. Materiałem tym była mieszanina tlenku cyrkonu i tlenku wapnia (lub też inne kombinacje tlenków) tworzącego przestrzenną kratową konstrukcję. Anoda wykonana była w formie spieku ceramiczno-metalowego, najczęściej jako Ni- ZrO<sub>2</sub>, lub też Co-Zr-O<sub>2</sub>. Katoda zaś ze strontu pokrytego rozpylonym manganianem lantanowym: Sr- LaMnO<sub>3</sub> [5.18]. Ogniwa te pracują zazwyczaj w temperaturze 1300 K i nie potrzebują nawilżania elektrolitu. Podobnie jak w przypadku innych ogniw stałotlenkowych tak i w tym przypadku paliwem jest wodór lub mieszanina wodoru i tlenku węgla. Charakteryzują się one stosunkowo wysoką sprawnością wynoszącą około 46–60%. Przy odzysku odpadowego ciepła, sprawność całkowita układu może osiągać nawet 60–80% [5.5, 5.12]. Schemat takiego pojedynczego ogniwa przedstawiono na rysunku 5.21.

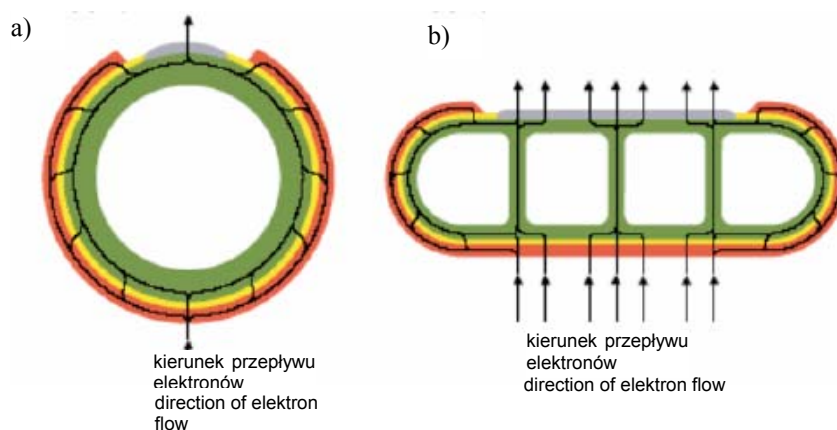
Pojedyncze ogniwo jest zespołem dwóch cylindrów (rur) umieszczonych jeden w drugim. Długość cylindrów wynosi 0,5–1,5 m. Cylinder wewnętrzny to katoda, a zewnętrzny jest anodą. Pomiedzy elektrodami znajduje się elektrolit. Przepływ tlenu, który znajduje się w powietrzu, odbywa się poprzez cylinder wewnętrzny. Po przejściu przez porowatą katodę (tzw. elektroda powietrzna), jon tlenu przemieszcza się poprzez elektrolit w kierunku anody (elektroda paliwowa), gdzie łączy się z wodorem tworząc cząsteczkę wody.

Wadą tych ogniw jest stosunkowo niska moc jednostkowa (mierzona jako stosunek mocy ogniwa do jego masy). Wynika ona z faktu, że droga, jaką przebywają elektrony, od anody do katody jest stosunkowo długa, gdyż równa połowie obwodu cylindra-elektrody (patrz rys. 5.22a). W wyniku intensywnych badań nad tym problemem zaproponowano przy nieznacznie zmienionym kształcie tego ogniwa nowe ścieżki

przepływu elektronów a tym samym zwiększenie gęstości przepływających elektronów (rys. 5.22 b). Poprzez ten zabieg znacznie zwiększyła się moc jednostkową ogniwa. Dla odróżnienia od pierwowzoru nazywa się go cylindrycznym stałotlenkowym ogniwem paliwowym o wysokiej gęstości prądu; HPD-SOFC (High Power Density Solid Oxide Fuel Cell) [5.4].



**Rys. 5.21.** Schemat budowy cylindrycznego stałotlenkowego ogniwa paliwowego TSOFC  
**Fig. 5.21.** Diagram of the construction of Tubular Solid Oxide Fuel Cell (TSOFC)



**Rys. 5.22.** Droga przepływu elektronów w ogniwie: a) TSOFC; b) HPD-SOFC  
**Fig. 5.22.** Direction of electron flow in the fuel cell a) TSOFC; b) HPD-SOFC

Bazując na tym nowym rozwiązaniu kształtu ogniwa firma Siemens Westinghouse zbudowała w roku 2000 w Kalifornii siłownię o mocy 220 kW. Przedstawiona na rysunku 5.23 instalacja składa się z ogniwa paliwowego zestawionego z 1152 pojedynczych cylindrycznych ogniw dających sumaryczną moc prądu elektrycznego 200 kW. Odpadowe ciepło napędza zaś turbinę gazową uzyskującą moc 20 kW. Łączna sprawność tej hybrydy przekracza wartość 70%. Jest ona w stanie zaopatrywać w energię elektryczną osiedle liczące około 200 domów.



Rys. 5.23. Siłownia Siemens Westinghouse o mocy 220 kW  
Fig. 5.23. Picture of 220kW Siemens Westinghouse

#### 5.3.6.2. ŚREDNIOTEMPERATUROWE OGNIWA STAŁOTLENKOWE ITSOFC

Ogniwa ITSOFC (Intermedialne Temperature Solid Oxide Fuel Cell) z uwagi na swoją budowę zwane są też często płaskimi ogniwami (rys. 5.24) ze stałym tlenkiem (p-SOFC, planar-SOFC). Od omawianych wcześniej ogniw TSOFC różnią się głównie kształtem cel, które bardzo przypominają cele ogniw PEM (ogniwa polimerowe). Pracując w temperaturze 820–1070 K osiągają gęstość prądu nawet rzędu 2 W/cm<sup>2</sup> objętości modułu ogniwa paliwowego. Niska temperatura pracy umożliwia stosowanie do ich budowy tańszych materiałów konstrukcyjnych. Bardzo cenną zaletą jest także możliwość wykonywania tych ogniw jako jednostki napędowej małej mocy poczynając już od 1 kW. Mogą być stosowane do napędu przyrządów, laptopów jak i indywidualne domowe generatory prądu, również jako awaryjne źródła prądu w szpitalach, centrach kierowania i wrażliwej produkcji. Szczególnie wysoka odporność wspomnianych już anod perowskitowych na warunki eksploatacji, jak i prostota obsługi, pozwoli na długie i bezawaryjne działanie tych ogniw bez utraty mocy. Można przypuszczać, że dzięki tym zaletom ogniwa te mają szansę stać się opłacalnymi źródłami energii na skalę przemysłową.



**Rys. 5.24.** Stos płaskiego ogniwa ze stałym tlenkiem [5.4 ]

**Fig. 5.24.** Flat cell stack with solid oxide

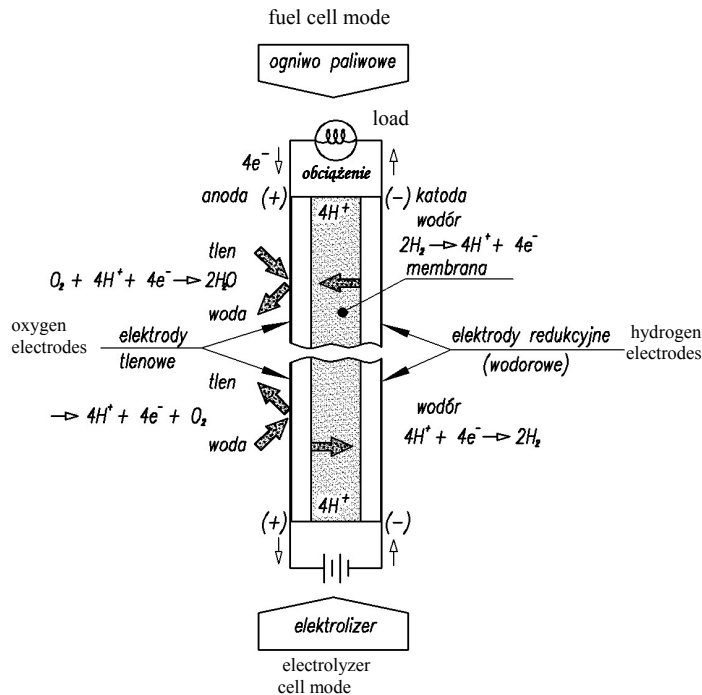
### 5.3.7. OGNIWA Z REGENERACJĄ MATERIAŁU PALIWOWEGO URFC

Pomysł budowy tego ogniwa narodził się w połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Fizyk Fred Mitlitski z zespołem z Lawrence Livermore National Laboratory oraz z Aero Vironment of Monrovia z Kalifornii otrzymali zlecenie na opracowanie metody magazynowania energii w bezzałogowym samolocie napędzanym ogniwami fotowoltaicznymi. Obiekt ten miał przez dłuższy okres utrzymywać się na dużych wysokościach w celach inwigilacji terenu, w tym także skażonego.

Prototyp o mocy 50 W był pojedynczym ogniwem polimerowym PEM zmodyfikowanym tak, aby działało ono jako rewersyjne. Zastosowano w nim dwufunkcyjne elektrody (utleniające i redukujące, które podobnie jak w akumulatorze miały inne przeznaczenie, gdy przełączano je z ładowania na rozładowanie) i katodę zasilającą elektrolizę. Wodę do elektrolizy dostarczano z obszaru wodorowego ogniwa. Gęstość magazynowania energii wynosiła w nim około 450 Wh/ kg, co jest wartością 10 razy większą w stosunku do możliwości magazynowania w ogniwach ołowiowo-kwasowych i 2 razy większą w porównaniu do gęstości uzyskiwanych w najlepszych ogniwach chemicznych [5.9, 5.10]. Schemat tego ogniwa przedstawiono na rysunku 5.25.

Zbudowane podobnie jak ogniwo PEM może pracować w dwóch trybach. W pierwszym, gdy do anody i katody dostarczany będzie wodór i tlen, to wytwarzać ono będzie prąd elektryczny (obwód elektryczny w górnej części rysunku) i wodę (patrz opis ogniwa PEM w rozdziale 5.3.2). W drugim, gdy przez obwód (w dole rysunku) popłynie prąd elektryczny dostarczony ze współpracującej z ogniwem siłowni wiatrowej lub ogniwa fotowoltaicznego to rozpocznie się elektroliza wody i ponownie uzyskamy wodór i tlen. Opisany prototyp wykonał 1700 dziesięciominutowych cykli

ładowania i rozładowania i po tym czasie jego gęstość prądu spadła zaledwie o kilka procent. W przedstawionym na rysunku 5.26 prototypie samolotu bezzałogowego Helios zastosowano ogniwo URFC o mocy 5 kW i pracowało ono w cyklu 24-godzinnym. Dzięki zainstalowanemu ogniwu URFC i pokryciu skrzydeł ogniwami fotowoltaicznymi mógł on latać (nawet na wysokości 15 km) bez lądowania przez okres 6 miesięcy. Oprócz przytoczonego zastosowania ten typ ogniwa wykorzystany był także w pojeździe księżycowym. Zastosowany w nim cykl wynosił 29 dni.



