

## **CEL: Przetwarzać węgiel efektywnie**

### **Wysokosprawna, niskotemperaturowa konwersja węgla w węglowych ogniwach paliwowych**

**Autorzy: prof. Zbigniew Bis, mgr inż. Andrzej Kacprzak - Katedra Inżynierii Energii, Politechnika Częstochowska**

(„Energetyka Ciepła i Zawodowa” nr 5/2013)

**Rozwój nowoczesnych technologii węglowych zmierza do osiągnięcia zarówno wyższej sprawności energetycznej, jak również uzyskania wysokiej efektywności ekonomicznej i ekologicznej. Uwaga ośrodków naukowych na świecie zwraca się w stronę badań nad alternatywnymi źródłami energii elektrycznej, które w jak najmniejszym stopniu będą uciążliwe dla środowiska naturalnego i pozwolą na efektywne przetwarzanie węgla. Na szczególną uwagę zasługują tu węglowe ogniwa paliwowe.**

Węglowe ogniwa paliwowe (*ang. Direct Carbon Fuel Cells – DCFC*) to urządzenia, które jako jedyne, spośród wszystkich typów ogniw paliwowych, umożliwiają bezpośrednią konwersję energii chemicznej zawartej w węglu w energię elektryczną. Ponadto charakteryzują się wysoką sprawnością i niską emisją zanieczyszczeń. Produktem ubocznym reakcji elektrochemicznych zachodzących w tego typu ogniwie jest niemal czysty strumień CO<sub>2</sub>, który można w łatwy sposób wykorzystać lub unieszkodliwić.

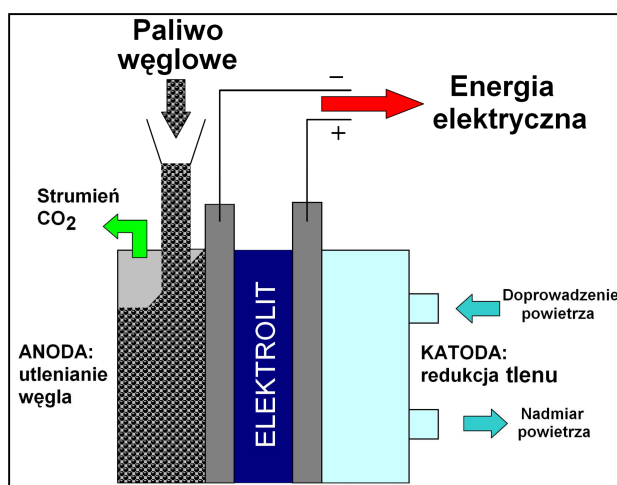
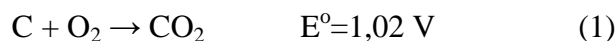
Technologia ta wskutek wysokiej sprawności konwersji energii może przyczynić się do wydatnego spowolnienia tempa wyczerpywania się krajowych i światowych zasobów węgla oraz do redukcji emisji gazów cieplarnianych. Należy ponadto zwrócić uwagę, że ogniwa paliwowe tego typu mogą być zasilane uwęgloną biomasą (roślinną i odpadową), co stawia je jako alternatywne źródło energii elektrycznej wykorzystujące powszechnie dostępne paliwo odnawialne, które w powszechnej opinii obdarzone jest zerową emisją CO<sub>2</sub>.

### **Zasada działania i rodzaje węglowych ogniw paliwowych**

Węglowe ogniwo paliwowe to urządzenie, które dokonuje bezpośredniej konwersji energii chemicznej zawartej w paliwie w energię elektryczną. Konfiguracją oraz zasadą działania ogniwa DCFC podobne są do wysokotemperaturowych ogniw paliwowych, takich jak MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) oraz SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), ale w przeciwieństwie do nich wykorzystują paliwo w postaci stałej, a nie gazowej. Paliwem mogą być wszelkie substancje bogate w węgiel pierwiastkowy (np. węgle kamienne, uwęglona biomasa, sadza, koks, grafit, itp.), natomiast utleniaczem jest tlen zawarty w powietrzu.

