



ISSN 1896-7205

BIULETYN

Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych

**PIERWSZE POLSKIE FORUM
OGNIWA PALIWOWE I TECHNOLOGIE WODOROWE
5 - 7 WRZESIEŃ 2007 ZAKOPANE**

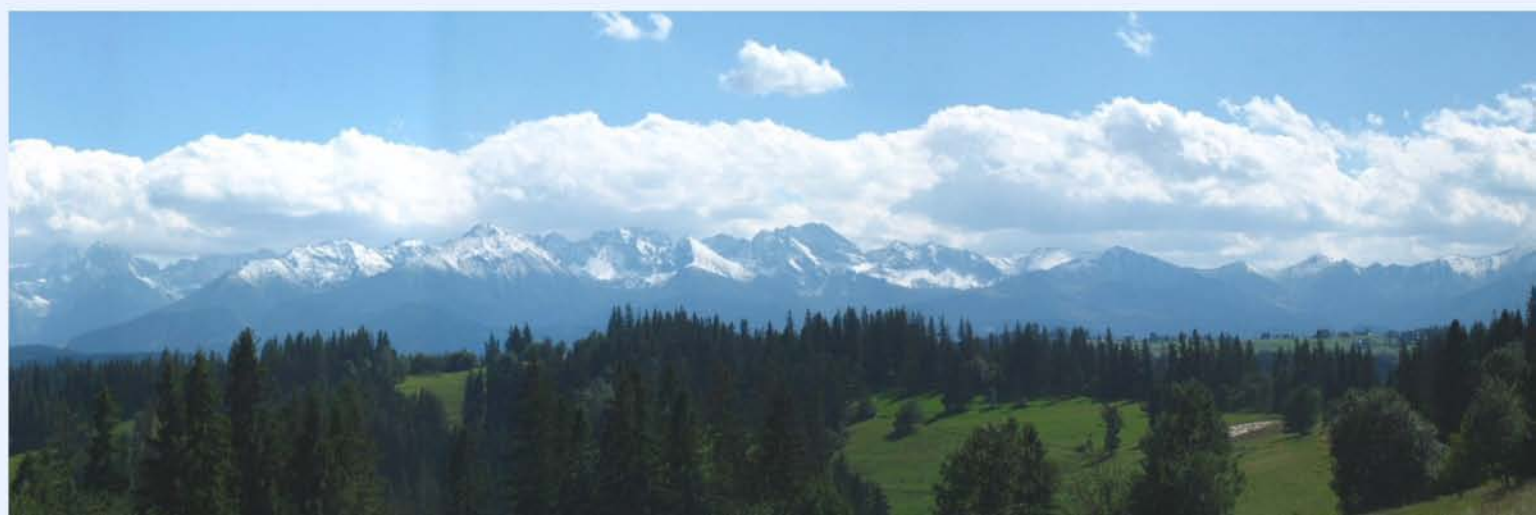
W numerze:

**Wykłady z I Szkoły Letniej PSWiOP
AGH Kraków 6 - 8 wrzesień 2006**

**Wykłady z Technicznego Uniwersytetu Otwartego
AGH Kraków 2, 9 grudzień 2006**

Autorzy:

**S.W. Żechowska, J. Rogut, R. Dziembaj, M. Radecka,
H. Figiel, L. Czepirski, P. Tomczyk, J. Molenda, I. Kosacki,
P. Nowak, P.J. Kulesza, B. Małecka**



MAGAZYNOWANIE WODORU W POROWATYCH MATERIAŁACH WĘGLOWYCH

Leszek Czepirski

Wydział Paliw i Energii

Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30

W roku 1874 w powieści „Tajemnicza wyspa”, Juliusz Verne pisał: „Wierzę, że w przyszłości źródłem światła i ciepła na naszej planecie będą energia słoneczna i wodór. Przyjdzie dzień, gdy wodór i tlen, które razem tworzą wodę, będą użyte jako niewyczerpalne źródło ciepła i światła”.

Współczesnym odniesieniem do tych wizjonerskich naówczas słów może być stwierdzenie Hermanna Scheera przewodniczącego Europejskiego Stowarzyszenia Wykorzystania Energii Słonecznej EUROSOLAR: „Kopalne nośniki energii napędzają światową gospodarkę. Wykorzystanie węgla, ropy, gazu ziemnego i uranu to jednak nic innego jak przetwarzanie i niszczenie zasobów naturalnych - katastrofalne w skutkach dla człowieka i środowiska. Nowa ekonomia stawia na energię słoneczną i odnawialne źródła energii jako podstawę przyszłościowego modelu cywilizacji”.