Rys. 5.25. Schemat ogniwa URFC  
Fig. 5.25. Diagram of URFC fuel cells

Celem uzyskania jeszcze większej gęstości magazynowania energii, a dochodzi ona obecnie już do 1000 Wh/kg, buduje się ogniwa URFC zasilane także innymi paliwami. W japońskim urządzeniu zbudowanym w National Institute of Advanced Industrial Science and Technology paliwem służącym do napędu ogniwa jest 2-propanol [5.20]. Elektrolizer rozkłada go na aceton i wodór, który jest kierowany do anody ogniwa. Powstałe tu ładunki ujemne przemieszczają się do katody wytwarzając prąd elektryczny. Ponowne połączenie jonów następuje w obszarze katody. Powstały 2-propanol zawracany jest ponownie do elektrolizera w pobliże anody ogniwa.





**Rys. 5.26.** Bezzałogowy samolot zwiadowczo-szpiegowski Helios napędzany ogniwem URFC oraz fotowoltaicznym [5.21]

**Fig. 5.26.** Unmanned reconnoitering-spy planes Helios powered by URFC cells and photovoltaic cells

## LITERATURA DO ROZDZIAŁU 5

- [5.1] Bossel. U.G., 1998. Solid oxide fuel cells for transportation. III European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceeding. Nantes/France.
- [5.2] Chaurasia P., Yuji A., TanakaT., 2003. Regenerative fuel cell with chemical reactions. Energy Conversion and Management. 44:611–628.
- [5.3] Chmielniak T., 2004. Perspektywiczne technologie wykorzystania węgla w energetyce. <http://www.google.pl/search?Q=reaktory+zgazowania&hl=pl&tr>
- [5.4] Felszensztain A, Pacuła L., Pusz J., 2003. Wodór paliwem przyszłości. Instytut Wdrożeń Technicznych Intech.
- [5.5] Kordesch K., Simader G., 1996. Fuell cells and their application. VCH Weheim.
- [5.6] Lewandowski J., 2006. Proekologiczne źródła energii odnawialnej. WNT Warszawa.
- [5.7] Malko J., Wojciechowski H., 1998. Ogniwa paliwowe – na progu komercyjnych zastosowań. Informacja INSTAL, nr 6.
- [5.8] Mikielwicz J., Cieśliński J., 1999. Niekonwencjonalne urządzenia i systemy konwersji energii. Zakład Narodowy Ossolińskich.

- [5.9] Mitlitski F., Colella N., Myers B., 1994. Utilized Regenerative Fuel Cell For Solar Rechargeable Aircraft and Zero Emission Vehicles. LLNL Livermore, California. UCRL-JC-117130. Fuel Cell Seminar, Orlando, Florida.
- [5.10] Mitlitski F., Myers B., Weisberg., 1996. Lightweight Pressure Vessels and Utilized Regenerative Fuel Cells. LLNL Livermore, California. UCRL-JC-125220. Fuel Cell Seminar, San Diego, California.
- [5.11] Nor J. Alkaline Fuel Cell- technology for 21 st century. [http:// www.astris.ca](http://www.astris.ca)
- [5.12] Liu J. Madsen B. Barnett S., 2002. A fuel-flexible ceramic-based anode for SOFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 5.
- [5.13]. Pióro D., 2004. Elektrochemiczne generatory energii elektrycznej i cieplnej. *Gigawat energia*. Nr 10.
- [5.14] Tao S., Irvine J.T., 2004. Synthesis and characterization of (La<sub>0,75</sub> Sr<sub>0,25</sub>)Cr<sub>0,5</sub> Mn<sub>0,5</sub> O<sub>3-5</sub> a Redox- Stable, Efficient Perovskite Anode of SOFCs, *Jurnal of the Electrochemical Society*. 15(2): A252-A259.
- [5.15] Tomczyk P., 2005. Ogniwa paliwowe czas rozwoju. *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniwa*.
- [5.16] Tse L., 2005. Fuel Cell versus Carnot. [http://www.visionengineer.com/env/fc\\_efficiency.shtml](http://www.visionengineer.com/env/fc_efficiency.shtml)
- [5.17] US Department of Energy. Energy Efficiency and Renewable Energy.
- [5.18] Wiens Ben., 2002. Fuel Cells. [www.benwiens.com](http://www.benwiens.com)
- [5.19] Wilkinson D., Steck A., 1997. General progress in research of Solid Polymer Fuel Cell technology at Ballard. *Proceedings of the II International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*. Montreal, Kanada.
- [5.20] Yuij Ando, Tanaka T., Doi T., Takashima T., 2001. A study on a thermal regenerative fuel cell utilizing low-temperature thermal energy.
- [5.21] <http://www.americanhistory.si.edu/fuelcells>
- [5.22] <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/pdfs/chalk.pdf>
- [5.23] <http://www.fctec.com/fctes/types/dmfc.asp>
- [5.24] <http://www.learn-line.nrw.de/angebote/agenda21/lexikon/Brennstoffzelle.htm>
- [5.25] [http://www.f.cell.de/pdf/kompetenzatlas\\_brennstoffzelle.pdf](http://www.f.cell.de/pdf/kompetenzatlas_brennstoffzelle.pdf)
- [5.26] [http://www.uwgb.edu/duchs/petrology-/Perovskite %20 Structure.htm](http://www.uwgb.edu/duchs/petrology-/Perovskite%20Structure.htm). 2006. University of Wisconsin. Mineralogy and Petrology Notes.

## ZASTOSOWANIE WODORU W MOTORYZACJI

Producenci jak i konstruktorzy pojazdów samochodowych z uwagi na kurczące się zasoby ropy naftowej są przeświadczeni, że paliwem napędzającym przyszłościowe pojazdy będzie wodór. Obecnie znane firmy pracują nad wykorzystaniem tego paliwa na dwa sposoby. Pierwszy to napędzanie stosowanych dzisiaj silników spalinowych gazowym wodorem. Sposób drugi zaś polega na dostarczaniu gazu do ogniwi paliwowych montowanych w pojazdach i wykorzystaniu wytworzonej energii elektrycznej do napędu silników elektrycznych. W tym przypadku dodatkową zaletą takiego napędu pojazdu, oprócz wszystkich innych zalet charakteryzujących ogniwa paliwowe napędzane wodorem, będzie jego cichobieżność [6.8].

### 6.1. WODÓR JAKO PALIWO W SILNIKACH SPALINOWYCH WEWNĘTRZNEGO SPALANIA

Najbardziej rozpowszechnionymi silnikami wewnętrznego spalania są silniki o ruchu tłoka posuwisto-zwrotnym. Ich konstrukcja znana jest już od 120 lat i ulega ciągłej modernizacji i zmianom, dzięki którym zwiększa się ich sprawność jak i moc jednostkowa.

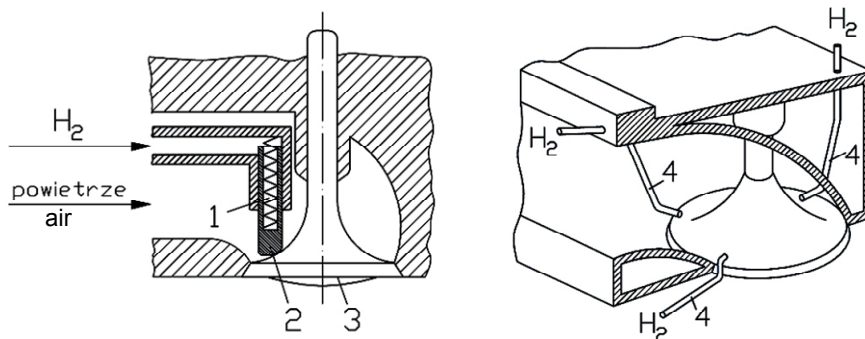
Drugim rodzajem są silniki z tłokami o ruchu obrotowym. Pierwsza wdrożona do produkcji konstrukcja pojawiła się 40 lat temu i od nazwiska pomysłodawcy nazwana została silnikiem Wankla. W Polsce jeszcze przed Wanklem nad podobną konstrukcją pracował Grzegorz Różycki. W roku 1992, w założeniach lepszą niż silnik Wankla, opatentował swoją konstrukcję Jerzy Woźniak. Niestety, z uwagi na brak funduszy nie doszło jeszcze do budowy prototypu.

### 6.1.1. WODÓR JAKO PALIWO W SILNIKACH Z TŁOKAMI O RUCHU POSUWISTO-ZWROTNYM

Praktycznie każda produkowana dzisiaj tłokowa jednostka napędowa może być przystosowana do spalania wodoru. Przystosowanie to pociąga za sobą jednak wiele istotnych zmian konstrukcyjnych. Podstawowym problemem do usunięcia to eliminacja przedmuchów mieszanki wodorowo-tlenowej do skrzyni korbowo-tłokowej, opracowanie układu zasilania oraz dobór środków smarnych. Z uwagi na występujące w komorze spalania wyższej temperatury niż w czasie spalania benzyny nieodzowna jest także, chcąc, aby silnik miał długą żywotność, zmiana niektórych materiałów konstrukcyjnych, z których są wykonane podstawowe zespoły silnika. Najbardziej dogodnym do przeróbek jest silnik charakteryzujący się stopniem sprężania 16–18. Po przeróbkach silnik taki będzie miał większą sprawność niż podczas spalania benzyny przy stopniu sprężania wynoszącym przeciętnie 9–11. Wyższy stopień sprężania ogranicza także pozostawanie resztek spalin w cylindrach, konsekwencją, czego byłoby gorsze napełnianie cylindrów mieszanką gazową i w konsekwencji gorszym spalaniem. Silniki o stopniu sprężania 16–18 napędzane wodorem, przy zastosowaniu turbodoładowarki, osiągają sprawność rzędu 50%. Dla porównania te napędzane benzyną zwykle mniej niż 40%.

Większość firm konstruując silniki tego typu stosuje rozwiązania, które umożliwiają bezpośredni wtrysk gazu do komory spalania. Budowa takiego układu jest prostsza oraz umożliwia lepsze napełnienie cylindrów. Niekiedy wodór wtryskiwany jest do układu ssącego silnika, względnie podaje się go do mieszalnika, gdzie jest wymieszany z powietrzem. Takie rozwiązanie pogarsza nie tylko napełnianie cylindrów, ale także stwarza niebezpieczeństwo wybuchu w razie nieuszczelnności zaworu dolotowego.

Przykład konstrukcji, w której zasysanie wodoru do cylindrów w czasie suwu ssania, po otwarciu się zaworu i odsłonięciu wylotów rurek doprowadzających wodór przedstawiono na rysunku 6.1.