Głównymi elementami ogniwa są dwie elektrody – anoda i katoda oraz rozdzielający je elektrolit. Węgiel jest wprowadzany do przestrzeni anody ogniwa i w reakcji elektrochemicznej, realizowanej w podwyższonej temperaturze, ulega utlenieniu do CO<sub>2</sub>, generując prąd elektryczny (rys. 1), zgodnie z ogólnym zapisem reakcji (1). Na katodzie ogniwa dochodzi natomiast do reakcji redukcji tlenu. Napięcie generowane w takim

jednostkowym ogniwie wynosi około 1 V; uzyskanie wyższego napięcia jest możliwe po połączeniu wielu pojedynczych ogniw w stos.



RYS. 1 Schemat poglądowy działania węglowego ogniwa paliwowego.

W ogniwach węglowych utlenianie węgla, w odróżnieniu od spalania w kotle w klasycznej elektrowni, przebiega elektrochemicznie, a tworzący się gaz anodowy zawiera prawie wyłącznie skoncentrowany dwutlenek węgla, co wpływa m.in. na obniżenie kosztów jego separacji z gazów odlotowych, których strumień objętości także ulega istotnemu zmniejszeniu.

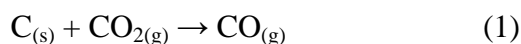
Najważniejszą zaletą tego typu urządzeń jest ich sprawność, która nie jest ograniczona przez maksymalną sprawność cyklu Carnota, ponieważ ogniwo paliwowe nie pracuje w obiegu termodynamicznym. Teoretyczna sprawność konwersji węgla w elektryczność w efekcie jego bezpośredniego elektrochemicznego utleniania może wynosić 100% [1]. Oczywiście sprawność rzeczywistego ogniwa jest mniejsza od teoretycznej, co jest spowodowane m.in. polaryzacją elektrod, stratami substancji czynnych, oporem wewnętrznym itp. Praktycznie można osiągnąć sprawność na poziomie 80% [2], co jest wartością dwukrotnie przekraczającą typową sprawność klasycznych elektrowni węglowych.

Aktualnie na świecie pracuje się nad ogniwami typu DCFC różniącymi się od siebie przede wszystkim rodzajem stosowanego elektrolitu. Rodzaj elektrolitu determinuje zarówno konfigurację samego urządzenia, jak i temperaturę jego pracy. Stosuje się trzy podstawowe rodzaje elektrolitów: stopione węglany (np.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), stopione wodorotlenki (np.  $\text{NaOH}$ ) oraz elektrolit stały (najczęściej tlenek cyrkonu  $\text{ZrO}_2$  stabilizowany tlenkiem itru  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Zestawienie ogniw węglowych wykorzystujących poszczególne elektrolity przedstawiono w tabeli 1

TAB. 1 Główne typy węglowych ogniw paliwowych w zależności od zastosowanego elektrolitu

Elektrolit	Anoda	Katoda	Temperatura pracy	Główne ośrodki rozwijające technologię
<b>Stopione wodorotlenki</b>	Pręt grafitowy lub węglowy stanowiący jednocześnie paliwo i kolektor ładunku.	Powietrze jako utleniacz.	500-600°C	Scientific Applications and Research Associates (USA) we współpracy z Uniwersytetem West Virginia (USA)
<b>Stopione węglany</b>	Węgiel w mieszaninie ze stopionymi węglanami.	Powietrze jako utleniacz, dodatkowo zawierające CO <sub>2</sub> .	750-850°C	Lawrence Livermore National Laboratory (USA) Illinois Institute of Technology (USA) Uniwersytet Queensland (Australia)
<b>Ceramika stałotlenkowa przewodząca jony tlenowe</b>	Węgiel w bezpośrednim kontakcie z anodą	Powietrze jako utleniacz.	800-1000°C	Bavarian Center for Applied Energy Research (Niemcy) Uniwersytet Akron (USA) Uniwersytet Tsinghua (Chiny) Akademia Górniczo Hutnicza (Polska) Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation – CSIRO (Australia)
	Cząstki węgla cyrkulujące w złożu fluidalnym.			Direct Carbon Technologies (USA)
	Węgiel w mieszaninie ze stopioną cyną (Sn).			CellTech Power (USA)
	Węgiel w mieszaninie ze stopionymi węglanami.			Stanford Research Institute (USA) Uniwersytet St. Andrews (Anglia) Uniwersytet Tianjin (Chiny)