Już dzisiaj wiek XXI bywa nazywany wiekiem wodoru. Zaletą wodoru jako nośnika energii jest możliwość otrzymywania go zarówno z kopalnych jak i odnawialnych źródeł energii. Jako wtórne źródło energii jest on także jednym z czynników decydujących o poziomie bezpieczeństwa energetycznego.

Wodór może być stosowany jako źródło energii do oświetlania i ogrzewania domów, wytwarzania elektryczności (generatory magnetohydrodynamiczne, turbiny wodorowo - powietrzne i wodorowo - tlenowe) oraz w transporcie jako paliwo do silników samochodowych i samolotowych. Jest też idealnym paliwem dla ogniw paliwowych od dawna stosowanych w technice kosmicznej.

Głównym czynnikiem ograniczającym efektywne wykorzystanie wodoru jako paliwa jest jego niska gęstość. Właściwość ta powoduje, że zasadniczym problemem przy wdrażaniu technologii wodorowych jest opracowanie racjonalnych technicznie i ekonomicznie sposobów jego magazynowania. Wśród powszechnie stosowanych metod magazynowania wodoru:

- w stanie gazowym pod ciśnieniem,
- w stanie ciekłym w zbiornikach kriogenicznych,
- w wodorkach metali,
- z wykorzystaniem odwracalnych reakcji chemicznych,

na znaczeniu zyskuje wykorzystanie zjawiska adsorpcji fizycznej. Zjawisko adsorpcji kojarzone jest zwykle z procesami rozdzielania wykorzystującymi różnice w selektywności pochłaniania składników z fazy gazowej lub ciekłej. Równie ważną jak selektywność charakterystyką układu adsorpcyjnego jest znacznie większa gęstość fazy zaadsorbowanej w porównaniu z fazą objętościową. Jest to wynikiem podwyższenia potencjału adsorpcyjnego na granicy faz gaz – ciało stałe w wyniku działania sił Van der Waalsa.

Z badań nad adsorpcją trudno skraplających się gazów (metan, wodór) w porowatych ciałach stałych pod zwiększonym ciśnieniem wynika, że w określonych warunkach objętość gazu, który mieści się w zbiorniku wypełnionym adsorbentem, może nawet kilkakrotnie przewyższać objętość gazu w zbiorniku bez adsorbentu przy tym samym ciśnieniu magazynowania. Ciała o silnie rozwiniętej strukturze porowatej można zatem traktować jako potencjalne źródła energii zmagazynowanego w nich zaadsorbowanego gazu. Zastosowanie adsorbentów w układach magazynowania prowadzi do zmniejszenia masy i wymiarów zbiorników sprężonego gazu oraz do ograniczenia strat energii dzięki możliwości sprężania gazu do niższych wartości ciśnienia.

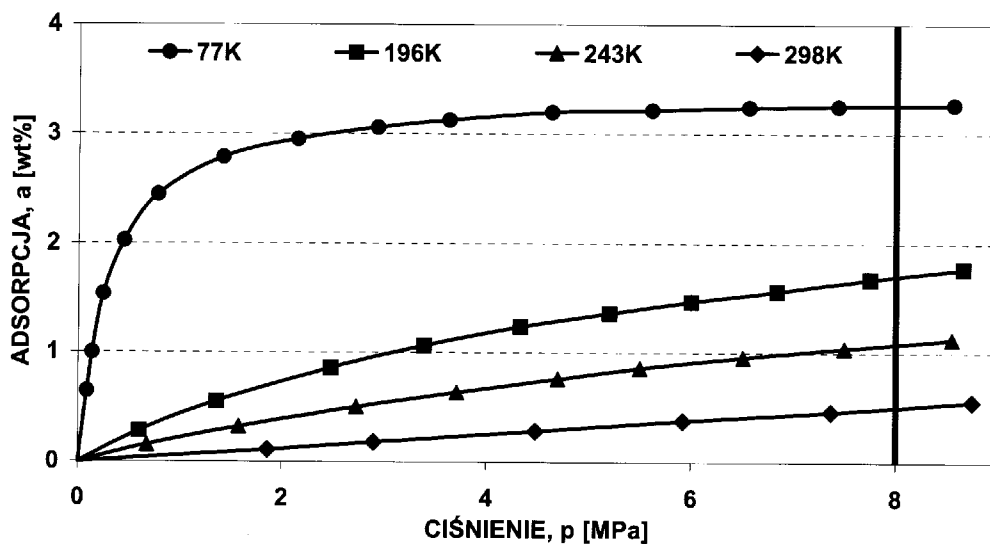
Magazynowanie adsorpcyjne jest uzasadnione w przypadkach, gdy gęstość zaadsorbowanego gazu jest na tyle większa od gęstości fazy gazowej, by skompensować zmniejszenie przestrzeni dostępnej dla gazu wskutek obecności adsorbentu.

