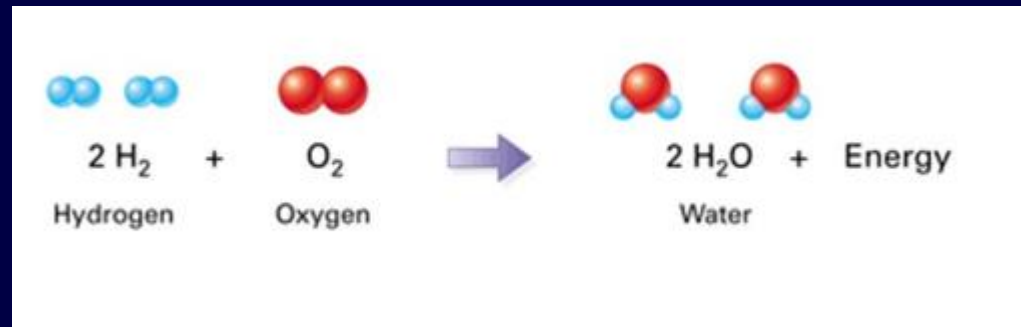


Magazynowanie wodoru

Dlaczego energetyka wodorowa?

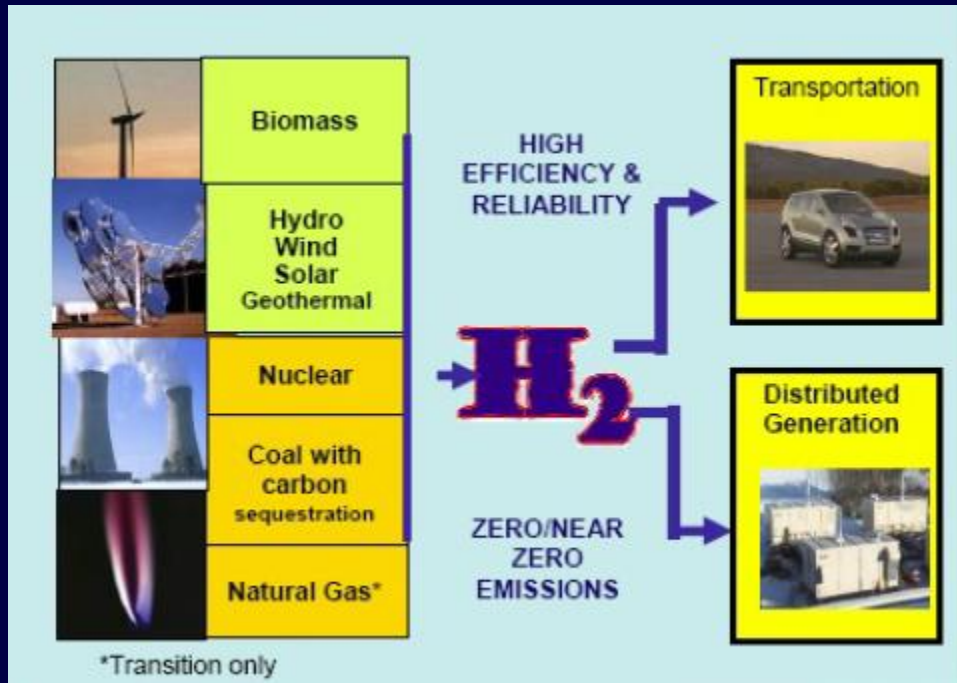
- Molekuła wodoru łącząc się z molekułą tlenu oddaje 242 kJ/mol H₂O energii i tworzy wodę tzn. mamy dużo energii i produkt „ekologiczny” czyli wodę.
- Dwa sposoby: spalanie i ogniwo paliwowe (Tlenu gazowego mamy pod dostatkiem ale musimy wytwarzać wodór gazowy i tu jest problem - techniczny i ekonomiczny).
- Dlaczego interesujemy się wodorem jako źródłem energii – bo jest to realna perspektywa po wyczerpaniu się złóż gazu i ropy
- Wodór nie jest źródłem pierwotnym, ale *nośnikiem* – magazynem energii, dlatego nie należy go traktować jako konkurencyjny dla energii jądrowej
- Może być najlepszym źródłem energii dla transportu gdy zabraknie benzyny
- Atrakcyjną i taną perspektywą wytwarzania wodoru w Polsce jest zgazowanie węgla.



Historia wodoru

- 1766 – Henry Cavendish odkrywa wodór
- 1783 – Pierwszy lot balonem napełnionym wodorem
- 1800 – Odkrycie zjawiska elektrolizy
- 1839 – Prototyp pierwszego na świecie ogniwa paliwowego
- 1898 – Pierwsza udana próba skroplenia wodoru
- 1928 – Rudolf Erren opatentował silnik spalinowy na paliwo wodorowe
- 1950 – Pierwszy traktor na paliwo wodorowe (moc 20 koni mechanicznych)
- 1965 – NASA stosuje ogniwa paliwowe w programie Apollo
- 1977 – Prototyp samochodu napędzanego ogniwami paliwowymi
- 1992 – Pierwsza bazująca na ogniwach paliwowych elektrownia o mocy 200kW – Pierwsza stacja umożliwiająca tankowanie wodoru do samochodów osobowych, autobusów – Pierwsza instalacja produkująca jednocześnie prąd elektryczny oraz wodór
- 2004 – Prototyp łodzi podwodnej napędzany ogniwami paliwowymi przechodzi pomyślne testy

Dlaczego wodór?



Zalety:

- w reakcji spalania wodoru powstaje woda
- posiada wysoką wydajność spalania (o 60% większą niż inne paliwa)
- ma szeroki zakres zapalności - od 4% do 70 % wodoru w mieszaninie z powietrzem
- jego zapasy są praktycznie niewyczerpalne
- Spalanie paliwa „wodorowego” nie jest źródłem dwutlenku węgla.

[3] DOE Hydrogen Program, S.Chalk et al..

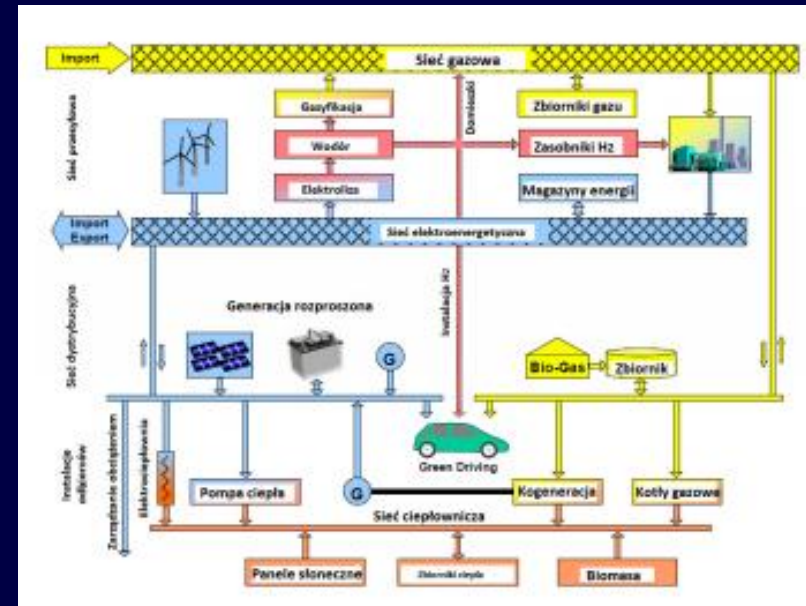
Problemy:
produkcja, magazynowanie,
dostawa, bezpieczeństwo

Energia z wodoru

- Wykorzystując każde z tych źródeł energii można uzyskać wodór, ale taniej jest uzyskiwać z nich energię bezpośrednio (ciepło, spalanie, energia elektryczna)
- Problem – energia elektryczna musi być natychmiast zużyta, a nasze potrzeby zależą od pory dnia i sposobu użytkowania – stacjonarny i do poruszania się.
- Najlepsza metoda uzyskiwania wodoru – **elektroliza**, ale ponieważ uzyskujemy energię przez reakcje odwrotną, jest to proces nieopłacalny,

chyba że:

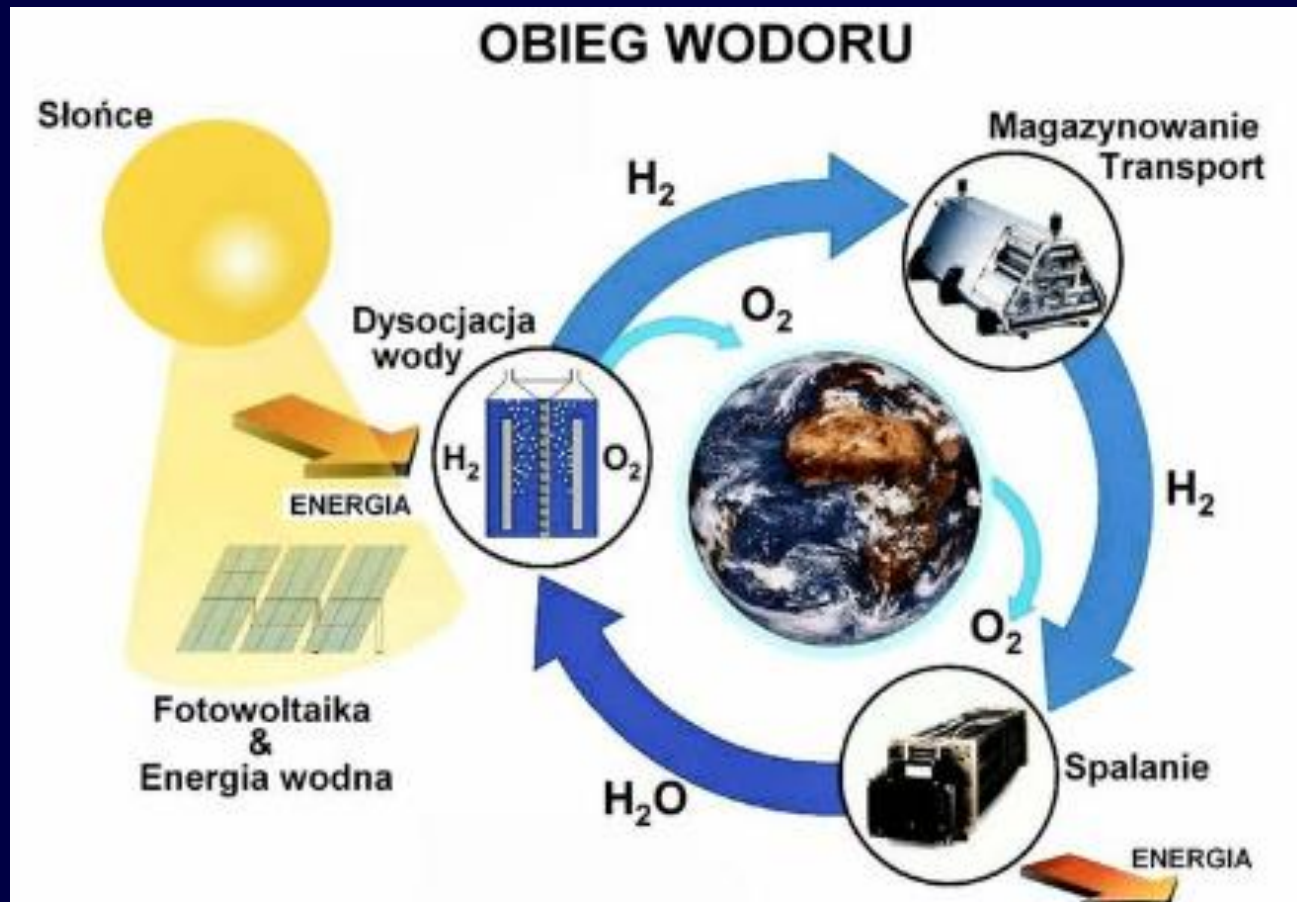
Do elektrolizy używamy energii słonecznej, jądrowej lub ze źródeł odnawialnych lub geotermalnych i wykorzystujemy wodór do magazynowania energii np. dla celów transportowych czy też zaspokojenia zapotrzebowania szczytowego (jak elektrownie szczytowo-pompowe).



