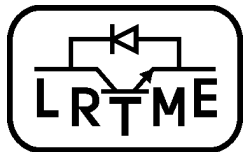


PROIZVODNJA IN SHRANJEVANJE VODIKA



Katedra za mehatroniko

Laboratorij za regulacijsko tehniko in močnostno elektroniko

Štud. leto 2012/2013

Zakaj vodik?

- Ker je obnovljiv vir energije
- Ker so njegove zaloge neomejene
- Ker se ob zgorevanju ne povzroča okolju nevarnih emisij
- Ker ima veliko gostoto energije na enoto mase
- Ker ni strupen

Vir energije	Način skladiščenja	Specifična energija (kWh/kg)
vodik	tekoči vodik (-253°C)	33,4
	kovinski hidrid	0,58
naravni plin	tekoče stanje (-162°C)	13,9
propan	tekoče stanje	12,9
metanol	tekoče stanje	5,6
bencin	tekoče stanje	12,3
Pl. olje	tekoče stanje	11,6
El. energija	Pb baterija	0,03

Kurilna vrednost snovi

	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈
Gostota (kg/m ³) (pri NTP)	0,08376	0,65	2,01
Spodnja kurilnost (kJ/kg) (pri NTP)	119 930	50 020	45 600
Zgornja kurilnost (kJ/kg) (pri NTP)	141 860	55 530	50 360
Temperatura samovžiga (°C)	530	645	510
Koncentracija vžiga (vol.%)	4,1 – 72,5	5,1 – 13,5	2,5 – 9,3
Najv. hitrost plamena (m/s)	3,46	0,43	0,47

- Ker ima visoko kurilnost
- Ker ne povzroča korozije
- Ker se v zraku hitro veže na ostale elemente v atmosferi

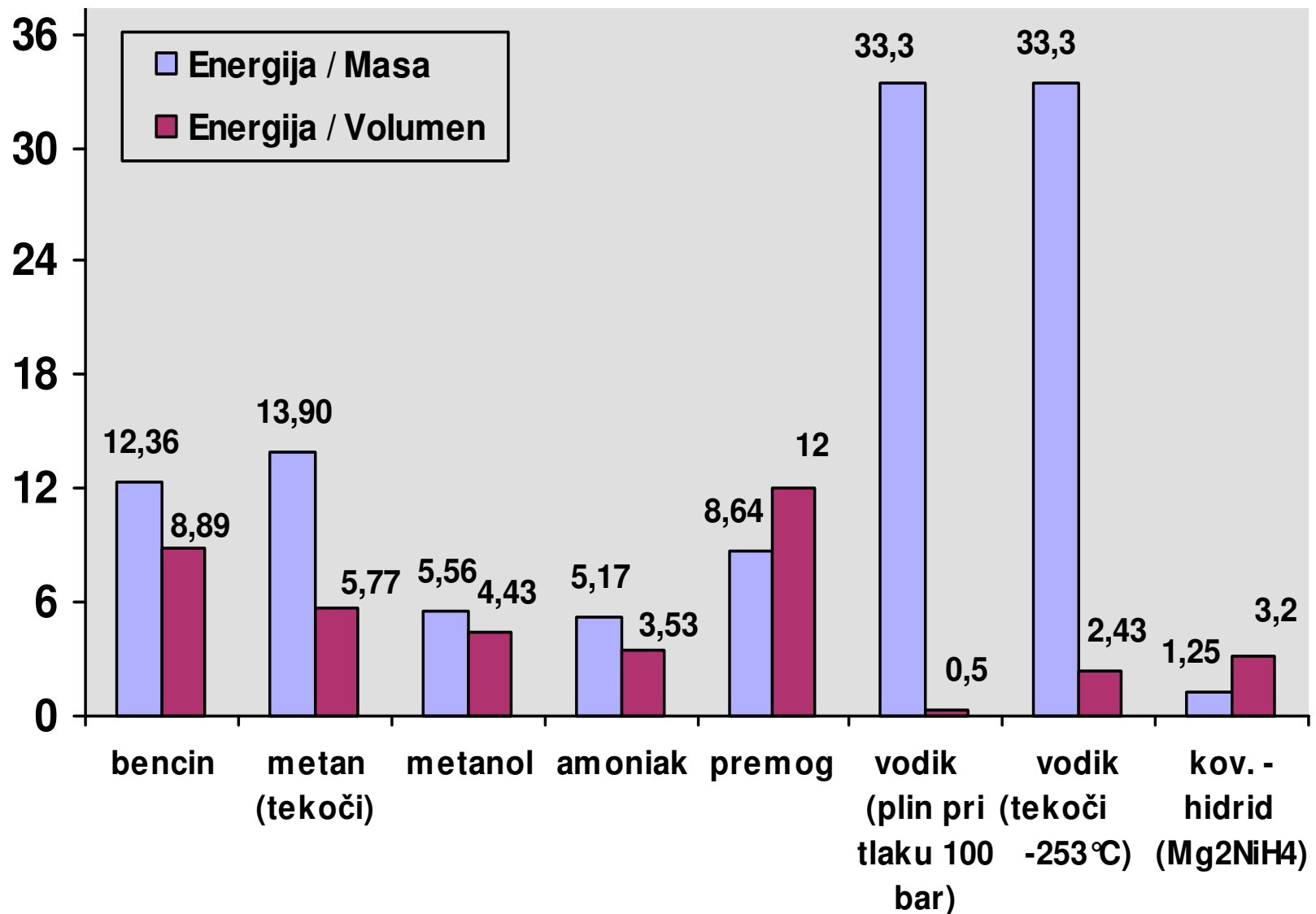
Slabe lastnosti vodika

- Ima majhno gostoto energije glede na volumen
- Nevarnost eksplozije v slabo zračenih prostorih
- Molekule vodika so zelo majhne
- Vodik izgoreva z značilnim svetlomodrim plamenom, ki je na dnevni svetlobi težko opazen
- V naravi ni neposredno dostopen

Vir energije	Način skladiščenja	Energijska gostota (kWh/l)
Vodik	plin	0,53
	tekoči vodik (-253°C)	2,43
	kovinski hidrid	3,18
Naravni plin	plin	2,58
	tekoče stanje (-162°C)	5,8
Propan	tekoče stanje	7,5
Metanol	tekoče stanje	4,42
Bencin	tekoče stanje	8,89
Pl. olje	tekoče stanje	9,7
El. energija	Pb baterija	0,09

Energijska gostota snovi

[kWh/kg – kWh/l]



Proizvodnja vodika

1. Termične metode:

- parno preoblikovanje zemeljskega plina (SMR)
- termokemična ločitev vode
- uplinjanje
- piroliza

2. Elektrokemijske metode:

- elektroliza
- fotoelektroliza

3. Biološke metode

Proizvodnja vodika

Metoda	Proces	Vir iz katerega pridobimo vodik	Vrsta potrebne energije	Emisije
Termična	SMR	Metan	Toplota, para	CO ₂
	Termokemična ločitev vode	Voda	Toplota	ni emisij
	Uplinjanje	Premog, biomasa	Para in kisik pri vis. temp. in tlaku	CO ₂
	Piroliza	Biomasa	Toplota, para	CO ₂
Elektrokemična	Elektroliza	Voda	Električna energija	odvisno od načina pridobivanja električne energije
	Fotoelektroliza	Voda	Sončna energija	ni emisij
Biološka	Fotobiološki proces	Voda	Sončna energija	ni emisij

Proizvodnja vodika (SMR)

- Vodik pridobimo s parno preobrazbo zemeljskega plina
- Razmeroma visoke potrebne temperature za proizvodnjo vodika (850°C, 25 bar)
- Največ vodika se proizvede SMR metodo (90%)
- Najcenejši način proizvodnje vodika
- Izkoristek procesa znaša med 70% in 90%

Proizvodnja vodika (SMR)

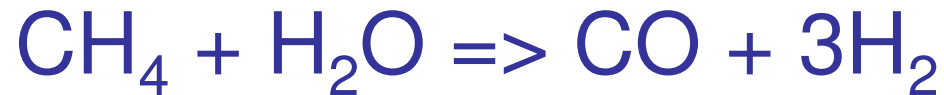
- Para se proizvede z uparjanjem vode v posebnih kotlih
- Za proizvodnjo pare lahko uporabimo različna goriva
- Potrebno čiščenje dimnih plinov

