



AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

# Węgiel jako paliwo dla ogniw paliwowych

**Piotr Tomczyk**

**Wydział Energetyki i Paliw**

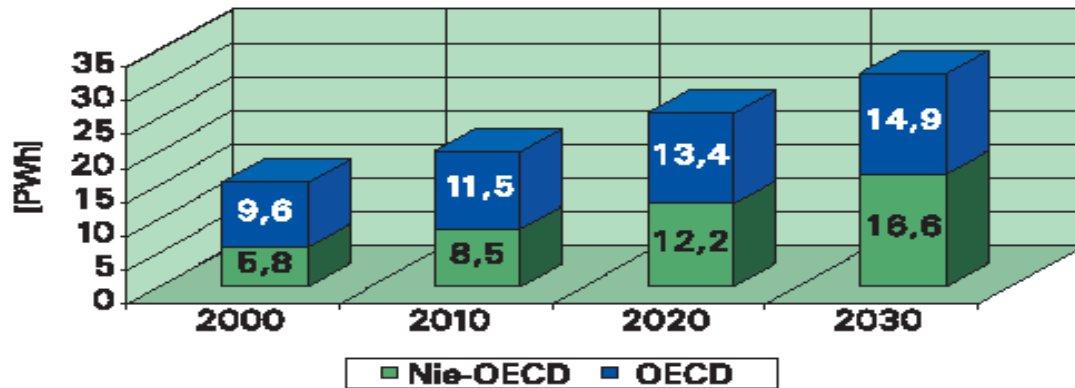
Zgazowanie węgla – fakty i szanse

AGH, 14. stycznia, 2009

# Zużycie energii elektrycznej i struktura paliw dla elektroenergetyki w ujęciu globalnym w prognozie IEA (scenariusz referencyjny)

lata	1971	1997	2010	2020
<b>Zużycie finalne energii elektrycznej Mtoe</b>	<b>3770</b>	<b>9870</b>	<b>14230</b>	<b>18460</b>
	Struktura zużycia %			
<b>Węgiel</b>	<b>49</b>	<b>44</b>	<b>44</b>	<b>44</b>
Olej opałowy	22	9	7	6
Gaz	17	18	23	27
Energia jądrowa	2	20	16	12
Energia wodna	9	7	7	6
Inna odnawialna	0	3	4	4