Stopione węglany są powszechnie stosowanym elektrolitem ze względu na: stabilność wobec powstającego na anodzie CO<sub>2</sub>, katalizowanie reakcji elektrochemicznego utleniania węgla oraz wysoką przewodność jonową. Wadą tego elektrolitu jest wysoka temperatura topnienia oraz agresywność chemiczna, co powoduje zwiększoną korozyjność wobec stosowanych materiałów konstrukcyjnych [1]. Problemem jest również powstawanie CO po stronie anody w wyniku reakcji Boudouard'a (1):

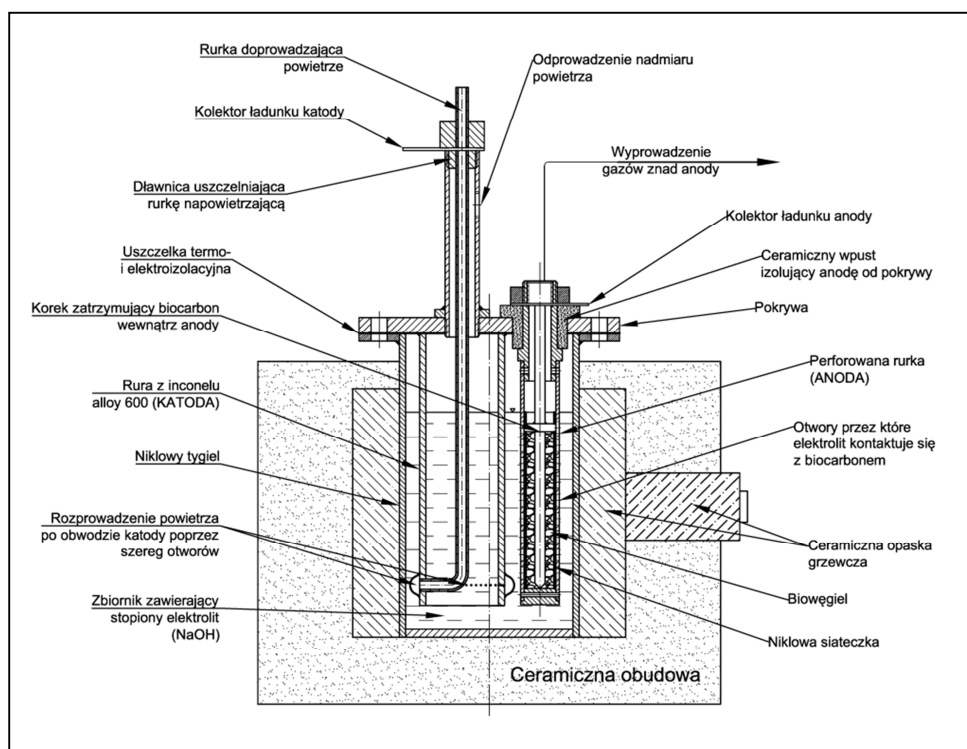


Elektrolit w postaci stopionych wodorotlenków, w porównaniu do wcześniej omówionego, posiada więcej zalet m.in. [3,4]: wyższą przewodność jonową, wyższą aktywność elektrochemicznego utleniania węgla oraz niższą temperaturę pracy, dzięki czemu można zastosować tańsze materiały konstrukcyjne oraz uniknąć powstawania CO w wyniku reakcji Boudouard'a. Podstawową wadą elektrolitu alkalicznego jest jego degradacja w wyniku reakcji z powstającym CO<sub>2</sub>. Reakcję powstawania węglanu można ograniczyć poprzez m.in. doprowadzanie do ogniwa nawilżonego powietrza lub zastosowanie specjalnych dodatków (np. MgO) [3].