Energetyka wodorowa w USA

- Departament Energii USA realizuje od lat program wdrażania energetyki wodorowej
- Głównym celem jest zastosowanie wodoru jako paliwa w samochodach
- Prezydent USA w roku 2004 zainicjował program „Paliwo wodorowe”, na który przeznaczono 1.2 miliarda USD na 5 lat
- Przemysł jest przygotowany do produkcji wodoru dla potrzeb energetycznych i transportowych
- Przemysł ma opracowane ogniwa paliwowe i samochody na wodór
- Głównym problemem jest dystrybucja i magazynowanie wodoru w samochodach oraz obniżenie kosztów do poziomu opłacalności

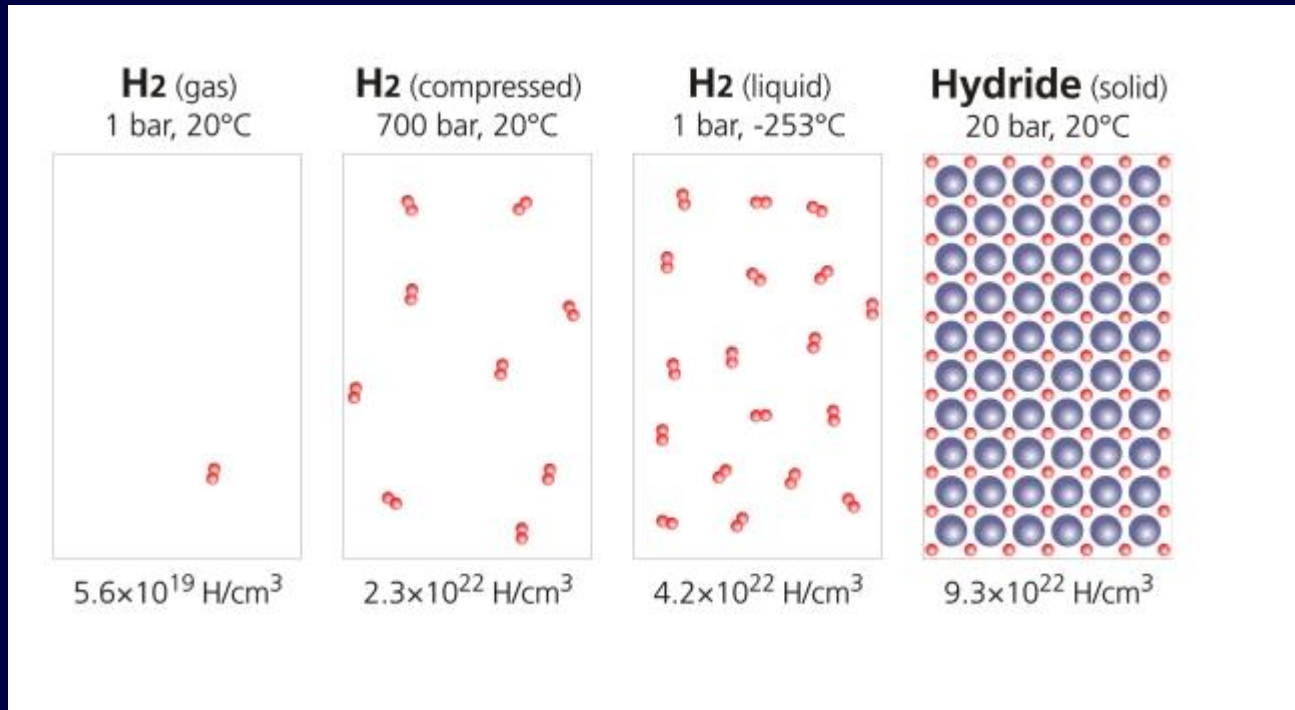
Obieg wodoru



Magazynowanie wodoru

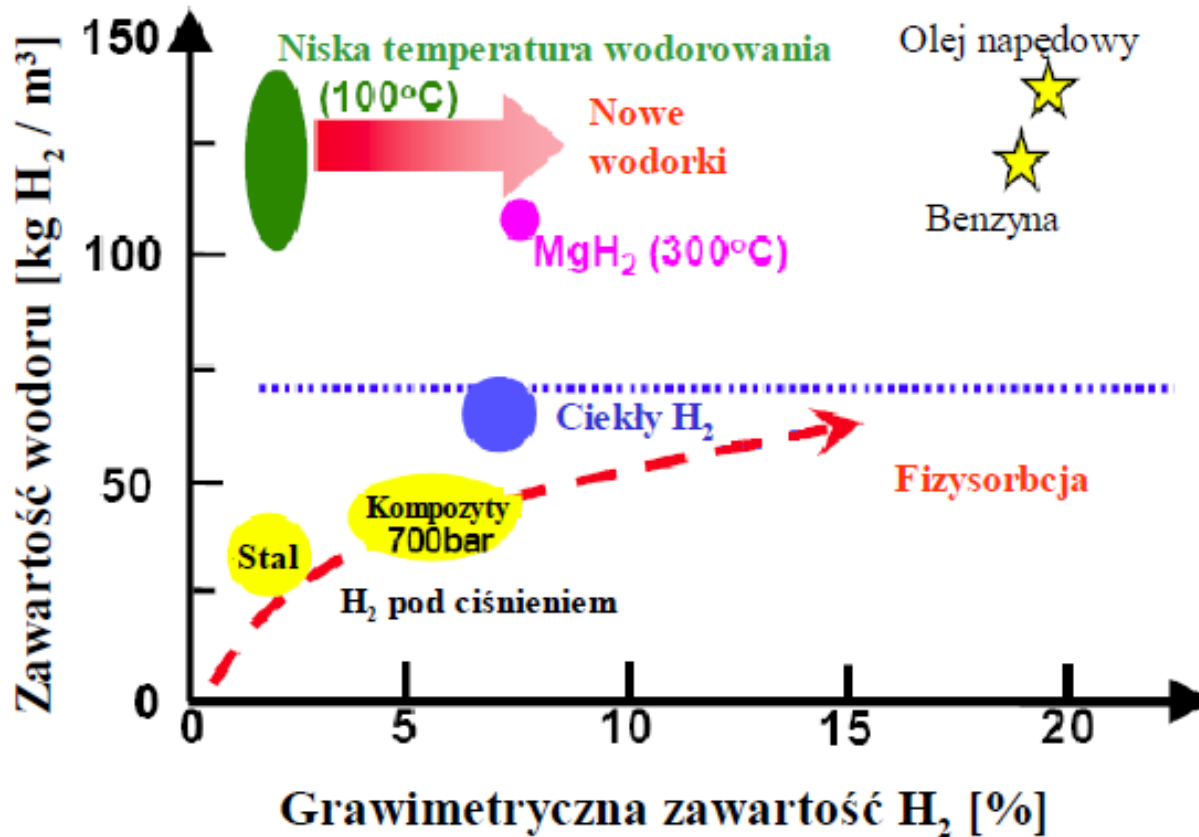
- sprężony
- skroplony
- w postaci wodorków metali
- związany chemicznie
- na powierzchni materiałów- materiały węglowe o bardzo rozwiniętej powierzchni

Magazynowanie wodoru



[9] <http://www.bep-sa.pl/aktualnosci/chiyodas-spera-hydrogen-technology.html>

Gęstości- porównanie



Magazynowanie wodoru w postaci gazowej

sprężony w postaci gazowej w zbiornikach ciśnieniowych; sposób ten może być stosowany tylko w rozwiązaniach stacjonarnych ze względu na ciężar zbiorników i niebezpieczeństwo wybuchu w czasie transportu

- Obecnie to najpopularniejsza forma magazynowania wodoru.
- Energia kompresji odpowiada 10% wartości cieplnej wodoru

Zbiorniki ciśnieniowe wodoru gazowego:

1. W systemie stacjonarnym
2. W systemie mobilnym



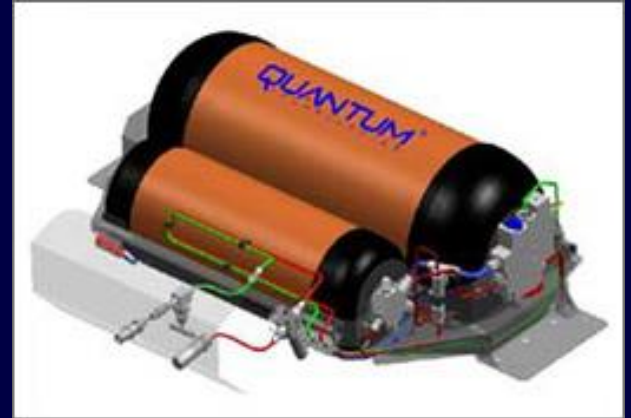
Magazynowanie wodoru w postaci gazowej

Wykonywany jest w temperaturze

Do sprężenia wodoru potrzebne są duże nakłady energii i materiału (gęstość wodoru sprawia, iż nawet stosując zbiorniki 350 barami zgromadzona jest mała ilość energii użytecznej. To natomiast prowadzi do dużych objętości zbiorników, jak i wysokich kosztów materiałów. Wodór przechowywany jest w temperaturze ok. 298 K i w zakresie ciśnień od 150 do 800 bar. Ciśnienia są uzależnione od typu zastosowania i tak w systemach mobilnych małej mocy używa się najniższych ciśnień, przy sprężeniu gazu do zastosowań w samochodach i autobusach stosuje się zbiorniki o ciśnieniu 350 bar, a dla zastosowań stacjonarnych 800 bar.

(FCHV-adv).

Najnowsza technologia lekkich zbiorników ciśnieniowych wyposażonych w specjalne przepony, pozwala na magazynowanie wodoru pod ciśnieniem **700 bar** a ilość zmagazynowanego gazu równa jest **12% masy** zbiornika.

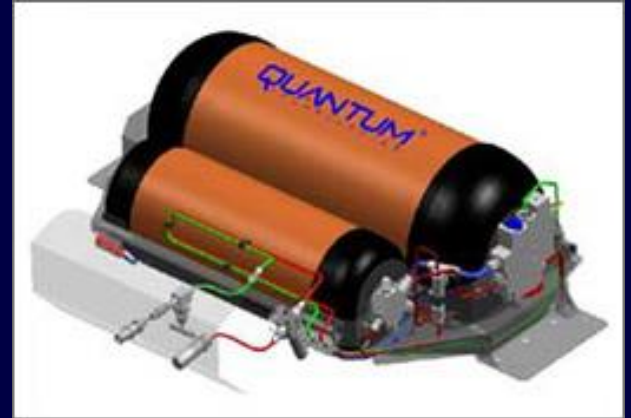


Zbiorniki ciśnieniowe na wodór

Magazynowanie wodoru w postaci gazowej

Wodór przechowywany jest w temperaturze pokojowej, w zakresie ciśnień od 150 do 800 bar. W technologiach mobilnych (np. samochodach) stosuje się zbiorniki 350 i 700 bar.

Najnowsza technologia lekkich zbiorników ciśnieniowych wyposażonych w specjalne przepony, pozwala na magazynowanie wodoru pod ciśnieniem 700 bar a ilość zmagazynowanego gazu równa jest 12% masy zbiornika [13]. Przy sprężeniu gazu do ciśnienia 700 bar uzyskuje się w najnowszych zbiornikach objętość wolumetryczną równą 40,2 g/l (Toyota FCHV-adv).



Zbiorniki ciśnieniowe na wodór

Zbiorniki na wodór

- **Zbiorniki stacjonarne**
 - Zbiorniki do środków transportu
 - o dużym gabarycie (np. cysterny, autobusy)
 - do samochodów osobowych
 - Małe zbiorniki dla przenośnych urządzeń elektrycznych zasilanych ogniwami paliwowymi
- **Zbiorniki mobilne**

Zbiorniki na wodór-stacjonarne

- **zbiorniki stalowe** przechowujące wodór dla szerokich zastosowań, np. na potrzeby przemysłu; ciśnienie magazynowanego wodoru: 5 MPa, średnica zbiornika: 8 m, długość zbiornika: 7.8 lub 19 m, maksymalna pojemność: 1 300–4 500 Nm³
- **butle stalowe** na wodór gazowy pod ciśnieniem 15–20 MPa (150-200 bar), wykorzystywane w laboratoriach chemicznych [4,5].



Zbiorniki na wodór- wysokociśnieniowe



Zbiornik wysokociśnieniowy



Pierwszymi takimi zbiornikami były zbiorniki aluminiowe powleczone włóknami kompozytowymi mającymi za cel zwiększenie wytrzymałości mechanicznej zbiornika na panujące w nim wysokie ciśnienie.

Porównanie grubości ścianek zbiornika przeznaczonego na ciśnienie 200 bar oraz 700 bar wykonanego z kompozytów typu 3 w postaci cylindra.

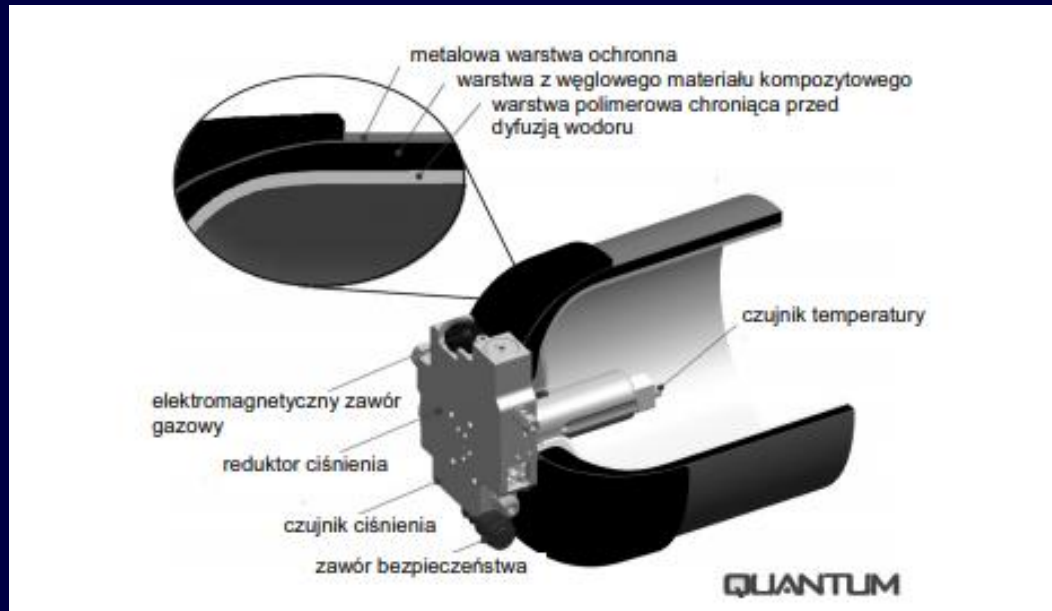
Zbiorniki na wodór- kompozytowe

ciśn. 30–35 MPa lub nawet 35–85 MPa , zbiorniki kompozytowe (żywice epoksydowe wzmocnione włóknem węglowym) zbudowane z lekkich tworzyw sztucznych.

