



Foto – 1. Ciężarówka na wodór od Hino z technologią ogniw paliwowych Toyota.

Wodór – jako paliwo – cz. 2

Drogi, ale perspektywiczny

Przedstawiając energetyczne wykorzystanie wodoru oraz jego zalety nie sposób nie wspomnieć, w jaki sposób jest otrzymywany w formie gazu lub cieczy. Często w pierwszym skojarzeniu jest elektroliza wody, jest to jedna z metod otrzymywania wodoru, ale ponad 96% wodoru, który jest produkowany na świecie pochodzi z węglowodorów, czyli z paliw kopalnych, gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla.

Bartosz Dawidowicz

Oczywiście istnieją inne możliwości wytwarzania wodoru, ale w udziale globalnym są one niewielkie i często są w fazie rozwojowej i w trakcie badań. Ogólny procentowy udziałów substratów w produkcji wodoru obrazuje rys. 7.

Technologie wytwarzania wodoru możemy podzielić na procesy:

- termochemiczne – są to reforming gazu ziemnego, zgazowanie węgla i biomasy, termochemiczny rozkład wody, reforming biocieczy,
- elektroliza wody – rozkład wody pod wpływem energii elektrycznej,
- fotoliza wody – foto-elektrochemiczna, tj. dysocjacja cząsteczek wody przy udziale światła, oraz fotobiologiczna poprzez wykorzystanie światła i mikroorganizmów,
- procesy biologiczne – rozkład biomasy przez drobnoustroje – fermentacja oraz fotobiologiczny przy udziale mikroorganizmów.

Jak przedstawiono na rys. 7 najczęstszym substratem do produkcji wodoru jest gaz ziemny poddawany reformingowi. Popularność tego procesu wynika w dużym stopniu z opłacalności procesu. Metoda ta polega na przepuszczeniu metanu, podstawowego składnika gazu ziemnego, w obecności pary wodnej przez ceramiczne rurki

pokryte katalizatorem, do których doprowadzone jest ciepło, najczęściej ze spalania gazu ziemnego w temperaturze 700 – 1100°C. Sprawność tego procesu może osiągnąć nawet 90%.

Do produkcji wodoru z ropy naftowej i innych produktów ropopochodnych stosuje się reforming termiczny z częściowym utlenianiem, który jest procesem mniej sprawnym i wynosi około 75%. Opracowywane są również inne technologie produkcji wodoru takie jak kraking metanu, gdzie proces przebiega bez emisji CO₂. Innym substratem do produkcji wodoru w procesie reformingu jest alkohol etanolowy lub metanolowy.

Natomiast produkcja wodoru z węgla odbywa się w procesie zgazowania. Proces ten przebiega w wysokiej temperaturze 550 – 1900°C przy udziale czynnika zgazowującego najczęściej w postaci pary wodnej, gdzie dochodzi do konwersji węgla do postaci gazowej. W ten sposób powstaje gaz syntezowy zawierający przede wszystkim wodór, tlenek węgla oraz w niewielkich ilościach dwutlenek węgla oraz metan. Sprawność procesu wynosi około 65%.

Koszty produkcji wodoru poprzez gazyfikację węgla są wyższe w porównaniu do reformingu gazu ziemnego niemniej jednak koszt węgla jest niższy niż gazu ziemnego co w pewnym stopniu rekompensuje ogólne koszty procesu gazyfikacji. Proces zgazowania węgla można również przeprowadzić pod ziemią, bezpośrednio w złożach węgla

nawet na dużych głębokościach, gdzie wydobycie węgla jest nieopłacalne. Takie zgazowanie wykonuje się przez doprowadzenie czynnika zgazowującego przez odwierty do złoża, a odbiór powstałego gazu realizowany jest przez kanały wylotowe.

Alternatywą dla zgazowania węgla może być zastąpienie tego surowca biomasą w postaci odpadów z przemysłu drzewnego czy odpadów komunalnych. Wadą pozyskiwania wodoru z każdego węglowodorów jest przedostawanie się zanieczyszczeń do wodoru, które trzeba usunąć w kolejnym procesie technologicznym, aby zapewnić wysoką jakość końcowego produktu.