Ogniwa wykorzystujące elektrolit stałotlenkowy pracują w bardzo wysokich temperaturach ( $>800^{\circ}\text{C}$ ), aby zapewnić jego odpowiednią przewodność jonową. Wysokie temperatury prowadzą z kolei do powstawania CO w wyniku reakcji Boudouard'a oraz zużywania się materiałów konstrukcyjnych ogniwa, w tym elementów katalitycznych anody i katody. Problemem tego typu elektrolitu jest również jego niestabilność w środowisku stopionych węglanów, z którymi miesza się paliwo węglowe w celu poprawy osiągnięć ogniwa [5].

## Badania w Częstochowskie

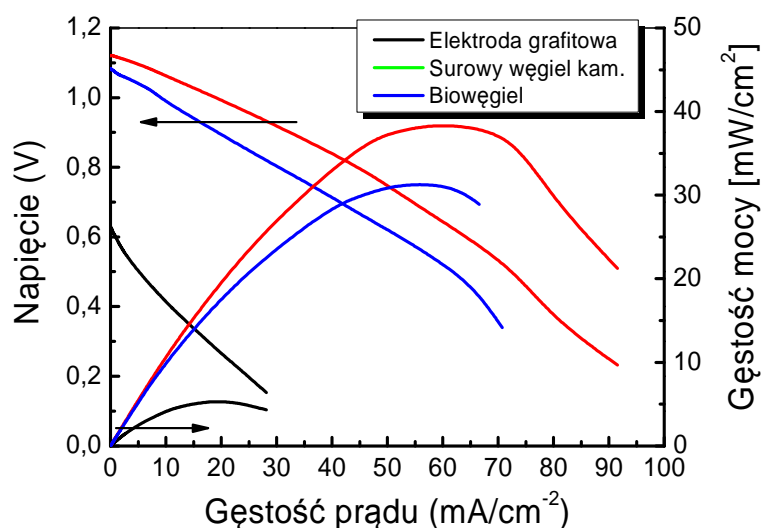
W Polsce prace nad rozwojem technologii węglowych ogniw paliwowych zostały zapoczątkowane w Katedrze Inżynierii Energii (KIE) Politechniki Częstochowskiej. Aktualnie włączyły się do nich kolejne ośrodki naukowe skupione w Konsorcjum Węglowych Ogniw Paliwowych [6], kierowanym przez PGE oraz finansowanym przez polski przemysł węglowy. Zespół badawczy KIE od początku wykorzystuje elektrolity wodorotlenkowe. Zastosowanie tego rodzaju elektrolitów ma szereg zalet, w tym przede wszystkim niską temperaturę topnienia, a tym samym pracy ogniwa. W ramach pierwszych przeprowadzonych prac wykonano badania mające na celu określenie wpływu konstrukcji ogniwa, rodzaju zastosowanych materiałów konstrukcyjnych oraz wielkości powierzchni elektrod na osiągnięci ogniwa (gęstości prądu i mocy, siła elektromotoryczna, itp.) [7]. Przeprowadzone doświadczenia, w trakcie których zaprojektowano i wykonano trzy prototypy, pozwoliły dobrać właściwe materiały na poszczególne elementy konstrukcyjne. W efekcie tych prac powstał model przedstawiony schematycznie na rys. 2. wykonany w całości z niklu i jego stopów, które w pełni sprawdzają się w zastosowanym elektrolicie alkalicznym i niskiej temperaturze pracy ogniwa.



RYS. 2 Schemat laboratoryjnego, prototypowego modelu węglowego ogniwa paliwowego

Głównym jego elementem jest cylindryczny zbiornik umieszczony w ceramicznej opasce grzewczej, w którym znajduje się stopiony elektrolit. Anodę stanowi specjalny separator umożliwiający kontakt ziaren węgla z elektrolitem i jednocześnie odbierający powstały ładunek elektryczny. Ponadto opracowane ogniwo posiada oddzielne komory anody i katody, dzięki czemu wyeliminowano możliwość mieszania się ze sobą powietrza opuszczającego ogniwo po stronie katody z gazami powstającymi po stronie anody. Na potrzeby badań skonstruowane zostało również stanowisko badawcze umożliwiające bieżącą rejestrację i archiwizację danych pomiarowych oraz sporządzanie potrzebnych charakterystyk pracy ogniwa.