Proizvodnja vodika (SMR)

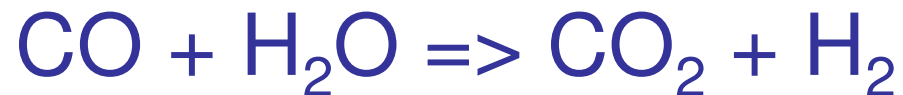
- Opis procesa:

Proizvodnja vodika poteka v dveh korakih:

1. korak



2. korak



Proizvodnja vodika (termokemična ločitev vode)

- Uporaba zelo visokih temperatur (nad 2500°C)
- Disociacija vode v enem koraku



- Zaradi uporabe visokih temperatur se ne poslužujemo pridobivanja vodika na opisan način, ampak se disociacija vode doseže v več korakih pri nižjih temperaturah z uporabo ustreznih spojin, ki nam omogočajo krožni kemijski proces in sicer:

Proizvodnja vodika (termokemična ločitev vode)

- uporaba žveplovega dioksida (SO₂) in joda (I₂)

• Opis procesa:

1. Voda reagira z žveplovim dioksidom in jodom po spodnji enačbi

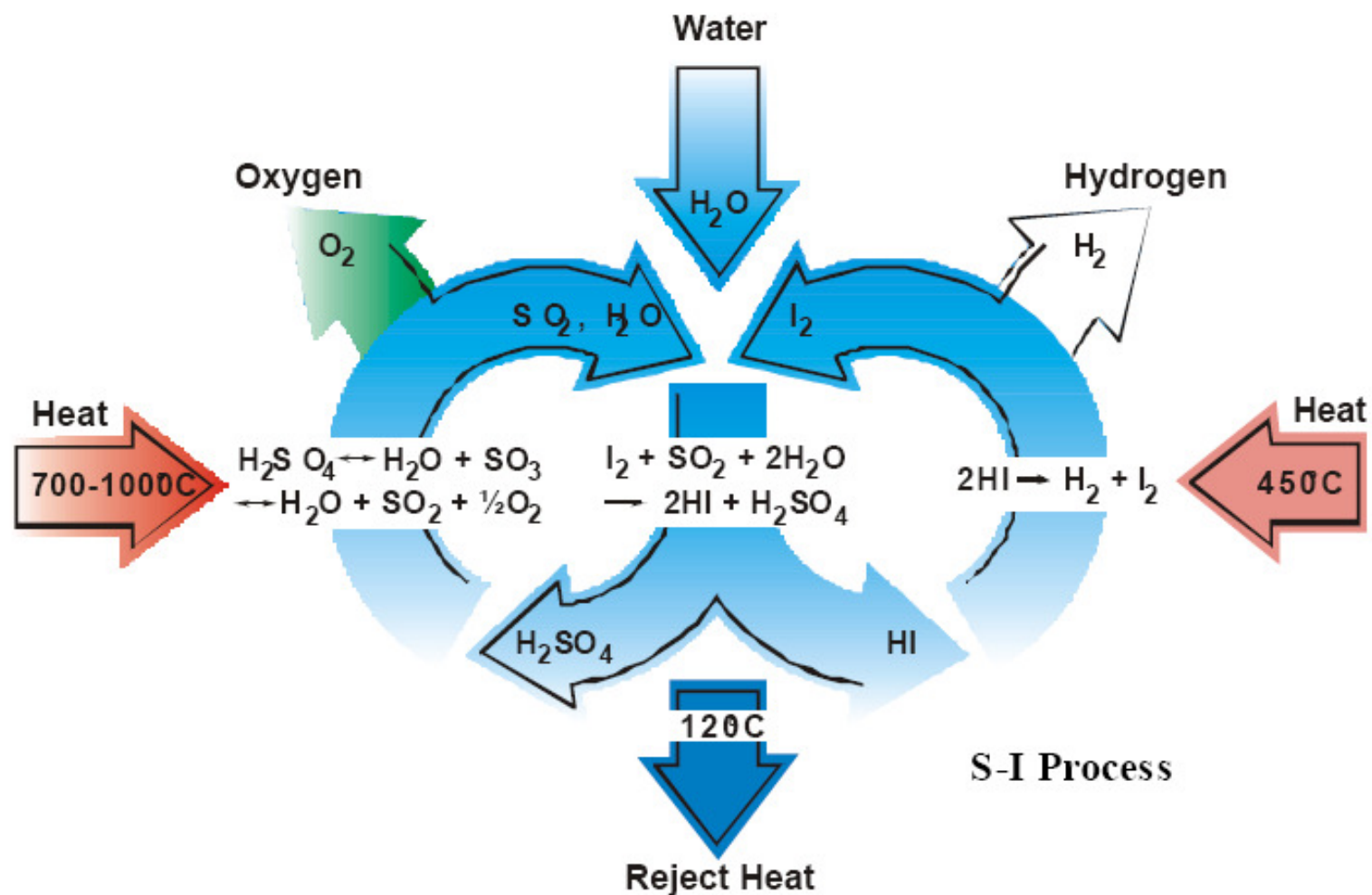


2. Vodikov jodid in žveplena kislina se ločita, pod vplivom razmeroma visokih temperatur pa potekata naslednji reakciji:

Proizvodnja vodika (termokemična ločitev vode)



Proizvodnja vodika (termokemična ločitev vode)



Proizvodnja vodika (uplinjanje in piroliza)

- Uplinjanje: - uplinjanje biomase ali premoga pri visokih temperaturah (800°C) z dovajanjem kisika
- dobljeni plin, ki je bogat z vodikom (30%), nato izpostavimo visokim temperaturam za pridobitev vodika (SMR)

Proizvodnja vodika (uplinjanje in piroliza)

- tako pridobljen vodik predstavlja okoli 12% do 17% mase uporabljene suhe biomase

Proizvodnja vodika (uplinjanje in piroliza)

Piroliza: - (uporabimo biomaso)

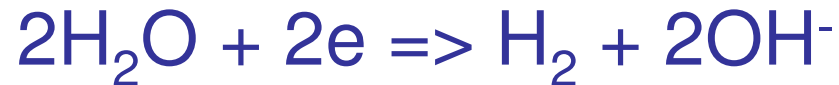
- podoben postopek, le da se poslužujemo nižjih temperatur (do 700°C) brez dovajanja kisika
- končni produkt pirolize je plin in bio-olje
- tudi v tem primeru sledi parna preobrazba dobljenih plinov oz. bio-olja

Proizvodnja vodika (elektroliza)

- Vodik pridobimo s pomočjo elektrolize vode
- Električni tok (pozitivni ioni) steče iz anode v vodo, izhaja pa pri katodi
- Elektroni pa stečejo iz katode v vodo, izhajajo pa pri anodi

Proizvodnja vodika (elektroliza)

- Na katodi se zato odvija naslednja reakcija:



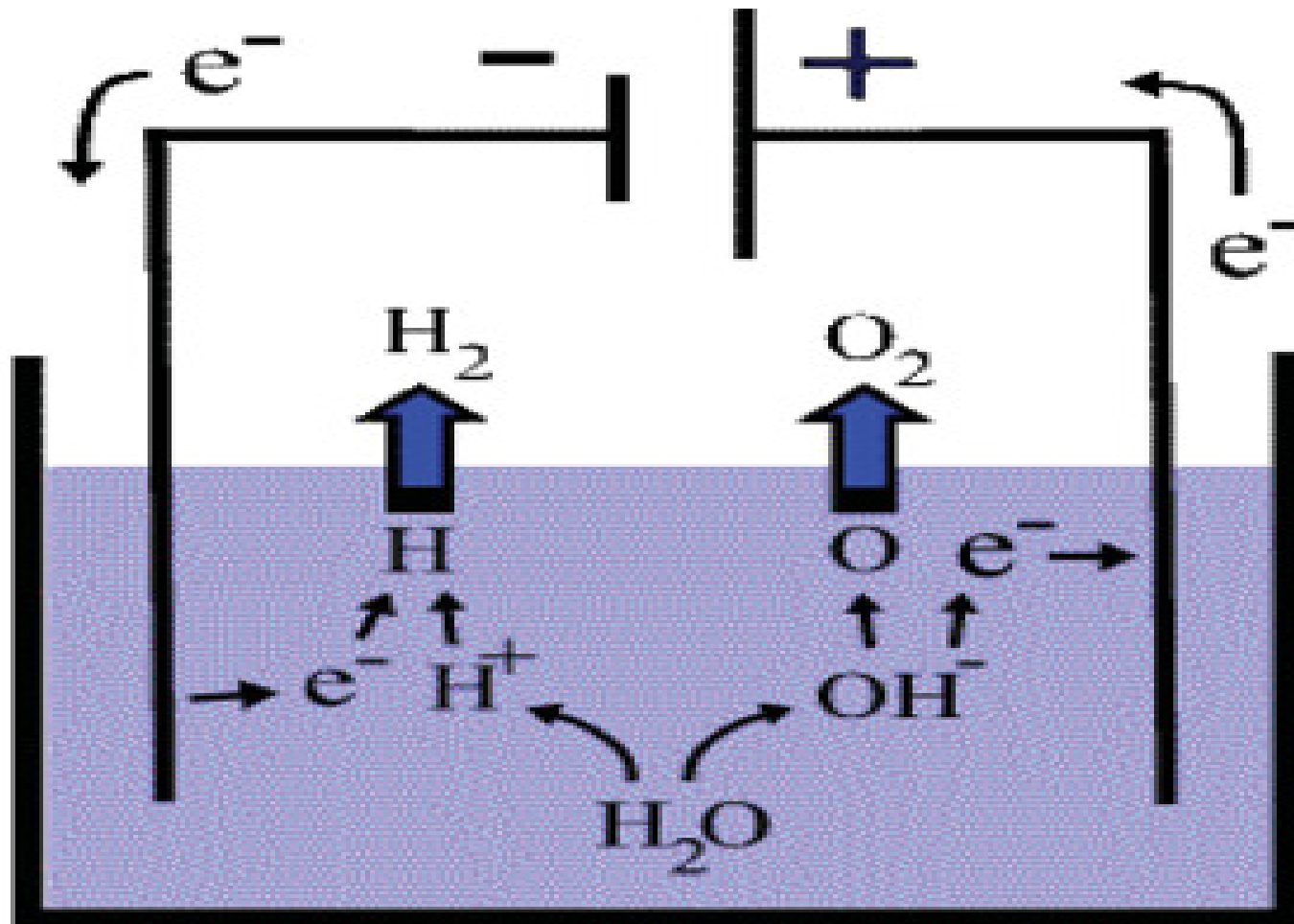
- Na anodi pa se odvija sledeča reakcija:



- Celotni proces ponazarja spodnja formula:



Proizvodnja vodika (elektroliza)



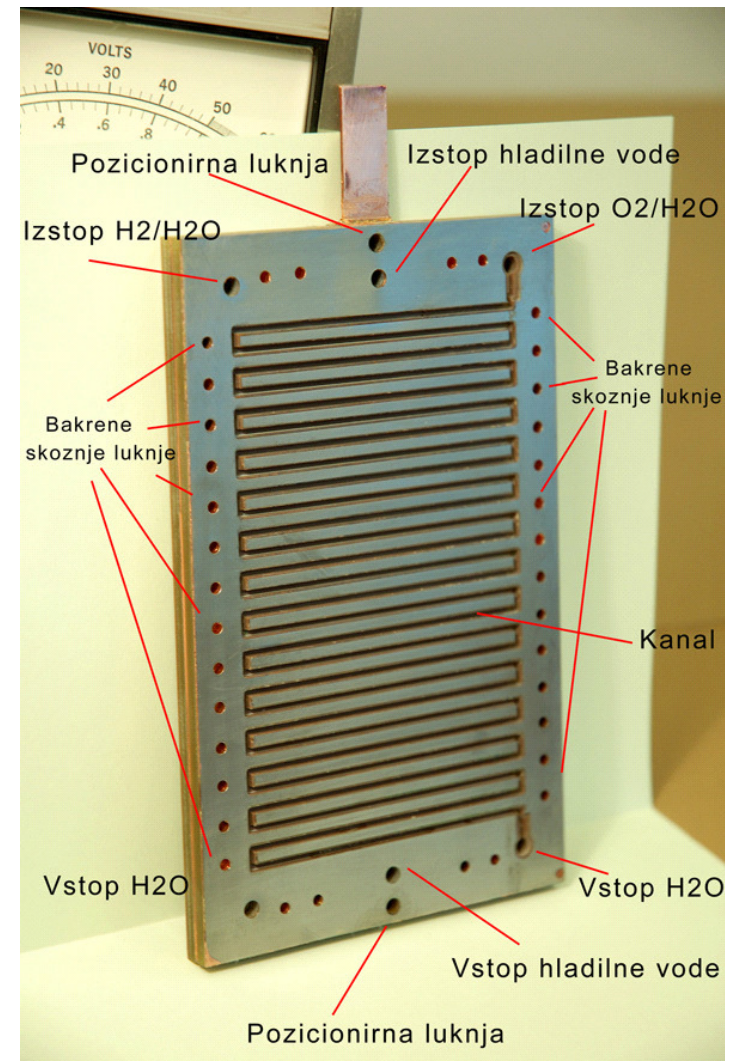
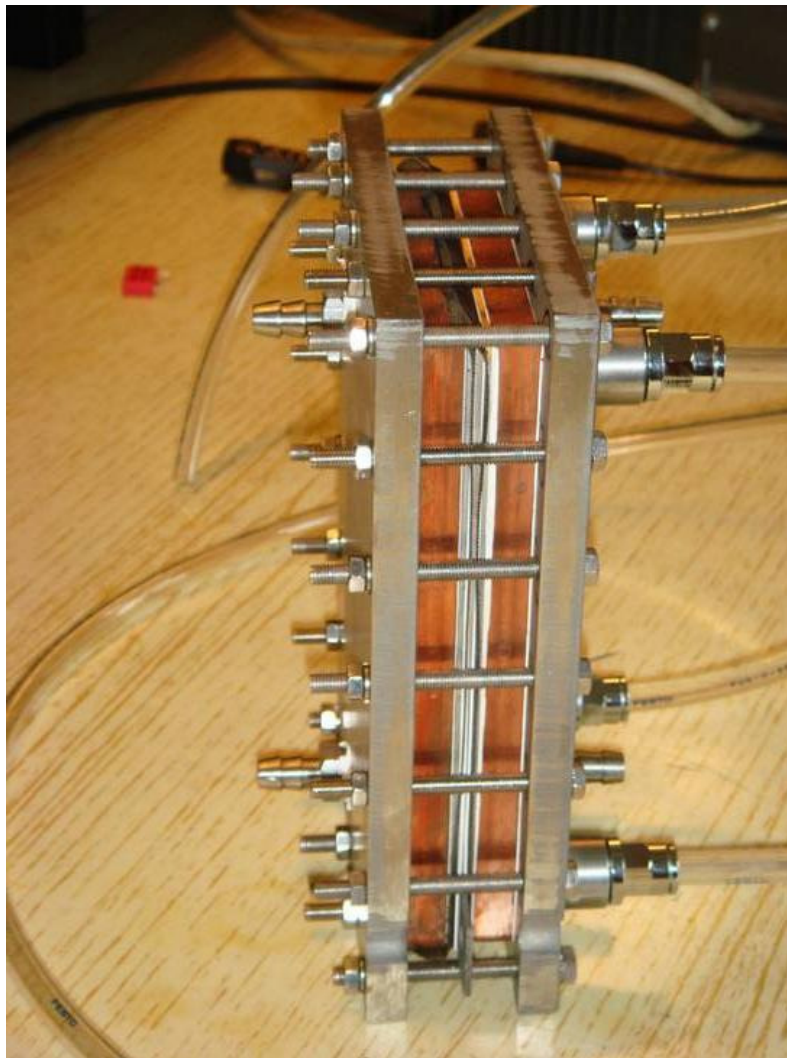
Proizvodnja vodika (elektroliza)



Proizvodnja vodika (elektroliza)



Proizvodnja vodika (elektroliza)