# Konieczność zaspokojenia wzrostu popytu na energię elektryczną



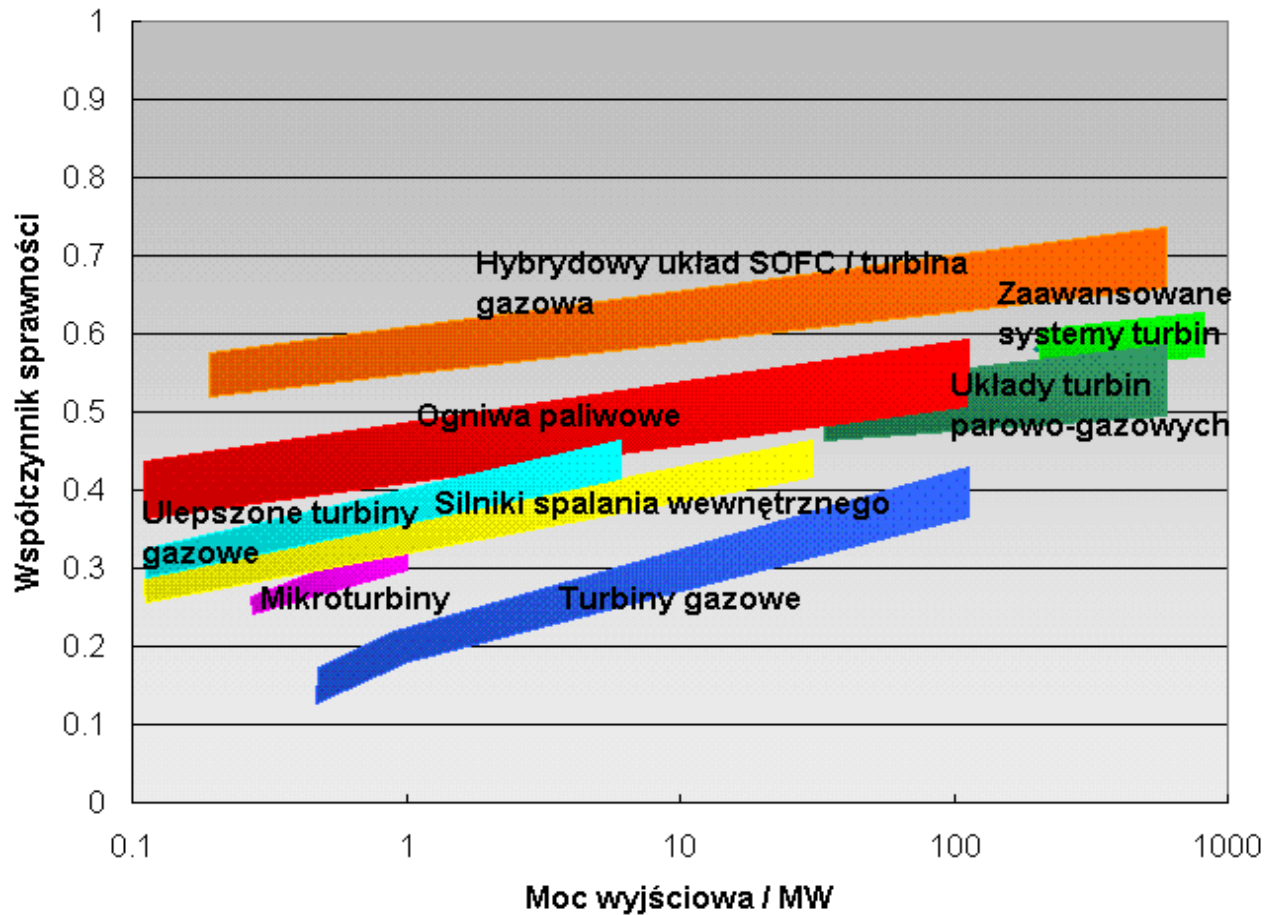
na świecie

w kraju





# Efektywność wytwarzania energii elektrycznej w różnych rodzajach generatoróprądowców

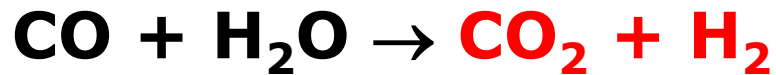
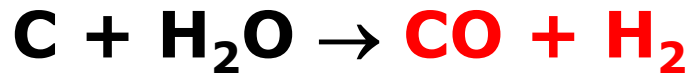


# Efektywne i ekologiczne wykorzystanie węgla w sektorze energetycznym

- **zastosowanie systemów sprzężonych turbin gazowo-parowych (efektywność konwersji)**
  - konieczność zgazowania węgla (systemy IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)
- **w przyszłości wykorzystanie produktu zgazowania → wodoru** → w ogniwach paliwowych wodorowo-tlenowych (energetyka rozproszona)
- **konieczność separacji i magazynowania CO<sub>2</sub> (ekologia)**
- **węgiel jako surowiec zapewniający bezpieczeństwo energetyczne kraju**