W trakcie dotychczasowych prac zespół badawczy koncentrował swoje wysiłki m.in. na sprawdzeniu możliwości zastosowania różnych form i postaci węgla do zasilania ogniwa. Pierwsze, zakończone pozytywnie, testy z wykorzystaniem stałej elektrody grafitowej i węglowej skłoniły autorów do podjęcia prób nad możliwością wykorzystania jako paliwa rozdrobnionego węgla kamiennego oraz biowęgla, będącego produktem uwęglania różnego rodzaju biomasy. Zastosowanie rozdrobnionego węgla, bez jego dodatkowego przygotowania np. prasowania w celu wykonania elektrod, umożliwiło opracowanie odpowiedniego separatora, który z jednej strony zapobiegał przedostawaniu się ziaren paliwa do elektrolitu, a z drugiej pozwalał na kontakt elektrolitu z paliwem i służył za kolektor powstającego ładunku elektrycznego. Przykładową charakterystykę pracy ogniwa zasilanego różnymi sypkimi paliwami przedstawiono na rys 3.

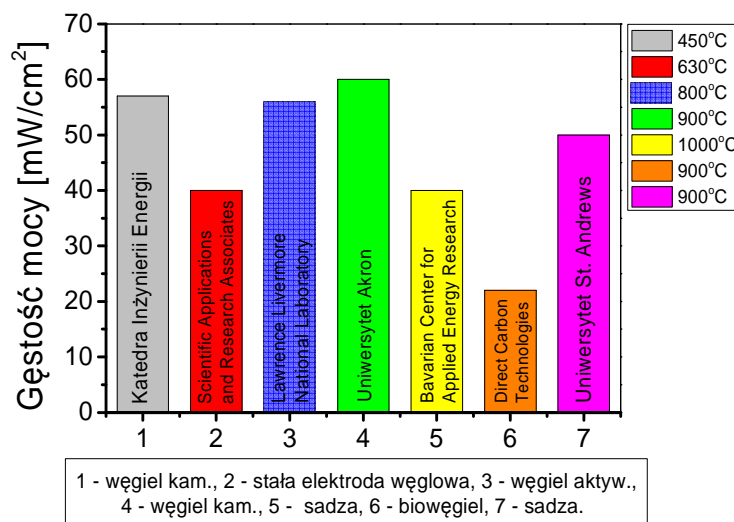


RYS. 3 Charakterystyki pracy węglowego ogniwa paliwowego pracującego z różnymi paliwami: grafitem, biowęgłem i węglem kamiennym (elektrolit: NaOH-LiOH 90-10% mol., temperatura: 450°C, napowietrzanie: 0,5 dm<sup>3</sup>/min.)

Jak można zauważyć w przypadku stałej elektrody grafitowej, która jest niemal czystym pierwiastkiem C, ogniwo generowało prąd elektryczny kilkukrotnie niższej wartości gęstości mocy niż dla biowęgla i węgla kamiennego. Wynika z tego, że rozdrobnione paliwa o nieuporządkowanej strukturze krystalicznej cechują się wyższą reaktywnością elektrochemiczną w badanych warunkach. Ponadto uzyskane wyniki wskazują, że ogniwo może pracować już w temperaturze 350°C. Dla osiągnięcia satysfakcjonujących wartości gęstości prądu i mocy wymagane jest podniesienie temperatury pracy ogniwa do 450-500°C oraz dobór składu elektrolitu tak, aby osiągnąć jak najniższą temperaturę jego topnienia [8]. Wśród innych czynników mających wpływ na osiągnięcia ogniwa należy wymienić m.in.:

powierzchnię katody, rozmiar ziaren paliwa oraz ilość powietrza dostarczanego do ogniwa (tzw. napowietrzanie). Najwyższe gęstości mocy uzyskano dla ogniwa zasilanego rozdrobnionym (rozmiar ziaren w przedziale 0,18-0,25 mm) węglem kamiennym, biowęgłem oraz sadzą. Jako elektrolit w tych warunkach stosowano mieszaniny NaOH-LiOH (90:10% mol.) oraz NaOH-KOH (50:50% mol.) i napowietrzanie 0,5 dm<sup>3</sup>/min.