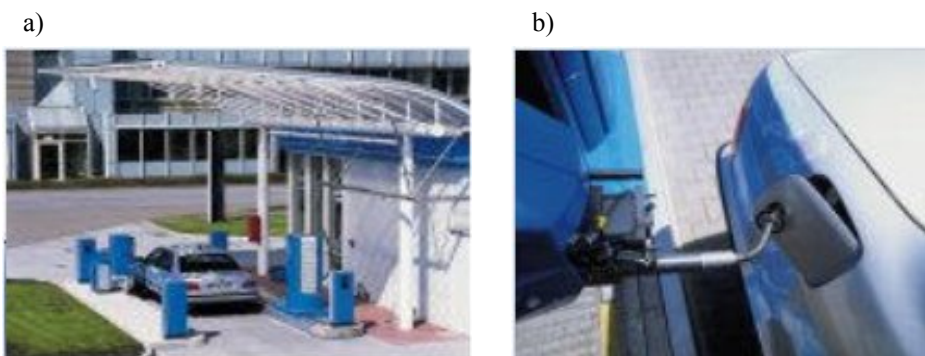
**Rys. 6.1.** Fragment głowicy wyposażonej w układ doprowadzania wodoru do komory spalania: 1 – dozownik, 2 – dozator, 3 – zawór, 4 – rurki doprowadzające wodór

**Fig. 6.1.** Part of cylinder head equipped with feeding system of hydrogen to combustion chamber: 1 – feeder, 2 – part of feeder, 3 – valve, 4 – supply pipes

Wodór zmagazynowany jest w samochodzie w butlach, jak wspomniano w rozdziale 3, pod ciśnieniem 30–35 MPa. Przed doprowadzeniem do cylindrów ciśnienie gazu jest redukowane do wartości 0,05–0,15 MPa. Aby zachować bezpieczeństwo jednostki napędowej w układzie zastosowano odcinające zawory elektromagnetyczne. Przy włączonym zapłonie zamykają one wypływ gazu. Dodatkowo w układzie zasilającym paliwo instaluje się zawór zwrotny, który zapobiega cofnięciu się płomienia do instalacji gazowej. Paliwo wodorowe podawane jest do cylindrów tylko w czasie suwu ssania przez specjalnie przystosowane do tego celu głowice i zawory dolotowe.

Przykładem wyprodukowanego w Europie samochodu, pod maską którego pracuje silnik zasilany wodorem jest Ford Fokus C-max. Jego 4-cylindrowa jednostka napędowa o pojemności 2,3 l i mocy 85 kW umożliwia po zamontowaniu trzech zbiorników o łącznej pojemności 190 l sprężonego do 35 MPa wodoru przejechanie przez jazdę 200 km. Dzięki zamontowanej sprężarce dynamika silnika jest podobna jak przy napędzie benzynowym.

Drugi wielki producent samochodów firma BMW eksperymentuje z paliwem wodorowym już od roku 1978. W swoich pojazdach serii 7 wodór przechowywany jest w postaci płynnej, gdyż co jest oczywiste przy tej samej objętości można zgromadzić go więcej niż w postaci sprężonej. Gaz w postaci płynnej musi być przechowywany w temperaturze 25 K. Nie jest to temperatura normalna dla przeciętnego użytkownika pojazdu i dlatego, aby tankowanie było bezpieczne uważa się, że powinno się ono odbywać bez udziału człowieka. Na rysunku 6.2 przedstawiono stanowisko automatycznego tankowania, w którym wszystkie czynności wykonuje robot.



**Rys. 6.2.** Tankowanie wodoru: a – stacja tankowania, b – sposób tankowania wodoru [6.3]  
**Fig. 6.2.** Refuelling of hydrogen: a – refuelling station, b – way of refuelling hydrogen

Tankowanie zbiorników o pojemności 140 l trwa niespełna 5 min. Zbiornik umieszczony za tylnymi siedzeniami zapewnia zasięg około 400 km.

Z tego względu, że silnik „wodorowy” może także być napędzany benzyną, to w wielu modelach tej serii samochody wyposażane są także w zbiorniki na benzynę, co umożliwia tym pojazdom przejechanie bez tankowania dystansu 1000, a nawet więcej kilometrów. Prawdopodobnie „komercyjny” silnik wodorowy będzie oparty o silnik

seryjnie produkowany dla modelu samochodu BMW 760, lecz wzbogacony o system płynnej regulacji skoku zaworów Valvetronic. System ten stosowany przez firmę jako standard w sterowaniu zaworami w silniku 12-cylindrowym umożliwia konstruktorom opanowanie kłopotliwego procesu napełniania cylindrów wodorem. Warto zauważyć, że przy ciśnieniu atmosferycznym wodór spala się szybciej niż benzyna, lecz temperatura jego spalania jest niższa niż paliwa płynnego. W komorze spalania natomiast, przy podwyższonym ciśnieniu, powstaje wyższa temperatura niż w przypadku spalania benzyny i wtrysk musi być dostosowany do specyficznych wymagań wodoru.

Należy odnotować, że oprócz zasilania silników wodorem w samochodach osobowych, coraz częściej zauważa się również autobusy poruszające się w ruchu miejskim, także wyposażone w tego typu silniki. Wszystko wskazuje na to, że w wielu krajach, szczególnie tych zamożniejszych, będzie to regułą. Przykładowo już w przyszłym roku w Berlinie pojawi się 14 autobusów MAN Lion's City wyposażonych w napęd wodorowy. Pojedyncze egzemplarze testowane są od kilku lat w ruchu miejskim w Amsterdamie, Londynie czy na lotnisku w Monachium.

### **6.1.2. WODÓR JAKO PALIWO W SILNIKACH Z TŁOKAMI OBROTOWYMI**

Na osobną uwagę zasługuje zastosowanie paliwa wodorowego do zasilania silnika z tłokami obrotowymi – silnika Wankla. Wankel patentując tę konstrukcję w roku 1960 sprzedał swój patent 27 firmom, w tym większości firm motoryzacyjnych. Jednak prawie wszyscy z zastosowania tego rozwiązania w swoich pojazdach zrezygnowali z wyjątkiem firmy Mazda. Firma ta zasilając ten silnik wodorem wyeliminowała największą wadę tej konstrukcji, a mianowicie dużą toksyczność spalin, które zostały zamienione w nieszkodliwą parę wodną.

Maszyny o tłokach obrotowych nie są wcale wynalazkiem lat ostatnich. Na ten temat istnieje tysiące patentów zgłoszonych do wszystkich urzędów patentowych świata. Pomimo słusznych założeń tylko nieliczne z nich doczekały się wykonania prototypów i badań. Trudnością nie do przewyciężenia było wykonanie skutecznego uszczelnienia współpracujących ze sobą elementów.

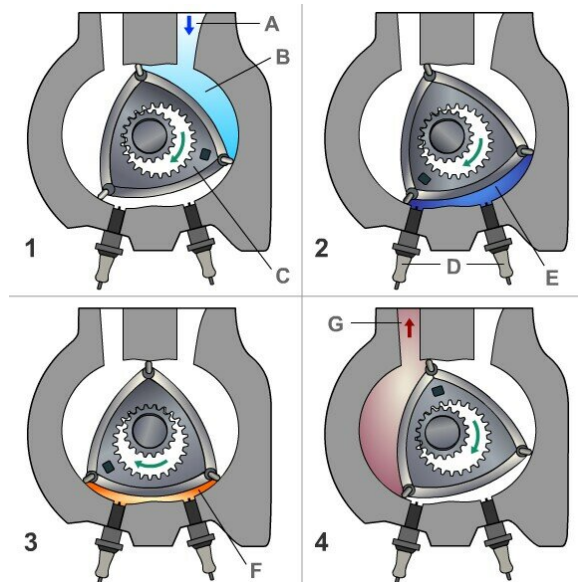
Dla przykładu, warto podać, że projekt maszyny parowej z wirującym tłokiem Jamesa Watta powstał już w roku 1782, a w 1799 praktycznie zrealizował ją wprowadzając kilka zmian jego współpracownik Murdock. Po pierwszej wojnie światowej nad silnikami spalinowymi z obrotowymi tłokami pracowano w Europie w takich firmach, jak: BMW i Junkers, Bristol i Rolls-Royce, Hispano-Suiza, Renault i Citroen oraz Škoda.

W historii silników z tłokami obrotowymi można znaleźć także polski akcent. Przed II wojną światową inżynier Grzegorz Różycki opatentował bowiem spalinowy silnik beztłokowy w międzynarodowym biurze patentów. Niestety, w tym czasie żaden z wytwórców nie zainteresował się jego wynalazkiem. Zasada działania tego silnika nie jest powszechnie znana i dlatego przedstawiono ją na rysunku 6.3.

W stosunku do silników o ruchu tłoków posuwisto-zwrotnym wyróżniają się one takimi zaletami jak zwarta i prosta budowa (nie ma układu rozrządu i zaworów).

Charakteryzuje je równomierność pracy oraz wysoka moc jednostkowa. Silnik wyprodukowany przez Mazdę o nazwie *Renesis* przy pojemności 1,3 litra ma moc wynoszącą aż 185 kW. Przy zasilaniu silnika wodorem masa i jego wielkość są dodatkowo zmniejszone poprzez wyeliminowanie katalizatora spalin, który w tym układzie jest zbędny.

W silniku Wankla tłok w kształcie zbliżonym do trójkąta (dokładnie epitrochoida) jest umieszczony mimośrodowo w eliptycznym korpusie i obracając się tworzy cztery komory: ssawną (1), sprężania (2), rozprężania; inaczej pracy (3), oraz wydechową (4). W zależności od kąta obrotu tłoka, komory te zmieniają swój kształt jak i pojemność. Charakterystycznym dla tego silnika jest to, że w czasie jednego obrotu tłoka występują wszystkie cztery suwy (właściwie takty). Mieszanka paliwowa wpływa do komory kanałem *A* i po przemieszczeniu się tłoka do pozycji 2 zostaje sprężona a następnie zapalona poprzez iskrę ze świecy zapłonowej. Celem efektywniejszego spalania w silniku zainstalowanym w Mazdzie RX-8 w każdej komorze są zamontowane dwie świece. Spaliny są odprowadzane kanałem *G*. Napęd z obracającego się tłoka przekazywany jest na wał poprzez przekładnię zębatą o zazębieniu wewnętrznym. W konstrukcji tej koło zębate większe jest integralną częścią tłoka, a mniejsze związane jest z wałem napędowym [6.9].



**Rys. 6.3.** Schemat działania silnika Wankla: 1 – ssanie, 2 – sprężanie, 3 – zapłon, 4 – wydech; a – otwór wlotowy, B – mieszanka paliwowo-powietrzna, C – obrotowy tłok, D – świece zapłonowe, E – sprężanie mieszanki paliwowej, F – zapłon i spalanie mieszanki, G – wylot spalin [6.15]

**Fig. 6.3.** Flow chart of Wankel engine: 1 – induction stroke, 2 – compression, 3 – power stroke, 4 – exhaust stroke; A – inlet, B – the air-fuel mixture, C – rotating piston, D – spark plug, E – compression of air-fuel mixture, F – burning, G – exhaust gas

Silnik Wankla pomimo swoich niepodważalnych zalet obarczony jest jednak wadami, które znacznie przyhamowały zainteresowanie tą jednostką napędową i spowodowały, że wiele ośrodków badawczo-rozwojowych zrezygnowało z rozpoczętych prac nad jej budową. W historii tego silnika znów pojawia się polska myśl techniczna, a mianowicie, większość tych niedoskonałości konstrukcyjnych wyeliminował w swojej konstrukcji Jerzy Woźniak proponując tzw. silnik X. Motor ten ma zalety silnika Wankla, lecz Woźniak wyeliminował w nim bezpośredni kontakt tłoka ze ścianką cylindra, co w konsekwencji zmniejszy straty mocy związane z tarcieniem. W klasycznych silnikach tłokowych a także i w konstrukcji Wankla, tłok jest przesuwany po wewnętrznej ściance cylindra i pomiędzy stykającymi się elementami musi powstawać tarcie. W silniku X tłok nie styka się z cylindrem i opory takie nie występują. Również sprawność cieplna, z uwagi na bardziej korzystny kształt komory spalania, w porównaniu do silnika Wankla będzie wyższa i porównywalna ze sprawnością klasycznych silników suwowych.