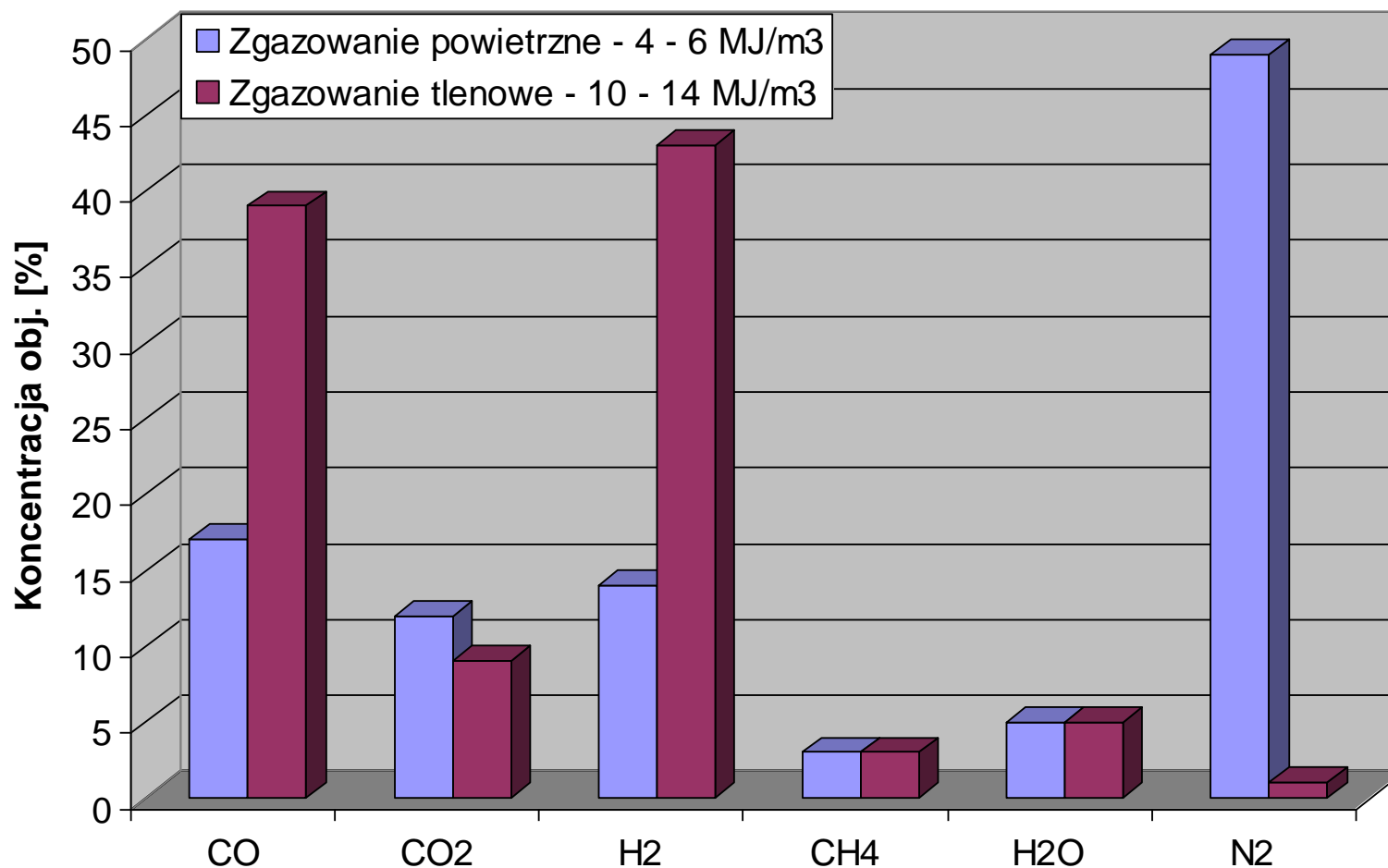
# Zgazowanie węgla

## Reakcje zgazowania węgla



- w reaktorach zewnętrznych
- podziemne

## Skład gazu uzyskiwany w wyniku zgazowania powietrznego i tlenowego





# Pożądane: tlenowe zgazowanie węgla

- **wyższa wartość opałowa**
- **wysokie stężenie wodoru**
- **wysokie stężenie CO, który może być łatwo przetworzony na wodór**
- **łatwiejsze oddzielenie CO<sub>2</sub>**



# Niestety! Zgazowanie surowców energetycznych jest zawsze związane ze stratą energii!

## Minimalne straty energii przy wytwarzaniu wodoru

	Gaz ziemny (CH <sub>4</sub> )	LPG (CH <sub>2.6</sub> )	Nafta (CH <sub>2.2</sub> )	Ciężkie frakcje naftowe (CH <sub>1.4</sub> )	<b>Węgiel (CH<sub>0.7</sub>)</b>	Woda (H <sub>2</sub> O)
Minimalne straty energii kJ/kmol H <sub>2</sub>	41 280	37 500	38 350	59 300	<b>57 150</b>	242 000
Minimalny % strat	14.5	13.2	13.4	20.1	<b>20.0</b>	100

**Straty te powinny być zrekompensowane w inny sposób, np. poprzez bardziej efektywne spalania**



# Zasilanie ogniw paliwowych gazem węglowym

- **Pierwszy program: lata 1950te, USA, węglanowe ogniwa paliwowe**
- **Testy polowe MCFC: do roku 2000, USA, Japonia**

# Ogniwa paliwowe są

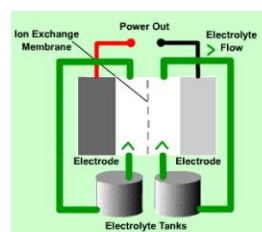
- z reguły zasilane paliwem gazowym (**WODOREM**)
- rzadziej paliwem płynnym (metanol, kwas mrówkowy)
- **uważano**, że efektywne zasilanie paliwem stałym jest bardzo trudne (wyjątek: ogniwo cynkowo-powietrzne)

# Ogniwa galwaniczne

Ogniwa pierwotne



Akumulatory  
 Klasyczne ←      → Ogniw przepływowe



Ogniwa paliwowe



Rozładowanie

Recykling!



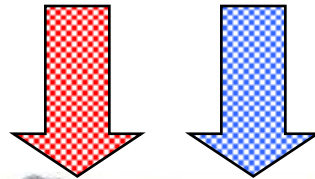
Trzeba naładować



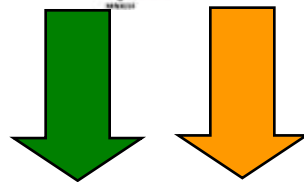
Nie rozładowuje się gdy paliwo i utleniacz dostarczane są do OP

