

Piotr SZYMAK¹

METODY MAGAZYNOWANIA WODORU W PLATFORMACH PODWODNYCH

Coraz częściej w różnego rodzaju środkach transportu stosuje się niekonwencjonalne i ekologiczne źródła energii elektrycznej, np. ogniwa paliwowe typu PEM. Ogniwa potrzebują do swojej pracy wodoru jako paliwa i tlenu jako utleniacza. Wodór, w stosunku do innych nośników energii (np. metan, metanol, czy też oktan), posiada najmniejszą gęstość oraz największe ciepło spalania na 1 kg masy. Dlatego też jest on bardzo lotnym, ale za to bardzo wydajnym energetycznie paliwem. Jednym z problemów pojawiających się w eksploatacji systemów ogniwa paliwowego jest wybór metody magazynowania wodoru.

W niniejszym artykule przedstawiono dostępne na świecie metody magazynowania wodoru, ich wady i zalety oraz perspektywy rozwoju. Następnie dokonano wyboru metod najlepszych pod względem ich zastosowania w platformach podwodnych.

HYDROGEN STORAGE METHODS IN UNDERWATER PLATFORMS

More often nonconventional and ecological sources of an electric energy (e.g. PEM fuel cells) are used in different means of transport. Fuel cells need to their operation hydrogen as a fuel and oxygen as an oxidizer. Hydrogen in comparison with other energy carriers (e.g. methane, methanol, octane) has the smallest density and the largest heat of combustion coinciding with 1 kg of a mass. Therefore, it is very volatile but also very energy-efficient fuel. One of the problems existing in exploitation of fuel cell systems is selection of hydrogen storage methods.

In the paper, hydrogen storage methods accessible on the world, their advantages and disadvantages and perspectives of development were presented. Then, selection of the best method for using in underwater platforms was carried out.

1. WPROWADZENIE

Obserwowane w ostatnich dziesiątkach lat gwałtowne przyspieszenie rozwoju cywilizacyjnego połączone z wzrastającym zapotrzebowaniem na energię (m.in. do celów transportu), postępująca degradacja środowiska naturalnego oraz wzrost cen i pojawiające się niedobory surowców energetycznych, wymusiły poszukiwanie alternatywnych źródeł energii. Wiele najważniejszych centrów naukowo-badawczych skupiło swoje badania na technologiach wodorowych i związanych z tym ogniwach paliwowych. Badaniami objęte

¹Akademia Marynarki Wojennej, Wydział Mechaniczno-Elektryczny, Instytut Elektrotechniki i Automatyki Okrętowej, ul. Śmidowicza 69, 81-103 Gdynia, tel.: 058 626-28-81, fax.: 058 625-38-81, e-mail: pszymak@amw.gdynia.pl)

zostały zarówno problemy wytwarzania i transportu, jak i magazynowania oraz zastosowań energetycznych tego gazu.

W kolejnym rozdziale zamieszczono opis właściwości fizyko-chemicznych wodoru w porównaniu do innych paliw. Następnie w rozdziale trzecim przedstawiono metody przechowywania wodoru w postaci gazowej, stałej i ciekłej oraz nowe metody przechowywania wodoru, będące często w fazie badań numerycznych lub wstępnych eksperymentalnych. W rozdziale czwartym zaprezentowano przegląd istniejących rozwiązań platform podwodnych w zakresie magazynowania wodoru. W ostatnim rozdziale zamieszczone wnioski z przeprowadzonej analizy.

2. WŁAŚCIWOŚCI WODORU

Wodór jest jednym z najbardziej ekologicznych źródeł energii, w szczególności w przypadku wykorzystywania go jako paliwo w ogniach paliwowych. Jednakże „czystość” wodoru jest uzależniona od jego metody wytwarzania, np. wodór produkowany w procesie elektrolizy wody wymaga energii elektrycznej, która z kolei może pochodzić z czystych źródeł (np. odnawialna energia słoneczna) lub nieekologicznych źródeł (np. w wyniku spalania węgla).