Elektroliza wody jest to proces, podczas którego prąd elektryczny doprowadzony do zanurzonych w cieczy elektrod (anody i katody) powoduje zachodzenie reakcji utleniania i redukcji, w wyniku czego na katodzie pod wpływem przepływających elektronów, tworzą się cząsteczki wodoru a na anodzie tworzą się cząsteczki tlenu. Elektrolizie można poddać zarówno czystą wodę, jak i wodne roztwory soli, kwasów i zasad, bądź też substancje organiczne. Metoda ta cechuje się dużym zużyciem energii elektrycznej stąd jej niewielkie udziały w ogólnej produkcji wodoru. Niemniej jednak obecnie coraz większe naciski kładzie się na wytwarzanie wodoru poprzez elektrolizę wykorzystując nadwyżki energii z odnawialnych źródeł energii w ten sposób otrzymujemy „zielony wodór” gdyż jest wytwarzany bez udziału paliw kopalnych. Proces elektrolizy w zależności od typu elektrolizera przebiega ze sprawnością 30 – 60%.

Perspektywnymi metodami produkcji wodoru są metody biologiczne, gdyż opierają się na zasobach takich jak energia słoneczna, woda i biomasa. Metody te można podzielić je na dwie grupy, fermentacyjne i oparte na biofotolizie. Jedną z odmian fermentacji stosowanych do produkcji wodoru jest fermentacja ciemna wodorowa zachodząca w warunkach beztlenowych przy udziale odpowiednich grup bakterii. Do fermentacji można wykorzystać wiele rodzajów surowców, takich jak odpady komunalne, przemysłowe, osady ściekowe, odpady rolnicze oraz odchody zwierzęce. Produktem fermentacji jest gaz składający się głównie z H_2 i CO_2 a także CH_4 lub H_2S w zależności od reakcji i zastosowanego substratu.

Inny rodzaj fermentacji to fotofermentacja, w której produkowany jest wodór w procesie fotosyntezy prowadzonej przez bakterie beztlenowe. Do tej grupy należą bakterie purpurowe i zielone siarkowe i bezsiarkowe. Kolejnym zjawiskiem wykorzystywanym w procesach biologicznego wytwarzania wodoru jest biofotoliza bezpośred-

nia i pośrednia. Biofotoliza bezpośrednia jest procesem, w którym za pomocą mikroorganizmów przy udziale światła dochodzi do rozkładu wody na wodór i tlen. Organizmy stosowane w tym procesie to głównie mikroglony, np. zielenice. Przykładowe gatunki glonów, stosowanych w produkcji wodoru to *Chlamydomonas reinhardtii*, *Platymonas subcordiformis*, *Scenedesmus obliquus* oraz *Chlorella fusca*.

Natomiast w biofotolizie pośredniej wodór produkowany jest przez sinice, które w pierwszym etapie w wyniku fotosyntezy redukują dwutlenek węgla do węglowodanów a te z kolei w drugim etapie ulegają rozkładowi częściowo na drodze fermentacji i częściowo pod wpływem światła. Wykorzystanie metod biologicznych jest obecnie trudne i kosztowne ze względu na wysokie koszty bioreaktorów, małą efektywność oraz problemy związane z koniecznością rozdzielenia stref produkcji wodoru i tlenu.

Metody oczyszczania wodoru

Jak wspomniano wcześniej, wodór otrzymany w wyniku konwersji węglowodorów wymaga oczyszczenia z pozostałości poprocesowych. Jest to konieczne, gdyż większość urządzeń wykorzystujących wodór wymaga wysokiej klasy czystości gazu. Zanieczyszczeniami w przypadku reformingu metanu są głównie tlenki węgla, a w przypadku reformingu ropy naftowej i zgazowania węgla są to węgiel i tlenki węgla, metan, azot, siarkowodor. Obecnie stosowanymi metodami oczyszczania są procesy adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA), metody niskotemperaturowe oraz metody dyfuzyjne.