Obecnie trwają badania zmierzające do zastąpienia zbiorników aluminiowych takimi zbiornikami, których budowa będzie opierała się tylko na materiałach kompozytowych (mogą być lżejsze o 50–75% w porównaniu z metalowymi zbiornikami ciśnieniowymi). Wysoka przenikliwość wodoru przez różnego typu materiały (w tym materiały kompozytowe). Ze względu na dużą przenikliwość wodoru -konieczność stosowania w nich powłoki metalicznej zapewniającej odpowiednią szczelność zbiornika.



Zbiorniki na wodór- wysokociśnieniowe



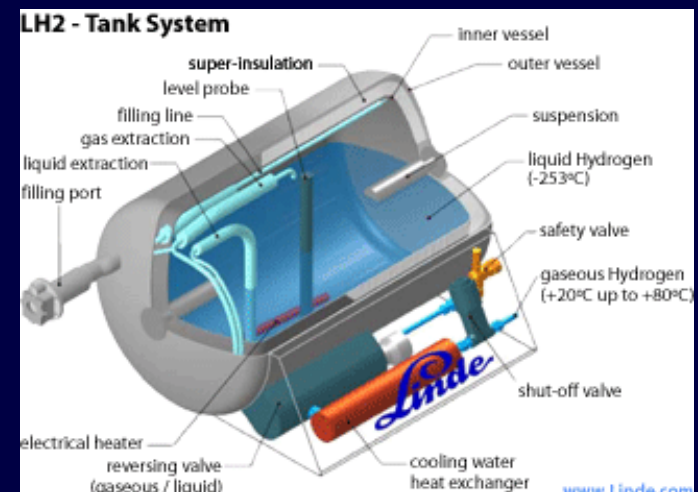
wysokociśnieniowa butla „TriShield” do magazynowania gazowego wodoru o ciśnieniu 70 MPa firmy Quantum

Skraplanie wodoru

- zużycie energii koniecznej do skroplenia wodoru stanowi 30–40%
- Aby utrzymać wodór w stanie ciekłym, konieczne jest stosowanie **bardzo niskich temperatur (rzędu 20 K)**, przez co zbiorniki do magazynowania muszą być stale schładzane oraz izolowane termicznie od otoczenia. Najczęściej wykorzystywanym do tego celu czynnikiem chłodzącym jest ciekły azot .

Ciekły wodór musi być przechowywany w temperaturze 20K. Przechowuje się go w zbiornikach z izolacją termiczną próżniową o podwójnych ściankach.

100 l płynnego wodoru = 350 m l benzyny
Dziennie ze zbiornika ubywa 1-3% wodoru



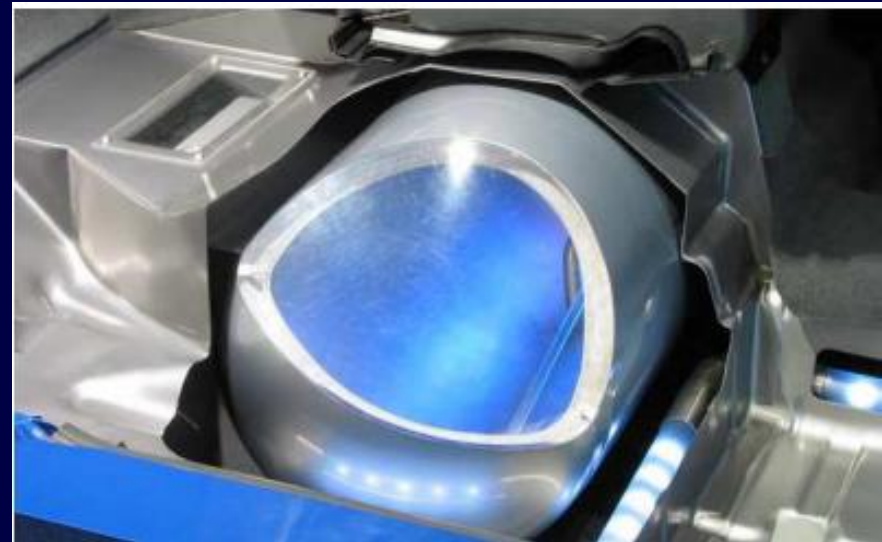
Zbiorniki ciekłego wodoru

- **Stacjonarne**

Stacjonarne zbiorniki ciekłego wodoru występują w postaci cylindrycznych pojemników składających się z dwóch odgraniczonych warstwą **superizolacji naczyń** (zbiornika wewnętrznego oraz zewnętrznego) charakteryzujących się wysokim stosunkiem średnicy zbiornika do jego długości. średnica zbiornika (1.4–3.8 m), długość zbiornika (3–14 m), pojemność zbiornika (1 100–50 000 Nm³, ok. 1 500–70 000 l) [4,7].

- **Mobilne**

Zbliżone do zbiorników ze sprężonym wodorem, różnią się odpowiednim oprzyrządowaniem oraz większą kompaktowością.



Zbiornik z ciekłym wodorem zainstalowany w Opel Zafira, magazynujący wodór o masie 4,6 kg, pozwalający na przejechanie ok. 400 km

Zbiorniki ciekłego wodoru

- zbiorniki ciekłego wodoru zainstalowane np. w autobusach (MAN-bus SL 202), złożone z trzech eliptycznych zbiorników międzysekcyjnych, z których każdy cechuje się pojemnością 190 l, pozwalają na uzyskanie gęstości energii rzędu 2.13 kWh/l. W celu zminimalizowania strat paliwa do poziomu nieprzekraczającego 1% na dobę, zbiorniki te pokrywane są folią izolacyjną w ilości 200–300 warstw.



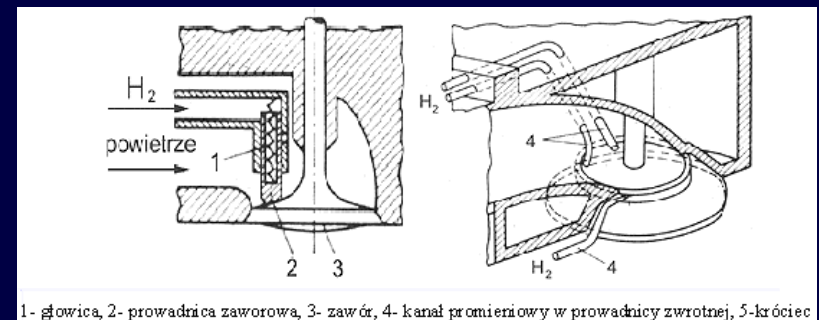
Wykorzystanie płynnego wodoru w silnikach spalinowych

BMW 7serii 7 wyposażone są w 140 litrowy zbiornik (umieszczony za tylnymi siedzeniami), który zapewnia zasięg rzędu 400km.

Paliwo wodorowe przechowywane w butlach pod ciśnieniem 30 MPa doprowadzone jest do silnika po zredukowaniu ciśnienia do 0,15 MPa. Aby zachować bezpieczeństwo w układzie zastosowano zawory elektromagnetyczne zamykające wypływ gazu przy włączonym zapłonie oraz zawór zwrotny zabezpieczający cofnięciu się płomienia do instalacji gazowej.

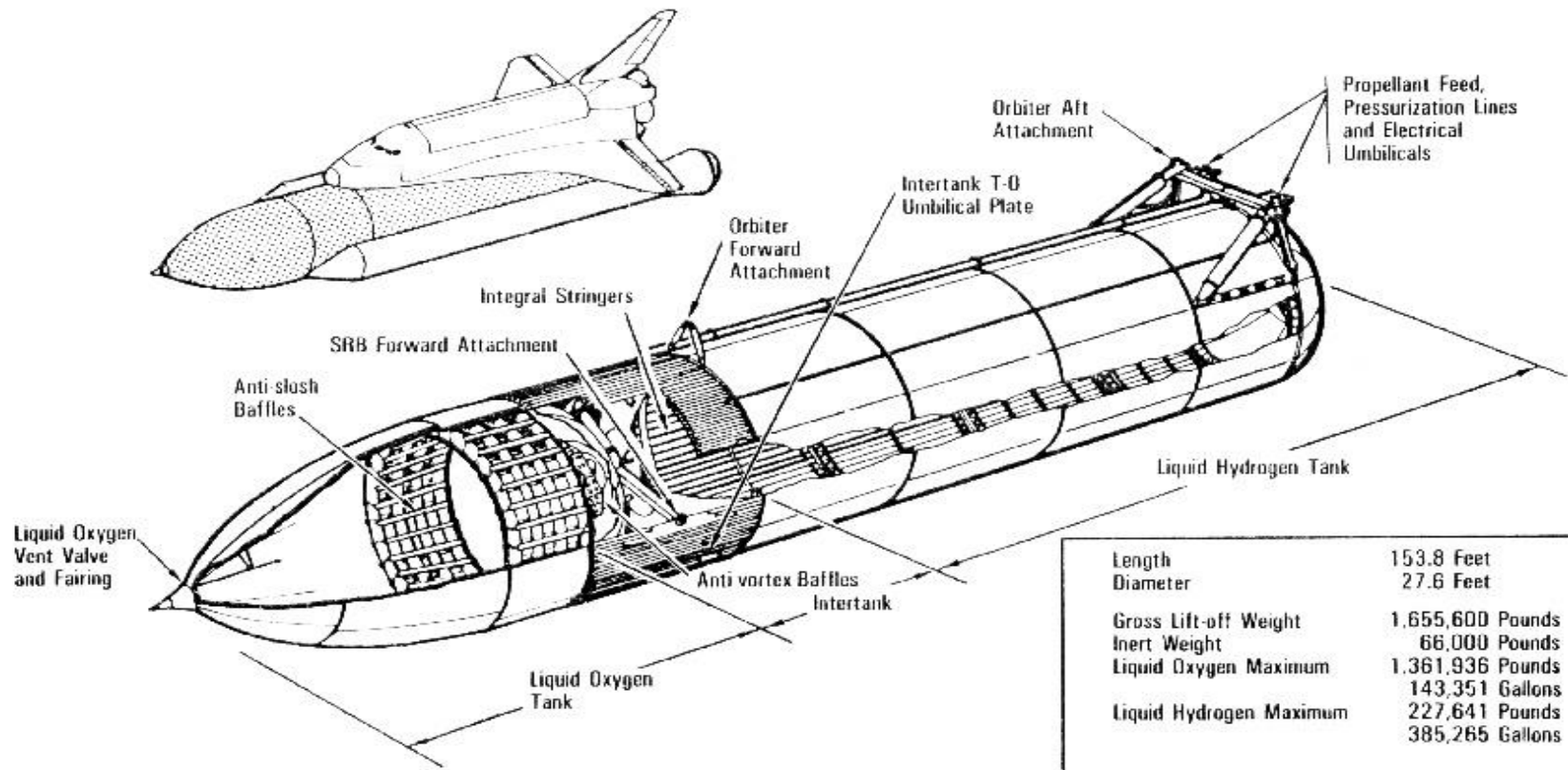
Najbardziej dogodnym okazuje się konwencjonalny silnik czterosurowy o stopniu sprężania około 16-17.

Podstawowe problemy: eliminacja przedmuchów mieszanki wodorowej do skrzyni korbowej, dobór materiałów konstrukcyjnych podstawowych elementów silnika, opracowanie układów zasilania, dobór środków smarnych.