Także dużym mankamentem silnika Wankla jest zmieniający się kąt współpracy listwy uszczelniającej z cylindrem. W konsekwencji pomiędzy tymi elementami występuje mała powierzchnia styku, a zatem i duże zmienne naciski powierzchniowe, przyczyniające się do intensywnego nierównomiernego zużycia gładzi cylindra. Takie rozwiązanie komplikuje także możliwość oddzielenia komór roboczych, czego nie rejestruje się w silniku Woźniaka. Kolejną bardzo istotną zaletą konstrukcji silnika X jest to, że wszystkie obracające się części są symetryczne względem osi wirowania i dlatego nie ma potrzeby zrównoważenia przeciwcieżarami tych elementów.

Trzeba także zauważyć, że silnik X zbudowany jest, w stosunku do konstrukcji Wankla, z mniejszej liczby części. W konsekwencji powinno to mieć odzwierciedlenie w kosztach produkcji. Wynalazca przewiduje także, że sprawność jego opatentowanej konstrukcji w stosunku do obecnie stosowanych silników tłokowych powinna być wyższa o 5–10 %.

W chwili obecnej twórca zbudował jedynie plastikowy model urządzenia na którym demonstruje jego zasadę działania. Model ten przedstawiono na rysunku 6.4.



**Rys. 6.4.** Model silnika X Woźniaka w różnych fazach pracy [6.4]

**Fig. 6.4.** Woźniak's engine X model in various work phase [6.4]

Silnik X Jerzego Woźniaka składa się z cylindra o przekroju kołowym, wewnątrz którego wiruje tłok, na który składają się dwa ruchome względem siebie elementy. Od dołu i od góry cylinder zamykają płaskie pokrywy. Podczas wirowania elementy tworzące tłok tworzą cztery komory robocze o zmiennej parami objętości (jak wynika



z rysunku komory naprzeciw siebie są jednakowe). Przekazanie momentu obrotowego z tłoka jak i synchronizacja ramion tłoka odbywa się poprzez eliptyczne koła zębate. Przekładnia składa się z dwóch zazębionych par przestawionych względem siebie wstępnie o  $\frac{1}{4}$  pełnego obrotu ( $90^\circ$ ). Jeśli jedna para kół powoduje opóźnienie ruchu jednej pary ramion tłoka, to druga przyczynia się do przyśpieszenia następnego ramienia tłoka. Prędkość wału odbiorczego jest więc sumą prędkości ramion tłoka. Wlot mieszanki paliwowej i wylot spalin odbywa się tak jak w silniku Wankla, poprzez boczne wloty w cylindrze. Są one otwierane i przymykane przez wirujący tłok.

Bardzo dużą zaletą tego silnika jest to, że podczas jednego pełnego obrotu wału, w każdej z czterech utworzonych komór roboczych występują cztery cykle pracy: ssanie, sprężanie, praca i wydech. Tak więc na jeden pełen obrót tłoka przypadają aż cztery cykle pracy, co pozwala na zmniejszenie masy koła zamachowego, lub też jego eliminację. Pozytywną konsekwencją tego faktu jest to, że silnik ten już nawet przy niskich obrotach osiągać będzie wysoki moment obrotowy, co oznacza, że pojazdy wyposażone w taki silnik charakteryzować się będą wysoką dynamiką jazdy. Zasilane wodorem będą jednocześnie przyjazne środowisku naturalnemu.

## **6.2. WODÓR JAKO PALIWO W SILNIKACH ZEWNĘTRZNEGO SPALANIA**

### **6.2.1. SILNIK STIRLINGA**

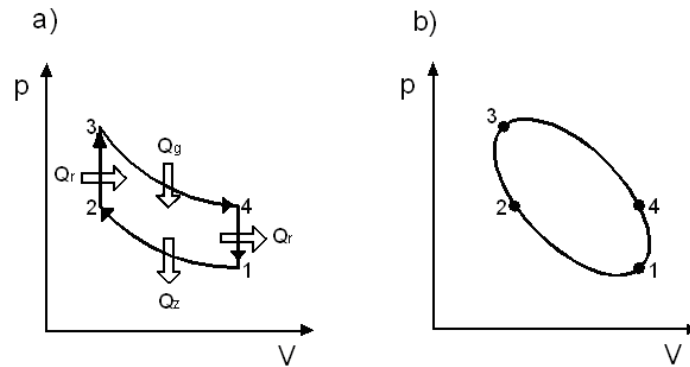
Silnik Stirlinga [6.9, 6.12, 6.14] został wynaleziony przez szkockiego duchownego w roku 1816 i nie znalazł do tej pory szerszego zastosowania z powodu bardziej złożonej budowy w stosunku do silników tłokowych, większego zużycia materiałów, a więc i w konsekwencji także wyższych kosztów produkcji. Dużym mankamentem dotychczasowych konstrukcji tych silników było to, że wymagały one instalowania bardzo dużych chłodziw i dlatego uznano je za nieprzydatne w pojazdach samochodowych, a zwłaszcza osobowych.

Od niedawna jednak specjaliści zauważają w nich bardzo duże możliwości pozwalające na zastosowanie tych konstrukcji do napędu samochodów, szczególnie w aspekcie wykorzystaniu wodoru. Takie zalety jak:

- niski poziom emitowanego hałasu (często bezgłośna praca);
- pełne spalanie paliwa, co ogranicza do minimum zawartość składników spalin mogących skażać środowisko naturalne;
- niezawodność uruchamiania, które sprowadza się do podgrzania „cylindra ciepłego” do temperatury pracy;
- niewrażliwość na niekorzystne warunki pracy, jak: zapylenie, opady atmosferyczne, zawilgocenie, zmienne temperatury otoczenia;
- brak rozrządu, układu zapłonowego i osprzętu elektrycznego (emitującego promieniowanie elektromagnetyczne zakłócające odbiór radiowy a w przypadku wojska umożliwiające zlokalizowanie miejsca pracy silnika),

- korzystne charakterystyki momentu obrotowego, przy porównywalnej masie i gabarytach,
- 1,5–2 razy większa sprawność w stosunku do silników wewnętrznego spalania stwarzają przesłanki do zastąpienia przez silniki Stirlinga tak silników wewnętrznego spalania jak i ogniw paliwowych w pojazdach samochodowych. Pośrednim dowodem na potwierdzenie tego stwierdzenia jest fakt wprowadzania generatorów elektryczności napędzanych tymi właśnie silnikami w miejsce ogniw paliwowych na statkach kosmicznych (konstrukcje Philipsa i General Motors), jak i w łodziach podwodnych zbudowanych w Szwecji (typu Gotland) i Wielkiej Brytanii. Zbudowane dotychczas prototypy silnika osiągały moc rzędu 500 kW i wysokie współczynniki sprawności 34–45%. W zastosowaniach praktycznych silniki tego typu służą zwykle do napędu generatorów prądu stałego. Prąd z kolei napędza silniki elektryczne.

Omawiany silnik działa zgodnie z cyklem Stirlinga (rys. 6.5) i wyraźnie się różni od cyklu silników Otto i Diesla. Gaz (tlen lub wodór), który znajduje się w tym silniku, nigdy się z niego nie wydostaje, gdyż nie ma w nim zaworów wydechowych.



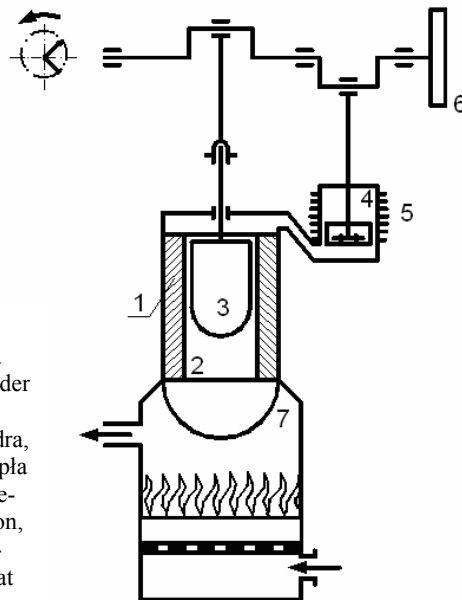
**Rys. 6.5.** Obieg Stirlinga: a – teoretyczny, b – rzeczywisty  
**Fig. 6.5.** Stirling cycle: a – ideal, b – experimental

Idealny obieg Stirlinga (rys. 6.5.a) rozpoczyna się od izotermicznego sprężania gazu (1 do 2), w czasie którego oddawane jest też ciepło na zewnątrz. Następnie w czasie przemiany izochorycznej (2 do 3 – przy stałej objętości gazu) rośnie ciśnienie gazu na skutek doprowadzenia do układu ciepła z regeneratora. Regenerator jest urządzeniem, które chwilowo gromadzi ciepło. Masą akumulującą może być przykładowo skręcona siatka druciana, przez którą przepływa gorący gaz. Z tego względu, że duża powierzchnia drutu szybko przejmuje większość ciepła, to mniej musi być go doprowadzonego przez układ chłodzący (radiator cylindra). Kolejny etap (3 do 4) to izotermiczne rozprężanie gazu, które jest możliwe dzięki doprowadzeniu do układu z zewnątrz

ciepła. Ostatni etap (4 do 1), który przebiega przy stałej objętości, związany jest ze spadkiem ciśnienia i odprowadzeniem ciepła do regeneratora.

W rzeczywistości przemiany termodynamiczne nie przebiegają w sposób idealny. Na przebieg cyklu mają wpływ: ruch tłoków, martwa objętość gazu i mniejsza regeneracja ciepła niż wynika z założeń teoretycznych. Schemat rzeczywistego obiegu przedstawiono na rysunku 6.5.b

W podstawowej konfiguracji silnik Stirlinga składa się z dwóch cylindrów, z których jeden jest tzw. Ciepłym, a drugi zimnym (rys. 6.6). Cylinder ciepły jest podgrzewany dowolnym źródłem ciepła, (jeśli ekologicznie to mieszanką wodorowo-powietrzną). Cylinder zimny według założeń autora miał być schładzany poprzez radiator strugą powietrza. Obecnie w rozwiązaniach, w których zakłada się stosowanie paliwa wodorowego do podgrzewania cylindra ciepłego, wodór płynny będzie służył do schładzania cylindra zimnego. Obydwie komory są połączone w górnej części, co umożliwi przepływ gazu pomiędzy nimi. Tłoki, które przemieszczają się w cylindrach, połączone korbwodem w taki sposób, aby tłok w cylindrze ciepłym wyprzedzał tłok w cylindrze zimnym o  $90^\circ$  obrotu wału korbowego.