Jak wynika z danych literaturowych najbardziej efektywnymi adsorbentami wodoru są porowate materiały węglowe (węgiel aktywny, aktywne włókniwy węglowe) o silnie rozwiniętej strukturze mikroporowatej.

Dla zilustrowania możliwości zastosowania porowatych materiałów węglowych do magazynowania wodoru przedstawiono wyniki badań nad jego adsorpcją na handlowym, granulowanym węglu aktywnym o charakterystykach podanych poniżej.

Gęstość rzeczywista, [gcm^{-3}]	2,300
Gęstość pozorna, [gcm^{-3}]	0,663
Gęstość nasypowa, [gcm^{-3}]	0,435
Porowatość całkowita, [$\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$]	0,712
Porowatość złoża, [$\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$]	0,344
Całkowita objętość porów, [cm^3g^{-1}]	1,074
Powierzchnia właściwa, [m^2g^{-1}]	1280
Objętość mikroporów (< 2 nm), [cm^3g^{-1}]	0,304
Wymiar liniowy mikroporów, [nm]	0,61
Objętość mezoporów (2-50 nm), [cm^3g^{-1}]	0,065
Średni wymiar mezoporów, [nm]	2,65
Objętość makroporów (> 50 nm), [cm^3g^{-1}]	0,705

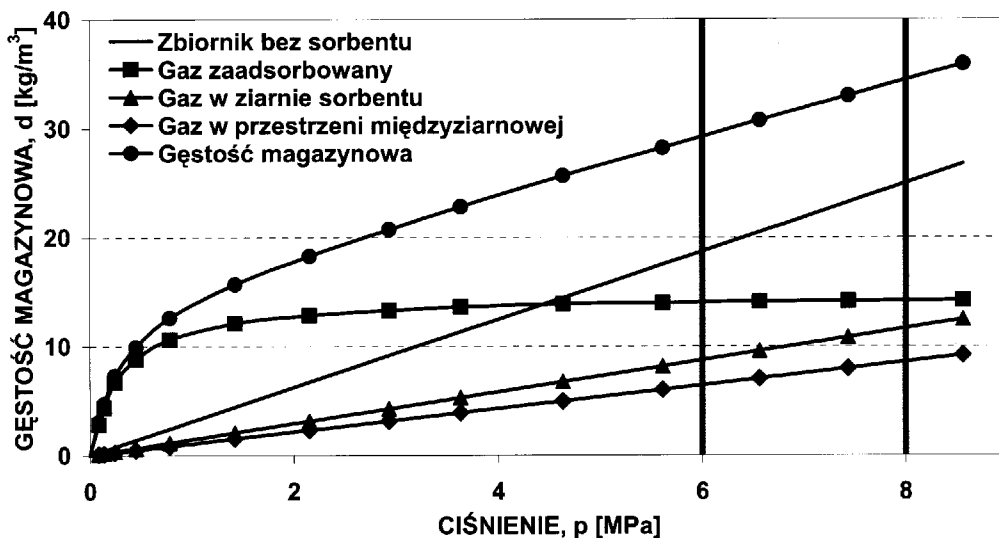
Na rys. 1 przedstawiono izotermę adsorpcji wodoru na węglu aktywnym wyznaczone w szerokim przedziale wartości temperatury i ciśnienia. Proces ma charakter nieaktywowanej, odwracalnej fizycznej adsorpcji a najistotniejszą rolę przypisać można układowi mikroporów węgla aktywnego. Dla cząsteczki wodoru w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej, ilość gazu adsorbowanego w mezoporach węgla aktywnego wydaje się nie mieć większego znaczenia. Podobnie i makropory należy uznać za pory „nieadsorpcyjne”, zawierające jedynie sprężony gaz.



Rys. 1. Izotermę adsorpcji wodoru na węglu aktywnym.

Przebieg izoterm wskazuje na to, że podstawą koncepcji adsorpcyjnej metody magazynowania wodoru może być fakt niezwykle gwałtownego wzrostu pojemności adsorpcyjnej węgla aktywnego na skutek obniżenia temperatury. Ta cecha najbardziej odróżnia węgiel aktywny od innych adsorbentów.