1- głowica, 2- przewodnica zaworowa, 3- zawór, 4- kanał promieniowy w przewodnicy zwrotnej, 5-króciec

Magazynowanie wodoru płynnego

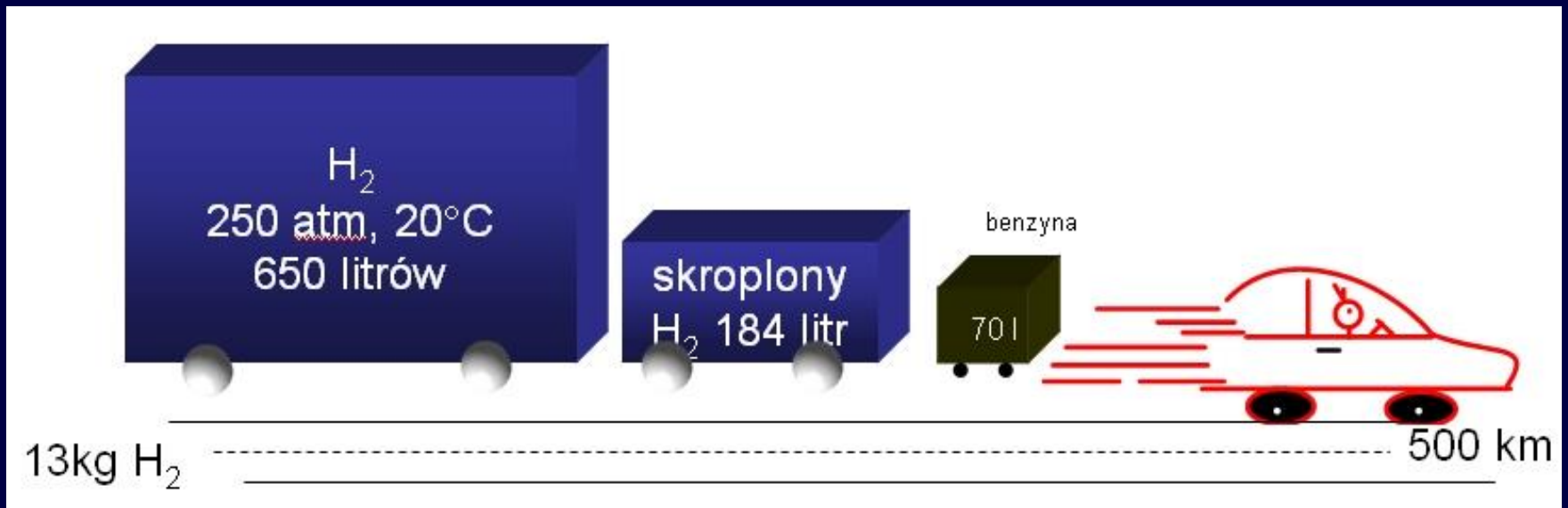


Length	153.8 Feet
Diameter	27.6 Feet
Gross Lift-off Weight	1,655,600 Pounds
Inert Weight	66,000 Pounds
Liquid Oxygen Maximum	1,361,936 Pounds
	143,351 Gallons
Liquid Hydrogen Maximum	227,641 Pounds
	385,265 Gallons

(All Weights Approximate)

Lightweight External Tank

Porównanie metod magazynowania H₂



Sprężony wodór (250 atm, 20°C) wymaga zbiornika 650 litrowego, zaś skroplony 184 litrowy. Dla porównania odpowiadająca ilość benzyny wymaga jedynie zbiornika 70 litrowego.[7] Jak widać zbiornik wodoru musiałby być bardzo dużych rozmiarów, co nie jest ekonomiczne.

Wodorki metali

- wodorki metaliczne, wodorki kowalencyjne i wodorki jonowe
- niskie ciśnienie procesowe (zazwyczaj 0.25–10 MPa), odwracalność procesu magazynowania wodoru (możliwość absorpcji i desorpcji wodoru), niska temperatura procesowa (absorpcja wodoru może zachodzić nawet w temperaturze pokojowej), bezpieczeństwo stosowania (brak zagrożenia związanego z wybuchowością oraz palnością układu).
- Desorpcja wodoru zmagazynowanego w wodorkach metali następuje zazwyczaj wskutek podwyższenia temperatury oraz obniżenia ciśnienia układu [8].
- Przykładem niskotemperaturowego układu do magazynowania wodoru może być stop Ti-Cr-Mn, którego pojemność sorpcyjna wodoru wynosi 1.9 m³/m³.
- Pallad może absorbować wodór otrzymany w wyniku reakcji elektrochemicznych, jak i z fazy gazowej. Wykazano, że próbka palladu w temperaturze pokojowej może pochłonąć wodór o objętości 850 razy większej niż sama posiada.

Wodorki metali

- Wodorki metalu oferują wyższą gęstość objętościową energii niż ciekły wodór. Stopy metali (na bazie np. magnezu, aluminium i metali ziem rzadkich) adsorbują wodór w swojej strukturze tak, że cząsteczki gazu są ściśle upakowane. Ładowanie wodoru wyzwala ciepło, a do uwolnienia wodoru jest potrzebne. Główne wady to **duży ciężar i cena materiału**. Dodatkowym problemem jest powolne napełnianie. Masa wodoru w wodorku nie przekracza **5% wag.**, więc ta metoda jest dobra do zastosowań, gdzie objętość, a nie waga jest istotna. Przykładowo, w niektórych urządzeniach przenośnych i specjalnych zastosowaniach jak wózki widłowe lub łodzie podwodne.



Wodorki metali



Cylindryczne zbiorniki z wodorkami metali zainstalowane w zewnętrznym kadłubie okrętu podwodnego 212A

Wodorki chemiczne

- **przechowywanie w związkach chemicznych** (wodorkach chemicznych) powstałych na drodze reakcji chemicznych. Ilość zgromadzonego w ten sposób wodoru jest większa niż w wodorkach metali. Uwalnianie wodoru z tego typu związków może zachodzić w wyniku działania wodą lub alkoholami. Stanowią one interesujący materiał do magazynowania wodoru na potrzeby motoryzacji, gdyż wytworzony w wyniku reakcji chemicznej wodór, może być wykorzystany do zasilania samochodowych ogniw paliwowych.

Wodór związany chemicznie (wodorki chemiczne) jest w pewnym stopniu podobny do wodorków metali. Zgodnie z nazwą wodór jest związany chemicznie. Gdy chemiczny wodorek zmieszamy z wodą, powstaje wodór, np. jak w reakcji borowodorku sodu, NaBH_4 :



Reakcja jest odwracalna i powstający borotlenek sodu może zostać ponownie “naładowany” do borowodorku sodu. NaH i LiBH_4 to inne przykłady stosowanych materiałów.

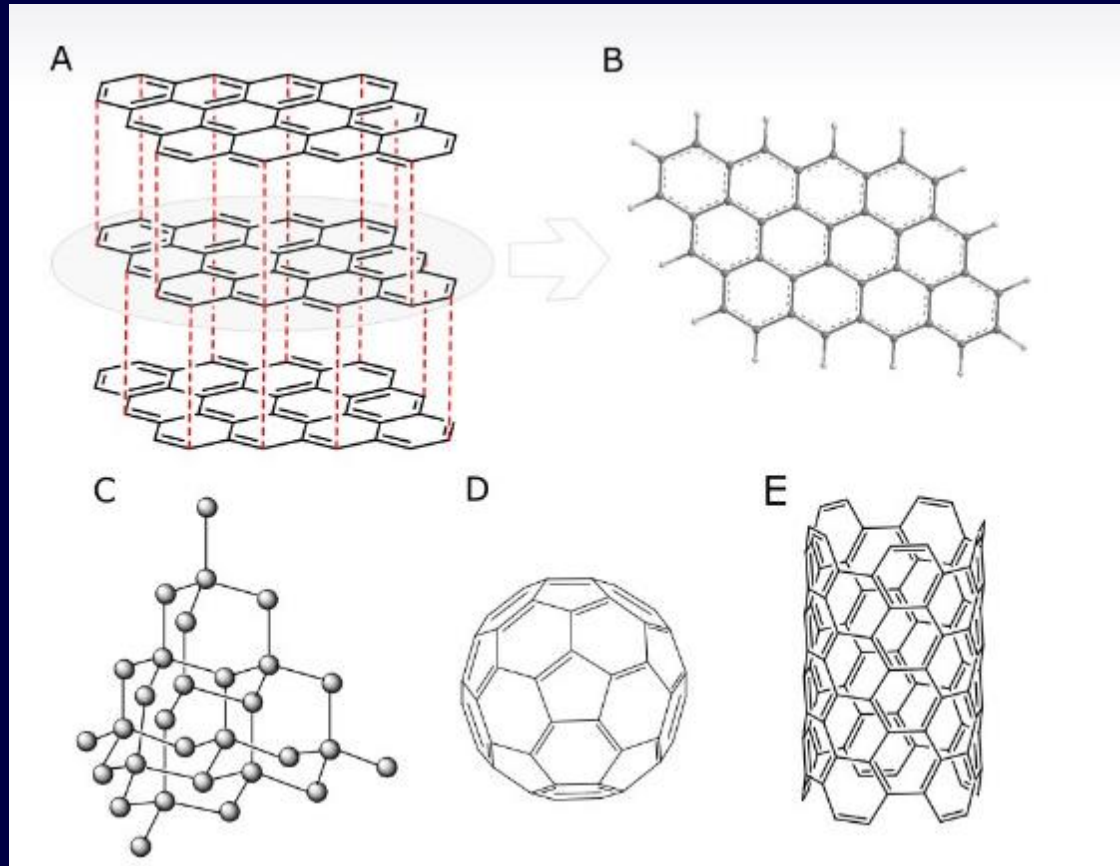
W wyniku tej reakcji nie powstają niebezpieczne produkty uboczne. Ilość wodoru, która może zostać uwolniona w wyniku hydrolizy borowodorku sodu wynosi **10.6% m/m**.

Przykłady faz międzymetalicznych oraz związków kompleksowych wykorzystywanych do magazynowania wodoru

Faza międzymetaliczna	Udział masowy wodoru [%]	Związek kompleksowy	Udział masowy wodoru [%]
Mg ₂ Ni	3,60	NaAlH ₄	7,5
TiFe	1,86	LiAlH ₄	10,6
ZrNi	1,85	Mg(AlH ₄) ₂	9,3
ZrMn ₂	1,77	NaBH ₄	10,7
LaNi ₅	1,49	LiBH ₄	18,5
		Mg(BH ₄) ₂	14,9

Innym sposobem magazynowania wodoru jest możliwość wypełnienia zbiorników materiałami, które z wodorem tworzą roztwory stałe lub związki kompleksowe. W tym przypadku problem stanowi mały udział masowy wodoru w stosunku do masy zbiornika (tab.) [12].

Odmiany alotropowe węgla

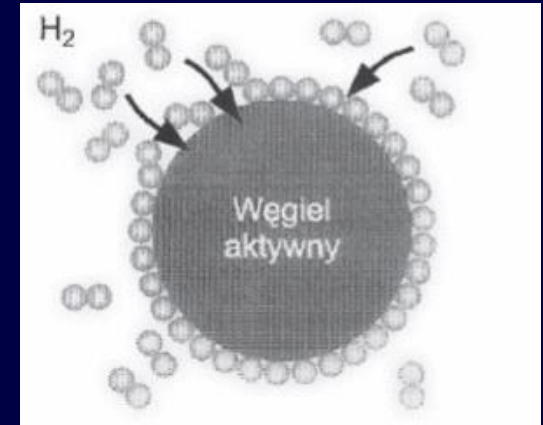
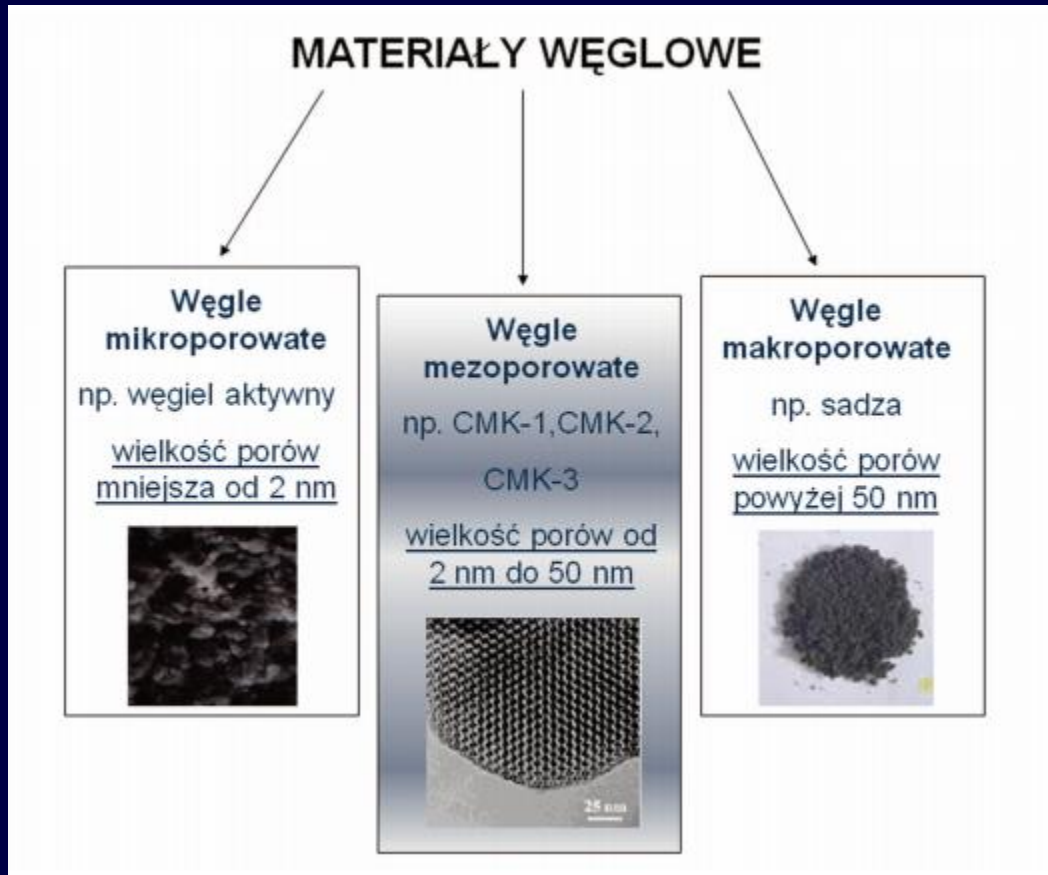


(A) grafit, (B) grafen, (C) diament, (D) fullereny, (E) nanorurki.