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem na kuli ziemskiej, ale w stanie wolnym występuje głównie w zewnętrznej warstwie atmosfery. Dlatego też w praktyce wodór pozyskiwany jest poprzez jego produkcję. W temperaturze pokojowej występuje w postaci gazowej. Ze względu na swoją małą masę cząsteczkową oraz dużą wartość ciepła spalania ma największy stosunek energii do masy.

W stosunku do innych nośników energii takich, jak metan, metanol, czy też oktan (stanowiący główny składnik benzyny) posiada najmniejszą gęstość i największe ciepło spalania na 1 kg masy (tabela 1). Dlatego też wodór jest bardzo lotny oraz dyfunduje przez większość materiałów (polimery, gumy, a nawet stopy metali) i jest bardzo wydajnym paliwem.

Tabela 1. Podstawowe własności wodoru w porównaniu do metanu, metanolu i oktanu

Parametry	Wodór H ₂	Metan CH ₄	Metanol CH ₃ OH	Oktan C ₈ H ₁₈
Temp. topnienia [°C]	-259,2	-182,6	-97,8	-56,8
Temp. wrzenia [°C]	-252,77	-161,4	64,7	125,6
Gęstość [g/dcm ³] w 0°C [kg/dcm ³] w 25°C	0,08987	0,7168	— 0,8100	— 0,6986
Temp. samozapłonu [°C]	582	537	464	206
Mieszanina wybuchowa [%] obj. w powietrzu	4 – 74	5 – 15	6 – 36	1,0 – 6,5
Ciepło spalania MJ/kg ₃ MJ/m ³	141,79 12,7	55,6 40,0	22,70 18 400	47,90 33 700

Wodór posiada opinię jako paliwo bardziej niebezpieczne niż benzyna (głównym składnikiem jest oktan), czy też metan. Jak pokazują przedstawione poniżej wyniki eksperymentów (rys. 1), nie jest to jednak do końca prawda.



Rys. 1. Stan po 1 minucie od zapalenia się zbiornika z wodorem (po lewej stronie) i zbiornika z benzyną (po prawej stronie) [9]

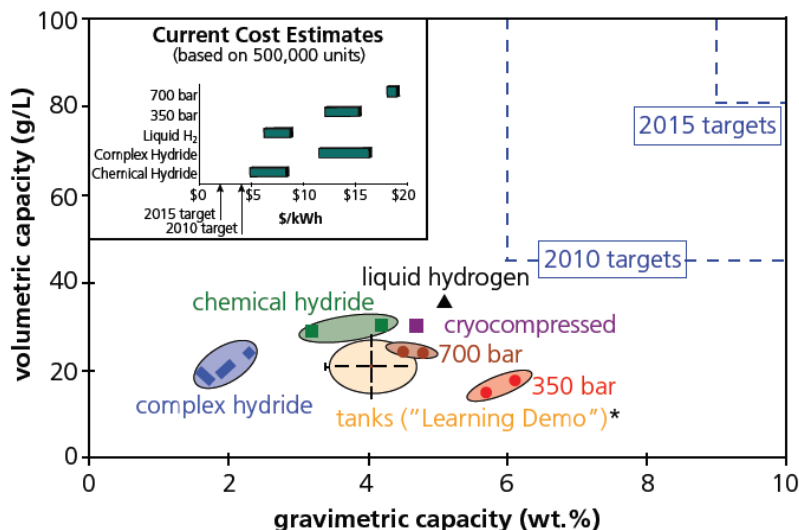
W trakcie przedstawionego na rys. 1 testu, temperatura na tylnej szybie samochodu za zbiornikiem wodorowym osiągnęła jedynie 47,2°C, a temperatura w kabinie nie przekroczyła 19,5°C [9].