Z izoterm adsorpcji wyznaczono przebieg krzywych gęstości magazynowej w funkcji ciśnienia. Miarą tej wielkości jest całkowita ilość gazu w układzie z adsorbentem, złożona z ilości gazu zaadsorbowanego oraz ilości gazu sprężonego w ziarnach sorbentu i przestrzeni międzyziarnowej. Krzywe gęstości magazynowej dla temperatury 77 K przedstawiono na rys. 2. Dla porównania na wykres naniesiono krzywe gęstości gazu sprężonego w zbiorniku bez sorbentu.



Rys. 2. Gęstość magazynowa wodoru na węglu aktywnym w temperaturze 77K.

W porównaniu ze zbiornikiem nie zawierającym sorbentu pojemność magazynowa układu wypełnionego węglem aktywnym wyraźnie wzrasta. Przyrost ten jest największy dla małych i średnich wartości ciśnienia i zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia. W temperaturze 77 K pod ciśnieniem 1,5 MPa gęstość magazynowa w zbiorniku z węglem aktywnym jest ponad 3-krotnie większa niż w zbiorniku bez wypełnienia. Z otrzymanych danych wynika, że dla temperatury poniżej 100 K i dla ciśnienia magazynowania mniejszego od 6 MPa możliwe jest osiągnięcie gęstości zbliżonych do uzyskiwanych w wypadku wodorków metali.

W wyborze określonego systemu magazynowania wodoru należy rozważyć następujące czynniki: wydajność, koszty, bezpieczeństwo pracy. Ustalenie jednoznacznej zależności pomiędzy wspomnianymi czynnikami jest trudne. W tabeli 1 zestawiono parametry techniczne różnych sposobów magazynowania wodoru w odniesieniu do układu umożliwiającego zmagazynowanie 5 kg wodoru.

Największą gęstość magazynową uzyskuje się oczywiście dla skroplonego wodoru. Wykorzystanie metody skraplania wymaga jednak utrzymywania temperatury równej około 20 K oraz rozwiązania problemów materiałowych związanych z koniecznością zapewnienia izolacji termicznej. Sposób ten jest opłacalny głównie dla magazynowania wodoru w małej skali i krótkim czasie.

Aby uzyskać gęstości magazynowe sprężonego wodoru porównywalne z gęstościami osiąganymi innymi sposobami magazynowania tego gazu, konieczne jest albo co najmniej dwukrotne zwiększenie objętości zbiornika, albo zwiększenie ciśnienia do 60 - 80 MPa.

Tab. 1. Porównanie sposobów magazynowania wodoru

Układ	Parametry techniczne	Objętość i masa z uwzględnieniem zbiornika		Zalety	Wady
		[dm ³]	[kg]		
Wodór skroplony	208K	150	36	Duża gęstość magazynowanego gazu	Konieczność termicznej izolacji układu (20K); straty parowania
Wodór sprężony	30 MPa	310	38	Prosty, ekonomiczny	Niebezpieczny, zajmujący dużo miejsca
	50 MPa	220	47		
	70 MPa	180	55		

Wodorki metali	2% wag.	128	284	Zwarta budowa zbiorników; względne bezpieczeństwo	Duża masa układu; wysoki koszt; niestabilność; łatwość „zatrucia”
	3% wag.	85	189		
Adsorpcja (77K; 6 MPa)	5% wag.	100-300	115	Duża pojemność magazynowa, umiarkowany koszt	Konieczność termicznej izolacji układu (77 K)
	10% wag.	50-150	60		
	20% wag.	25-75	33		

Najatrakcyjniejszym spośród różnych sposobów magazynowania wodoru wydaje się zastosowanie wodorków metali. Umożliwiają one magazynowanie wodoru w umiarkowanych warunkach (średnie wartości ciśnienia i temperatury). Prostota obsługi zbiorników zawierających wodorki metali jest jednak w pewnym stopniu pozorna, gdyż problemy związane z wydzielaniem i odprowadzaniem dużych ilości ciepła czynią ten sposób mało praktycznym.

Dla układu adsorpcyjnego oszacowano, na podstawie danych doświadczalnych oraz zaczerpniętych z literatury, względne koszty magazynowania wodoru. Jako jednostkowy przyjęto koszt magazynowania wodoru sprężonego do 20 MPa.

W tabeli 2 przedstawiono czynniki wpływające na koszt magazynowania wodoru omówionymi metodami. Podano także względne koszty magazynowania obejmujące koszty zasilania zbiornika i zużycia energii.