Materiały węglowe

- Przechowywanie wodoru, zarówno cząsteczkowego, jak i atomowego w materiałach węglowych odbywa się na drodze reakcji elektrochemicznych, sorpcji fizycznej (adsorpcji) na powierzchni ciał stałych zachodzącej przede wszystkim wskutek oddziaływania sił *Van der Waalsa* efektu kapilarnego.
- Desorpcja wodoru z materiałów węglowych zachodzi dzięki dostarczeniu do układu odpowiedniej ilości energii cieplnej.
- Wodór można magazynować w zbiornikach, w których jako adsorbenty wykorzystuje się materiały węglowe, takie jak
- węgiel aktywny, grafit, grafen, fulereny, nanorurki węglowe oraz karbin.

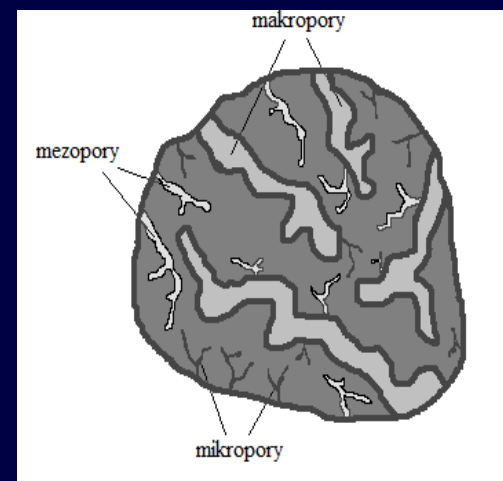
Materiały węglowe



Podział materiałów węglowych wg klasyfikacji IUPAC [11].

Węgiel aktywny

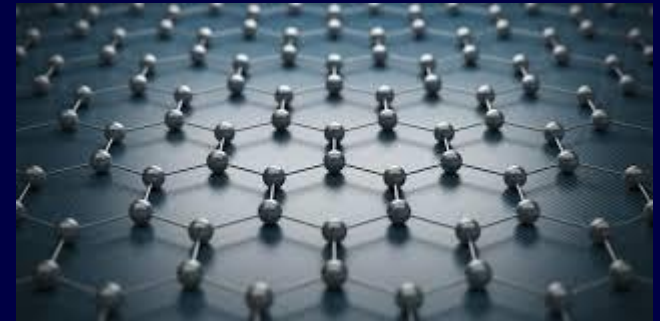
- Węgiel aktywny stanowi ciekawy materiał do magazynowania wodoru, ponieważ posiada bardzo dużą powierzchnię właściwą wynikającą z jego struktury, w której występują liczne pory oraz mikropęknięcia.
- Pojemność sorpcyjna wodoru osiągnięta w temperaturze 77 K przez węgiel aktywny, którego powierzchnia właściwa wynosi 1.315 m²/g, jest równa 2% m/m (gdzie m/m – masa wodoru w stosunku do masy magazynującego go materiału). Wykazano, że modyfikacja węgla aktywnego z wykorzystaniem wodorotlenku potasu (KOH) pozwala dodatkowo rozwinąć strukturę porowatą takiego materiału, zwiększając 3.7-krotnie ilość zmagazynowanego wodoru.



Grafen

Odmiana węgla zwana karbinem, jest mocniejsza i sztywniejsza, niż odkryte do tej pory tworzywa. Materiał ten jest około dwa razy bardziej wytrzymały niż grafen i nanorurki węglowe.

Karbin jest łańcuchem atomów węgla połączonych przez podwójne $=(C=C)_n=$ lub na przemian pojedyncze i potrójne wiązania $-(C\equiv C-)_n$. Sprawia to, że jest to prawdziwy materiał jednowymiarowy.

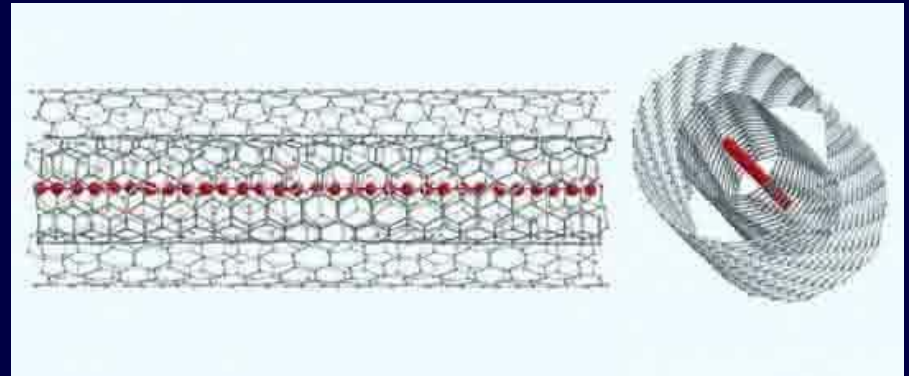


Struktura grafenu (2D).

Karbin

Odmiana węgla zwana karbinem, jest mocniejsza i sztywniejsza, niż odkryte do tej pory tworzywa. Materiał ten jest około dwa razy bardziej wytrzymały niż grafen i nanorurki węglowe.

Karbin jest łańcuchem atomów węgla połączonych przez podwójne $=(C=C)_n=$ lub na przemian pojedyncze i potrójne wiązania $-(C\equiv C-)_n$. Sprawia to, że jest to prawdziwy materiał jednowymiarowy.



Karbinowy łańcuch wewnątrz struktury grafenowej

Budowa nanorurek



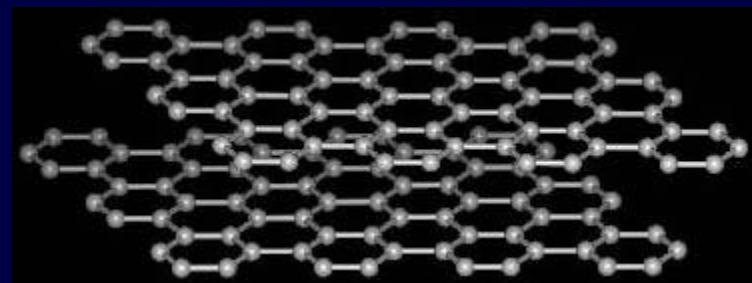
Rys.1 Przykład nanorurki

Nanorurki są strukturami o średnicy wewnętrznej wynoszącej od ułamka do kilkuset nanometrów, oraz długości rzędu nawet kilku tysięcy nanometrów.

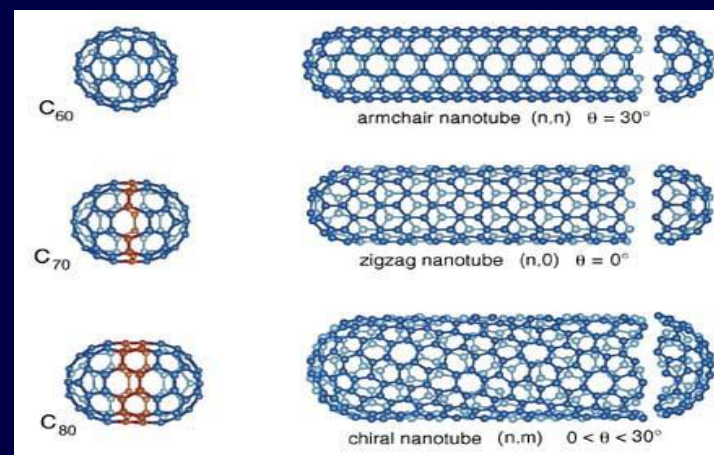
Nanorurki mają strukturę przestrzenną bardziej zbliżoną do grafitu niż do diamentu. W graficie tak jak na (Rys.2) istnieją równoległe płaszczyzny składające się z atomów węgla połączonych w pięciokąty.

Nanorurkę można sobie wyobrazić jako jedną warstwę grafitu zwiniętą w rulon. Końce powstałej w ten sposób cząsteczki zamknięte są połówkami fulerenów, tak ja to widać na (Rys.3).

Nanorurki, to ułożone w specyficzny sposób atomy węgla.

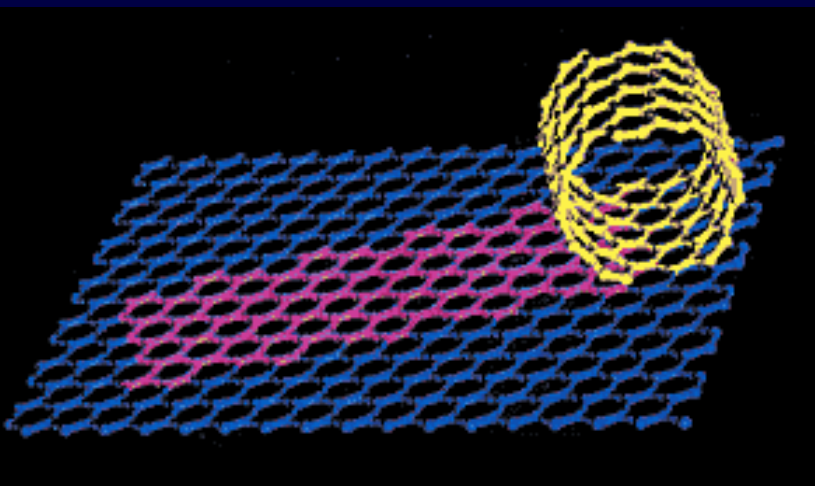


Rys.2 Struktura grafitu

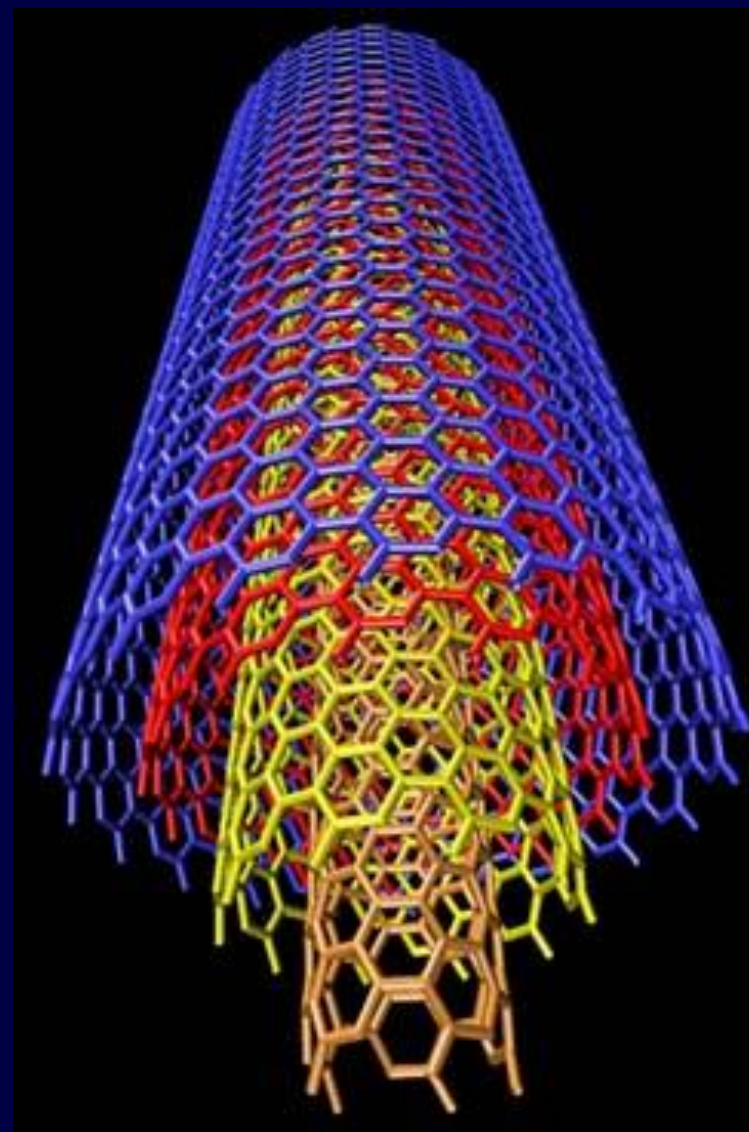


Rys.3 Skrętność nanorurek oraz ich pokrewieństwo z fulerenami

Nanorurki



Średnica dochodzącej do ułamków nanometra, a długość rzędu mikrometra. Można je wyobrazić sobie jako warstwy atomów węgla (takie, jak w graficie), które zostały zrolowane.



wielościenne

Materiały węglowe

Nanorurki umożliwiają uzyskanie udziału masowego wodoru równego 11%, a stężenie masowe może wynieść 60 kg/m³. Trwają prace badawcze nad możliwością stosowania **grafenu** do adsorbowania cząsteczek wodoru. Szacowany udział masy H₂ to 8 do 14%, a stężenie masowe – nawet 75 kg/m³. Przewiduje się możliwość użycia **karbinu** – wówczas udział masy wodoru wyniósłby do 50% [14].