**Rys. 6.6.** Schemat działania idealnego silnika Stirlinga: 1 – regenerator, 2 – cylinder ciepły, 3 – tłok wyporowy, 4 – tłok roboczy, 5 – układ chłodzący cylindra, 6 – koło zamachowe, 7 – źródło ciepła

**Fig. 6.6.** Flow chart of Stirling engine: 1 – regenerator, 2 – hot cylinder, 3 – piston, 4 – working piston, 5 – cooling system, 6 – fly wheel, 7 – source of heat

Tłok wyporowy (3) pełni w tym układzie funkcję rozrządu a regenerator (1) przylegający do cylindra (1), wypełniony zwojami drutu lub rurek miedzianych ma za zadanie magazynowanie energii cieplnej. Pracę użyteczną wykonuje tłok roboczy (4) i znajduje się on w intensywnie schładzanym cylindrze (5).

Działanie silnika jest następujące: gaz znajdujący się w cylindrze (2) jest podgrzewany źródłem ciepła (6) i wzrasta jego ciśnienie. Podczas ruchu tłoka (3) w dół,

gorące powietrze znajdujące się pod nim, jest przetłaczane przez wypełnienie regeneratora (1) i oddając mu częściowo ciepło przepływa kanałem pod tłok (4) i przesuwa go do góry wykonując tym samym pracę. Ruch tłoka napędza wał korbowy i znajdujące się na jego końcu koło zamachowe. Podgrzany gaz wpływając do cylindra (4) (zimnego), jest intensywnie schładzany (odbiór ciepła przy stałej temperaturze), i w następstwie tego w cylindrze tym obniża się ciśnienie (faza rozprężania). W kolejnej fazie, tłok (4) w cylindrze zimnym przemieszczając się w dół, spręża gaz a ciepło wytworzone w czasie tego sprężania jest odprowadzane przez radiator lub układ schładzający (faza chłodzenia). Na skutek przesunięcia wykorbień wału korbowego o 90°, tłok (3) znajduje się w martwym punkcie i praktycznie się nie przesuwa. W ostatniej fazie cyklu oba tłoki się poruszają: tłok ciepły (4) przesuwa się do góry a zimny w dół, w wyniku tego następuje przetłaczanie zimnego gazu przez regeneratorek, gdzie pobiera ciepło zmagazynowane we wcześniejszej fazie. W dalszej kolejności napływa ono do cylindra gorącego, i od tego momentu cykl się powtarza.

Jak wynika z opisu poszczególnych faz cyklu Stirlinga, tylko w pierwszej fazie pozyskuje się energię mechaniczną. Nieznaczne zwiększenie mocy silnika jest możliwe na dwa sposoby. Pierwszy, polega na dodatkowym zwiększeniu ciśnienia w czasie pierwszej fazy, co uzyskuje się poprzez podniesienie temperatury gazu. Drugi natomiast, przez zmniejszenie zapotrzebowania na energię w fazie trzeciej, w której tłok wywiera nacisk na gaz, kosztem części mocy. Obniżając ciśnienie podczas tej fazy można obniżyć zapotrzebowanie na energię w tej części procesu. Najprostszym i najskuteczniejszym sposobem jest obniżenie ciśnienia gazu poprzez jego ochłodzenie.

Sprawność silnika Stirlinga można wyznaczyć z równania:

$$\eta = \frac{T_{zg} - T_{zd}}{T_{zg} + k}$$

$$k = \frac{c_v(T_{zg} - T_{zd})}{R \ln\left(\frac{V_{3-4}}{V_{1-2}}\right)}$$

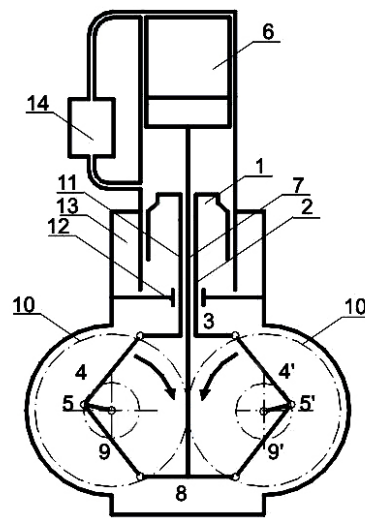
gdzie:

- $T_{zd}$  – temperatura źródła dolnego [K],
- $T_{zg}$  – temperatura źródła górnego [K],
- $K$  – stała,
- $c_v$  – ciepło właściwe,
- $R$  – stała gazowa.

Sprawność teoretyczna silnika pracującego według obiegu Stirlinga jest równa sprawności obiegu Carnota. W praktyce jest ona jednak mniejsza od teoretycznej z uwagi na straty ciepła jak i straty wynikające z tarcia. Współczesne regeneracyjne wymienniki ciepła charakteryzują się sprawnością rzędu 96%. Jak wynika z wzoru najwyższe sprawności możliwe są do osiągnięcia przy ekstremalnych temperaturach powietrza będącego w obiegu silnika. Przy dzisiejszej technice temperatura w cylindrze może

przekraczać nawet 1000 K. Stała  $k$  mająca wpływ na wartość sprawności w evidentny sposób zależy od rodzaju gazu znajdującego się w silniku. Przy stosowaniu powietrza jako czynnika roboczego sprawność silnika może wynieść ok. 30%, natomiast przy zastosowaniu wodoru, powyżej 40%. Wodór jak wynika z jego charakterystyki łatwo dyfunduje przez wiele metali, co może wiązać się ze spadkiem ciśnienia i mocy silnika. Zapobieżenie temu wymaga dodatkowych działań ze strony konstruktorów i podraza urządzenie.

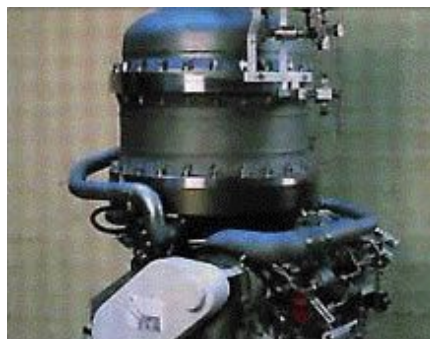
W stosunku do klasycznego silnika Stirlinga, w którym tłok roboczy i wyporowy znajdują się w oddzielnych cylindrach, niektóre silniki współczesne obydwie tłoki mają w jednym wspólnym cylindrze (rozwiązanie Philipsa). Tłoki te połączone są dwoma przeciwnie obracającymi się wałami korbowymi za pomocą rombowego układu napędowego. Schemat takiego silnika przedstawiono na rysunku 6.7.



**Rys. 6.7.** Schemat silnika Sterlinga z romboidalnym mechanizmem roboczym: 1 – tłok roboczy, 2 i 7 – trzon tłokowy, 3 i 8 – jarzmo, 4 i 9 – korbowody, 5 – wykorbienia wałów, 6 – tłok wyporowy, 10 – koła zębate, 11 i 12 – uszczelnienia, 13 – komora zderzakowa, 14 – wymiennik ciepła (regenerator)

**Fig. 6.7.** Diagram of Stirling's engine with rhomboidal working mechanism: 1 – working piston, 2 and 7 – piston rod, 3 and 8 – yoke, 4 and 9 – connecting rod, 5 – crank shafts, 6 – upthrust piston, 10 – cogwheel, 11 and 12 – seal, 13 – bumper chamber, 14 – heat exchanger

Silnik zainstalowany na szwedzkiej łodzi podwodnej Gotland przedstawiono na rysunku 6.8.

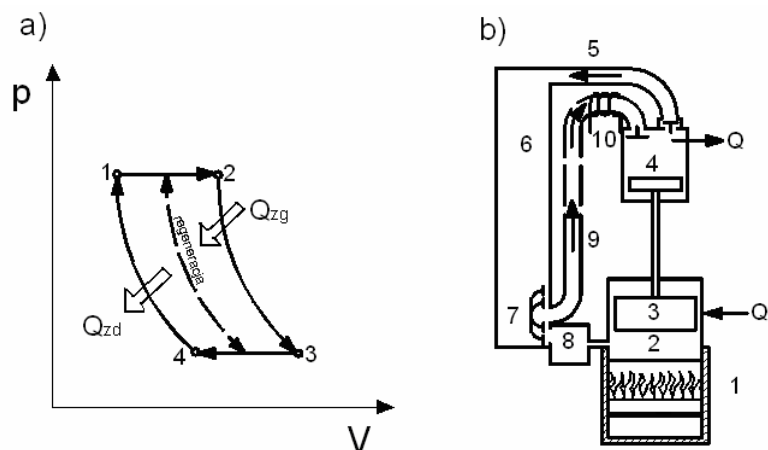


**Rys. 6.8.** Silnik Sterlinga z łodzi podwodnej Gotland [6.18]

**Fig. 6.8.** Sterling's Engine from Gotland submarine

### 6.2.2. SILNIK ERICSSONA

Zarówno silniki Stirlina, jak i silnik Ericssona należą do tej samej rodziny, tj. silników na gorące powietrze. Zasadnicza różnica polega na tym, że w tych pierwszych odzyskiwanie ciepła przebiega przy stałej objętości, a w silnikach Ericssona – przy stałym ciśnieniu. Twórcą tego silnika jest szwedzki inżynier John Ericsson, który opatentował go w roku 1826. Idealny obieg Ericssona przedstawiony jest na rysunku 6.9a. Składa się on z dwóch izobar 1–2, 3–4 i dwóch izoterm (2–3, 4–1). Regeneracja ciepła, jak wynika z rysunku następuje pomiędzy przemianami izobarycznymi. Schemat pierwotnego silnika przedstawiono na rysunku 6.9. Ogrzane powietrze nad paleniskiem (1) gromadzi się w cylindrze (2). Mając większą energię dąży do zwiększenia objętości i podnosi do góry tłok (3) wykonując pracę (tłok pełni w tym momencie funkcję akumulatora energii potencjalnej). Konsekwencją przemieszczenia tłoka jest sprężenie powietrza w sprężarce tłokowej (4) oraz wykonanie pracy użytecznej na zewnątrz silnika.



**Rys. 6.9.** Silnik Ericssona: a – obieg termodynamiczny, b – schemat ideowy budowy: 1 – palenisko, 2 – cylinder roboczy, 3 – tłok, 4 – sprężarka tłokowa, 5 – przewód, 6 – komora, 7 – suwak rozdzielczy, 8 – wymiennik ciepła (regenerator), 9 – rura wylotowa, 10 – rura wlotowa z oziębiaczem

**Fig. 6.9.** Ericsson's Engine: a – thermodynamic cycle, b – idea diagram of the construction: 1 – fire-place, 2 – working cylinder, 3 – piston, 4 – piston compressor, 5 – pipe, 6 – chamber, 7 – slide, 8 – heat exchanger, 9 – outlet pipe with radiator, 10 – inlet pipe

Następnie poprzez otwarty zawór powietrze przedostaje się przewodem (5) do komory (6), a w dalszej kolejności przez regenerator (8), w którym jest ogrzewane i dalej do cylindra roboczego (2).

Regenerator podobnie jak to ma miejsce w silniku Stirlinga jest wypełniony rurkami lub siatką miedzianą. Od niej nagrzewa się przepływające powietrze w rozpatrywanej fazie pracy silnika. Nagrzewanie zaś wsadu regeneratora następuje wtedy, gdy tłok roboczy (3) przemieszcza się w dół i gorące powietrze znajdujące się pod nim kierowane jest do regeneratora (wtedy gdy suwak rozdzielczy (7) przyjmuje pozycję zaznaczoną linią przerywaną), a stąd przez rurę wylotową (9) na zewnątrz. Równocześnie przez wlot (10) wpływa do sprężarki (4) ochłodzone powietrze atmosferyczne. Jak wynika z poniższego wzoru, aby zwiększyć sprawność teoretyczną silnika spalinowego, powinno się dążyć do zmniejszenia temperatury  $T_{zd}$  powietrza wpływającego do sprężarki.

$$\eta = 1 - \frac{T_{zd}}{T_{zg}}$$

gdzie:

$T_{zd}$  – temperatura źródła dolnego [K],

$T_{zg}$  – temperatura źródła górnego [K].