# Silniki spalania wewnętrznego    Ogniwa paliwowe

Paliwo    Utleniacz

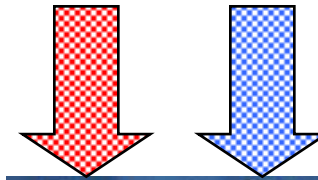


$\varepsilon = 0.12-0.20$

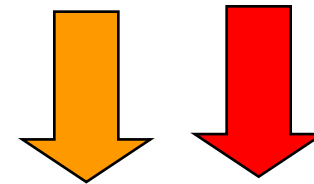


Praca mechaniczna    Ciepło

Paliwo    Utleniacz

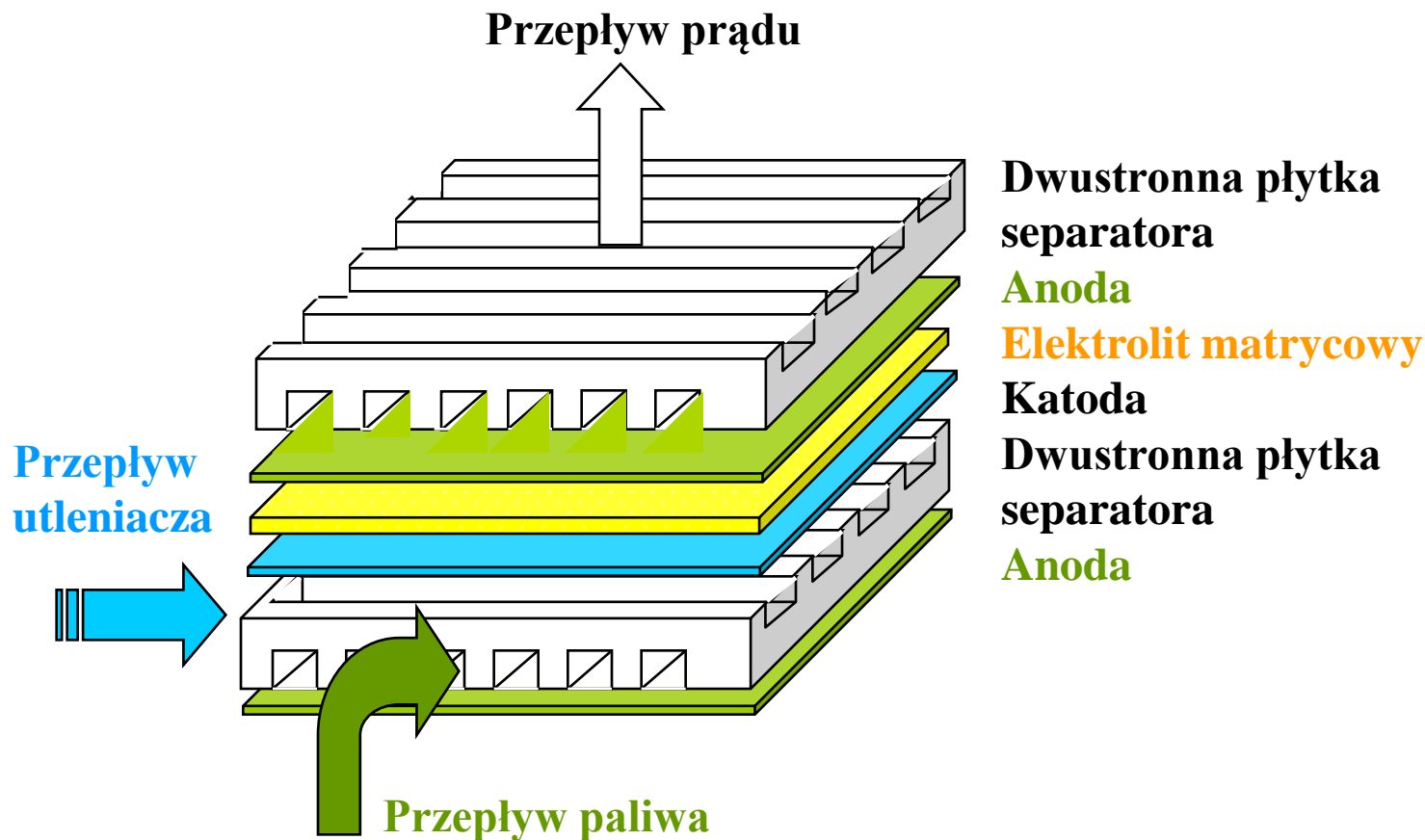


$\varepsilon = 0.35-0.65$



Ciepło    Elektryczność

# Budowa ogniwa paliwowego płaskiego



## Rodzaje ogniw paliwowych:

	<b>Temperatura pracy</b>	<b>Paliwo</b>
• <b>alkaliczne</b>	65-220°C	czyste H <sub>2</sub>
• <b>polimerowe</b>	90 °C	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CO<50 ppm
• <b>z kwasem fosforowym</b>	200-220 °C	H <sub>2</sub> , CO<0.5%
• <b>ze stopionymi węglanami</b>	650 °C	H <sub>2</sub> , CO
• <b>stałotlenkowe</b>	700-1000 °C	H <sub>2</sub> , CO