3. PRZECHOWYWANIE WODORU

3.1 Założenia i stan aktualny

Jedną z ważniejszych instytucji na świecie, która zajmuje się prognozowaniem rozwoju metod magazynowania wodoru jest amerykański Departament ds. Energii (ang. U.S. Department Of Energy). Departament ten określił docelowe parametry systemów magazynowania wodoru, które mają być wdrażane przez producentów w 2010 i 2015 roku (rys. 2). W szczególności ww. departament w swoich prognozach zajmuje się platformami mobilnymi (np. samochodami), gdzie wodór jest wykorzystywany do zasilania ogniw paliwowych, wytwarzających energię elektryczną.

Praktycznie, prognozowane parametry w zakresie grawimetrycznej i wolumetrycznej gęstości nie zostały spełnione łącznie, tzn. istnieją systemy magazynowania wodoru w postaci sprężonego gazu 700 bar (np. Toyota FCHV-adv), gdzie spełnione jest kryterium pojemności grawimetrycznej, natomiast nie jest spełnione kryterium pojemności wolumetrycznej. Podobnie jest z innymi metodami, czyli przechowywaniem wodoru w postaci ciekłej i stałej, charakteryzują się one lepszą pojemnością wolumetryczną, ale gorszą od przechowywania w postaci gazowej pojemnością grawimetryczną. Dodatkowo producenci, oprócz spełnienia określonych parametrów technicznych, zajmują się jeszcze opłacalnością danej metody, dążąc do opracowania systemu, w którym cena za 1 kWh osiągnie wartość rzędu 2-3 \$ (rys. 2).



Rys. 2. Docelowe i osiągnięte w 2007 roku pojemności grawimetryczne i wolumetryczne różnych metod magazynowania wg. U.S. Department Of Energy [8]

To co udało się producentom zrealizować do 2010 roku, to osiągnięcie satysfakcjonujących parametrów związanych z szybkością ładowania wodoru do zbiorników sprężonego gazu. Osiągnięto szybkość ok. 5kg wodoru na ładowanie trwające 3 min, przy czym należy mieć na uwadze, iż 5 kg wodoru wystarczy samochodowi o masie ok. 1500 kg przejechać 800 i więcej km (np. Toyota FCHV-adv). Istnieje również kilkadziesiąt stacji wodoru, w szczególności w Stanach Zjednoczonych w stanie Kalifornia, w Japonii i w Niemczech, dających możliwości napełnienia zbiorników sprężonego gazu 350 i 700 bar.

3.2 Przechowywanie w postaci gazowej

Ze względu na małą gęstość wodoru, musi on być przechowywany pod wysokim ciśnieniem. Do sprężenia tego gazu potrzebne są duże nakłady energii. Ponadto wodór posiada zdolność do dyfundowania przez większość materiałów. Przedstawione właściwości skutkują dużą objętością zbiorników i ich dużym kosztem.

Wodór przechowywany jest w temperaturze pokojowej, w zakresie ciśnień od 150 do 800 bar. W technologiach mobilnych (np. samochodach) stosuje się zbiorniki 350 i 700 bar. Najnowsza technologia lekkich zbiorników ciśnieniowych wyposażonych w specjalne przepony, pozwala na magazynowanie wodoru pod ciśnieniem 700 bar a ilość zmagazynowanego gazu równa jest 12% masy zbiornika [4]. Przy sprężeniu gazu do ciśnienia 700 bar uzyskuje się w najnowszych zbiornikach objętość wolumetryczną równą 40,2 g/l (Toyota FCHV-adv).

Dzięki dwukrotnemu zwiększeniu ciśnienia (z 350 do 700 bar) udało się zmieścić 30% więcej wodoru w zbiorniku o tej samej objętości. Wynika to przede wszystkim z tego, iż

zbiornik wytrzymujący ciśnienie 700 bar a przy napełnianiu nawet 850 bar posiada zbiornik o grubszej ścianie (rys. 3).