Czynnikiem, obniżającym temperaturę powietrza wpadającego do sprężarki, może być skroplony wodór. Przed spalaniem w „palenisku” zamieniany byłby do postaci gazowej w wymienniku zainstalowanym na rurze wlotowej. Podobną funkcję pełnić może sprężony wodór rozprężany w wymienniku.

### **6.3. WODÓR JAKO PALIWO W SAMOCHODACH O NAPĘDZIE ELEKTRYCZNYM**

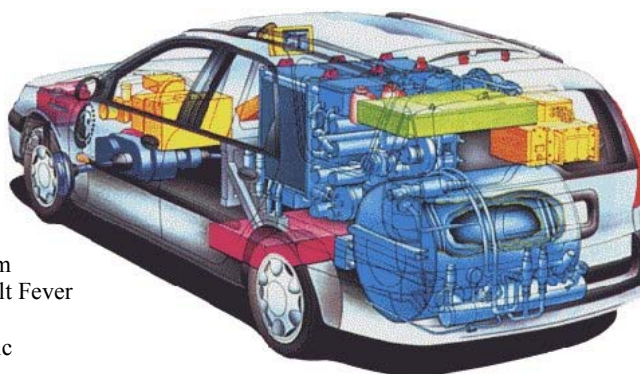
Silnik napędzany wodorem oprócz niewątpliwych zalet, w porównaniu do silników napędzanych paliwami nieekologicznymi, ma również typowe dla tego typu silników wady. Jedną z głównych to hałaśliwa praca, niski moment obrotowy przy małych prędkościach oraz wydzielanie do atmosfery tlenków azotu jak i innych niepożądanych gazów. Praktycznie nie są one do uniknięcia, gdyż niezależnie od rodzaju paliwa zawsze w procesie spalania i to w wysokich temperaturach bierze udział powietrze atmosferyczne. Wad tych pozbawione są pojazdy o napędzie elektrycznym. Lecz i one, te klasyczne już, o napędzie bateryjnym, nie spełniają dzisiejszych oczekiwań, gdyż z uwagi na małą pojemność akumulatorów mają mały zasięg, a ich masa użyteczna jest zmniejszona przez ciężkie baterie. W ogólnym rozrachunku okazuje się, że wcale nie są tak bardzo ekologiczne, gdyż prąd potrzebny do naładowania akumulatorów musi być wyprodukowany przez najczęściej nieekologiczne elektrownie. Problem ten można częściowo rozwiązać wykorzystując do napędu pojazdów „pokładowe elektrownie”, czyli ogniwa paliwowe. Ekologiczność tych pojazdów będzie w głównej mierze zależeć od sposobu pozyskania paliwa, jakim jest wodór [6.1, 6.13, 6.15, 6.17].

Obecnie za najbardziej obiecujące w zastosowaniach motoryzacyjnych uważa się wykorzystanie polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Należy ono do ogniw niskotemperaturowych i praktycznie nie musi być podgrzewane do temperatury przekraczającej 370 K. Z tego względu, że stosuje się w nim stały elektrolit nie ma obawy, aby on odparowywał lub wyciekał. Elektrolity – membrany mają zdolność absorpcji wody, co umożliwia przez nie ruch jonów wodoru i to w temperaturze już poniżej 250 K przy ciśnieniu atmosferycznym. Z tego względu, że woda odgrywa bardzo ważną rolę w transporcie jonów protonowych nie można dopuścić do wysychania membrany, gdyż grozi to zatrzymaniem pracy ogniwa paliwowego. Dlatego też, w przypadku ogniw o mocy powyżej 50 W muszą być one wyposażane w specjalną instalację nawilżającą membranę. Ogniwa typu PEMFC charakteryzują się, co warto podkreślić, bardzo stabilną pracą i stosunkowo dużą wytrzymałością, mogą pracować w sposób ciągły nawet 3 lata. Z uwagi na swoje zalety ogniwa te zdecydowanie dominują na rynku i pod koniec roku 2006 ich wartość sprzedaży przekroczyła 50% wartości całego rynku ogniw paliwowych. Jedyne wady, jakimi są obciążone te ogniwa, i nad którymi bardzo intensywnie pracują praktycznie wszystkie ośrodki związane z produkcją tych ogniw, to wrażliwość na pracę w ujemnych temperaturach oraz stosunkowo duża wrażliwość elektrod (ich katalitycznych właściwości) na zanieczyszczenia wodoru, nawet niewielkimi ilościami CO.



Woda znajdująca się w układzie ogniwa może w czasie postoju samochodu zamarzać i tym samym spowodować uszkodzenie ogniwa. Tlenek węgla natomiast, znajdujący się w wodorze, przyczynia się do skracania żywotności elektrolitu.

Przykładem samochodu osobowego, w którym tego typu ogniwa były zamontowane jest prototypowy Renault Fever (rys 6.10). Konstrukcja tego samochodu zbudowanego na nadwoziu Laguny kombi powstała przy współpracy firmy Renault z Volvo, francuską wyższą szkołą techniczną Ecole des Mines, firmą Air Liquide oraz firmami wyspecjalizowanymi w produkcji ogniw i zastosowania paliw gazowych: włoskiej firmy De Nora i Ansaldo. W nadwoziu samochodu zainstalowano kriogeniczny zbiornik ciekłego wodoru, mieszczący 8 kg gazu umożliwiającą jazdę na dystansie 400 km. Zestaw 135 ogniw paliwowych zapewniał napięcie 90 V i moc 30 kW. W pojeździe zastosowano dodatkowe akumulatory NiHM dostarczające energię przy przyspieszaniu i gromadzące ją przy hamowaniu. Symulowany bilans uwzględniający przemysłową produkcję wodoru pozwolił stwierdzić, że Fever emituje o 50% mniej CO<sub>2</sub> niż klasyczny samochód z silnikiem benzynowym.



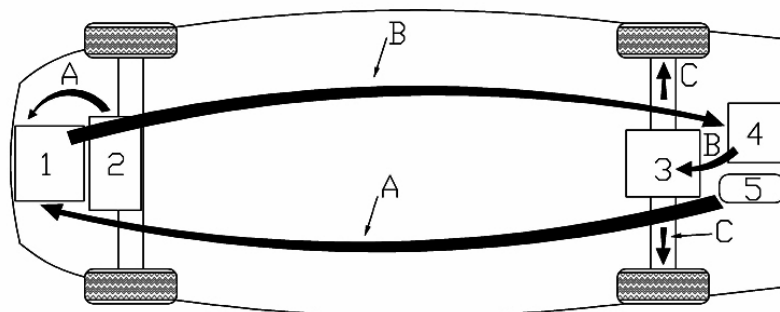
**Rys. 6.10.** Samochód z napędem elektrycznym Renault Fever [6.19]

**Fig. 6.10.** Renault Fever electric powered car [6.19]

Ogólny schemat budowy i działania tego typu pojazdu przedstawiono na rysunku 6.11. Zbiornik z paliwem umieszczony jest w tylnej części samochodu (2) z którego wodor zasilą ogniwo paliwowe (1). Powstały w nim prąd elektryczny zamieniony w przetworniku (4), do postaci dogodnej dla odbiorników, kierowany jest (połączenie A) do silnika elektrycznego (3) napędzającego osie kół pojazdu C oraz sprężarki, która tłoczy powietrze (a w nim tlen) do ogniwa paliwowego (połączenie A).

Praktycznie od 15. lat większość czołowych firm samochodowych prowadzi intensywne badania nad samochodami napędzanymi ogniwami paliwowymi. Najwcześniejszymi konstrukcjami tymi interesowali się Amerykanie i Japończycy. Oni też mają w chwili obecnej największe osiągnięcia na tym polu. Samochód firmy General Motors o nazwie Sequel rozwija prędkość 100 km/h w ciągu 10 s, i może bez tankowania przejechać 500 km. NECAR 4 zbudowany na nadwoziu Mercedesa A przez firmę Daimler

Chrysler ma zasięg 450 km i to przy prędkości 145 km/h. Zainstalowany w Oplu Zafirze HydroGen3 silnik 61 kW umożliwia przejechanie 400 km bez tankowania. Japońska Honda FCX wyposażona w silnik 59 kW, osiąga prędkość 150 km/h i ma zasięg 355 km.



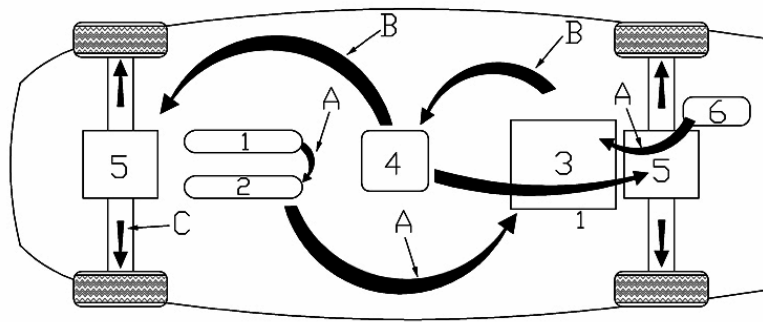
**Rys. 6.11.** Schemat i zasada działania samochodu wyposażonego w ogniwo paliwowe PEMFC: 1 – ogniwo paliwowe, 2 – zbiornik z wodorem, 3 – silnik elektryczny, 4 – przetwornik prądu elektrycznego, 5 – sprężarka powietrza

**Fig. 6.11.** Diagram and flow chart of a car equipped with PEMFC: 1 – fuel cell, 2 – hydrogen tank, 3 – electric motor, 4 – converter, 5 – compressor

Na tym tle o wiele słabiej wypadają producenci europejscy. Najbardziej znana Panda firmy Fiat czy też Audi A2 wyposażone w ogniwa paliwowe mają zasięg wynoszący 200–250 km. Fiat Seicento „Elettra H<sub>2</sub> Fuel Cell” osiąga co prawda prędkość 130 km/h, ale jego zasięg wynosi tylko 200 km. W przypadku tego ostatniego modelu należy odnotować, że zarówno podwozie, jak i nadwozie wyprodukowano w Polsce. Tankowanie paliwa trwa zaledwie 10 min, podczas gdy ładowanie akumulatorów poprzedniej wersji elektrycznej Seicento aż 8 godzin.

Drugi rodzaj ogniw paliwowych, które są wykorzystywane w pojazdach samochodowych, to ogniwa alkoholowe DAFC. Najczęściej są one zasilane metanolem – DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), gdyż w stosunku do innych ogniw alkoholowych, ich sprawność jest wyższa. Zastosowanie metanolu jako wyjściowego paliwa w samochodach z ogniwami paliwowymi rozwiązuje co najmniej trzy problemy: łatwo i tanio jest wytwarzany, magazynowanie nie wymaga specjalnych, ciężkich zbiorników, dystrybucja jest prosta i zbliżona do dystrybucji benzyny.