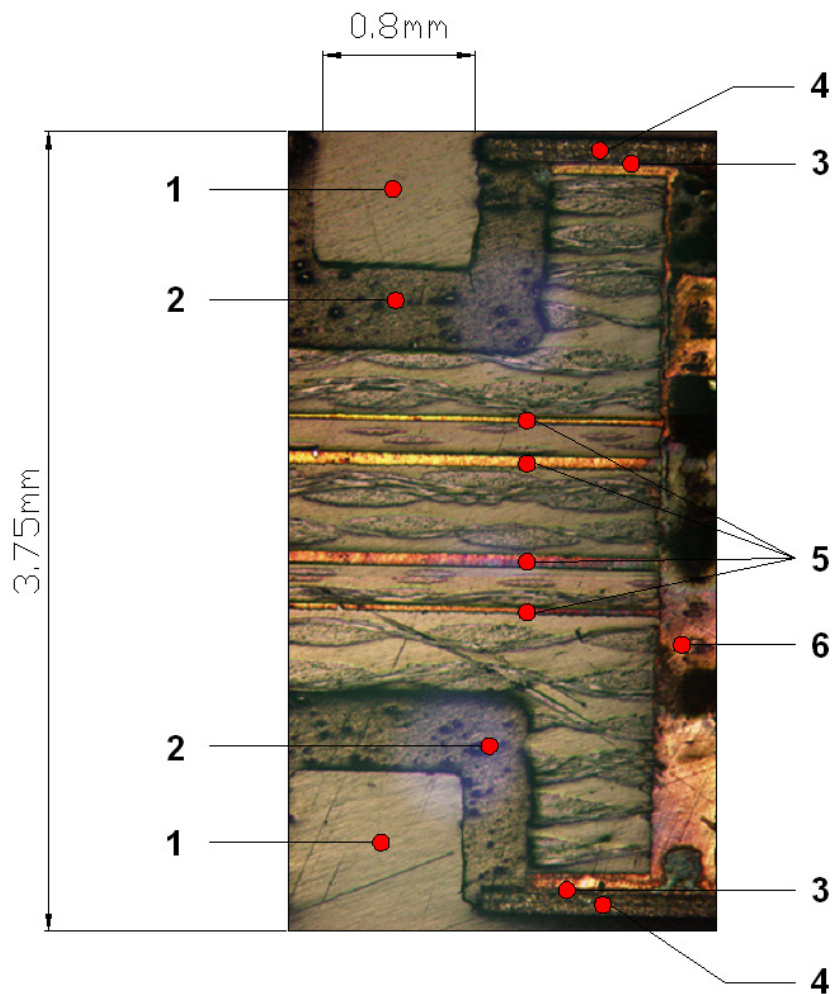




Vodno hlajena bipolarna plošča



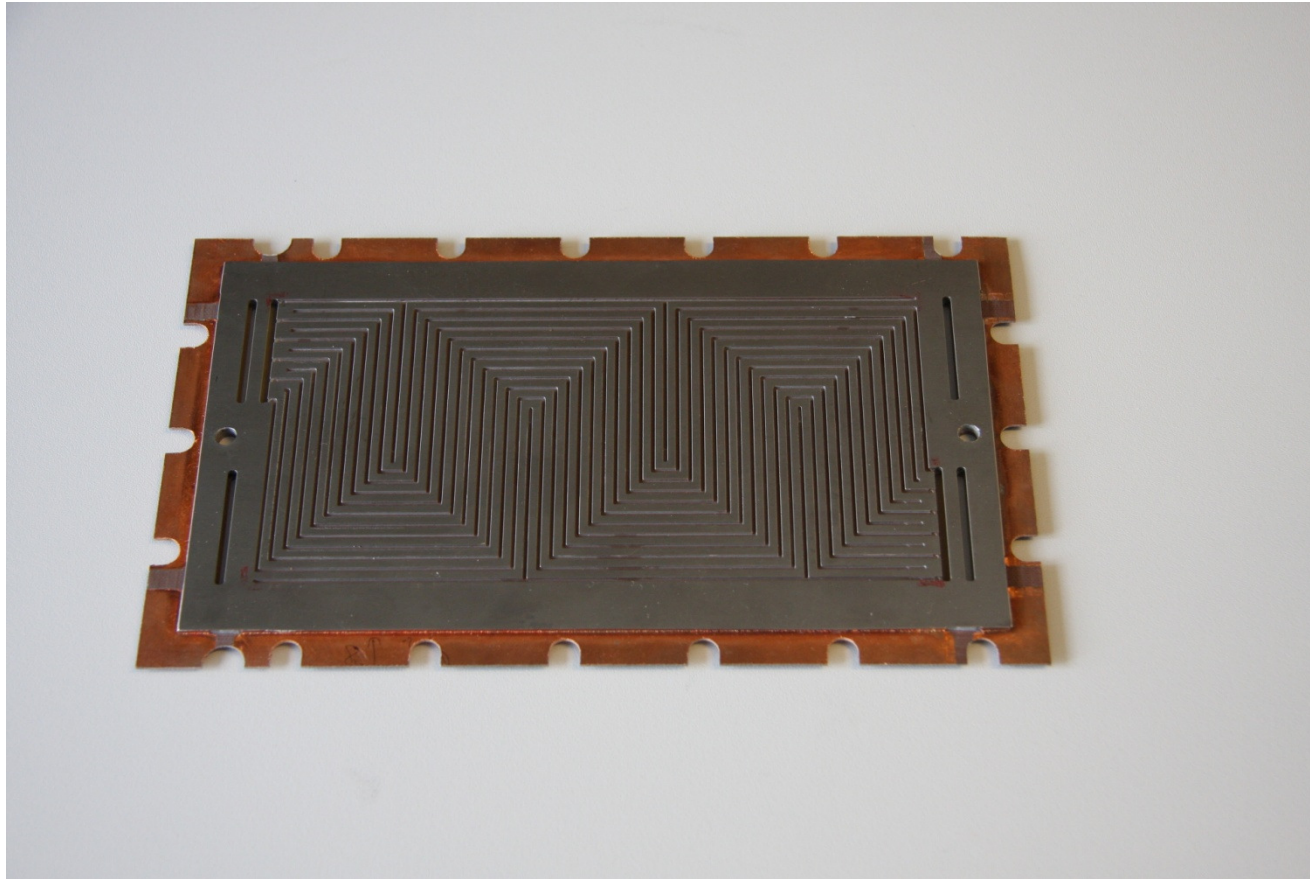
**Zračno hlajena bipolarna plošča z
izboljšano geometrijo aktivnega
polja**



Legenda:

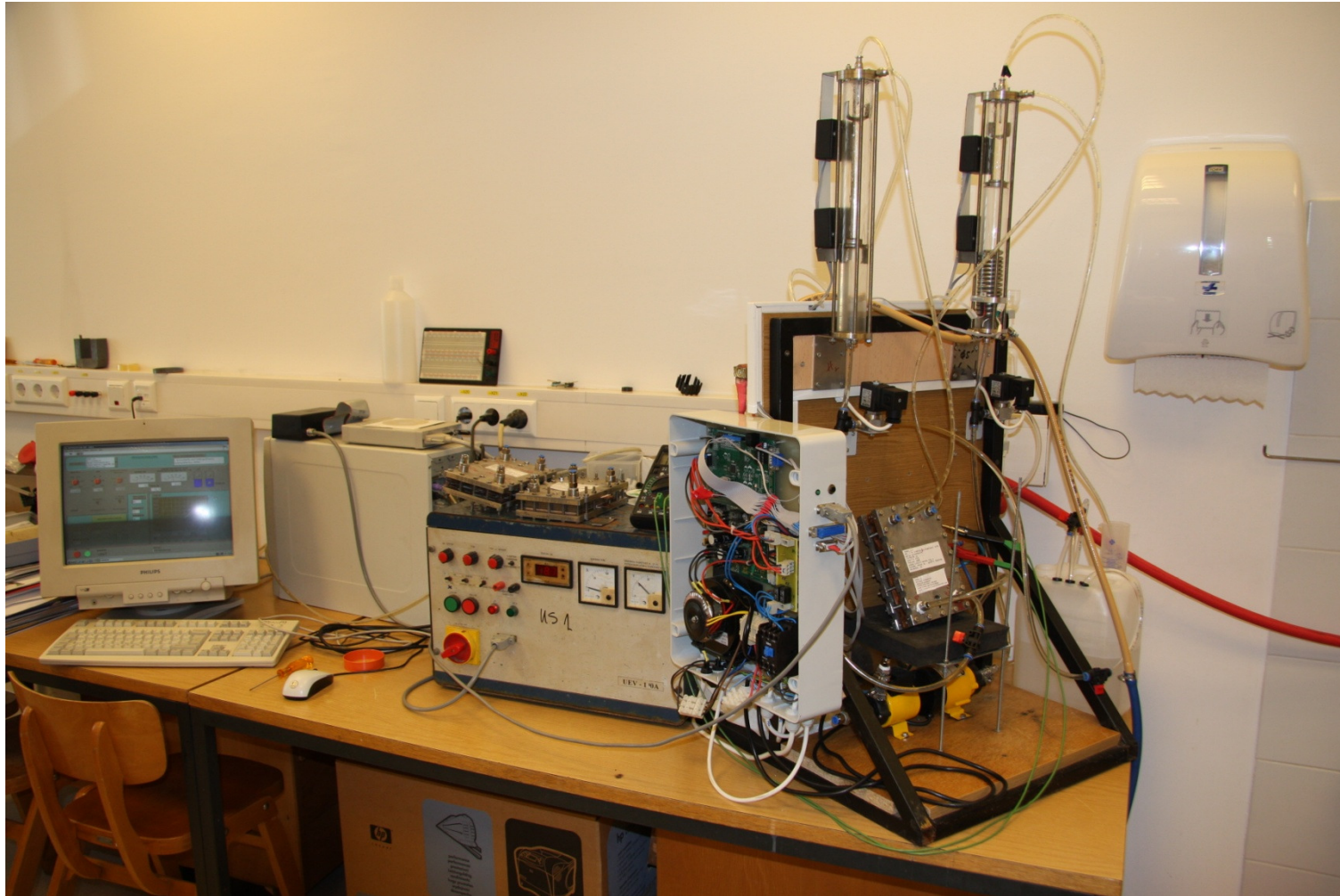
- 1 - kanal za vodik (kisik)
- 2 - epoksi sloj za izolacijo notranjih Cu plasti
- 3 - električni spoj (prevodna pasta) med notranjim Cu slojem in zunanjo plastjo (nerjavno jeklo)
- 4 - zunanji sloj nerjavnega jekla
- 5 - notranje plasti bakra
- 6 - pokovinjena (Cu) skozi luknja

Naslednji korak: PEM gorivna celica



Bipolarna plošča za PEM gorivno celico

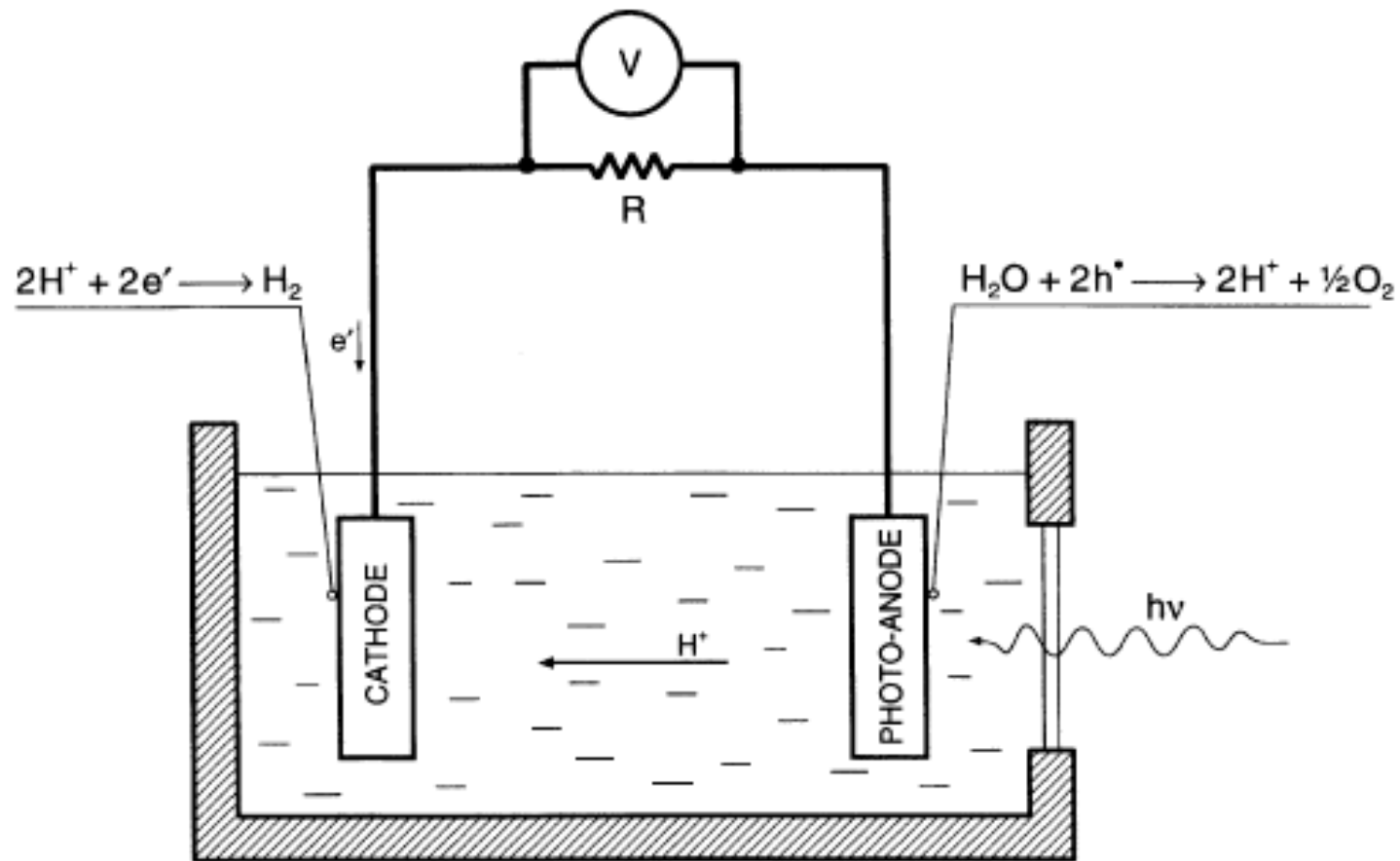
Merilni sistem za vodenje PEM elektrolize



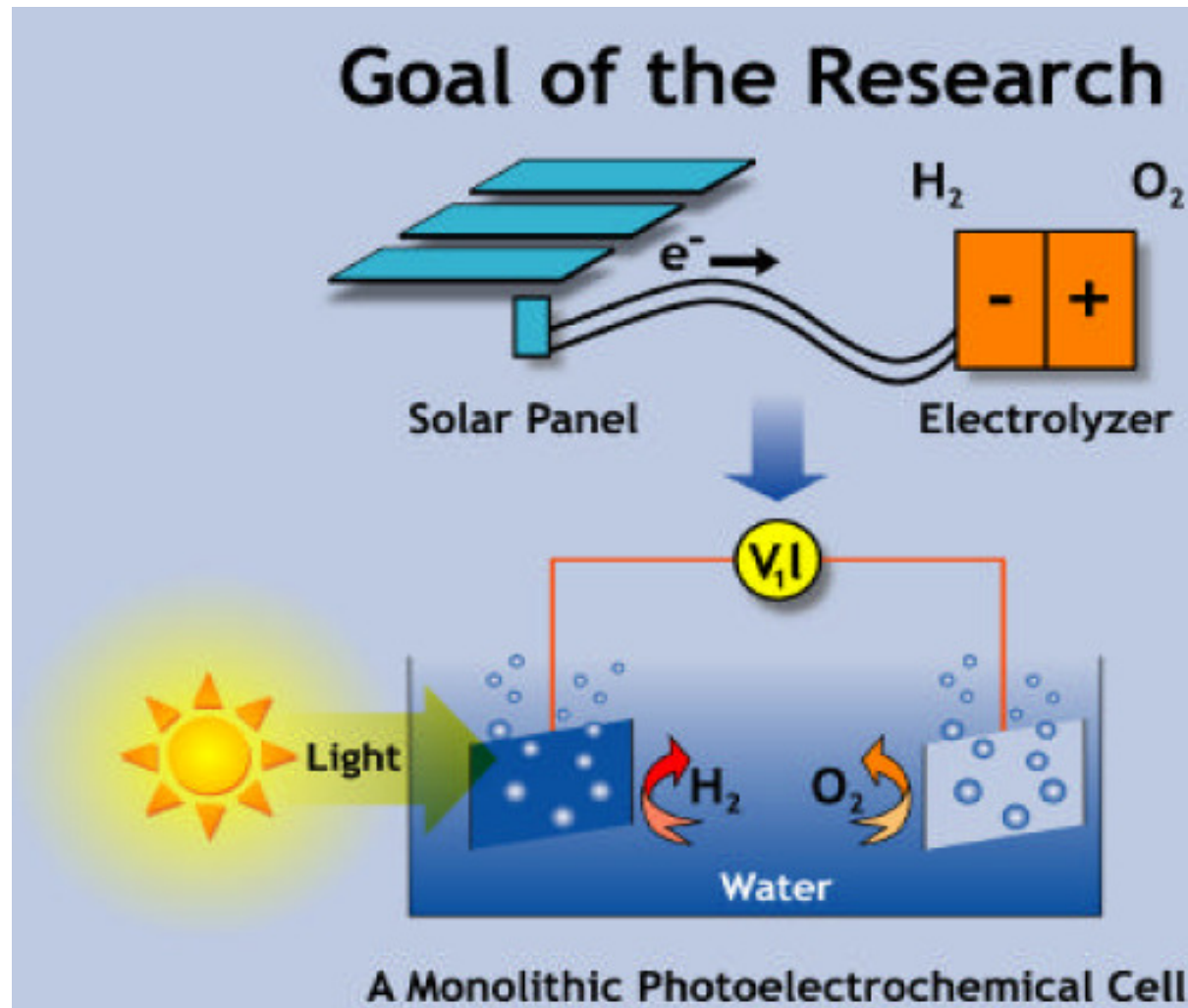
Proizvodnja vodika (fotoelektroliza)