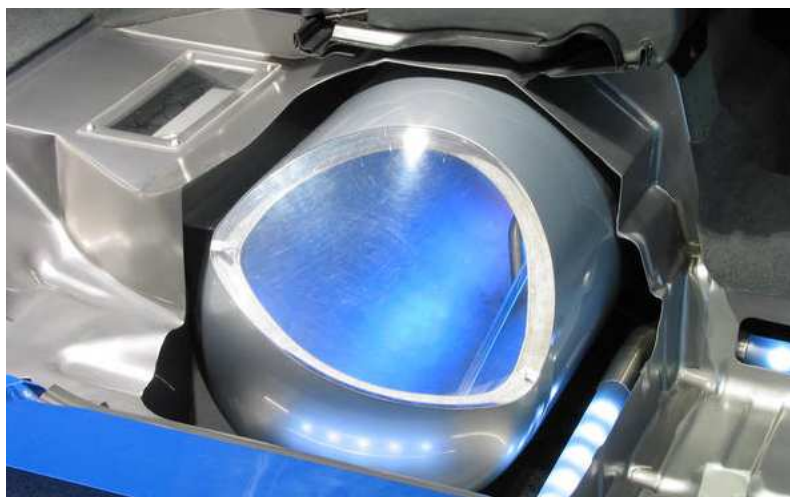
Rys. 3. Porównanie grubości ścianek zbiornika przeznaczonego na ciśnienie 200 bar oraz 700 bar wykonanego z kompozytów typu 3 w postaci cylindra [10]

Zbiorniki sprężonego wodoru muszą przejść dość skomplikowaną procedurę testową. W tym zakresie jest kilka różnych norm narodowych oraz jedna międzynarodowa ISO 15869. Procedura testowa składa się z testów poddających zbiornik różnym niekorzystnym oddziaływaniom środowiska, np. poddanie oddziaływaniu płomienia i wysokiej temperatury ogniska, statyczne ściskanie zbiornika, pęknięcie (rozsadzenie) hydrostatyczne przy ciśnieniu większym niż 225% ciśnienia roboczego, itp. [10].

3.3 Wodór w postaci ciekłej

Skroplenie wodoru wymaga znacznie wyższych nakładów energii niż jego sprężenie. Dodatkowo należy podkreślić, iż wodór w postaci skroplonej musi być przechowywany w temperaturze 20 K (czyli - 253°C), co prowadzi do wysokich kosztów materiałowych. Skraplanie wodoru przy obecnej technologii wymaga zużycia energii odpowiadającej 30% jego wartości cieplnej. Wodór w postaci cieczy przechowywany jest w zbiornikach z izolacją termiczną, gdzie mamy do czynienia z izolowanymi próżniowo zbiornikami o podwójnej ścianie (rys. 4). Ponadto wodór ulega odparowaniu, dlatego też jego przechowywanie w postaci ciekłej nie jest zalecane w przypadkach, gdy nie jest on pobierany w sposób ciągły (autorzy publikacji [2] oszacowali, iż w przypadku stosowania zbiorników ciekłego wodoru w samochodach w ciągu jednego dnia następuje odparowywanie ok. 5 % całkowitej objętości).

Zbiorniki z ciekłym wodorem są w stanie przechowywać ponad dwa razy więcej wodoru niż porównywalne objętościowo zbiorniki z sprężonym wodorem (pojemność wolumetryczna ciekłego wodoru wynosi 0,070 kg/l, a wodoru sprężonego do ciśnienia 700 bar tylko 0,030 kg/l).



Rys. 4. Zbiornik z ciekłym wodorem zainstalowany w Opel Zafira, magazynujący wodór o masie 4,6 kg, pozwalający na przejechanie ok. 400 km

Nowa koncepcja w zakresie przechowywania wodoru w postaci ciekłej to zbiorniki hybrydowe z kriogenicznym i dodatkowo sprężonym wodorem (ang. cryo-compressed tanks). W tym przypadku wodór jest przechowywany w postaci sprężonej cieczy o temperaturze i ciśnieniu wyższym niż w przypadku standardowego ciekłego wodoru. Do skroplenia sprężonego wodoru potrzebne jest mniej energii niż w przypadku ciekłego wodoru. Ponadto w zbiornikach hybrydowych obserwuje się mniej strat związanych z parowaniem wodoru niż w zbiornikach z ciekłym wodorem.

