

Magazynowanie wodoru. Ciężki los lekkiego gazu

Autor: Wojciech Kwinta

(Nafta & Gaz Biznes – grudzień 2004)

Zmiany w energetyce, sytuacja polityczna i gospodarcza powodują, że wzrasta zainteresowanie stworzeniem energetyki wodorowej – wykorzystaniem wodoru jako paliwa praktycznie do wszystkiego. Jednak zanim to nastąpi trzeba opracować nowe metody magazynowania tego gazu

Co prawda katastrofa sterowca Hindenburg – w przeciwieństwie do awarii w Czarnobylu – nie pociągnęła za sobą wieloletniej historii społecznej, jednak pokazała, że z wodorem należy obchodzić się delikatnie i że było to może nienajszczęśliwsze zastosowanie najlżejszego pierwiastka w przyrodzie.

Wodór ma swoje wady, jednak wizja wykorzystania zalet zdaje się przeważać. Stany Zjednoczone i Unia Europejska uruchomiły szereg projektów na rzecz rozwoju energetyki wodorowej, badań wodorków jako potencjalnych magazynów tego paliwa i promocję zastosowań. USA, Japonia, Rosja, Francja, Niemcy to kraje przodujące w dziedzinie. Rozwój energetyki wodorowej jest w UE jednym z priorytetów tzw. Szóstego Programu Ramowego (w ramach priorytetu 6.1 – “Zrównoważone systemy energetyczne”) i obejmuje wszystkie zagadnienia związane z wykorzystaniem tego pierwiastka w zakresie jego pozyskiwania, magazynowania, bezpieczeństwa, dystrybucji, badań materiałowych i ekonomicznych.

Standardowe zasobniki

Wodór jako gaz jest dosyć niebezpieczny. W związku z tym jego magazynowanie stanowi duży problem. Do tej pory magazynuje się go w butlach stalowych pod ciśnieniem rzędu 100 atm. Druga możliwość to obniżenie temperatury do kilku stopni kelwina, by uzyskać wodór w postaci ciekłej. W takim stanie skupienia gaz przechowuje się w tzw. naczyniu Dewara (czyli w zasadzie w specyficznym termosie) z odpowiednią izolacją zapobiegającą szybkiemu wyparowaniu. Jednak ciekły wodór cały czas wrze i zachodzi potrzeba odprowadzania uwalnianego wciąż gazu. Obydwa rozwiązania są kłopotliwe, tym bardziej, że najbardziej interesującą możliwością stosowania wodoru jako paliwa są silniki wodorowe dla motoryzacji. Trudno sobie wyobrazić samochód z zainstalowanym naczyniem Dewara, natomiast można stosować butle stalowe z gazem. Jednak butle są bardzo ciężkie i stosunek wagowy wodoru do stali jest bardzo mały – rzędu kilku procentów wagowych. Poza tym butla mimo wszystko nie jest bezpieczna, choćby ze względu na jej konstrukcję (np. konieczność stosowania zaworów) i w przypadku uszkodzenia sytuacja staje się groźna.

Metalowa szansa

Wady metod tradycyjnych skłaniają do poszukiwania innych rozwiązań. Już dość dawno zauważono, że niektóre metale łatwo pochłaniają wodór. Oznacza to, że molekuła H_2 po dotarciu do powierzchni metalu dysocjuje i w głąb metalu wnikają pojedyncze atomy wodoru. Ponieważ metale mają strukturę krystaliczną (atomy znajdują się w określonych położeniach struktury) wodór, dzięki małym rozmiarom jego atomów, wchodzi w pozycje pomiędzy atomami; przez fizyków określane jako pozycje międzywęzłowe. Wszystko dzięki temu, że w takiej strukturze – np. kubicznej – jest trochę miejsca: wystarczająco dużo, żeby zmieścić atomy wodoru. W niektórych metalach struktura krystaliczna zapewnia tyle miejsca, że wodór może się tam dostać i – co więcej – robi to całkiem łatwo (a to sprawa istotna przy konstruowaniu magazynu dla najłżejszego gazu). Niestety, taki komfort zapewniają tylko niektóre metale. Najbardziej znanym metalem “lubianym” przez wodór jest pallad. Byłby więc całkiem niezłym schowkiem, gdyby nie dwie wady psujące przyjemną wizję: pallad jest niezwykle drogi (25 listopada ceny wynosiły 215 USD za uncję jubilerską, czyli 31 gramów, na giełdzie w Nowym Jorku i 215,50 USD w Zurychu – w kwietniu było o prawie 100 dolarów drożej), a przy tym dość ciężki, w związku z czym procent wagowy zawartości gazu do masy metalu jest niezbyt korzystny.