Sposoby magazynowania wodoru- porównanie

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)

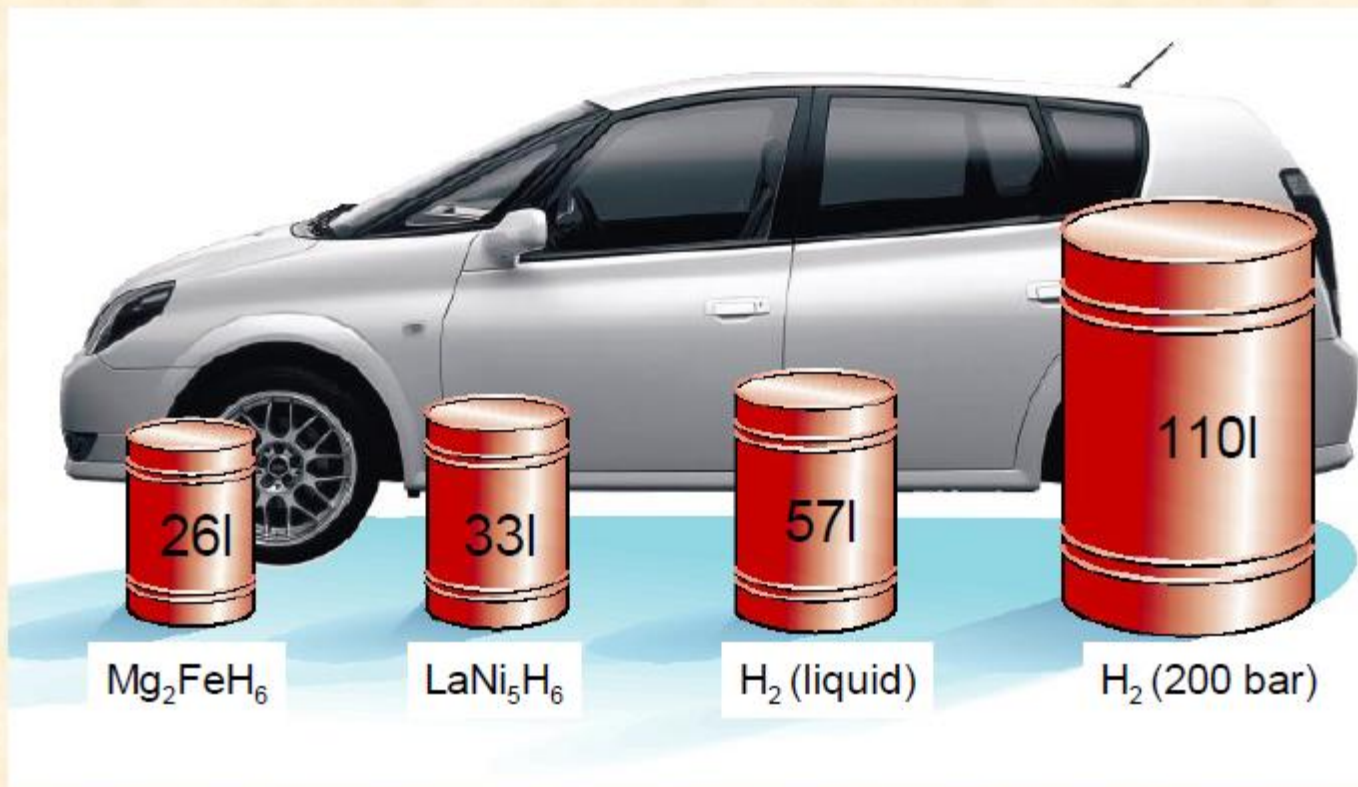
Zbiorniki na wodór dla samochodów osobowych

- Możliwość zmagazynowania 5 – 7 kg wodoru pozwalająca przejechać 500 – 700 km
- • Mała objętość zbiornika (maks. ~200 l)
- • Jak najłżejsze
- • Niskie ciśnienie pracy (~25 atm)
- • Niska temperatura pracy maks. ~80°C
- • Małe ciepło wydzielane przy ładowaniu/rozładowaniu
- • Duża gęstość wodoru w stosunku do masy całego zbiornika
- • Wytrzymałość mechaniczna
- • Bezpieczeństwo
- • Krótki czas ładowania ~ 5 min

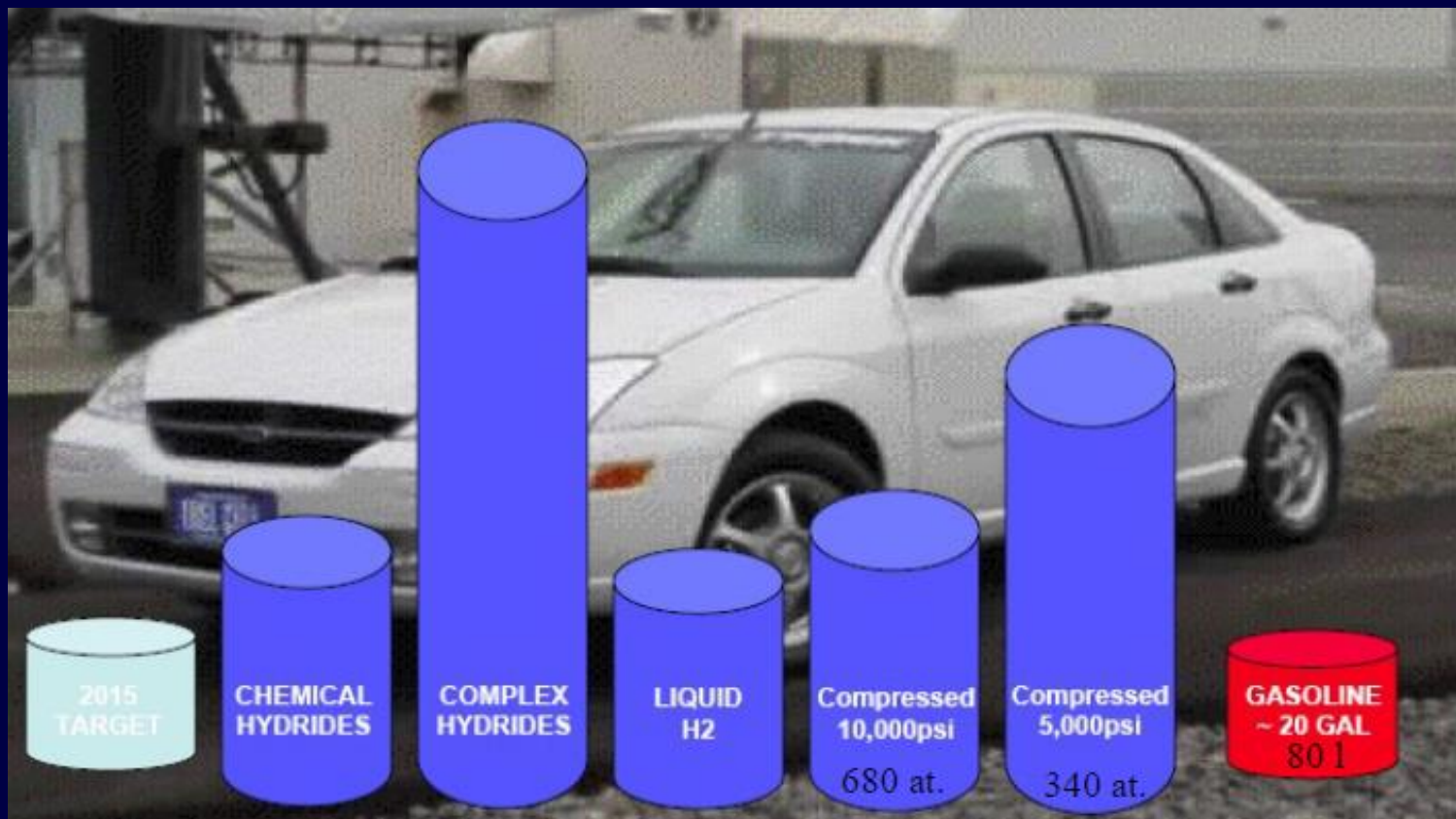
Objętość zmagazynowanego wodoru

4 kg wodoru

3 l benzyny / 100 km = 0.3 kWh / km



Porównanie szacunkowych objętości oparte na 5kg wodoru



Koszt eksploatacji samochodu

- Przyjmując 1.2 €/l benzyny i 8 €/ kg wodoru mamy koszty:
- 3. Koszt 1 kWh energii
- z benzyny – 0.1 € ,
- z wodoru – 0.04 € ,
- 2. Koszt przejechania 400 km
- na wodór – 37,8 €
- na benzynie – 33,6 €

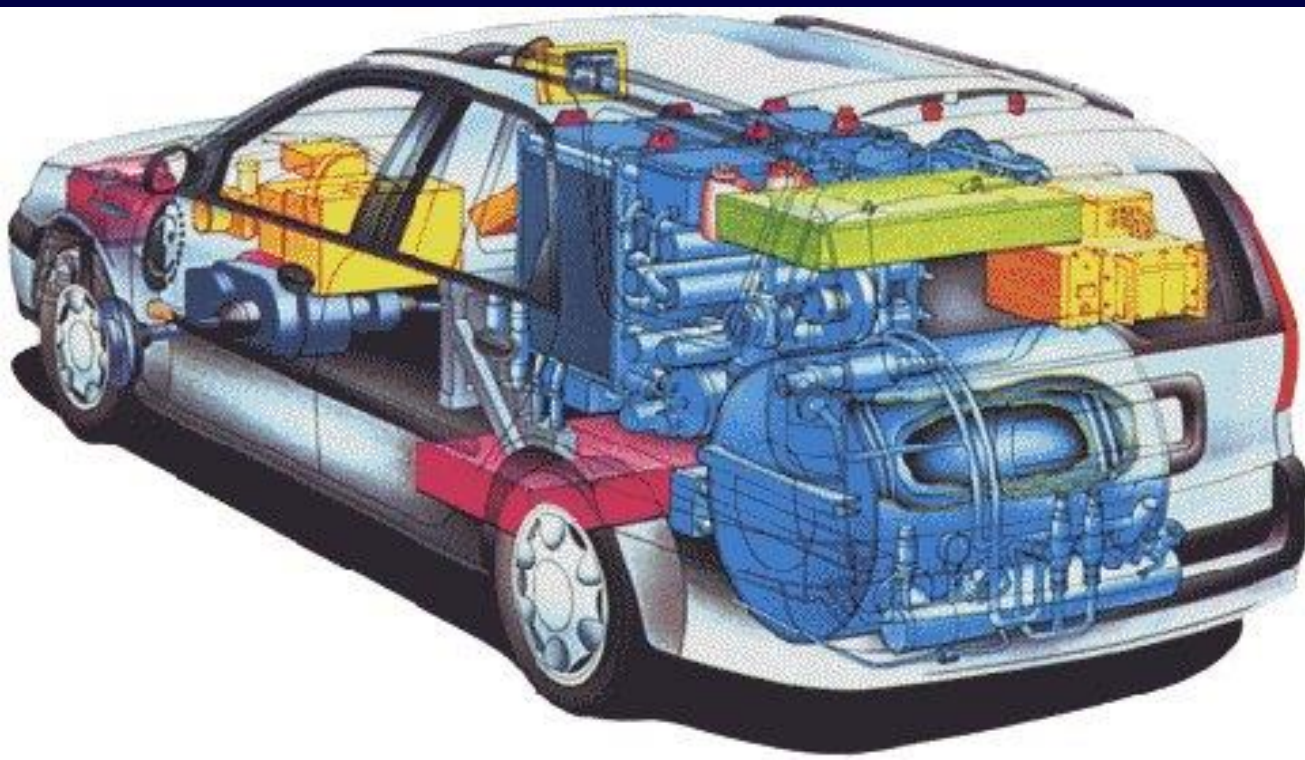
Zastosowanie ogniw paliwowych w motoryzacji

Zalety:

- brak emisji spalin
- minimalny hałas
- zalety trakcyjne

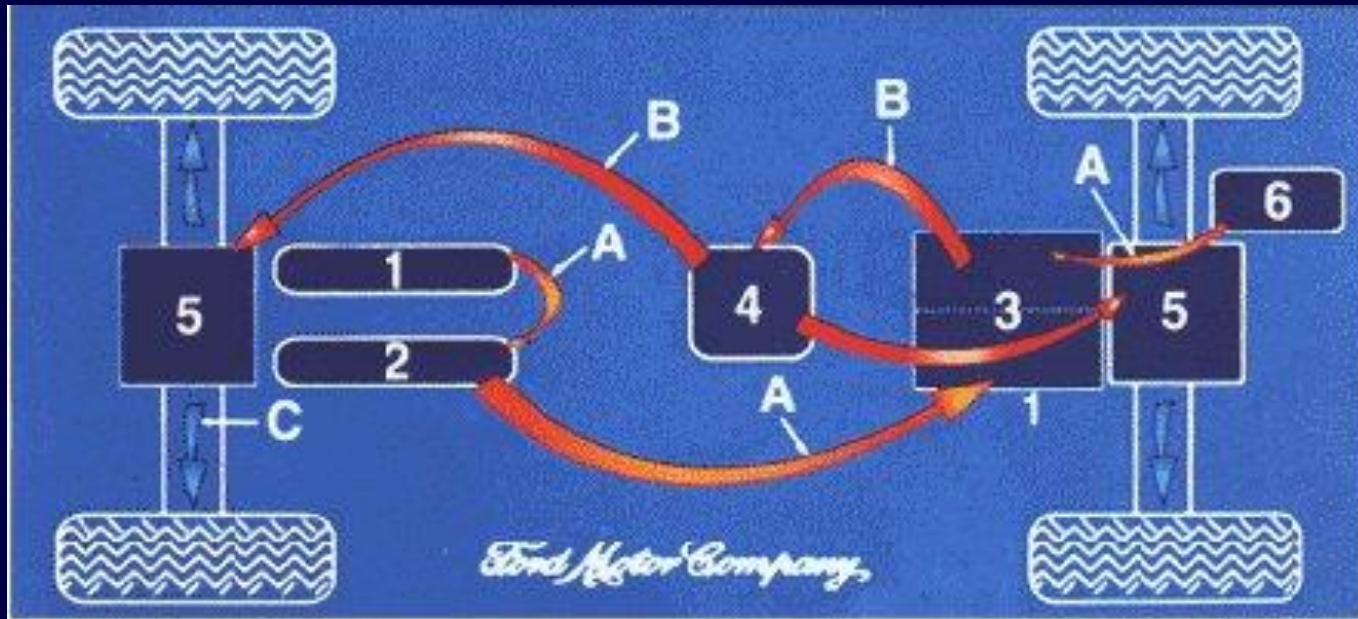
Wady:

- mały zasięg
- masa użyteczna mała
- potrzebne dodatkowe źródło energii (rozruch ogniwa ok.3min.)
- duże koszty



W nadwoziu Laguny kombi zainstalowano kriogeniczny zbiornik ciekłego wodoru, mieszczący 8 kg gazu. Zestaw 135 ogniw paliwowych zapewnia napięcie 90 V i moc 30 kW oraz zasięg około 400 km.