Jednym z przykładów zbiorników na kriogeniczny i sprężony wodór jest zbiornik Gen-3 [1]. Zbiornik został zbudowany z warstwy aluminium o grubości 9,5, owiniętej warstwą kompozytu z włókna węglowego o grubości 10 mm. Posiada objętość 151 l i masę 123 kg. Nominalnie jest w stanie przechowywać 10,7 kg ciekłego wodoru o ciśnieniu 1 atm albo 2,8 kg wodoru w stanie gazowym sprężonego do ciśnienia 272 atm przy temperaturze 27°C, czyli tego typu zbiornika wypełniony ciekłym wodorem posiada pojemność wolumetryczną równą 44,5 kg/m³ i grawimetryczną równą 7,1 % masy zbiornika. Ze względu na to, że wodór ciekły jest lekko ściśliwy, to rzeczywista pojemność jest uzależniona od warunków napełniania, a przede wszystkim ciśnienia i temperatury jaką osiągnął wodór wypełniający zbiornik.

3.4 Magazynowanie w postaci stałej

Wodór w postaci stałej może być związany:

- 1) z metalami w postaci wodorków,
- 2) w związkach chemicznych, np. amoniaku, metanolu, metanu.

Wodorki są metalami lub stopami metali z zaadsorbowanym wodorem na powierzchni. Dzięki tej metodzie można zaadsorbować wodór w ilości nawet do 7% wagi metalu.

Wodór jest najpowszechniej występującym na kuli ziemskiej pierwiastkiem. Dlatego też występuje w postaci różnych związków chemicznych. W tym przypadku jego przechowywanie nie jest związane z stosowaniem wysokich ciśnień i niskich temperatur tak jak w wcześniej przedstawionych metodach. Jednak przed uzyskaniem czystego gazu niezbędny jest reforming danego związku chemicznego, np. metanolu do wodoru.

Fizyczne wodorki metali

Wodór może być zaadsorbowany na powierzchni stopów niklu (np. LaNi₅), czy też chromu (np. ZrCr₂). W celu rozładowania zbiorników wodorków metali z wodoru potrzebne jest ciepło. W przypadku współpracy z ogniwami paliwowymi można wykorzystać ciepło, będące ubocznym efektem ich pracy. Natomiast w przypadku ładowania tego typu zbiorników wydziela się energia w postaci ciepła. Wodorki metali oferują wyższą objętościową gęstość energii niż ciekły wodór. Główne wady zbiorników z wodorkami metali to duży ciężar i cena materiału. Ponadto napełnianie tych zbiorników jest procesem dłuższym niż np. proces napełnienia zbiornika sprężonego wodoru.

Magazynowanie wodoru w postaci wodorków metali posiada następujące zalety w stosunku do metody jego przechowywania w postaci sprężonego gazu i cieczy:

- 1) większe bezpieczeństwo (małe ciśnienie przechowywania, zazwyczaj mieszczące się w zakresie od 0 do 10 bar),
- 3) brak odparowywania gazu do otoczenia,
- 4) łatwość rozładowania wodoru z zbiornika (dostarczenie ciepła) oraz jego transportu,
- 5) wysoka wolumetryczna gęstość magazynowania wodoru.

Jednym z kierunków rozwoju technologii magazynowania wodoru w postaci wodorków metali jest zastosowanie wysokociśnieniowych zbiorników z wodorkami [6]. Zwiększenie ciśnienia przechowywania wodorków metali z mniejszej niż 10 bar w klasycznych zbiornikach do 350 bar w nowych, wysokociśnieniowych butlach pozwoliło na zmniejszenie masy zbiorników z 300 kg do mniejszej niż 100 kg (przy porównywalnych wartościach masy zgromadzonego wodoru i większej o ok. 30% objętości zbiornika wysokociśnieniowego. Ponadto uzyskano przyspieszenie procesu ładowania zbiornika z ok. 30-60 min do ok. 5-10 min oraz szybsze i łatwiejsze rozładowanie wodoru.