- Proizvodnja vodika iz elektrolize vode
- Potrebna električna energija se pridobi iz sončne svetlobe, zato
- Uporaba ustrezne anode, znana kot fotoanoda, ki sončno energijo pretvori v električno
- Cenejša investicija v primerjavi z ločenim sistemom (sončna celica + elektrolizer)
- Izkoristek je boljši za okoli 30%

Proizvodnja vodika (fotoelektroliza)



Proizvodnja vodika (fotoelektroliza)



Proizvodnja vodika (biološke metode)

- Koriščenje sončne energije
- Uporaba bioloških celic (alge, bakterije...), ki ob izvajanju lastnih procesov kot stranski produkt tvorijo vodik
- Ker je večina takih organizmov v vodi, se vodik najpogosteje tvori skupaj s kisikom ob disociaciji vode
- Problem v tem primeru nastane z ločitvijo pridobljenih plinov vodika in kisika

Proizvodnja vodika (biološke metode)

- Omenjenemu problemu se izognemo z zeleno algo, (*Chlamydomonas reinhardtii*)
- Omenjena alga namreč vsebuje encime, ki pričnejo proizvajati samo vodik v primeru, če jo postavimo v atmosfero, kjer ni prisotnega žvepla
- Vodik se proizvede iz akumuliranega sladkorja, nastalega pri procesu fotosinteze, ki poteka v naravni atmosferi

Proizvodnja vodika (biološke metode)

- Algo moramo čez nekaj časa postaviti nazaj v naravno atmosfero, da lahko preživi

Proizvodnja vodika

(povzetek obravnavanih metod)

Metoda	Proces	Vir iz katerega pridobimo vodik	Vrsta potrebne energije	Emisije
Termična	SMR	Metan	Toplota, para	CO ₂
	Termokemična ločitev vode	Voda	Toplota	ni emisij
	Uplinjanje	Premog, biomasa	Para in kisik pri vis. temp. in tlaku	CO ₂
	Piroliza	Biomasa	Toplota, para	CO ₂
Elektrokemična	Elektroliza	Voda	Električna energija	odvisno od načina pridobivanja električne energije
	Fotoelektroliza	Voda	Sončna energija	ni emisij
Biološka	Fotobiološki proces	Voda	Sončna energija	ni emisij

Shranjevanje vodika

- Ko proizvedemo vodik, ga je potrebno za kasnejšo uporabo ustrezno uskladiščiti
- Pridobljen vodik lahko shranjujemo na več načinov:
 1. V plinastem stanju (GH₂)
 2. V tekočem stanju (LH₂)
 3. Metal – hidridno shranjevanje
 4. Shranjevanje v ogljikovih nano - cevkah

Shranjevanje vodika (GH_2)

- Delno izboljšanje energijske gostote glede na volumen
- Pomembna poroznost materiala, ki sestavlja rezervoar
- Nepremični (fiksni) rezervoarji so sestavljeni iz ustreznih kovin oz. zlitin => velika masa

Shranjevanje vodika (GH_2)

- Rezervoarji, ki se uporabljajo v avtomobilih, so sestavljeni iz:
 1. Aluminijskega obdanka s steklenimi vlakni ali
 2. Plastičnega jedra obdanega s steklenimi vlakni
- Vodik stiskamo s posebej prirejenimi kompresorji, končni tlak pa je dosežen s postopnim povečevanjem tlaka (v stopnjah)

Shranjevanje vodika (GH_2)

- Spodnja enačba nam ponazarja potrebno delo, da vodik pri tlaku p_1 stisnemo na tlak p_2

$$W [\text{J}] = R_{\text{H}_2} T Z \ln (p_2 / p_1)$$

(izotermna sprememba)

Shranjevanje vodika (GH_2)

- Vodik je stisnjen od 200 bar do 250 bar (cilindrični volumni do 50 l)
- Večji tlaki (500 bar do 600 bar) se dosežejo pri shranjevanju večjih količin vodika
- V največjih volumnih (okoli 15000 m³) je vrednost tlaka le med 12 bar do 16 bar
- V Franciji in Nemčiji že veliko let shranjujejo plinasti vodik v podzemlju (okoli 300 m pod površjem) pri tlaku okoli 50 bar

Shranjevanje vodika (LH₂)

- Drastično izboljšanje gostote energije glede na volumen
- Takšno shranjevanje je dobrodošlo povsod tam, kjer je pomemben čim manjši volumen rezervoarja, zato:
 - uporaba v vesoljske namene (NASA)
 - uporaba v avtomobilski tehniki
- Tekoči vodik se formira pri 20 K oz. -253°C

Shranjevanje vodika (LH₂)

- Takšne temperature dosežemo s tekočim dušikom
- Rezervoarji za shranjevanje tekočega vodika so zgrajeni iz dveh plasti in sicer:
 1. Prva (notranja) plast je namenjena formiranju aktivnega volumna rezervoarja, v katerem se nahaja tekoči vodik
 2. Druga plast pa nam predstavlja celoten volumen rezervoarja

Shranjevanje vodika (LH₂)

- Med omenjenima plastema se nahaja toplotna izolacija, ki preprečuje segrevanje tekočega vodika nad temperaturo izparevanja
- Kot toplotni izolator se uporablja vakuum
- Pri procesu ohlajevanja vodika se potroši tudi določen del energije, ki znaša med 30% in 40% končne energije utekočinjenega vodika, zato je takšen način skladiščenja primeren le za shranjevanje vodika velikih količin

Shranjevanje vodika (LH₂)

- NASA ima največji rezervoar na svetu z volumnom 3800 m³, kar znese okoli 270 ton tekočega vodika, zunanji premer pa znaša 20 m
- Če hočemo tako shranjen vodik tudi uporabiti, ga je treba ponovno pretvoriti v plinasto stanje
- Izparilniki s pomočjo konvekcije toplote iz okolice dvignejo temperaturo vodika nad 20 K oz. -253°C

Shranjevanje vodika (LH₂)

- Problem nastane le zaradi pospešenega nabiranja ledu na površini izparilnikov, zato se pri masovnem uplinjanju vodika poslužujemo večjega števila izparilnikov
- Pri shranjevanju tekočega vodika obstaja nevarnost fizičnega kontakta s hladnimi deli

Shranjevanje vodika (LH₂)