# Stacjonarne generatory prądu z ogniwami paliwowymi

## Pure Cell 200 (UTC)

**Typ OP: z kwasem fosforowym moc elektryczna 200 kW, zasilanie: gaz ziemny, cena: ok. 900 tys. USdol.**

1. Reformer gazy ziemnego; 2. Ogniwo paliwowe, 3. Falownik, 4. Urządzenia kontrolne





# Stacjonarne generatory prądu z ogniwami paliwowymi

## Hot Module (MTU):

**Typ OP: ze stopionymi węglanami, moc elektryczna 250 kW, zasilanie: gaz ziemny, cena: 3-5 mln EURO.**

**Tego typu ogniwa paliwowe mogą być zasilane gazem węglowym**



Moduł MCFC w Guericke University Medical Institute w Magdeburgu



Moduł MCFC o mocy skalowalnej 250 kW do 2MW z wewnętrznym reformingiem gazu ziemnego

# Stacjonarne generatory prądu z ogniwami paliwowymi

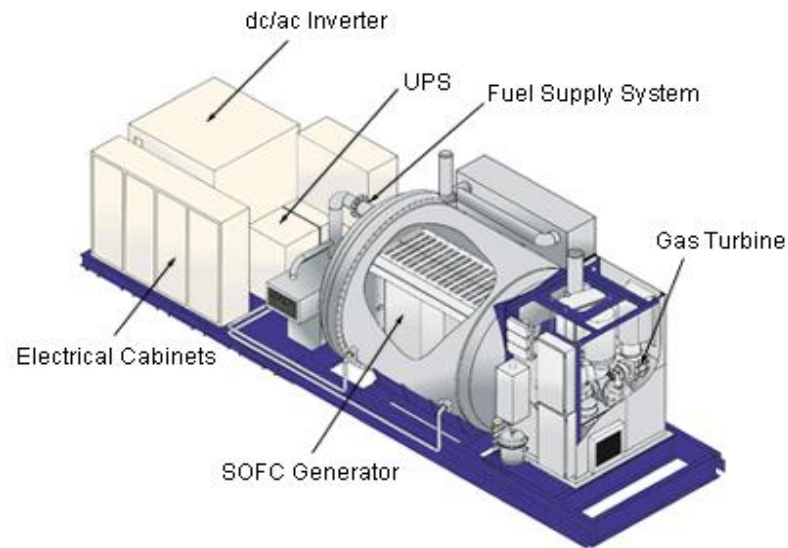
**Siemens-Westinghouse: SOFC + Mikroturbina :**

**Typ OP: stałotlenkowe, moc elektryczna 200-300 kW, zasilanie: gaz ziemny, cena: 7-10 mln EURO.**

**Tego typu ogniwa paliwowe mogą być zasilane gazem węglowym**



220kW



300 kW

## Czy możliwe jest skonstruowanie ogniwa paliwowego z bezpośrednim utlenianiem węgla?

**pomimo**

- **trudności technologicznych z ciągłym dostarczaniem węgla jako paliwa do ogniwa**
- **powolną reakcją utleniania węgla**
- **ograniczeniem strefy reakcji węgla (kontaktu z elektrolitem)**

# Szybkość utleniania (spalania) węgla dużo niższa niż szybkość utleniania (spalania) wodoru



Węgiel (utlenianie węgla i produktów pirolizy)      Wodór (utlenianie)

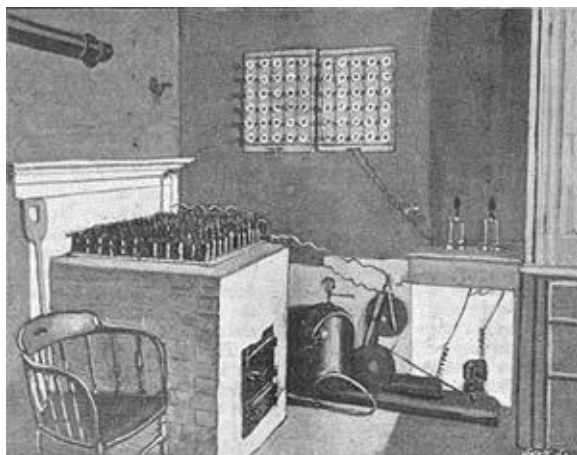
**Samoistne procesy utleniania węgla → wysoka temperatura**