Schemat budowy jak i główne podzespoły pojazdu samochodowego wyposażonego w ogniwo metylowe ilustruje rysunek 6.12. Płynne paliwo (metanol) ze zbiornika (1) jest podawane do reformera (2). W tym pokładowym reaktorze jest on rozkładany na wodór i odpadowe CO<sub>2</sub>. Wodór przekazywany jest do ogniwa paliwowego (3), które w istocie jest ogniwem PEMFC. Wytworzony tutaj prąd elektryczny poprzez przetwornik (4) dostosowujący jego parametry do wymogów trakcyjnych napędza silniki elektryczne (5) a te koła jezdne pojazdu. Sprężarka (6) również napędzana prądem elektrycznym dostarcza utleniacz (tlen z powietrza atmosferycznego) do ogniwa (3).



**Rys. 6.12.** Schemat i zasada działania samochodu wyposażonego w ogniwo paliwowe DMFC: 1 – zbiornik metanolu, 2 – reformer, 3 – ogniwo paliwowe, 4 – przetwornik prądu elektrycznego, 5 – silnik elektryczny, 6 – sprężarka powietrza

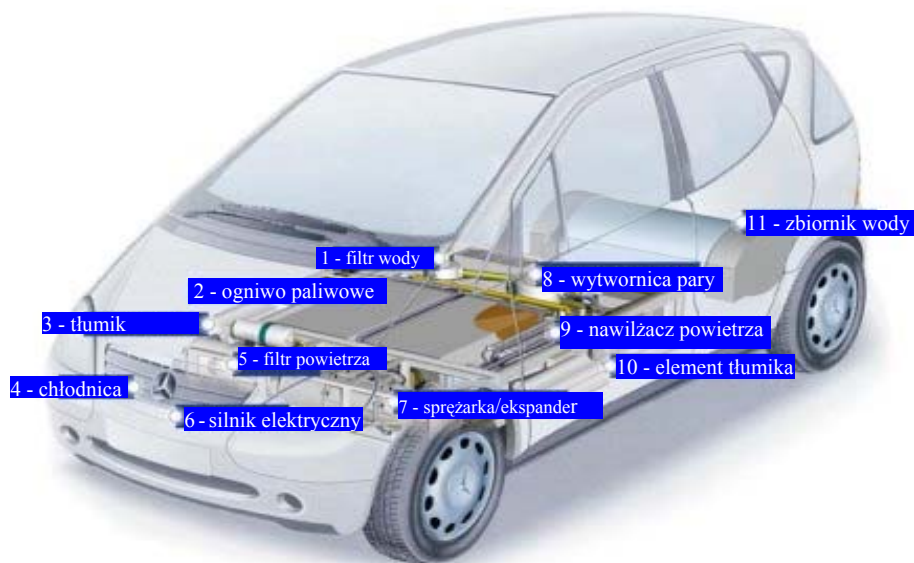
**Fig. 6.12.** Diagram and flow chart of a car equipped with DMFC: 1 – methane tank, 2 – reformer, 3 – fuel cell, 4 – converter, 5 – electric motor, 6 – compressor

Z tego względu, że w reformerze rozkłada się mieszanę par wody i metanolu na wodór i CO i CO<sub>2</sub> w układzie musi być dodatkowy palnik służący do odparowywania mieszanki i przegrzewania otrzymanego gazu. Powstałych gazów nie można jednak kierować bezpośrednio na katalizator, gdyż tlenek węgla w krótkim czasie zablokowałby, i to w sposób nieodwracalny, platynowy katalizator. Dlatego też, w układzie umieszcza się dodatkową instalację służącą do obróbki gazu. Polega ona na doprowadzeniu CO do postaci CO<sub>2</sub> lub też filtrowaniu powstałych gazów przez palladowo-srebrną membranę, która przepuszcza dalej tylko wodór. Dopałany tlenek węgla służy do podtrzymywania temperatury pracy tego ogniwa, która zawarta jest w granicach 320–570 K.

Jak wynika z opisu, ogniwa alkoholowe są o wiele bardziej skomplikowane od stosunkowo prostych w budowie ogniw polimerowych PEMFC. W skład instalacji tego ogniwa dodatkowo musi jeszcze wchodzić zbiornik na czysty wodór. Gaz ten jest wykorzystywany do rozruchu ogniwa i zasilania w stanach przejściowych. Czas rozruchu obu omawianych ogniw trwa około 3 minut i dlatego, aby możliwa była jazda samochodu jeszcze przed uruchomieniem ogniwa stosuje się akumulatory rozruchowe, które jednocześnie służą też do gromadzenia energii w czasie hamowania pojazdu.

Jedne z pierwszych samochodów, w których zastosowano ogniwa metanolowe to NECAR3 o mocy 50 kW i rozwijanej prędkości 120 km/h. Zasięg wynosił 400 km (Daimler Chrysler z roku 1997). Druga udoskonalona konstrukcja to NECAR 5 (Mercedes A z roku 2002) o mocy 55 kW, prędkości maksymalnej 160 km/h oraz zasięgu 500 km (rys. 6.13).

W sferze zainteresowania producentów pojazdów są także pojazdy jednośladowe. Jeden z twórców ogniw alkalicznych Amerykanin dr Karl Kordach już w roku 1967 wyposażył w ten napęd motocykl (rys. 6.14 a). Jednośląd ten rozwijał prędkość 45 km/h i mógł na 1 litrze hydrazyny przejechać 100 km. Wynalazca przejechał tym motocyklem o prototypowym napędzie 600 km.



**Rys. 6.13.** Samochód NECAR 5 napędzany ogniwnem paliwowym DMFC

**Fig. 6.13.** Car NECAR 5 powered by DMFC: 1 – water filter, 2 – fuel cell, 3 – silencer, 4 – radiator, 5 – air filter, 6 – electric motor, 7 – kompresor, 8 – steam generator, 9 – humidifier, 10 – part of silencer, 11 – water tank

Na rysunku 6.14b przedstawiono współczesne motocykle (ENV), których produkcja ruszyła w roku 2006. Moc tych wehikułów wynosi 6 kW, a osiągnięta prędkość 50 km/h. Pojazd bez tankowania może poruszać się przez 4 godziny.



**Rys. 6.14.** Jednoślady wyposażone w ogniwa paliwowe: a – motocykl Kodescha z roku 1967, b – motocykle z produkcji seryjnej firmy ENV

**Fig. 6.14.** Motor-cycles equipped with fuel cells: a – Kodesch's motorcycle of 1967, b – motor-cycles of ENV mass production

Należy zdawać sobie sprawę z tego, że projektowanie i badanie prototypowych osobowych pojazdów samochodowych napędzanych silnikami elektrycznymi przy wykorzystaniu ogniw paliwowych jest bardzo medialnym i efektownym, lecz jeszcze odległym od powszechnego zastosowania, obszarem działalności koncernów samochodowych. Natomiast pojazdy do masowego transportu, ekologicznie zasilane wodorem autobusy są już widoczne na ulicach takich miast jak Chicago, Vancouver, Frankfurt, Monachium [6.6, 6.11]. Działania prowadzone w tym kierunku wynikają z relatywnie niższego udziału kosztów ogniw paliwowych w ogólnym koszcie wyprodukowania autobusu. Nie bez znaczenia jest też możliwość tankowania autobusu wodorem przez wykwalifikowaną obsługę i umieszczanie stacji w miejscach niedostępnych powszechnie (zajezdnie autobusów). Ważny jest także efekt propagandowy, promujący miasto: gdyż po jego ulicach poruszają się autobusy miejskie nie emitujące spalin. Na rysunku 6.15 przedstawiono autobusy jeżdżące po ulicach Vancouver.



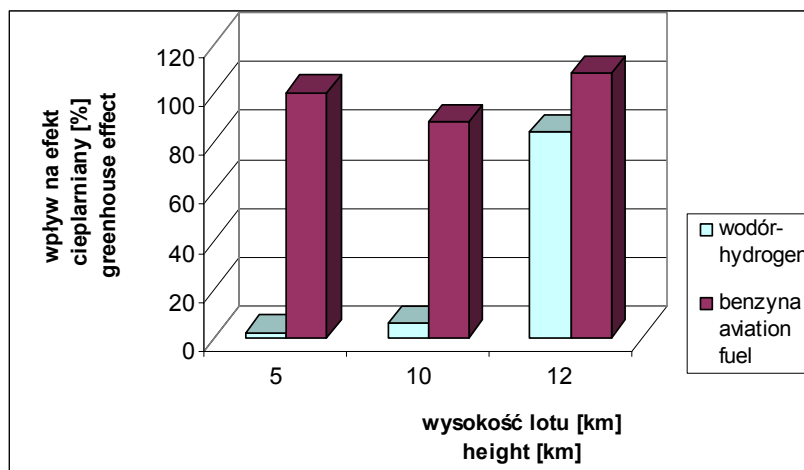
**Rys. 6.15.** Autobusy zasilane ogniwami paliwowymi [6.11]  
**Fig. 6.15.** Buses powered by fuel cells

Godny odnotowania jest fakt, że obecnie Europa w szybkim tempie rozpoczyna nadrobienie zaległości w stosunku do USA i Japonii. Unia Europejska zaplanowała, że już teraz w ciągu trzech lat wyda na badania związane z budową jak i zastosowaniem ogniw paliwowych kwotę 2 mld euro.

Jednym z głównych z problemów do rozwiązania jest zapobieżenie starzeniu się ogniw. Zanieczyszczenia zawarte w paliwie przyczyniają się do stopniowego zatykania porowatych elektrod. Konsekwencją tego jest ograniczenie przepływu jonów tlenu i wodoru, co w następstwie przyczynia się do zmniejszenia ilości przepływających elektronów i spadku mocy urządzenia. Konstruktorzy dążą do tego, aby ogniwa miały żywotność wyższą niż 45 tysięcy godzin, gdyż wtedy konieczność wymiany całego stosu wystąpi dopiero po 5–7 latach. Obecnie ogniwa paliwowe pracują jedynie przez kilka tysięcy godzin. Osiągana moc jednostkowa wynosi około 0,5 kW/kg stosu. Koszt instalacji spadł zaś z kwoty 3000–2000\$/kW (rok 1995) do 500–125 \$/kW i jest nadzieja, że będzie jeszcze niższy.