Magazynowanie wodoru

Wodór na skalę przemysłową może być przechowywany pod ziemią w jaskiniach, formacjach wodonośnych i przestrzeniach pozostałych po wydobyciu ropy naftowej i gazu. Systemy podziemnego magazynowania wodoru są zbliżone do systemów magazynowania gazu ziemnego. W rzeczywistości istnieją takie magazyny np. w Kilonii (Niemcy) i Teeside (Wielka Brytania).

Aby wodór mógł być konkurencyjny z obecnie stosowanymi paliwami konwencjonalnymi zwłaszcza w systemach mobilnych, konieczne jest opracowanie opłacalnych i efektywnych metod jego magazynowania. Podstawowym problemem w tej dziedzinie jest jego niska gęstość – w stanie ciekłym jest 10-krotnie niższa niż gęstość benzyny. Wynika z tego, że litr ciekłego wodoru gromadzi tylko 1/3 energii, jaką gromadzi litr benzyny. Dodatkowym utrudnieniem jest silna wybuchowość wodoru w kontakcie z powietrzem w bardzo dużym zakresie jego stężenia oraz jego przenikliwość. Stąd zbiorniki na wodór powinny wyróżniać się wysoką pojemnością wolumetryczną, efektywnym przebiegiem napełniania i opróżniania zbiornika, prostą konstrukcją, bezpieczeństwem stosowania i niską ceną.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą przechowywania wodoru jest forma sprężona wodoru w zbiornikach metalowych lub kompozytowych. Magazynowanie wodoru w stacjonarnych zbiornikach jest mniej problematyczne niż w zbiornikach wykorzystywanych w motoryzacji.



Rys. 7. Produkcja wodoru na świecie

W stacjonarnych instalacjach wodorowych wielkość zbiornika jak i jego masa mają mniejsze znaczenie niż w pojazdach, więc wodór przechowywany jest głównie w stalowych zbiornikach pod ciśnieniem do 20 MPa.

W zastosowaniach mobilnych wyzwaniem jest konstrukcja zbiornika, który powinien się cechować niewielkimi wymiarami, nie ograniczając miejsca w pojeździe oraz mieć niewielką masę a przy tym być w stanie zgromadzić jak najwięcej wodoru, co przekłada się na zasięg pojazdu na jednym tankowaniu. W związku z tym stosuje się lżejsze zbiorniki kompozytowe, w których wodór jest sprężony nawet do 70 MPa.

Większą ilość energii paliwa można zgromadzić w tej samej objętości stosując wodór skroplony. Skraplanie wodoru jest procesem znacznie droższym niż jego sprężanie, ponieważ skroplenie, jak i utrzymanie go w tym stanie, wiąże się z poniesieniem znaczących nakładów energetycznych. Zbiorniki do magazynowania ciekłego wodoru muszą być stale schładzane oraz izolowane termicznie od otoczenia. Magazynowanie wodoru w zbiorniku o małej pojemności jest ekonomicznie nieopłacalne.

Obiecującą formą przechowywania wodoru jest wiązanie wodoru z innymi pierwiastkami w postaci wodorków. Wiele rodzajów wodorków metali chętnie absorbuje i desorbuje na swojej powierzchni wodór w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Jednym z ciekawych wodorków jest wodorek palladu, który potrafi pochłaniać wodór w ilości, która stanowi 900 krotność swojej objętości w temperaturze pokojowej.

Przechowywanie wodoru w ten sposób jest procesem odwracalnym zachodzącym zarówno wewnątrz, jak i na powierzchni ciał stałych. Wodorki metali stanowią interesujący materiał do magazynowania wodoru ze względu na takie właściwości jak: niskie ciśnienie procesowe, odwracalność procesu, niska temperatura procesowa, bezpieczeństwo stosowania, wyższa objętościowa gęstość energii niż ciekłego wodoru. Desorpcja wodoru zmagazynowanego w wodorkach metali następuje zazwyczaj

wskutek podwyższenia temperatury oraz obniżenia ciśnienia układu.