Lekkie jest lepsze

Niemniej znamy wiele metali, do których można wodór wprowadzać. Począwszy od lekkich, jak lit, magnez, nikiel czy lantanowce, czyli metale ziem rzadkich. Charakterystyczne jest to, że gęstość wodoru, czyli ilość wodoru na jednostkę objętości, jest tu większa niż w ciekłym wodorze lub w butli o ciśnieniu 100 atm. Zatem upakowanie wodoru jest w takich metalach dobre. Dzięki temu pojawia się szansa na zastosowanie metali jako magazynów wodoru. Jej atrakcyjność pojawia się, gdy mamy możliwość łatwego wprowadzania wodoru do metalu, czyli w warunkach stosunkowo niskiego ciśnienia wodoru gazowego i w temperaturach bliskich temperatury pokojowej. Z drugiej strony niezbędna jest możliwość równie łatwego odzyskania gazu z metalowego rezerwuaru: w tym celu magazyn z wodorem trzeba podgrzać lub obniżyć ciśnienie zewnętrzne.

Jeszcze jedna cecha świadczy o przewadze magazynów wykorzystujących strukturę krystaliczną metali w stosunku do stalowych butli ze sprężonym wodorem: takie rozwiązanie jest znacznie bezpieczniejsze. Gdy wodór znajduje się w strukturze, nie może łatwo wybuchnąć. W przeciwieństwie do butli czy naczyń z ciekłym wodorem, gdzie cała zawartość jest niebezpieczna, tu ewentualny kontakt z wodorem jest powierzchniowy – jak długo gaz znajduje się wewnątrz metalowego zasobnika, tak długo nie stanowi zagrożenia.

Ile można załadować

W związku z tymi zaletami od dawna prowadzi się badania wodorków zarówno czystych pierwiastków (czystych metali), jak i stopów oraz związków międzymetalicznych, w których wodór można gromadzić. Z punktu widzenia zastosowań podstawowym wymogiem jest jak największy procent wagowy wodoru do wagi całego materiału (tak by dało się zmieścić jak najwięcej jego atomów). Wiadomo, że wodór jest bardzo lekki – w związku z tym wartości rzędu 5% wagowych są uważane za bardzo dobre – mówi prof. dr hab. Henryk Figiel, fizyk z Akademii Górniczo-Hutniczej.

Na przykład w czystym magnezie procent wagowy wodoru jest całkiem spory – wynosi 7,7%. Brzmi to pięknie, ale niestety, jest pewien szkopuł: żeby wprowadzić najlżejszy pierwiastek do magnezu należy podgrzać go do bardzo wysokiej temperatury, a sam proces zachodzi bardzo powoli. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych magnez nie nadaje się na magazyn wodoru. W tej chwili obiecującym i stosowanym już w laboratoriach związkiem jest LaNi₅ (lantan-nikiel-5). Po “dorzuceniu” wodoru wzór przybiera postać LaNi₅H₆. co po przełożeniu na zawartość wagową wodoru oznacza, że w związku udaje się umieścić około 1,4% wagowego wodoru. Materiał znajduje pewne zastosowania, jednak mały procent wagowy oznacza, że zbiorniki są bardzo ciężkie. Trudno sobie wyobrazić np. samochód poruszający się z takim zbiornikiem – tylko ten element stanowiłby jedną trzecią całkowitej masy samochodu, co praktycznie wyklucza jego zastosowanie. W motoryzacji, z którą wiąże się największe nadzieje na stosunkowo szybkie wdrożenie wodoru jako paliwa, cel to zbudowanie zbiorników ważących mniej więcej tyle samo, ile ważą klasyczne zbiorniki na benzynę czy olej napędowy.

Poszukiwania

Powyższe problemy powodują, że nieustannie trwają poszukiwania innych stopów i związków metalicznych, które byłyby wystarczająco lekkie i miały dużą zdolność magazynowania wodoru. Muszą one bazować na lekkich pierwiastkach. Kandydaci to materiały na bazie magnezu, niklu i aluminium. Jednym z intensywnie badanych materiałów jest Mg₂Ni (magnez-2,-nikiel), a po wprowadzeniu wodoru: Mg₂NiH₄. W kręgu zainteresowań pozostają także alany – związki zawierające aluminium.

W ostatnich latach rozważano także zastosowanie nanorurek węglowych – materiałów wywodzących się z tzw. fullerenów – mikroskopijnych cząsteczek złożonych z kilkudziesięciu atomów węgla o strukturze przypominającej piłkę. Nanorurki to “niedomknięta” forma, w której dno wygląda jak fragment fullereny (przypomina fragment kuli), a reszta struktury układa się w kształt rurki. Ta stosunkowo nowo poznana forma węgla skłoniła naukowców do prób wprowadzania wodoru właśnie do nanorurek. Wydawało się, że takie rozwiązanie pozwoli na duże upakowanie wodoru przy zachowaniu niewielkiej wagi całości (węgiel należy do lekkich

pierwiastków). Niestety, rzeczywistość była inna: wodór nie ma ochoty na takie “mieszkanie” i wielka nadzieja sprzed 3 lat okazała się płonna.