## 6.4. WODÓR JAKO PALIWO W SILNIKACH LOTNICZYCH

Oddzielnego podejścia wymaga stosowanie wodoru do napędu silników lotniczych. Praktycznie można go wykorzystywać do zasilania wszystkich typów silników. Niektórzy badacze szacują, że transport ten odpowiada w ok. 3,5% za efekt cieplarniany. Stosowanie wodoru zamiast wysokooktanowej benzyny lotniczej mogłoby więc zredukować emitowany do atmosfery dwutlenek węgla przez te samoloty. W przypadku samolotów wyposażonych w silniki tłokowe stwierdzenie to wydaje się oczywiste, gdyż obiekty te latają najczęściej na pułapach niższych niż 10 km. Komplikacje występują wtedy, gdy wodór napędza samoloty wyposażone w silniki odrzutowe. Zwykle ich korytarze powietrzne są na wysokości przekraczającej wspomnianą wysokość. Należy sobie uzmysłowić, że podczas spalania wodoru z silnika wydziela się około 2,5 razy więcej wody niż ma to miejsce przy spalaniu benzyny lotniczej [6.5]. Woda w postaci pary wodnej potęguje efekt cieplarniany. Jednak jak wykazały badania prowadzone w Niemczech nad samolotem pasażerskim Airbusem –300 napędzanym wodorem, przy lotach na pułapie poniżej 10 km woda w postaci pary jest znacznie mniej szkodliwa, niż o wiele dłużej utrzymujący się w atmosferze CO<sub>2</sub>. Groźne, bo mające wpływ na efekt cieplarniany mają natomiast tworzące się na dużych wysokościach smugi kondensacyjne, w których woda występuje w postaci kryształków lodu. Te mikrolusterka odbijają promieniowanie ciepłe ulatujące w przestrzeń kosmiczną i zwracają je z powrotem ku powierzchni Ziemi, zakłócając tym samym równowagę termiczną panującą tu od milionów lat. Problem ten może być jednak rozwiązany przez wprowadzenie lotów przez tego typu samoloty na pułapie poniżej 10 km. Jak wynika z rysunku [6.5] przeloty takie tylko w niewielkim stopniu przyczyniałyby się do powstawania efektu cieplarnianego.



Rys. 6.16. Wpływ stosowania paliwa wodorowego i benzyny lotniczej na powstawanie efektu cieplarnianego

Fig. 6.16. Influence of hydrogen and aviation fuels on greenhouse effect generation

Wspomniane już badania nad Airbusem –300 wykazały też, że przy napełnionych zbiornikach płynnym wodorem jego ogólna masa zmniejsza się, a to w konsekwencji pozwala na zwiększenie zasięgu lotu aż o 65%, lub też alternatywnie przy podobnym zasięgu jak przy napędzie benzynowym zwiększyć udźwig samolotu o około 17%.

## LITERATURA DO ROZDZIAŁU 6

- [6.1] Appleby John., 1999. Elektrochemiczne silniki samochodowe. Świat Nauki. 9.
- [6.2] Bernhard M., Wiśniewski S., 1967. Silniki spalinowe dziś i jutro. WMON. Warszawa.
- [6.3] Dąbrowska D., Rdzanek G., 2002. Wodór nieograniczone źródło energii. Chemia w szkole. 4.
- [6.4] Ginalski P., 2003 Konstrukcja lepsza od Wankla – silnik X. Giga Energia. 10.
- [6.5] Mikielewicz J., Cieśliński J., 1999. Niekonwencjonalne urządzenia i systemy konwersji energii. Zakład Narodowy im. Ossolińskich. Wrocław.
- [6.6] Schmidtchen U., Behrend E., 1997. Auf dem Weg zur Wasserstoffenergie. Berlin.
- [6.7] Sharke P., 2000. Przyszłość instalacji słonecznych. Design News. 3.
- [6.8] Yerem Y., 1995. Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and future aspects. Kluwer Academic Publisher.
- [6.9] Zmudzki S., 1993. Silniki Stirlinga. WNT, Warszawa.
- [6.10] <http://www.he.com.pl/Nauka/Paliwa>
- [6.11] <http://www.dpi.wa.gov.wan.an/ecobus>
- [6.12] [www.he.com.pl/Nauka/Paliwa](http://www.he.com.pl/Nauka/Paliwa)
- [6.13] <http://www.Homer.tpi.pl>
- [6.14] <http://www.kmciso.ps.pl/stirling>
- [6.15] [http://www.nt.com.pl/num/04\\_05/jtdc.pdf](http://www.nt.com.pl/num/04_05/jtdc.pdf)
- [6.16] <http://portalwiedzy.onet.pl>
- [6.17] <http://serwisy.Gazeta.Pl/nauka>
- [6.18] <http://www.sesusa.org/submarine.pdf>
- [6.19] <http://www.tensionline.it/PDF/6438/6438p.pdf>

## PODSUMOWANIE

W opracowaniu przedstawiono podstawowe informacje na temat pozyskiwania, magazynowania i zastosowania wodoru jako paliwa. W opinii wielu fachowców wodór będzie w przyszłości podstawowym źródłem energii. Stąd też coraz większe zainteresowanie nim i coraz większe środki finansowe przeznaczone są na badania związane z tzw. „gospodarką wodorową”.

Jednym z głównych celów dzisiejszej nauki i przemysłu jest opracowanie nowej, doskonalszej metody otrzymywania wodoru. Pierwiastek ten, pomimo że jest najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie nie występuje w stanie wolnym. Jego otrzymywanie na masową skalę dzisiejszymi metodami przemysłowymi, w dłuższej perspektywie, jest nie do przyjęcia, gdyż włożona do jego wyprodukowania energia konwencjonalna jest „odzyskiwana” tylko w kilkudziesięciu procentach (50–80%). Obecnie energię produkuje się głównie dzięki „kopalinom”, a ich ilość ubywa w zastraszającym tempie. Rozsądek podpowiada, że źródłem energii potrzebnej do otrzymania wodoru muszą być zasoby odnawialne. One istnieją dzięki słońcu – jego energii, a ta jest praktycznie niewyczerpalna.

Drugim nie mniej istotnym problemem, którego nie udało się do tej pory rozwiązać w sposób zadowalający, to magazynowanie wodoru. Oczekuje się, że przyszłościowy magazyn–zbiornik będzie umożliwiał gromadzenie dużej ilości tego gazu w małej kubaturze. Obecne rozwiązania zbiorników są niedopracowane i praktycznie nie do przyjęcia z uwagi na małą gęstość magazynowania. Przykładowo, współczesne samochody wyposażane w silniki spalinowe, napędzane benzyną lub olejem napędowym, po zatankowaniu mogą przejechać 800–1200 km. Z uwagi na mało doskonałe zbiorniki gromadzące wodór te same pojazdy napędzane wodorem mają zasięg zwykle niższy niż 500 km. To musi się zmienić, gdyż oczekiwania potencjalnych kierowców są oczywiście większe, ponieważ zostały ukształtowane przez obecny poziom techniki motoryzacyjnej.



Dotychczasowe doświadczenia z wodorem, wskazują na to, że najbardziej efektywne wykorzystanie tego gazu jako paliwa jest wtedy, gdy napędza on ogniwa paliwowe. W stosunku do nowoczesnych silników spalinowych przystosowanych do spalania wodoru (sprawność do 42%) charakteryzują się one 1,5–2 razy większą sprawnością. Dlatego też tak wiele ośrodków naukowych pracuje nad ciągłym udoskonalaniem ogniw paliwowych, aby poprawić ich pewność działania i zwiększyć żywotność. Niezależnie od tego podejmuje się także badania nad nowymi materiałami, z których wykonuje się anody, katody i elektrolity, gdyż zamierzeniem jest doprowadzenie do miniaturyzacji ogniw paliwowych a tym samym rozszerzenie pola ich zastosowań. Już obecnie jedna firma w produkowanych przez siebie laptopach baterie zastąpiła ogniwami paliwowymi, zwiększając tym samym kilkakrotnie bezobsługowy czas pracy urządzenia.

W świetle przedstawionych problemów, nad którymi pracuje wiele ośrodków naukowych w świecie, może się okazać, że w chwili, gdy opracowanie to trafi do rąk czytelnika, wiele zawartych w nim informacji może być już nieaktualnych. Jeśli tak będzie, to należy się z tego tylko cieszyć, bo oznaczać to będzie, że zagadnieniu „gospodarka wodorowa” poświęca się należyłą uwagę, wysiłek i zaangażowanie wynikające z troski o naszą przyszłość, a szczególnie o przyszłe pokolenia.

# WODÓR NOŚNIKIEM ENERGII

## Streszczenie

Monografia składa się z pięciu części, w których omówiono: charakterystykę wodoru, metody pozyskiwania, sposoby magazynowania, wodorowe ogniwa paliwowe oraz przykłady zastosowań wodoru w technice motoryzacyjnej.

W części pierwszej omówiono właściwości fizyczne i chemiczne tego gazu w aspekcie wykorzystania go jako nośnika energii.

W części drugiej szeroko omówiono trzy główne metody jego pozyskiwania. Te metody to termochemiczne sposoby produkcji wodoru, elektrolityczny rozkład wody oraz fotolityczny rozkład wody.

W rozdziale dotyczącym magazynowania wodoru przedstawiono główne problemy związane z gromadzeniem tego gazu oraz najnowsze rozwiązania. Rozwiązania te dotyczą magazynowania wodoru w formie gazowej i ciekłej oraz w ciele stałym, w tym w nanomateriałach węglowych.

W przedostatnim rozdziale monografii zaprezentowano ogniwa paliwowe, będące najskuteczniejszymi urządzeniami służącymi do praktycznego wykorzystania energii wodoru jak i innych paliw. Omówiono historię powstania tych ogniw jak i zasadę ich działania. Szczegółowo zapoznano z budową siedmiu podstawowych typów tych ogniw. Pomimo tego, że pierwsze egzemplarze były zbudowane już ponad pięćdziesiąt lat temu, rozwiązania te nie są powszechnie znane z uwagi na fakt, że były one do tej pory wykorzystywane głównie w technice kosmicznej i wojskowej.

W rozdziale ostatnim skupiono się głównie nad zastosowaniem wodoru do napędu wodorem silników wewnętrznego, jak i zewnętrznego spalania. Do tego drugiego rodzaju należą znane od dawna, ale zapomniane już dzisiaj konstrukcje silników Stirlinga i Ericssona. Pomimo bardziej złożonej budowy w stosunku do silników spalinowych klasycznych (wewnętrznego spalania) ich powrót jest bardzo prawdopodobny z uwagi na ich wysoką sprawność wynoszącą nawet 45%. Pośrednim dowodem na to stwierdzenie jest fakt, że ich pierwsze nowoczesne konstrukcje już są testowane przez NASSA i marynarkę wojenną Szwecji i Wielkiej Brytanii.

Słowa kluczowe: wodór, energia, zastosowanie

## **HYDROGEN USED AS A POWER CARRIER**

### **S u m m a r y**

This monograph is composed of five sections, describing hydrogen characteristics, methods for hydrogen production and storage, hydrogen fuel cells and examples of hydrogen applications in motor techniques.

Physical and chemical properties have been described with regard to the use of hydrogen as power carrier.

Three major methods (thermo-chemical, water electrolysis, and photolysis) used for hydrogen production are discussed in further parts of the monograph.

Furthermore, hydrogen storage in solid, liquid and gas phases, as well as carbon nanotubes, and also the main problems connected with production of this gas have been discussed.

The author of the monograph also presents those fuel cells, which are the most efficient tool in practical use of energy from hydrogen and other fuels. This section contains the history and rules of procedure. Seven fuel cell types are described. Although the first electrochemical energy conversion devices of this type were built over fifty years ago, they have not yet been commonly known. This is likely due to the fact that they have been used in spacecrafts and certain military applications.

The last sections show hydrogen internal or external combustion engines applications. The external combustion was commonly used a long time ago, in Stirling and Ericsson engines. Although their construction is more complex than that of internal combustion engines, it seems quite likely that they will come back to use because of their high efficiency (to 45%). This assumption has already been proved by the reports about the newest technologies tested by NASSA, Swedish and British naval forces.

Key words: hydrogen, energy, applications