Chemiczne wodorki metali

Wodór może być również magazynowany w postaci związków chemicznych takich jak CaH₂, KH, LiH, NaH, LiBH₄, NaBH₄. Reakcja uwalniania wodoru ze związku takiego na przykład jak borowodorek sodu, jest stosunkowo prosta. Wystarczy dostarczyć wodę i katalizator, aby uzyskać wodór. W wyniku rozbicia cząsteczki wody uzyskuje się dwa razy więcej wodoru niż było zmagazynowane. Magazynowanie wodoru przy użyciu borowodorku sodu jest jedną z najbardziej popularnych metod chemicznych wodorków metali.

Metody chemicznych wodorków oferują wysokie wartości zarówno grawimetrycznej jak i wolumetrycznej gęstości dochodzące odpowiednio do 28 % całkowitej masy i 150 kg/m³ [8].

3.5 Nowe metody przechowywania wodoru

Jedną z najnowszych metod magazynowania wodoru jest adsorbowanie na rurowatych strukturach węgla aktywowanego. Materiał o nazwie nanorurki węglowe (ang. Carbon Nanotubes), składa się z cylindrów węglowych o średnicy około 1,5 nm i przy zastosowaniu domieszek potasu, ilość zmagazynowanego wodoru jest równa 14% własnej masy związku [3]. W innych badaniach [7] przedstawione są wyniki eksperymentów podczas których udało się zmagazynować wodór o masie równej 24% całkowitej masy nanorurek węglowych. Teoretycznie zawartość przechowywanego tą metodą wodoru może być równa nawet 65% masy zbiornika.

Ciekawą metodą jest przechowywanie wodoru w szklanych mikrosferach. Niewielkie puste w środku szklane kulki mogą być stosowane do przechowywania wodoru w bezpieczny i długotrwały sposób. W celu zmagazynowania gazu tą metodą, podgrzewa się materiał zwiększając tym samym przenikliwość wodoru przez ściany sfer i możliwość wniknięcia sprężonego wodoru do ich wnętrza. Po schłodzeniu, wodór zostaje „uwięziony” w postaci silnie skompresowanego gazu. Kolejne podgrzanie kulek powoduje uwolnienie wodoru. Mikrosfery są bezpieczne i pozwalają na utrzymanie wysokiej czystości wodoru.

Metoda została opracowana przez naukowców z Akademii Zaawansowanych Technologii w Moskwie. Autorzy wynalazku podali, że opracowane kartridże wodorowe można zestawić w kontenery o rozmiarach 20x20x100 centymetrów. Trzy kontenery pozwoliłyby na zgromadzenie od 4,3 do 6,35 kilograma wodoru. W przypadku tej metody niebezpieczeństwo wybuchu spada niemal do zera [11].

4. PRZEGLĄD PLATFORM PODWODNYCH

4.1 Okręt podwodny 212A



Rys. 5. Cylindryczne zbiorniki z wodorkami metali zainstalowane w zewnętrznym kadłubie okrętu podwodnego 212A

Najbardziej znaną platformą podwodną, w której zastosowano ogniwa paliwowe jest niemiecki okręt podwodny klasy 212A (rys. 5). Okręt ten został zaprojektowany przez Howaldtswerke-Deutsche Werft AG. Wyposażony został w hybrydowy system napędowy, składający się z diesel'owskiego zespołu prądotwórczego, kwasowych baterii akumulatorów oraz systemu niezależnego od powietrza, bazującego na ogniwach paliwowych typu PEM. W tej platformie wodór jest magazynowany w postaci wodorków metali w cylindrycznych zbiornikach rozłożonych w kadłubie zewnętrznym okrętu (rys. 5).

4.2 Autonomiczny pojazd podwodny Urashima

Kolejnym przykładem platformy podwodnej, w której zastosowano napęd elektryczny zasilany ogniwami paliwowymi to autonomiczny pojazd podwodny Urashima (rys. 6).