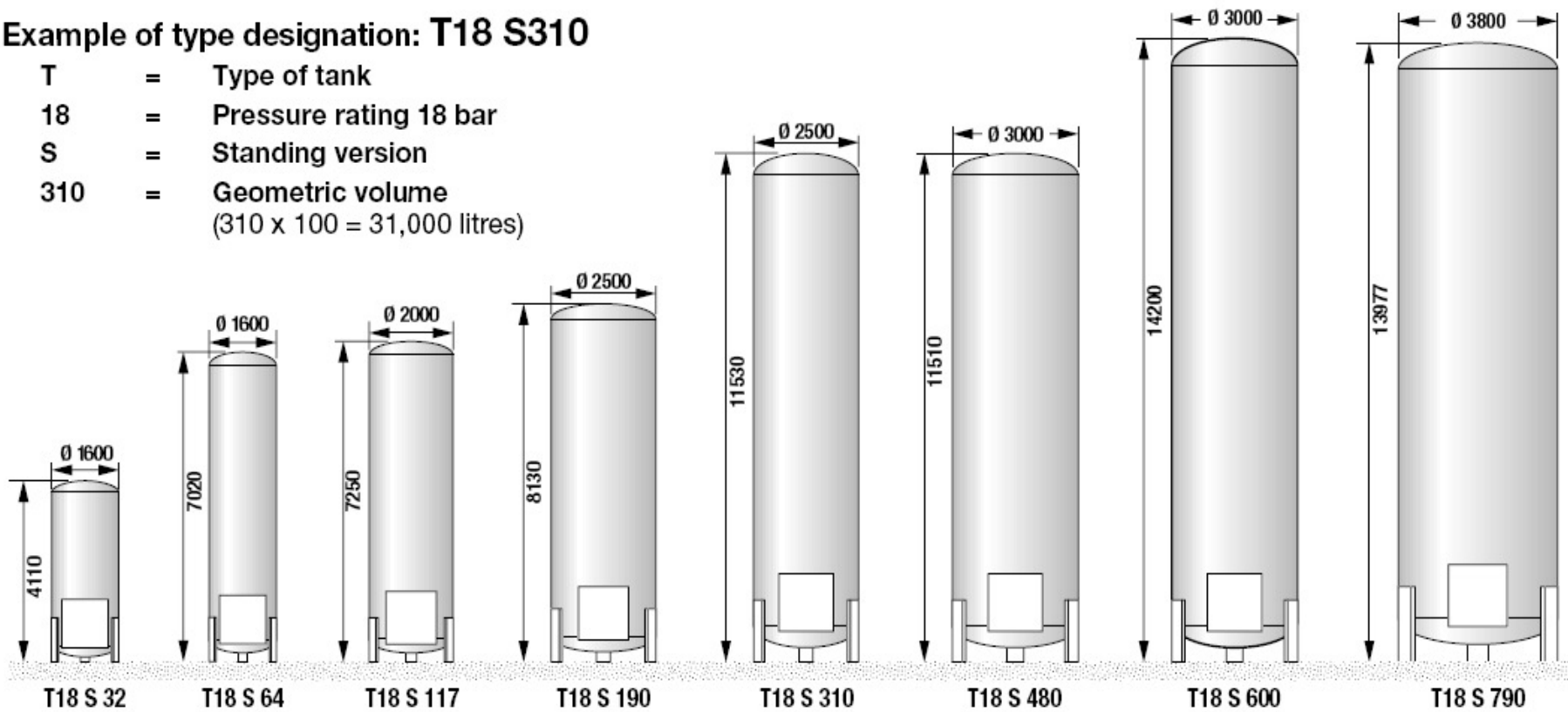
Assembly liquid hydrogen fuel cell bus
Linde's liquid hydrogen storage system



Shranjevanje vodika (LH₂)

Example of type designation: **T18 S310**

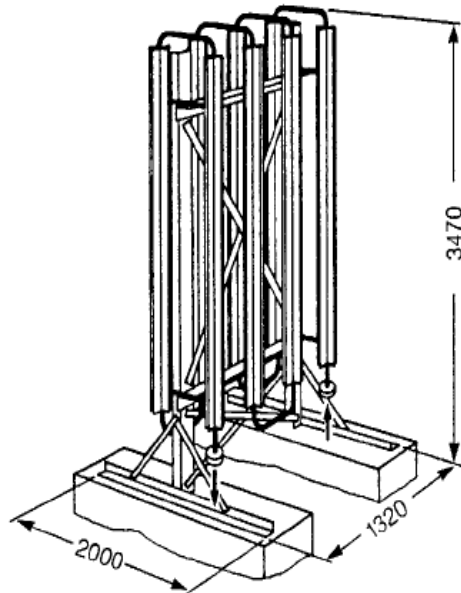
- T** = Type of tank
- 18** = Pressure rating 18 bar
- S** = Standing version
- 310** = Geometric volume
(310 x 100 = 31,000 litres)



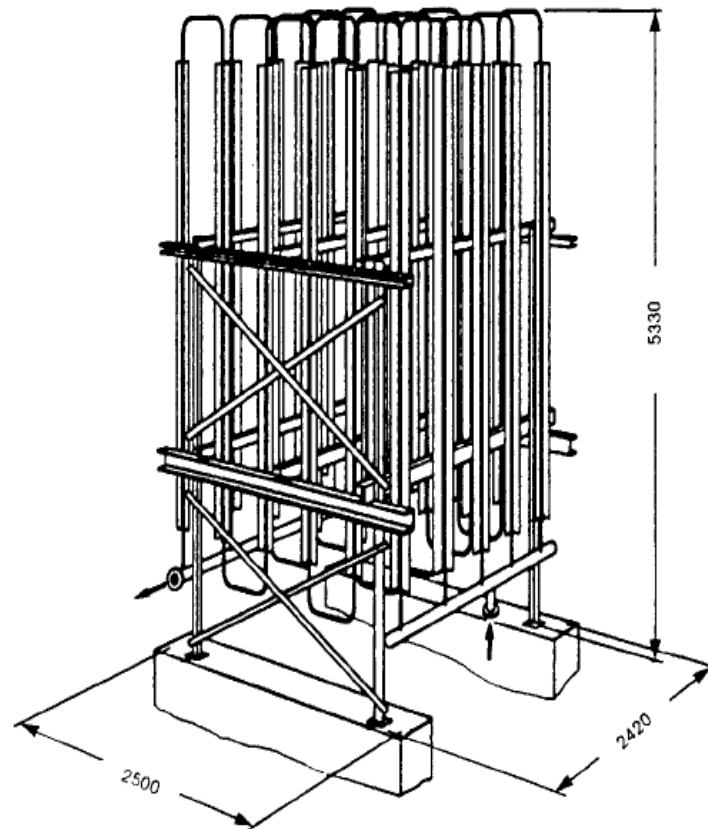
Shranjevanje vodika (LH₂)

Example of type designation: L40-8F2,7

- L = Ambient air evaporator
- 40 = Permissible operating pressure 40 bar
- 8 F 2,7 = 8 finned tubes, each 2.7 m long