- Mercedes-Benz



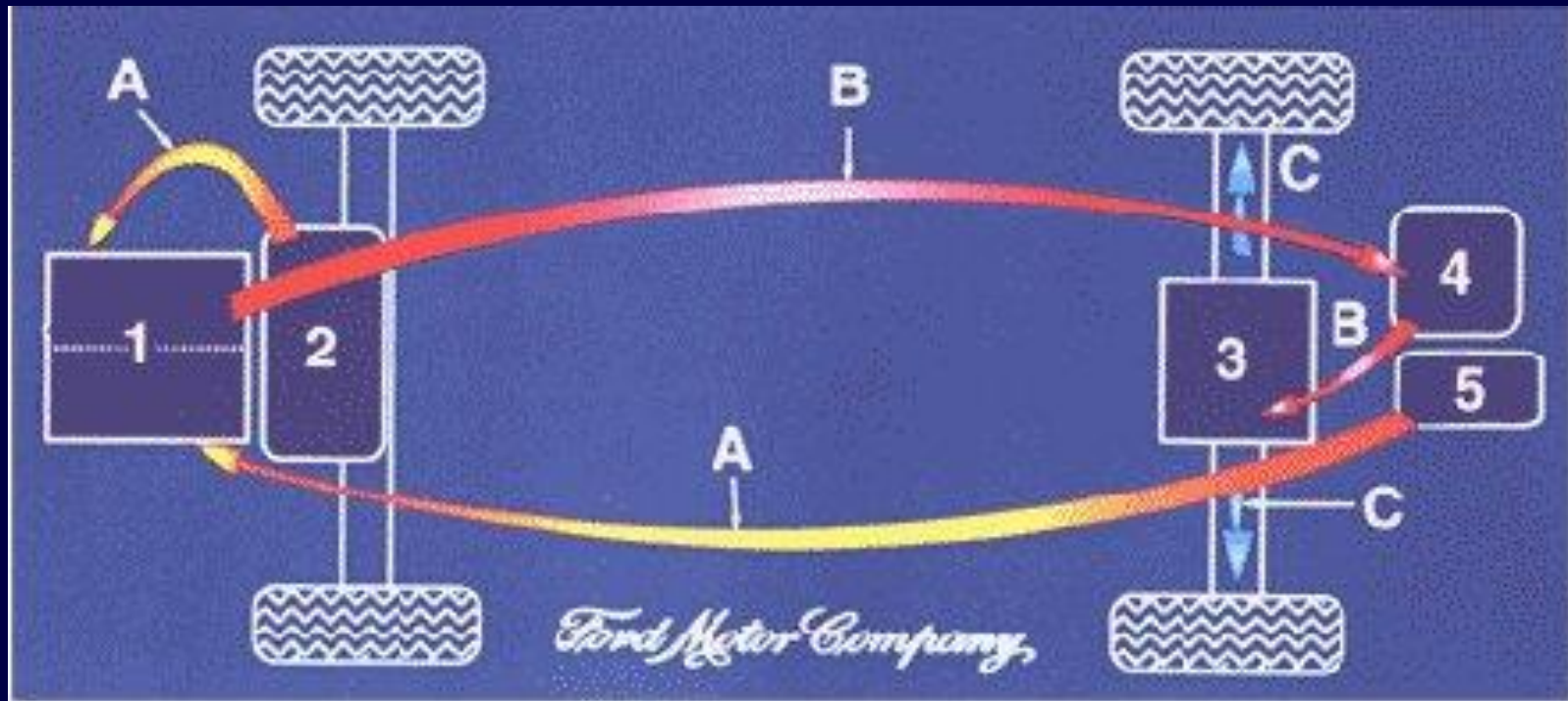
Schemat zasilania pojazdu NECAR 3 z reformingiem metanolu jako źródłem wodoru:

1 - zbiornik metanolu, 2 - reformer, 3 - ogniwo paliwowe, 4 - przetwornica, 5 - silnik trakcyjny, 6 - sprężarka dostarczająca powietrze do ogniwa

zasięg 500 km przy zbiorniku mieszczącym 50 dm³ metanolu. Osiągana prędkość maksymalna NECARA wyniesie 145 km/h, natomiast właściwości dynamiczne umożliwią uzyskiwanie prędkości 80 km/h w ciągu 13 sekund od startu.

Zastosowanie metanolu pozwala na użycie wygodnego w dystrybucji paliwa w ciekłej postaci, które rozkładane jest w pokładowym reaktorze na wodór, stosowany jako paliwo w ogniwie PEM oraz na odpadowy CO₂, który nieco psuje ideę pojazdu o zerowej emisji.

Prototyp Renault Fever



Schemat działania pojazdu z ogniwem paliwowym zasilanym ze zbiornika wodoru.

W konstrukcji tej zachodzi podwójna przemiana energii chemicznej (A-B) wodoru ze zbiornika (2) w elektryczną za pomocą ogniwa paliwowego (1). Uzyskany w ten sposób prąd jest kierowany do przetwornicy (4) i zamieniany na postać dogodną dla silników trakcyjnych (3), gdzie zachodzi jej przemiana na energię mechaniczną (B-C). Część energii elektrycznej jest używana do napędu sprężarki tłoczącej powietrze do ogniwa (C-A).

Pierwszy polski samochód z napędem wodorowym – „Premier”, 2016r.

Wspólny projekt konstruktorów Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i naukowców Wojskowej Akademii Technicznej. Nad jego powstaniem przez pół roku pracowały 23 osoby.

Hybryda: prąd+wodór,
270 KM,
Napęd na 4 koła,
Ogniwo paliwowe,
Silniki elektryczne,
zbiornik na wodór oparty na
wodorkach metali



Pierwsze seryjnie produkowane auto na wodór- Japonia 2014



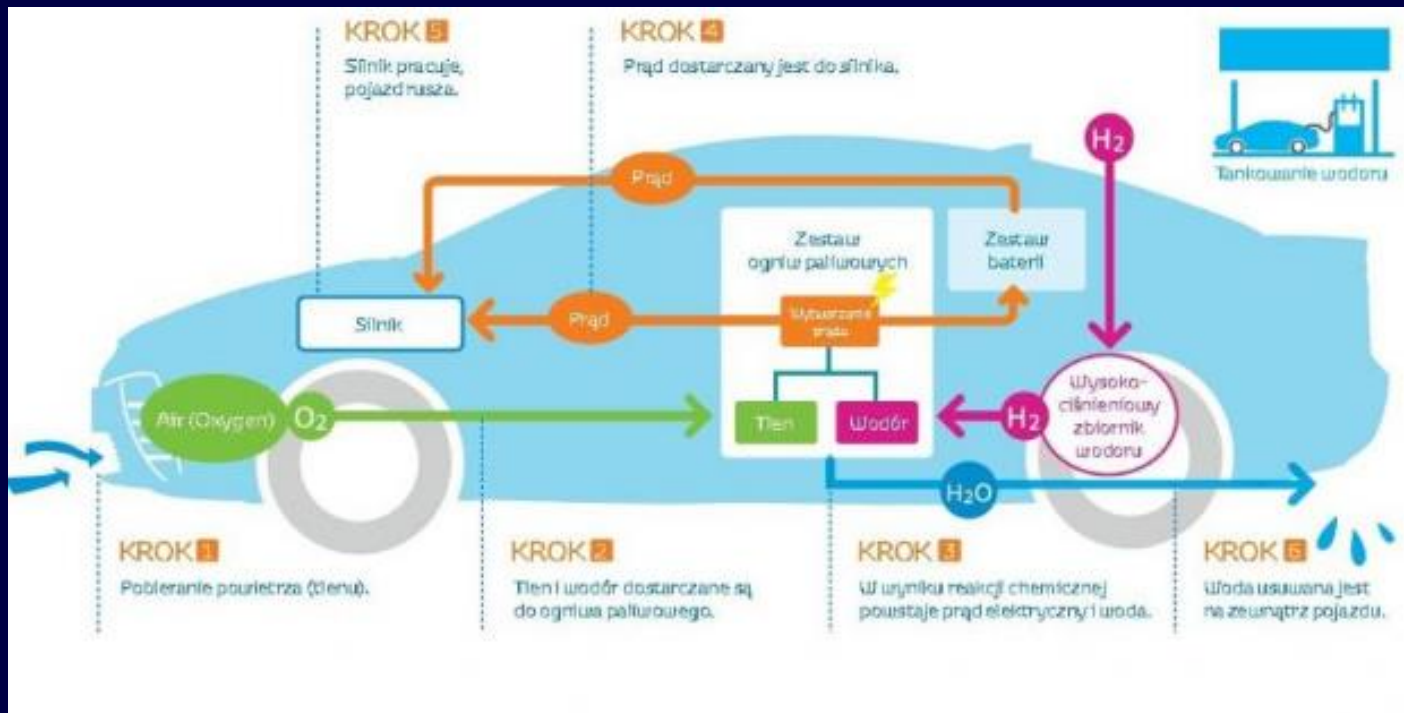
Toyota Mirai, ok.45 tyś.\$

Ogniwa paliwowe zasilają silnik elektryczny o mocy 154 KM.

<https://www.toyota.pl/new-cars/mirai/#/video/tfv2-1-0>

<https://www.toyota.pl/new-cars/mirai/#/video/tfv2-2-0>

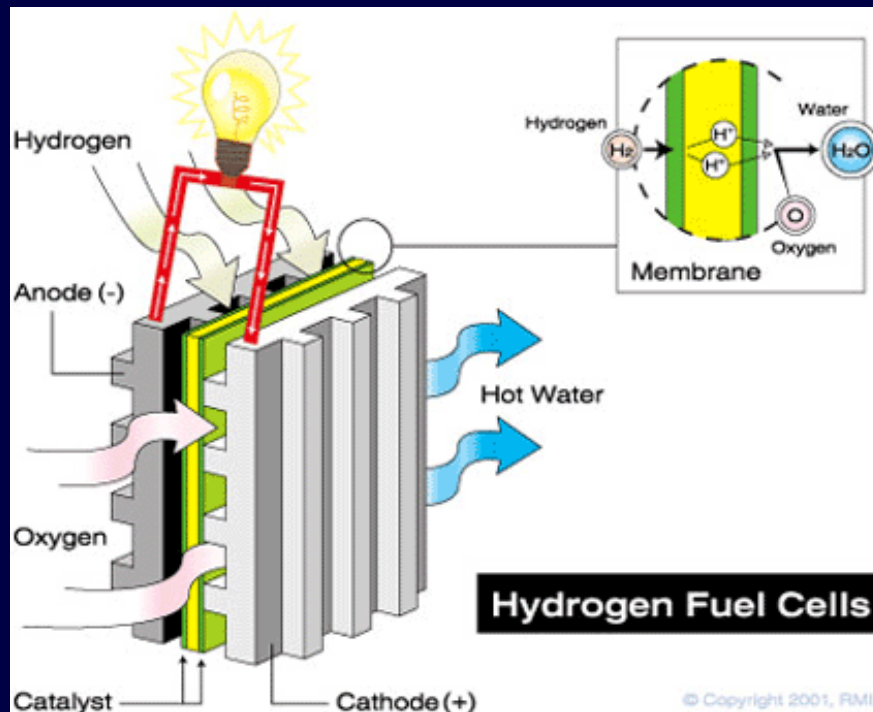
Toyota Mirai



<https://auto.dziennik.pl/aktualnosc/artykuly/608574,toyota-mirai-wodor-hybryda-samochod-elektryczny-nowa-generacja.html>