**Utlenianie węgla w OP → efektywne w OP wysokotemperaturowych**

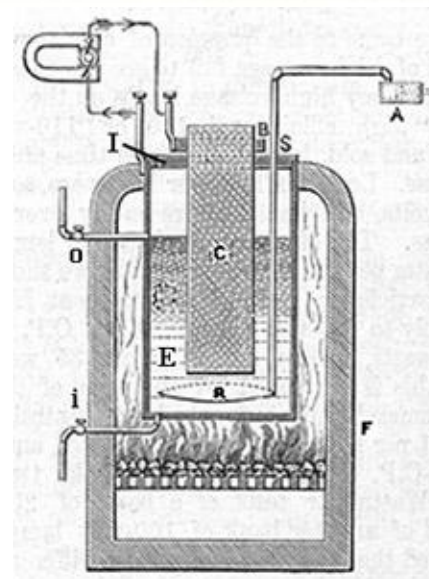
## Układy odpowiednie dla ogniw paliwowych z bezpośrednim utlenianiem węgla

	<b>Temperatura pracy</b>	<b>Paliwo</b>
• <b>alkaliczne</b>	65-220°C	czyste H <sub>2</sub>
• <b>polimerowe</b>	90 °C	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CO<50 ppm
• <b>z kwasem fosforowym</b>	200-220 °C	H <sub>2</sub> , CO<0.5%
• <b>ze stopionymi węglanami</b>	650 °C	H <sub>2</sub> , CO
• <b>stałotlenkowe</b>	700-1000 °C	H <sub>2</sub> , CO

## Ogniwo Williama Jacquesa, 1896



- C: anoda węglowa
- E: elektrolit wodorotlenkowy (NaOH)
- A: pompa tłocząca powietrze
- Tygiel stalowy jako katoda

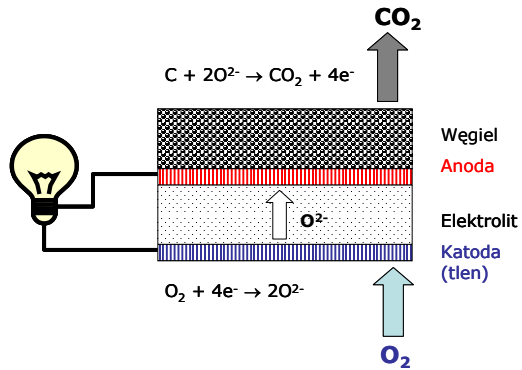


400-600°C

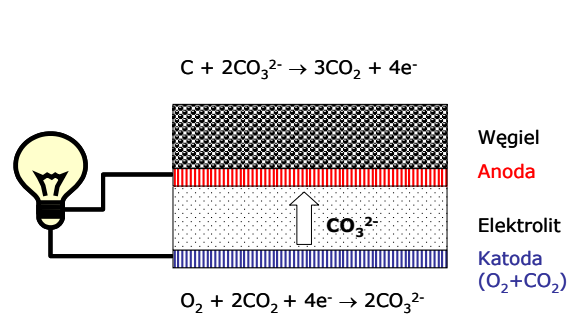
**Przez długie lata uważano, że nie zachodzi w nim bezpośrednie utlenianie węgla do CO lub CO<sub>2</sub> a**



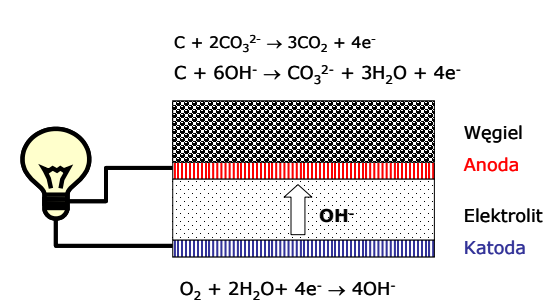
# Obecnie prowadzone są badania nad następującymi ogniwami paliwowymi z bezpośrednim utlenianiem węgla



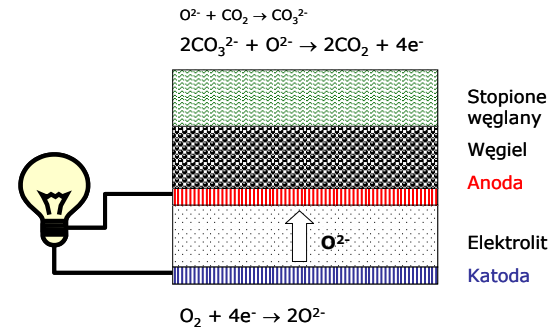
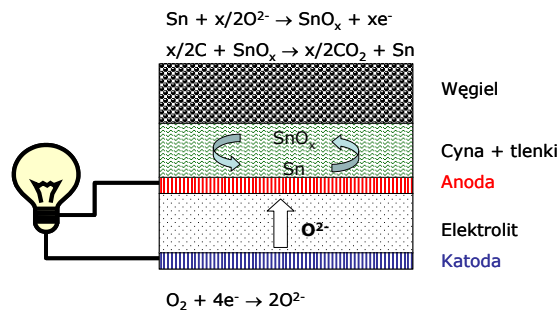
z elektrolitem tlenkowym