Wyniki badań modelu ogniwa pracującego w temperaturze 450°C (elektrolit NaOH-KOH), zasilanego surowym węglem kamiennym (zawartość C 78,5% wag. oraz popiołu 4,6% wag.) w porównaniu z osiągnięciami konkurencyjnych ogniw wysokotemperaturowych przedstawiono na rys. 4.



RYS. 4 Zestawienie maksymalnych gęstości mocy uzyskanych dla wybranych typów węglowych ogniw paliwowych [5,9]

Wyniki przedstawione na rys. 4. wskazują, że opracowany w KIE model niskotemperaturowego węglowego ogniwa paliwowego generuje prąd o maksymalnej gęstości mocy porównywalnej z innymi, rozwijanymi na świecie typami ogniw węglowych, które, co warto podkreślić, pracują w znacznie wyższych temperaturach. Dalsza optymalizacja konstrukcji i parametrów pracy prototypu ogniwa prawdopodobnie pozwoli na poprawę uzyskanych wyników.

\*\*\*

Węglowe ogniwa paliwowe to technologia umożliwiająca bezpośrednią i wysokosprawną konwersję energii chemicznej paliw węglowych na energię elektryczną drogą reakcji elektrochemicznych. Aktualnie publikowane wyniki prac badawczych nad różnymi rodzajami ogniw węglowych potwierdzają możliwość zasilania ich wieloma typami paliw: od surowych węgli kamiennych, przez sadzę i grafit, aż po węgle aktywne (por. rys. 4.). Rozdrobnione paliwa z powodzeniem można zastosować do zasilania ogniwa węglowego z elektrolitem alkalicznym pracującego w relatywnie niskich temperaturach, co potwierdziły badania przeprowadzone przez pracowników Katedry Inżynierii Energii. Badane ogniwo charakteryzuje się gęstościami mocy, które są porównywalne z tymi, które uzyskano dla pozostałych typów ogniw intensywnie rozwijanych na świecie.

## Literatura

- [1]. Dianxue C. et al., Direct Carbon Fuel Cell: Fundamentals and Recent Developments, *Journal of Power Sources*, 167, 2/2007, 250-257.
- [2]. Cooper J.F., Direct conversion of coal-derived carbon in fuel cells in *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology* (roz. 10), Basu S. (Ed.), Springer and Anamaya, 2007.
- [3]. Zecevic S. et al., Direct Electrochemical Power Generation from Carbon in Fuel Cells with Molten Hydroxide Electrolyte, *Chemical Engineering Communications*, 192, 12/2005, 1655–1670,
- [4]. Zecevic S. et al., Electrochemistry of Direct Carbon Fuel Cell Based on Molten Hydroxide Electrolyte, *Direct Carbon Fuel Cell Workshop*, Pittsburgh, 2003.
- [5]. Giddey S. et al., A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 3/2012, 360–399.
- [6]. Kolejny kamień milowy w rozwoju technologii ogniów paliwowych w Instytucie Energetyki, <http://ien.com.pl/aktualnosc/items/kolejny-kamien-milowy-w-rozwoju-technologie-ogniw-paliwowych-w-instytucie-energetyki> (05.2013).
- [7]. Kacprzak A. et al., Clean energy from a carbon fuel cell, *Archives of Thermodynamics* 32 (3/2011), 37–47.
- [8]. Kacprzak A. et al., Influence of temperature and composition of NaOH-KOH and NaOH-LiOH electrolytes on the performance of a direct carbon fuel cell, *Journal of Power Sources*, 239 (2013), 409-414.
- [9]. Desclaux P. et al., Actual State of Technology in Direct Carbon Fuel Cells, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2012) doi: 10.1524/zpch.2012.0253.