Rys. 6. Autonomiczny pojazd podwodny Urashima

Pojazd podwodny Urashima został zaprojektowany przez japońską agencję Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology [5]. W tym rozwiązaniu wodór jest również przechowywany w wodorkach metali AB5 w zbiornikach ciśnieniowym 10 bar, oddzielającym wodorki od systemu ogniwa paliwowego. Zastosowane wodorki metali AB5 absorbują wodór przy temperaturze 0°C, natomiast uwalniają go przy temperaturze 20-25°C.

5. WNIOSKI

Technologia wodorowa (wraz z technologią ogniw paliwowych) rozwijają się w bardzo szybkim tempie. W zakresie magazynowania wodoru zauważa się ciągły postęp zarówno w zakresie jego przechowywania w postaci gazowej jak i ciekłej oraz stałej. Każda z metod posiada inne właściwości i możliwości rozwoju:

- 1) technologie sprężania wodoru (zwiększanie ciśnienia przechowywania wodoru) idą w kierunku zwiększania wolumetrycznej pojemności zbiorników oraz zwiększania czasu ładowania i rozładowania wodoru do i z zbiorników,

2) natomiast technologie konwersji ze stanu gazowego do ciekłego i stałego prowadzą do zwiększania grawimetrycznej pojemności zbiorników oraz zwiększania bezpieczeństwa przechowywania (małe ciśnienie i temperatura zbliżona do temperatury pokojowej).

Coraz częściej pojawiają się metody hybrydowe, np. przechowywanie w postaci sprężonego ciekłego wodoru lub wodorków metali znajdujących się pod wyższym ciśnieniem.

W przypadku platform podwodnych wykorzystuje się metodę magazynowania wodoru w postaci wodorków metali, ze względu na dużą pojemność wolumetryczną oraz duże bezpieczeństwo przechowywania (małe ciśnienie i temperatura, brak odparowywania gazu). Wadą takiego sposobu przechowywania wodoru jest dość długi czas ładowania i rozładowania wodoru z zbiorników.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Argonne National Laboratory, *Technical Assessment of Cryo-Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications*, raport, internet: <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2010/01/65821.pdf>.
- [2] Bossel U., Eliasson B., *The Future of the Hydrogen Economy: Bright or Bleak?*, internet: <http://www.planetforlife.com/pdffiles/h2report.pdf>.
- [3] Fazle Kibriaa A.K.M., Moa Y.H., Parka K.S., Nahma K.S., Yun M.H; *Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium*; International Journal of Hydrogen Energy 26/2001, str. 823-829.
- [4] Feldzensztajn A, Pacuła L., Pusz J., *Wodór paliwem przyszłości*, Instytut wdrożeń technicznych, internet.
- [5] Maeda T. i inni, *Development of Fuel Cell AUV URASHIMA*, internet: <http://www.asimo.pl/materialy/download/urashima.pdf>
- [6] Matsunaga T., *Development Of Metal Hydrides For High Pressure MH Tank*, Materials Issues in a Hydrogen Economy, str. 144-154.
- [7] Nešković O., Djustebek J., Djordjević V., Cvetićanin J., Veličković S., Veljković M., Bibić N., *Hydrogen Storage On Activated Carbon Nanotubes*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 1, No. 4, 2006, str. 121 – 127.
- [8] Read C., Thomas G., Ordaz G., Satyapal S., *U.S. Department of Energy's System Targets for On-Board Vehicular Hydrogen Storage*, Materials Matters, 2007, Vol. 2, No. str. 3-4.
- [9] Swain M.R., *Fuel Leak Simulation*, Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535.
- [10] Wonga J., Gamboneb L., *70 MPa Fueling Station for Hydrogen Vehicles*, Materiały Konferencyjne WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France.
- [11] Xtech, *Rosjanie mają patent na magazynowanie wodoru*, Internet: http://katalog.xtech.pl/wiadomosci/wiadomosc_2262.htm