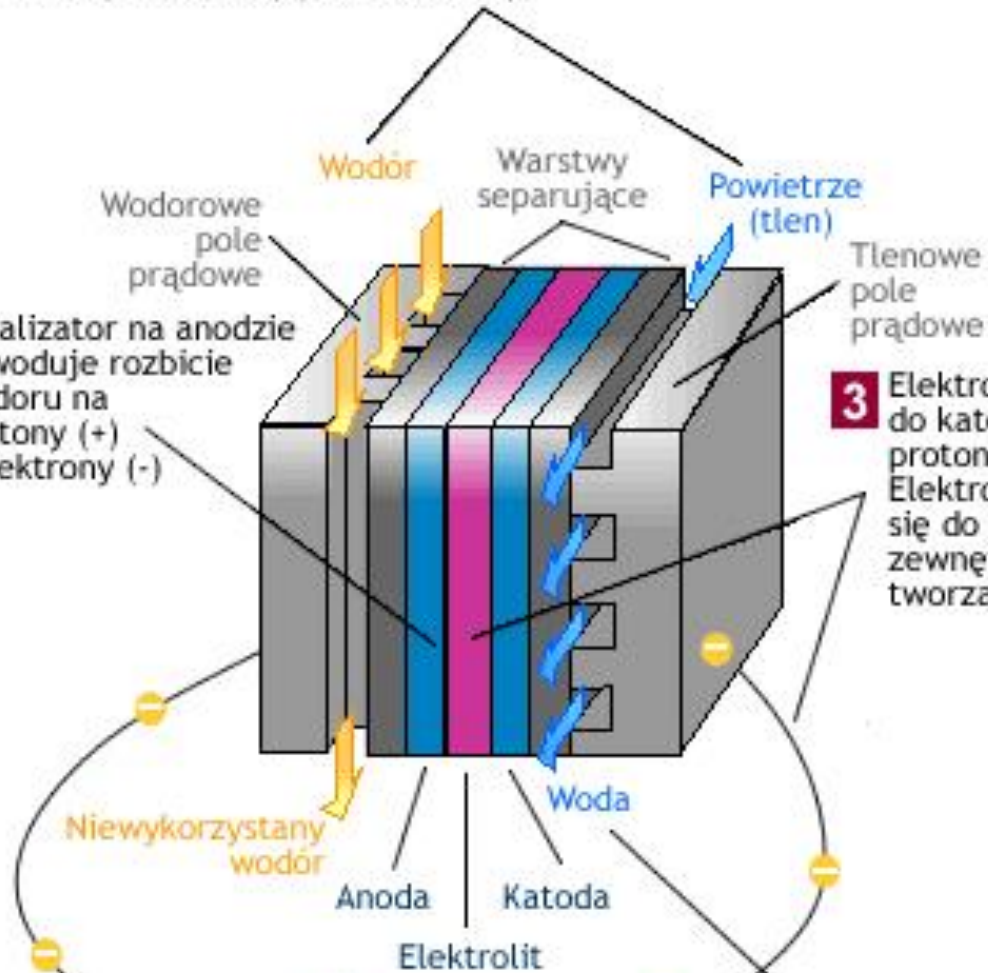
Ogniwa paliwowe

Ogniwo paliwowe są urządzeniami elektrochemicznymi przekształcającymi energię chemiczną paliwa bezpośrednio w energię elektryczną i ciepło. Zachodzą w nich procesy podobne do spalania ale zachodzące izotermicznie i bez płomienia.



Ogniwo składa się z układu dozowania paliwa (np. wodoru) oraz utleniacza (zazwyczaj tlenu zawartego w powietrzu) i dwóch elektrod (anody, katody) znajdujących się po przeciwległych stronach warstwy elektrolitu.

- 1** Wodór doprowadzany jest do anody
Tlen doprowadzany jest do katody



- 2** Katalizator na anodzie powoduje rozbitcie wodoru na protony (+) i elektrony (-)

- 3** Elektrolit przepuszcza do katody jedynie protony (+). Elektrony przemieszczają się do katody zewnętrznym obwodem, tworząc prąd elektryczny

- 4** Na katodzie elektrony i protony łączą się z tlenem tworząc wodę, która wydostaje się z ogniwa

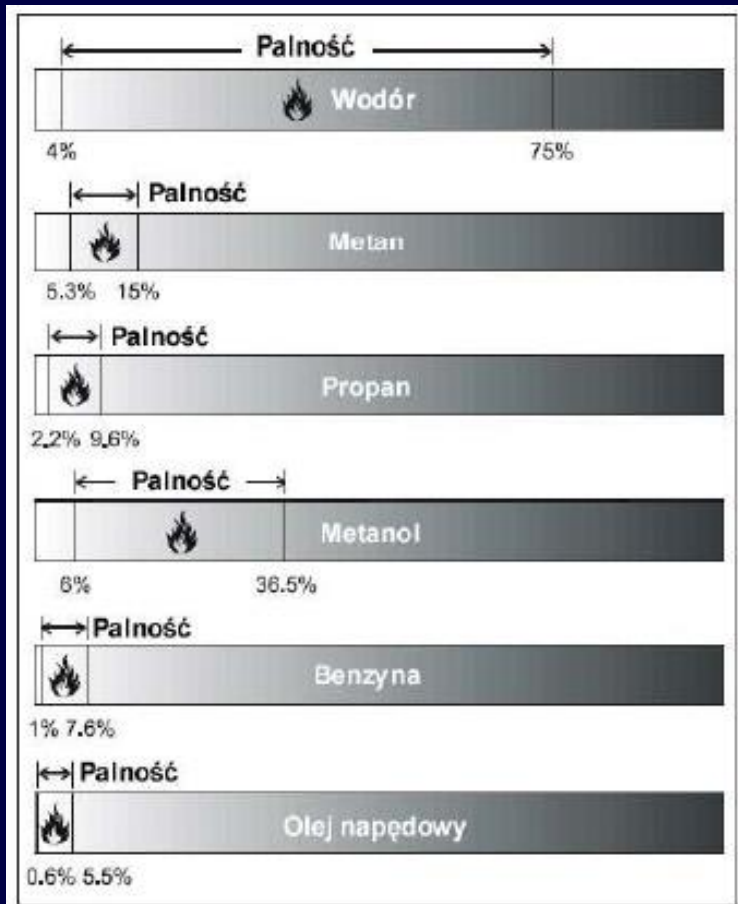
Wykorzystanie wodoru do
bezpośredniej produkcji energii
elektrycznej

Ogniwa paliwowe

- Najbardziej rozpowszechnione typy ogniw i ich dane

Ogniwo paliwowe	Temperatura pracy [°C]	Rodzaj elektrolitu	Paliwo	Utleniacz	Sprawność [%]
Alkaliczne	80-90	roztwór alkaliczny KOH, NaOH	wodór	tlen	50-65
Polimerowe	70-90	Membrana polimerowa	wodór, metanol	tlen, powietrze	50-65
Fosforowe	160-220	Kwas fosforowy H_3PO_4	wodór, metan	powietrze	35-45
Węglanowe	650	Węglan potasu K_2CO_3	wodór, metan, gaz węglowy	powietrze	45-60
Z tlenków metali	850-1000	Stabilizowany cyrkon i itr ZrO_2 , Y_2O_3	wodór, metan, gaz węglowy	powietrze	50-60

Granice palności wodoru i prędkość spalania



Prędkość spalania charakteryzuje nam dynamikę procesu spalania. Prędkość spalania dla mieszanki wodorowo-powietrznej wynosi 2,65 – 3,25 m/s. Dla mieszanek benzyny z powietrzem wynosi 0,37 – 0,43 m/s a metanu z powietrzem 0,37 – 0,45 m/s. Z powyższego zestawienia wynika wniosek, że dynamika procesu spalania wodoru jest dużo wyższa niż innych paliw.

Temperatura samozapłonu

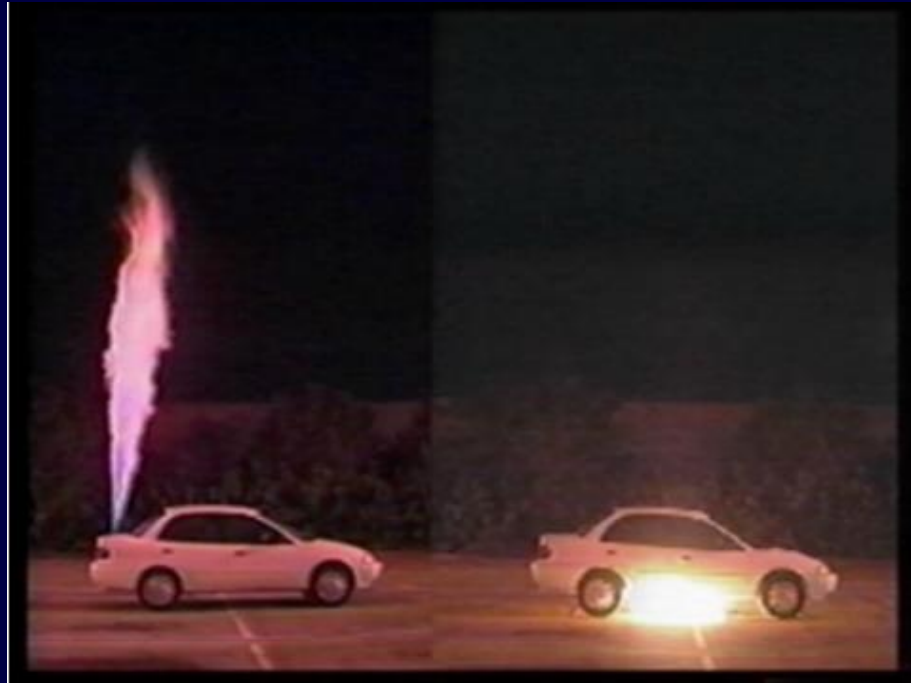
Paliwo	Temperatura samozapłonu [^o C]
Wodór	585
Metan	540
Propan	490
Metanol	385
Benzyna	od 230 do 480*

Temperatura samozapłonu jest to temperatura przy której ciepło wydzielone z reakcji utlenienia w jednostce czasu jest równe ciepłu wypromieniowanemu do otoczenia. Powyżej tej temperatury następuje gwałtowny wzrost prędkości reakcji utleniania i wydzielania się dużych ilości ciepła. Dla wodoru temperatura samozapłonu jest relatywnie wysoka w porównaniu z innymi paliwami (tab.).

Energia zapłonu

Energia zapłonu jest to najmniejsza wartość energii wyładowania iskrowego, jaka w danych warunkach może spowodować zapłon lub wybuch mieszaniny wybuchowej. Energia zapłonu wodoru wynosi tylko 0,02 mJ, o jeden rząd wielkości mniej niż gazu ziemnego (0,29 mJ) lub propanu (0,26mJ).

Bezpieczeństwo



Stan po 3sek. od zapalenia się zbiornika z wodorem (po lewej stronie) i zbiornika z benzyną (po prawej stronie) [15].

Bezpieczeństwo



Stan po 1 minucie od zapalenia się zbiornika z wodorem (po lewej stronie) i zbiornika z benzyną (po prawej stronie) [15].

Bezpieczeństwo



Stan po 1 min.30 sek. od zapalenia się zbiornika z wodorem (po lewej stronie) i zbiornika z benzyną (po prawej stronie) [15].

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ



Literatura

- [1] Louis Schlapbach & Andreas Züttel, NATURE | VOL 414 | 15 NOVEMBER 2001 | pp. 353-358
- [2] www.cafcp.org
- [3] DOE Hydrogen Program, S.Chalk et al.
- [4] J. Kieć, Odnawialne źródła energii, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Kraków, 2007.
- [5] S. Gołębiowska, K. Biernat, Analiza procesów magazynowania biowodoru jako paliwa.
- [6] K. Czaplicka-Kolarz, Scenariusze rozwoju technologicznego kompleksu paliwowo-energetycznego dla zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju. Część 1.
- [7] S. Niaz, T. Manzoor, A.H. Pandith, *Renew. Sustain. En. Rev.*, 2015, 50, 457–469. doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011
- [8] S. Gołębiowska, K. Biernat, Analiza procesów magazynowania biowodoru jako paliwa,
- [9] <http://www.bep-sa.pl/aktualnosci/chiyodas-spera-hydrogen-technology.html>
- [10] SMART GRID – PRZYSZŁOŚĆ ENERGETYKI. ASPEKTY WYBRANE S. Bielecki¹ 1. Instytut Techniki Ciepłej, Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa, Politechnika Warszawska, Warszawa.
- [11] J. Choma, M. Jaroniec, A. Zawiślak, *Wiad. Chem.*, 61 (2008) 5
- [12] Romański L., Wodór nośnikiem energii, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2007.

Literatura

- [13] Feldzensztajn A, Pacuła L., Pusz J., Wodór paliwem przyszłości, Instytut wdrożeń technicznych, internet.
- [14] Szymak P. , Metody magazynowania wodoru w platformach podwodnych, Logistyka-Nauka, 3/2011.
- [15] Swain M.R., Fuel Leak Simulation, Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535.