Tab. 2. Porównanie poszczególnych składowych kosztów magazynowania wodoru

Rodzaj i koszt zasilania		Sposób i koszt magazynowania		Rodzaj i koszt procesu energochłonnego		Koszt całkowity
Wodór gazowy						
Sprężarka	0,06	Zbiornik	0,66	Sprężanie	0,28	1,00
Wodór skroplony						
Agregat chłodniczy	0,10	Izolowany zbiornik	0,19	Skraplanie	1,68	1,97
Wodorki metali						
Sprężarka	0,04	Metal lub stop metali; zbiornik z wymiennikiem ciepła	0,63	Sprężanie; ogrzewanie	0,58	1,25
Krioadsorpcja (77K)						
Sprężarka; agregat chłodniczy	0,16	Węgiel aktywny; izolowany zbiornik	0,39	Sprężanie; chłodzenie	0,61	1,16

Z przedstawionych danych wynika, że niskotemperaturowa adsorpcja wodoru (krioadsorpcja) na węglu aktywnym pod ciśnieniem kilku MPa jest obiecującą metodą magazynowania tego gazu. Sposób ten jest porównywalny zarówno z magazynowaniem w zbiornikach gazu sprężonego co najmniej do 20 MPa, jak i z przechowywaniem gazu w zbiornikach z wodorkami metali. Układ adsorpcyjnego magazynowania wodoru powinien spełniać następujące warunki:

- duża pojemność magazynowa w przeliczeniu na jednostkę objętości zbiornika pod umiarkowanym ciśnieniem magazynowania,
- długa żywotność przy nieograniczonej trwałości magazynowania,
- łatwość wydzielania zmagazynowanego gazu,
- łatwość regeneracji adsorbentu po określonej ilości cykli pracy napełnianie zbiornika – wyptyw (adsorpcja – desorpcja),
- niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne.

Analizowane układy węgiel aktywny - wodór spełniają większość wymagań technicznych oraz ekonomicznych stawianych układom magazynowania wodoru i mogą być konkurencyjne w stosunku do innych metod magazynowania. Aktualnym i atrakcyjnym kierunkiem badawczym jest poszukiwanie efektywnego adsorbentu węglowego o właściwościach będących kompromisem pomiędzy optymalną strukturą porowatą a najbardziej efektywnym sposobem upakowania adsorbentu.

Rozwój metody adsorpcyjnego magazynowania może nastąpić również dzięki modyfikacji węgla aktywnego, np. przez dyspergowanie na jego powierzchni metali przejściowych. Przewiduje się, że ten znany z katalitycznych procesów efekt użycia węgla aktywnego jako nośnika metali umożliwi zwiększenie gęstości magazynowej o 20% w porównaniu z gęstością uzyskiwaną na węglu niemodyfikowanym.

W ostatnich latach zainteresowanie magazynowaniem wodoru w adsorbentach węglowych zwiększyło się w związku z odkryciem i dostępnością nowych materiałów takich jak fullereny, nanorurki i nanowłókna węglowe. Szczególnie rurkowe struktury węgla stanowią interesujący materiał ze względu na możliwość zarówno adsorpcji powierzchniowej (na zewnętrznej oraz wewnętrznej powierzchni nanorurek), jak i występującego efektu kondensacji kapilarnej. Ilość adsorbowanego wodoru dla takich materiałów zależy od sposobu modyfikacji i rodzaju prekursora węglowego. Ocena ekonomicznej strony zastosowania tych materiałów (przy cenie rzędu 60 000 \$/kg) wskazuje na niezwykle wysoki koszt magazynowania w nich wodoru na większą skalę, nawet przy dużych wartościach gęstości magazynowej. Rozwój adsorpcyjnego magazynowania może nastąpić dzięki przełomowi w technologii syntezy nanorurek, a koszt ich winien ulec obniżeniu co najmniej do aktualnej ceny włókien węglowych (< 20 \$/kg).

Potencjalnie interesującą grupę adsorbentów wodoru stanowią także nieorganiczne nanorurki zawierające azotek boru lub siarczki tytanu czy molibdenu oraz związki metaloorganiczne.

Można realnie oczekiwać, że technologia adsorpcyjna pozwoli na rozwiązanie problemów w zakresie doboru i modyfikacji materiałów do magazynowania wodoru oraz optymalizacji tego procesu.

Literatura

1. P.J. Nowacki, *Wodór jako nowy nośnik energii*, Ossolineum, Wrocław 1983
2. M.L. Wald, *Świat Nauki*, Nr 6 (154) (2004) 40-47
3. J. Kijeński, *Przemysł Chemiczny*, 84 (11) (2005) 799-807
4. L. Czepirski, *Przemysł Chemiczny*, 70 (3) (1991) 129-131
5. B. Buczek, L. Czepirski, E. Komorowska – Czepirska, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 7 (2) (2004) 131-140