Główne wady zbiorników z wodorkami metali to duży ciężar i cena materiału. Ponadto napełnianie tych zbiorników jest procesem dłuższym niż proces napełnienia zbiornika sprężonego wodoru.

Kolejnym sposobem magazynowania wodoru jest jego przechowywanie w związkach chemicznych - wodorkach 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. Najczęściej wykorzystywany jest borowodorek sodu (NaBH_4). Uwalnianie wodoru z NaBH_4 zachodzi na drodze egzotermicznej reakcji hydrolizy, przebiegającej w temperaturze pokojowej.

Największą zaletą wodorków chemicznych jest wysoka pojemność magazynowanego w nich wodoru, natomiast główną wadą tej formy przechowywania wodoru jest jej nieodwracalność. W przypadku zastosowania w pojazdach samochodowych, zużyte paliwo musi być usuwane z pojazdu, a następnie zostać zregenerowane na stacji paliw, co stanowi duże utrudnienie w praktycznym jej wykorzystaniu.

Perspektywnymi magazynami wodoru mogą być wysoko porowate, o dużej powierzchni właściwej, materiały węglowe. Przechowywanie wodoru, zarówno cząsteczkowego, jak i atomowego w materiałach węglowych odbywa się na drodze reakcji elektrochemicznych, sorpcji fizycznej na powierzchni ciał stałych. Desorpcja wodoru z materiałów węglowych zachodzi dzięki dostarczeniu do układu odpowiedniej ilości energii cieplnej. Do najczęściej rozpatrywanych w charakterze magazynów wodoru materiałów węglowych można zaliczyć: węgiel aktywny, grafit, fulereny oraz nanorurki węglowe.

Posumowanie

Obecnie wodór jest stosunkowo drogim paliwem, cena 1 kg wodoru na stacji tankowania to ponad 5 €, (olej napędowy to 1,2 € za litr) jednak w ciągu kilku lat może to ulec zmianie. Wzrost cen paliw kopalnych a zwłaszcza opłaty dotyczące emisji zanieczyszczeń mogą sprawić, że w przyszłości jego cena stanie się atrakcyjniejsza. Kolejnym problemem są wysokie ceny urządzeń do konwersji energii z wodoru, tzn. ogniw paliwowych, instalacji wodorowych ze zbiornikami, systemów bezpieczeństwa itp.

Przykładowo, koszt wodorowej Toyoty Mirai to ponad 57500 USD, natomiast Toyota Corolla z napędem tradycyjnym to koszt ok. 20000 USD. Poza ceną urządzenia i ceną paliwa jest jeszcze problem z bardzo słabo rozwiniętą siecią stacji tankowania wodoru.

Na stronie internetowej <https://www.h2stations.org> można zobaczyć, jak wygląda infrastruktura stacji paliwowych wodorowych na świecie. Rozmieszczenie stacji tankowania w części Starego Kontynentu przedstawiono na rys. 8. W Europie pod tym względem prym wiodą Niemcy, niemalże po całym kraju można się poruszać samochodem zasilanym wodorem biorąc pod uwagę, że na jednym tankowaniu można przejechać od 300 do 600 km. W Polsce obecnie nie ma jeszcze komercyjnych stacji tankowa-



Foto – 2. W Japonii i Stanach Zjednoczonych Mirai będzie kosztować około 57 500 USD, jednak w obu państwach na nabywców czekają spore dopłaty. Rząd japoński dopłaci jedną trzecią ceny samochodu, zaś w USA wsparcie wyniesie 8 000 USD. Ponadto właściciele Toyoty na wodór będą mogli przez 3 lata tankować za darmo



Rys. 8. Stacje tankowania wodoru w Europie

nia, ale w najbliższym czasie Grupa LOTOS planuje wybudowanie dwóch takich stacji w Gdańsku i Warszawie.

Zastosowanie wodoru w energetyce zawodowej to głównie problemy z tanim i niskoemisyjnym pozyskaniem czystego wodoru w ogromnych ilościach, jego dystrybucją i magazynowaniem. Wytwarzanie wodoru na dużą skalę w procesach elektrolizy wody przy użyciu energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii jest niewystarczające, metody biologiczne są mało wydajne, stąd w chwili obecnej konwersja paliw kopalnych do wodoru jest najbardziej rozsądnym podejściem.