Evaporator type L40-8F2,7
Capacity 100 m³/h



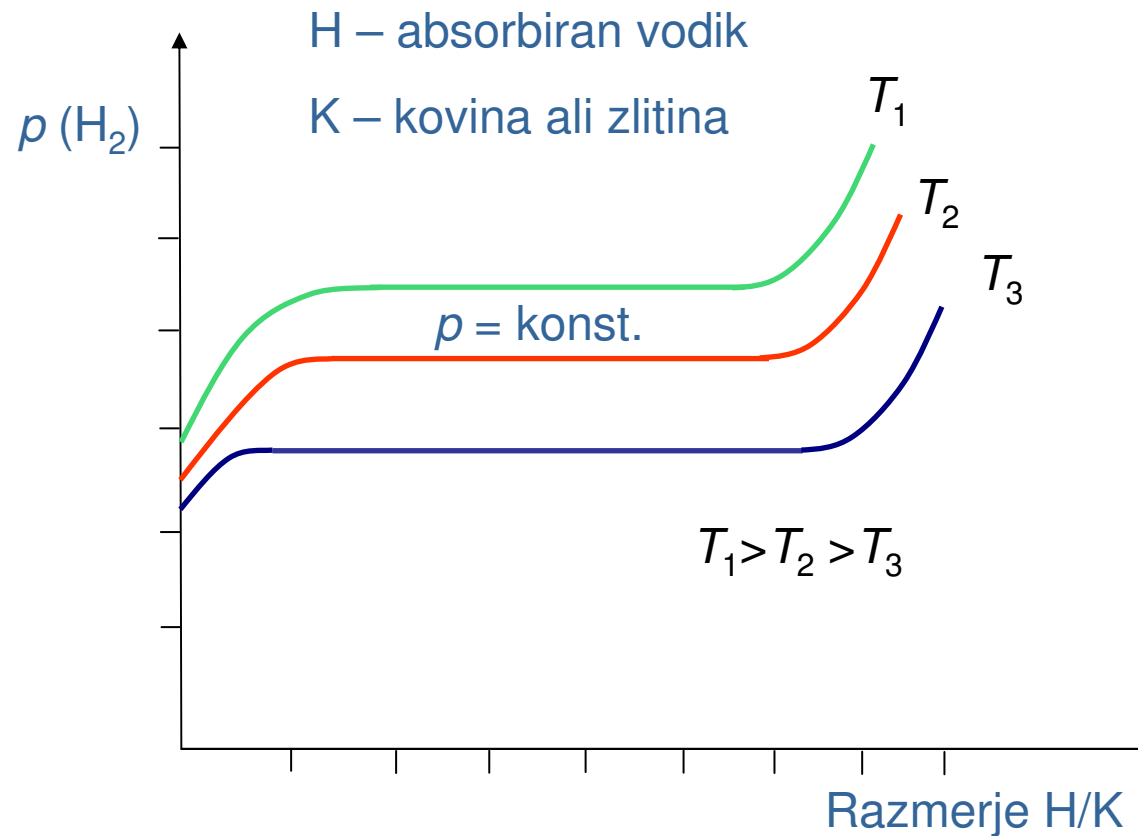
Evaporator type L40-30F4,3
Capacity 600 m³/h

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Nekaterе kovine oz. zlitine imajo sposobnost vezave vodikovih atomov v svojo kristalno mrežo, kar s pridom uporabljamo za t.i. metal - hidridno shranjevanje
- Rezervoar za metal - hidridno shranjevanje vsebuje granule omenjenih kovin oz. zlitin, na katere se veže vodik

Shranjevanje vodika v kovinskih hidridih

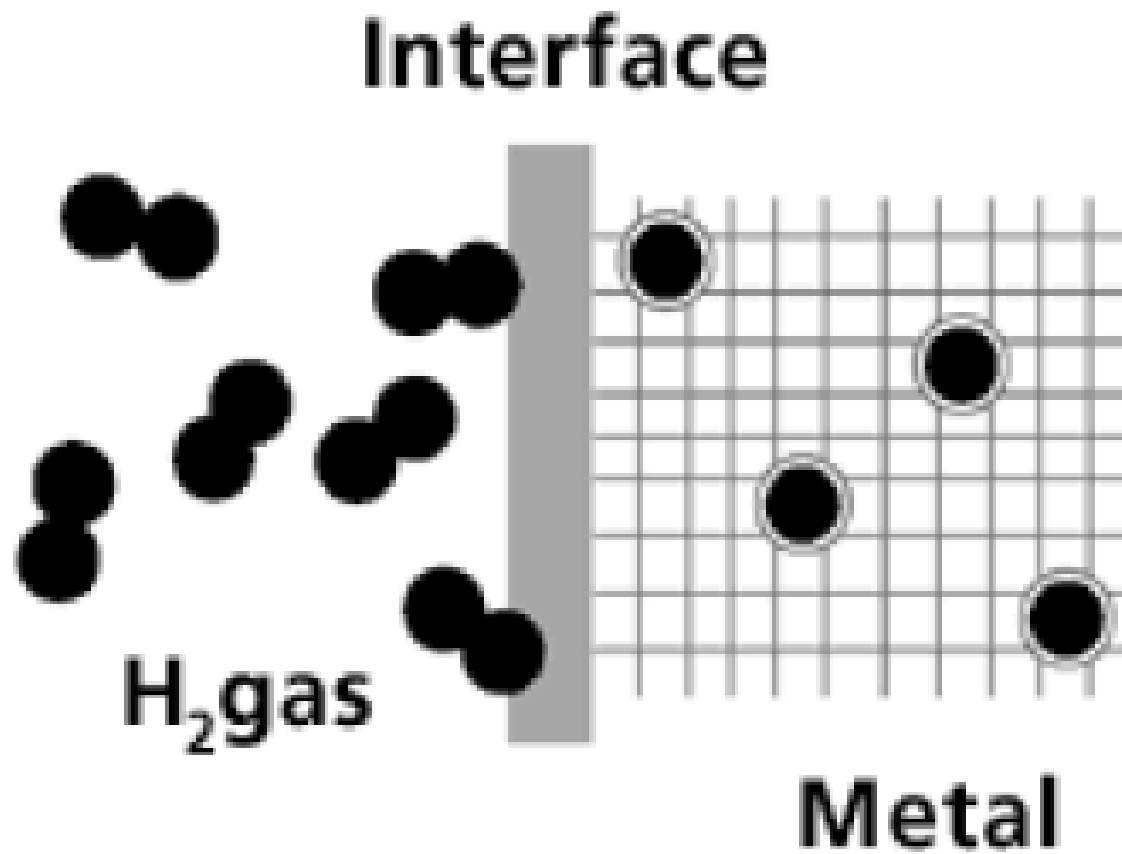
Zlitine: LiH, NaH, KH, CaH₂, LiBH₄, NaBH₄, KBH₄, LiAlH₄, NaAlH₄



Do 60 kg H₂/1 m³ hidrida,

Cilj: 80 kg H₂/m³ hidrida oz. 9% teže rezervoarja (Vir: DOE)

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)



Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Najbolj uporabljene zlitine na tem področju sestavljajo Ti, Fe, Al in Mg
- Dobra lastnost metal - hidridnega shranjevanja je predvsem močno povečanje energijske gostote glede na volumen
- Slaba lastnost pa je velika masa takšnega rezervoarja

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Vodik uskladiščimo tako, da ga enostavno spustimo oz. injiciramo v rezervoar
- Ob absorpciji vodika v kristalno mrežo se sprošča toplota
- Če hočemo vodik sprostiti pa je potrebno dovajati toploto, oz. zagotoviti ustrezno temperaturo
- Temperature za konvencionalne metal - hidride znašajo med 300°C in 350°C

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Uporabljajo se tudi “nižje temperaturni” metal - hidridi, ki pa imajo manjše kapacitetne zmožnosti
- Sposobnost absorpcije znaša od 1% do 2% mase rezervoarja, pri nekaterih tudi od 5% do 7%, a na račun višje temperature ($> 250^{\circ}\text{C}$)
- Iz pravkar povedanega lahko sklepamo, da je močno zmanjšana nevarnost eksplozije

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Sproščeno količino vodika lahko reguliramo s količino dovedene toplote, kar lahko s pridom uporabljamo v primeru, ko s pomočjo vodika, ki je uskladiščen v metal - hidridni obliki, napajamo gorivne celice za proizvodnjo električne energije
- Vodik, ki ga uskladiščimo v metal - hidridni obliki, mora biti brez nezaželenih plinov, saj se v nasprotnem primeru drastično skrajša življenjska doba

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Metal - hidridno skladiščenje je trenutno primerno le za stacionarne aplikacije
- Največ obljublja zlitina NaAlH_2 , ker je poceni in ima nezanemarljivo kapaciteto ter potrebno temperaturo 150°C

Shranjevanje vodika (metal - hidrid)

- Cilji:
 - zmanjšanje mase
 - povečanje (podvojitvev) faktorja absorpcije
 - znižanje potrebnih temperatur za sprostitvev vodika
 - znižanje cene

Shranjevanje vodika (ogljikove nano - cevke)

- Ogljikove nano - cevke so cevke premerov $2\mu\text{m}$
- Način uskladiščenja in sproščanja vodika je identičen metal - hidridni tehniki
- Prednost je predvsem v zmožnosti večje akumulacije vodika v mikroskopskih porah vzdolž cevke, ki znaša od 4,2% do 65% celotne mase nano - cevk (!)

Shranjevanje vodika (ogljikove nano - cevke)