z elektrolitem węglanowym



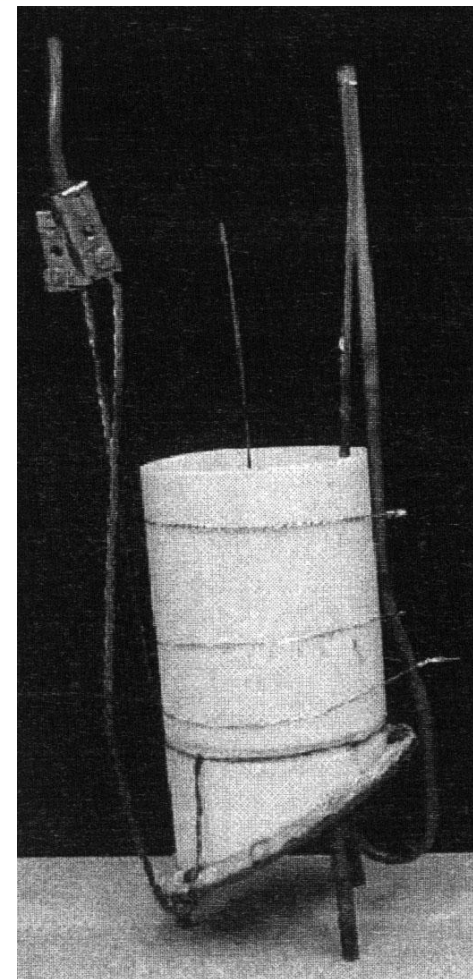
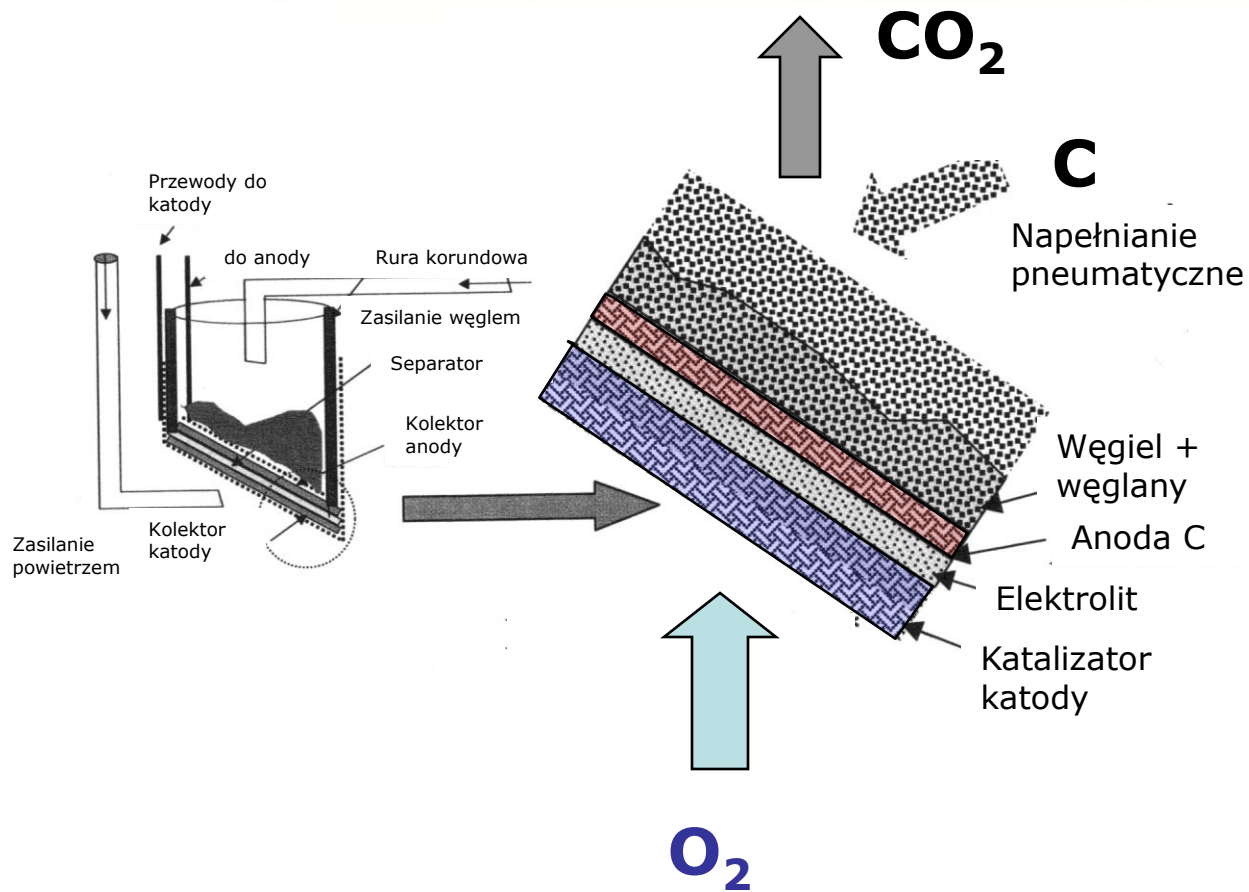
z elektrolitem zasadowym