Mikropory na fali

Ale poszukiwania w kierunku nanoskali wydają się sensowne. W tej chwili trwają badania mające na celu wykorzystanie do magazynowania wodoru różnego rodzaju materiałów porowatych i to właśnie w skali nano, czyli bardzo mocno rozdrobnionych. Amerykanie zaproponowali rozwiązanie zwane Metal-Organic Framework (MOF) oznaczające szkieletową strukturę metaloorganiczną. Są to w specjalny sposób powiązane lekkie pierwiastki – węgiel i metale – tworzące konstrukcje z dużymi przestrzeniami. Podobnie jak atomy budujące struktury krystaliczne, kompleksy metaloorganiczne również zapewniają sporo miejsca, w które można wprowadzać wodór. To najnowszy pomysł i być może spełni pokładane w nim nadzieje.

A może inaczej

Wymagania są więc jasne: materiały służące za zbiorniki na wodór muszą być lekkie, dać się łatwo nawodorować i pozwolić równie łatwo wodór odzyskać. Mimo z pozoru prostych problemów ich rozwiązanie jest niebanalne i ludzkość od długiego czasu napotyka istotne przeszkody na drodze do zbudowania efektywnych magazynów wodoru. Od jakiegoś czasu zmienia się też podejście do sposobu wykorzystania wodoru jako paliwa. Odchodzi od lamusa idea spalania wodoru, natomiast przewagę zyskują ogniwa paliwowe, gdzie wodór dostarcza się do samego ogniwa. W związku z popularyzacją ogniw pojawiają się też inne podejścia do magazynowania wodoru polegające na zastosowaniu związków chemicznych zawierających wodór – jak gaz ziemny, metanol czy etanol. Jednak w takim przypadku pojawia się konieczność wprowadzenia dodatkowego elementu – reformera umożliwiającego “wyciągnięcie” czystego pierwiastka. Ale reformer do pracy wymaga zasilania, więc sukces takich rozwiązań nie jest oczywisty. Zresztą prace nad energetyką wodorową i ogniwami paliwowymi są ze sobą mocno związane: jeżeli w jednej z tych dziedzin zajdzie znaczący postęp, natychmiast pociągnie rozwój dziedziny drugiej. A do użytku komercyjnego wejdą metody najlepsze, najtańsze i najłatwiejsze do wdrożenia.

Suma efektów i cena zdeterminują przyszłościowe zastosowanie. Dodatkowym zagadnieniem – szczególnie w motoryzacji – jest jeszcze sposób tankowania paliwa wodorowego. Pomysł na pompowanie zbiorników wodorem z dystrybutora jest mało prawdopodobny, raczej zwycięży idea wymiennych modułów: na stacji będzie się wymieniać opróżniony zasobnik i montować nowy. Przetaczanie wodoru gazowego nie należy do najbezpieczniejszych zajęć i sporym problemem byłoby zapobieganie zagrożeniu. Ponadto, takie tankowanie trwałoby dłużej niż napełnianie zbiornika np. benzyną i wymagałoby odpowiednich warunków, choćby podgrzania

zbiornika do odpowiedniej temperatury (rzędu 50 czy 100 °C). Oczywiście moduły z wodorem nie będą najlżejsze, zakłada się, że waga powinna wynosić ok. 10 kg. I to wszystko oczywiście po osiągnięciu sensownych odległości przejazdów na wodorze – jedno tankowanie powinno pozwolić na przejechanie około 500 do 700 km; na razie osiąga się – pomijając pojedyncze prototypy – mniej więcej 200 km, a to za mało, żeby wdrożyć pomysł na masową skalę.

Symposium wodorowe

Zainteresowanie energetyką wodorową wciąż rośnie. Świadczy o tym między innymi zorganizowana na początku września na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH międzynarodowa konferencja naukowa “Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2004, Fundamentals and Applications”. Ta prestiżowa impreza odbywa się co dwa lata, a po raz pierwszy miała miejsce w 1972 roku. Tematyka właściwości fizykochemicznych i termodynamicznych faz wodorkowych przyciąga rzesze naukowców i reprezentantów biznesu. W tym roku do Krakowa przyjechało ponad 400 osób z 35 krajów bijąc rekord frekwencji. Do najliczniejszych należały grupy z państw będących największymi potęgami przemysłowo-naukowymi świata, przed wszystkim z Japonii, USA, Niemiec, Francji, Holandii i Rosji. Podczas sympozjum przedstawiono 88 referatów i ponad 300 posterów. Badania nad magazynowaniem wodoru należały do wiodących nurtów konferencji.