Przed nami jeszcze dużo wyzwań technologicznych do pokonania, aby można było powiedzieć, że wodór będzie powszechnym nośnikiem energii. Cały czas prowadzone są intensywne prace nad technologią wodorową na wielu płaszczyznach, od pozyskiwania wodoru poprzez urządzenia do konwersji energii do magazynowania i transportu wodoru. Stąd powstaje wiele instytucji i organizacji zajmujących się promocją i rozwojem tej technologii. Przykładem może być utworzenie w ramach Gdańskiego Klastra Wodorowego, Pomorskiej Doliny Wodorowej mającej na celu zwiększenie udziału wodoru jako paliwa w transportowym mikście energetycznym Województwa Pomorskiego.

Nie sposób na zakończenie nie zwrócić uwagi na często pojawiające się stwierdzenie, że przez rozwinięcie i rozpowszechnienie technologii wodorowych i odnawialnych źródeł energii zrezygnujemy wydobywania klasycznych paliw, ale czy tak naprawdę będzie to możliwe? Ropa, węgiel i gaz ziemny to nie tylko paliwo, ale też surowce do wytwarzania wielu produktów przemysłu chemicznego, metalurgicznego (produkcja stali), produkcji tworzyw

szucznych, przemysłu włókienniczego, farmaceutycznego, kosmetycznego, spożywczego i wielu innych, więc mówiąc, że można najbliższym czasie zrezygnować całkowicie z wydobycia tych surowców jest bardzo nierozsądne. Przed nami są duże wyzwania technologiczne, aby można było powiedzieć, że wodór będzie powszechnym nośnikiem energii. Kiedy to będzie? Czekajmy i obserwujmy, co dzieje się wokół nas i w jakim kierunku będziemy podążali.

Bartosz Dawidowicz
Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny,
Katedra Energetyki i Aparatury Procesowej

LITERATURA

- [1] Alstom mobility by nature, www.alstom.com/pl/press-releases-news/2018/9/swiatowa-premiera-pociagi-alstom-o-napedzie-wodorowym-wyjechaly-na-tory, (data dostępu 30.01.2020),
- [2] Dr Roger Billings, <https://www.rogerbillings.com/hydrogen/> (data dostępu 30.01.2020),
- [3] Energa: Największa w Polsce farma fotowoltaiczna powstała w Gdańsku, <https://media.energa.pl/pr/287548/najwieksza-w-polsce-farma-fotowoltaiczna-powstala-w-gdansk> (data dostępu 30.01.2020),
- [4] Farma Wiatrowa Zagórze, https://pl.wikipedia.org/wiki/Farma_Wiatrowa_Zagorze, (data dostępu 30.01.2020),
- [5] Hydrogen Compared with other Fuels, <https://h2tools.org/bestpractices/hydrogen-compared-other-fuels> (data dostępu 30.01.2020),
- [6] <https://www.globenewswire.com/news-release/2014/02/19/611481/10068981/en/World-s-Largest-Fuel-Cell-Park-Completed-in-South-Korea.html>, (data dostępu 30.01.2020),
- [7] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy - Hydrogen Production Processes, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>, (data dostępu 30.01.2020),
- [8] Orlen, <https://www.orlen.pl/PL/DlaBiznesu/Paliwa/Benzyny/Strony/BenzynaBezolo-wiowa95.aspx>, (data dostępu 30.01.2020),
- [9] PGNiG, http://pgnig.pl/documents/19067/978516/Karta_charakterystyki_-_Gaz_Ziemny_niskie_cisnienie_ver_1_2.pdf/b46be3e1-d76c-4e28-8801-f9424f5d6960, (data dostępu 30.01.2020),
- [10] Klaster Technologii Wodorowych i Czystych Technologii Węglowych, <http://klasterwodorowy.pl/pomorska-dolina-wodorowa,53,pl>, (data dostępu 03.02.2020)