tlenkowo-węglanowe

HYBRYDOWE: tlenkowo-metaliczne

# Rozwiązania praktyczny: skala laboratoryyjna





**Paliwo + O<sub>2</sub> → Spaliny + Energia**

<b>Węgiel</b>	<b>20.0 kWh l<sup>-1</sup></b>
<b>Wodór</b>	<b>2.4</b>
<b>Gaz ziemny</b>	<b>4.0</b>
<b>Benzyna</b>	<b>9.0</b>
<b>Olej napędowy</b>	<b>9.8</b>

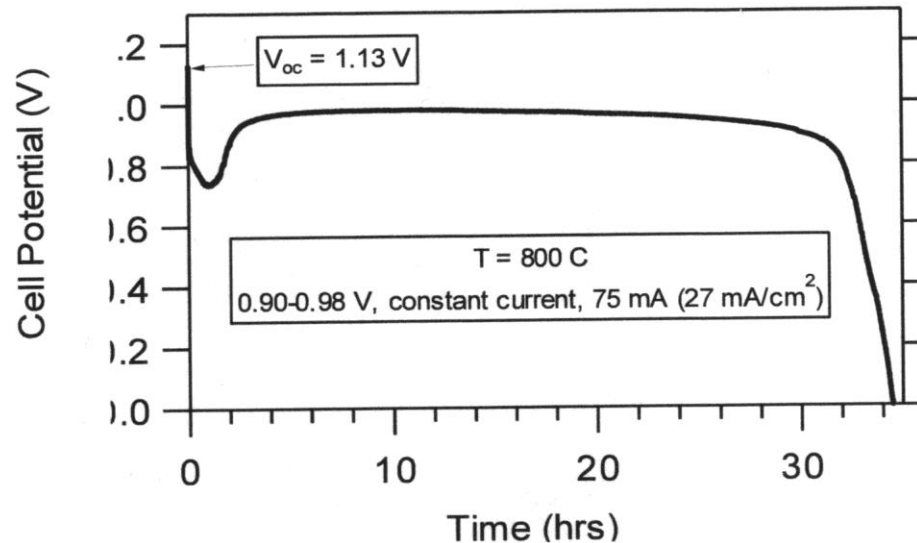
## Zalety ogniwa paliwowego z bezpośrednim utlenianiem węgla: wysoka sprawność konwersji

$$\varepsilon = \varepsilon_{Th} \varepsilon_V \varepsilon_F U$$

Paliwo	$\varepsilon_{Th}$	$\varepsilon_V$	$\varepsilon_F$	U	$\varepsilon$
<b>C</b>	1.003	0.8	1.0	1.0	<b>0.80</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	0.70	0.8	1.0	0.8	<b>0.45</b> (0.35-0.65)
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.895	0.8	1.0	0.8	<b>0.57</b>

## Zalety ogniwa paliwowego z bezpośrednim utlenianiem węgla

- Brak zagrożenia wybuchem paliwa. Samoistna izolacja paliwa od atmosfery zewnętrznej.
- Pełna utylizacja paliwa. Stała aktywność paliwa.
- Stabilne napięcie ogniwa:



## Wady ogniwa paliwowego z bezpośrednim utlenianiem węgla

- Trudny technicznie problem transportu paliwa do ogniwa (pneumatyczny lub na drodze pompowania)
- Konieczna praca z polaryzacją co najmniej 20 mV dla uniknięcia emisji CO
- Wpływ zanieczyszczeń węgla (np. siarką) i pozostałości (popioły) na pracę ogniwa
- Konieczność albo zasilania czystym węglem albo usuwania popiołów

## Wnioski końcowe

- **Zasilanie ogniw paliwowych gazem węglowym: technologia wysoce zaawansowana – obecnie zbyt wysokie koszty inwestycyjne dla generatorów z ogniwami paliwowymi oraz ograniczony „czas życia” tych generatorów**
- **Ogniwo paliwowe z bezpośrednim utlenianiem węgla: skala laboratoryjna o dużych potencjalnych możliwościach rozwojowych**