Absorpcja wodoru przez metale, stopy, związki metaliczne i nieorganiczne oraz wpływ wodoru na właściwości fizyczne i chemiczne tych materiałów mają niebagatelne znaczenie aplikacyjne w różnych dziedzinach techniki. Energetyka wodorowa wykorzystująca energię chemiczną najlżejszego pierwiastka do uzyskiwania innych form energii (cieplnej czy elektrycznej w ogniwach paliwowych) wymaga opracowania efektywnych zbiorników wodoru. Dlatego badania nad materiałami stanowiącymi potencjalne rezerwuary wodoru są prowadzone z ogromną intensywnością. To zresztą jedne z najciekawszych badań związanych z zastosowaniem wodorków w technice. Biorąc pod uwagę wodorowe trendy cieszy liczna obecność na konferencji przedstawicieli nauki polskiej.

Właśnie podczas konferencji prof. Omar Yaghi z University of Michigan zaprezentował najświeższą ideę w dziedzinie magazynowania energii, czyli wspomniane wyżej metaloorganiczne szkielety (MOF) o mikroporowatej strukturze, w których jony i cząsteczki metali połączone są przez związki organiczne. Sieci MOF mogą wydajnie przechowywać metan lub wodór – oczywiście badania trwają, jednak ten pomysł wygląda bardzo obiecująco. Dr Weifang Luo z Sandia National Laboratory (USA) przedstawił perspektywę zastosowania wodorków metali jako bezpiecznych zbiorników na wodór w pojazdach, wskazując jednocześnie na trudności związane z wprowadzaniem wodoru do związków metali i nowe osiągnięcia mające przewyżżyć te problemy. Doktor Luo bada m.in. związki litu i podobne, ale oparte na innych

metalach, które umożliwiają przechowywanie większych ilości wodoru – osiągając nawet wartości 11,5% wagowego wodoru w magazynie, co jest osiągnięciem znakomitym. Oczywiście wszystkie te informacje dotyczą rozwiązań na razie badanych w laboratoriach, ale od czegoś trzeba zacząć, żeby uzyskać efekty na skalę przemysłową.

Wodór a sprawa polska

Z polskiego punktu widzenia programy wdrażania energetyki wodorowej nie są tylko ciekawostką przykuwającą uwagę naukowców. Dr inż. Jan Rogut z Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach podkreśla, że ze względu na zasoby węgla i sporą produkcję gazu koksowniczego, Polska ma wszelkie szanse skorzystać na projektach szerokiego wprowadzenia wodoru jako paliwa. Polskie zasoby stałych paliw kopalnych to połowa wszystkich zasobów europejskich. A dzięki możliwościom pozyskiwania wodoru właśnie z węgla w naturalny sposób stają się bazą energetyczną do produkcji przyszłościowego paliwa, mogącą zapewnić bezpieczeństwo energetyczne całej Europy.

Jest o co walczyć: obszary potencjalnego zastosowania wodoru są ogromne, a na programy unijne (Quick Start Growth, Europejska Platforma Wodorowa) czy amerykańskie (jak FutureGen, Freedom Car, IPHE) przeznacza się grube miliardy. Dzięki zbieżności interesów pojawia się okazja zarówno na pozyskanie funduszy badawczych i wdrożeniowych, jak i na ogólną poprawę kondycji gospodarczej i technologicznej naszego kraju. Według dr Roguta polski węgiel ma szansę stać się bazą surowcową dla rozwoju energetyki wodorowej, a rozwój energetyki węglowej (czystej, niskoemisyjnej i o wysokiej sprawności) przechodzącej przez etap zgazowania powinien zostać powiązany właśnie z rozwojem technologii produkcji wodoru z węgla. Wymaga to jednak zmiany podejścia do sektora energetyczno-paliwowego i współpracy z sąsiadami: Czechami, Słowacją i Niemcami.

Dodatkowym atutem Polski są duże ilości gazu koksowniczego z zawartością ponad 50% wodoru. To może ułatwić testowanie rozwiązań opartych na ekonomii wodorowej: UE planuje takie działania, więc 2 mld Nm³ rocznie produkowanego gazu koksowniczego stanowiącego potencjalne źródło wodoru wskazuje, że tego rodzaju testy powinny być przeprowadzane także w Polsce. A wtedy, oprócz kwestii związanych z technologiami oczyszczania i separacji gazu pojawi się podstawowy problem niniejszego artykułu: magazynowanie wodoru skuteczne i bezpieczne.

Artykuł powstał na podstawie rozmowy z prof. H. Figlem z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie, przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego Konferencji MH2004, jego artykułu w Biuletynie Informacyjnym Pracowników AGH nr 132/133, "Book of Abstracts MH2004" oraz referatu "Energetyka wodorowa perspektywą rozwoju górnictwa węgla kamiennego" dr inż. Jana Roguta z Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach.