

VODONIČNA ENERGIJA

(HYDROGEN ENERGY)

Prof. Šćepan S. Miljanić
epan@ffh.bg.ac.rs

PLAN PREDAVANJA

I. POJAM 'VODONIČNA ENERGIJA'

- Šta je vodonik?
- Obilnost u prirodi
- Vodonik kao energetska medijum
- Vodonik i životna sredina

II. ŠTA SVE MOŽE DA RADI NA VODONIK

- Transport
- Industrija
- Domaćinstva

III. VODONIK – ENERGETSKI MEDIJUM

- Dobijanje
- Skladištenje
- Transport
- Korišćenje

IV. IZOTOPI VODONIKA

- Značaj i primene
- Teška voda
- Izotopi i vodonična energija

V. ŠTA JE to VODONIČNA EKONOMIJA?

- Definicija
- Koncept (aktuelni)
- Koncept (futuristički)

VI. OSNOVNO O ZAŠTITI PRI RADU SA VODONIKOM

I. ŠTA JE 'VODONIČNA ENERGIJA'?

Definicija:

- U širem smislu, ovaj pojam označava korišćenje vodonika kao **nosioca energije**, tj. kao medijuma za manipulaciju energijom. Kao takav, vodonik ima značajne prednosti nad **električnom strujom** koja je danas najrasprostranjeniji nosilac energije.
- U užem smislu, vodonična energija je hemijska energija sadržana u vodoniku.

Šta je vodonik?

- Najlakši element u prirodi;
- Gas bez mirisa i ukusa;
- Vodonik je i gorivo i hemikalija;
- Zapaljiv i eksplozivan

(granice zapaljivosti/eksplozivnosti u vazduhu:
4 vol.% - 75 vol.%).

Gorivo	Mol [g]	Toplota sagorevanja *	
		[MJ/kg]	[kJ/mol]
Vodonik	2	141,8	286
Metan	16	55,5	889
Etan	30	51,9	2180
Propan	44	50,35	2220
Butan	58	49,5	2870
Benzin		47,3	
Ugalj		15–27	
Drvo		15	
Metanol	32	22,7	726
Etanol	46	29,7	1300
Propanol	60	33,6	2020
Acetilen	26	49,9	1300
Amonijak	17	22,5	382

* Toplota sagorevanja ili Gornja toplotna vrednost (HHV) uključuje i toplotu isparavanja proizvoda. Donja toplotna vrednost (LHV) je 'neto' toplota sagorevanja, tj. toplota isparavanja proizvoda je odbijena od ukupne toplote.

Nalaženje vodonika u prirodi

Vodonik se u prirodi sreće:

- Veoma malo kao slobodan (u gornjim slojevima atmosfere, 0,00005 zapr.%, u vulkanskim gasovima, u gasovima koji prate naftu);
- Više u formi svojih jedinjenja (najviše zastupljen u vodi, maseni udeo 11,1 %, u nafti 11-14, a u prirodnim i naftno-rafinerijskim gasovima 20-80).

Vodonik u prirodi

- Izvori gasovitog vodonika u prirodi su beznačajni i nisu pogodni za njegovu eksploataciju;
- Zato se on mora proizvoditi:
 - Proizvodi se iz drugih materijala i uz korišćenje energije iz drugih (primarnih) izvora;
- Osnovna sirovina za proizvodnju vodonika je **voda**.
Mogu se koristiti još i prirodni gas, biomasa i sl.

Obilnost vodonika na Zemlji i u Kosmosu


TABLICA1.

Obilnost pojedinih elemenata (mas. %)

Element	Vasiona	Zemlja	Ljudsko telo
Vodonik (H)	90,79	0,88	60,30
Ugljenik (C)	9,08	0,087	10,50
Kiseonik (O)	0,05	49,4	25,50
Azot (N)	0,04	0,030	2,42
Silicijum (Si)	0,026	25,75	0,00091
Gvožđe (Fe)	0,0047	4,7	0,00059
Aluminijum (Al)	0,00023	7,51	neregularno
Ukupno:	99,991	88,35	98,73

Vodonik je najobilniji element u Kosmosu, ali ne i na Zemlji !

Nosioci energije - poređenje

Nosilac	Proizvodi se iz drugih oblika	Mogućnost efikasnog skladištenja	Mogućnosti transporta	Zagađivanje okoline	Oštećenje atmosfere
	da	ne	Ograničene na sistem prenosa	ne	ne
H_2	da	da	Skoro neograničene	ne	ne

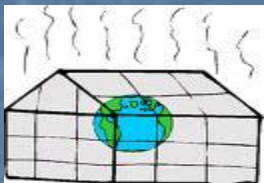
Vodonična energija se može direktno konvertovati u električnu struju!

Vodonik i životna sredina

Ako se koristi kao gorivo, bilo za proizvodnju toplote ili električne struje, vodonik pored **ENERGIJE** kao proizvod daje samo **VODU**:



Nema zagađivača sredine (gradski smog, kisele kiše);



Nema gasova "staklene bašte" (CO_2 , NO_x ...);



Ne oštećuje se ozonski sloj (CH_4 , CCl_3F).

Međutim ...

Sve ovo važi pod uslovom da se kao primarni izvor energije za proizvodnju vodonika ne koriste "ugljenična", mahom fosilna goriva (ugalj, nafta, prirodni gas, biomasa).

Dakle, osnovni "neugljenični" izvori su:

- **Hidroenergija;**
- **Nuklearna energija;**
- **Solarna (sunčeva) energija;**
- **Energija vetra.**

Navedeni izvori će biti jedini izvori energije u budućnosti, nakon što fosilna goriva budu potrošena (za oko 50 god.)

**Poseban značaj među njima imaće
NUKLEARNA ENERGIJA
zbog:**

- 1. Obima;**
- 2. Bogatstva resursa;**
- 3. Tehničkih mogućnosti (kompaktnost sistema).**

II. ŠTA SVE MOŽE DA RADI NA VODONIK

- Transport



- Industrija, proizvodnja struje



- Stanovi, domaćinstva



... jer vodonik može da služi i

- kao gorivo – generator toplote,
- kao sredstvo za direktnu proizvodnju struje u gorivnim ćelijama (fuel cells),
- kao industrijska hemikalija (sirovina).

Transport

Vodonik se može koristiti za pogon transportnih sredstava sa svim vrstama motora:

- **Električni, pogonjeni strujom iz vodoničnih gorivnih ćelija, relativno visoka efikasnost;**
- **Motori sa unutrašnjim sagorevanjem, niska efikasnost;**
- **Reaktivni (odavno u upotrebi u kosmičkim sredstvima).**

III. VODONIK – ENERGETSKI MEDIJUM

Dobijanje vodonika

- Pošto ne postoji u prirodi kao slobodan, vodonik se mora proizvoditi koristeći primarne izvore energije;

- Osnovna sirovina – voda,



mada se mogu koristiti i drugi prirodni materijali, npr. ugljovodonična goriva.

- Za razlaganje vode se koriste tri osnovne grupe postupaka:

- *Hemijsko razlaganje,*
- *Direktno termičko razlaganje,*
- *Razlaganje putem termohemijskih ciklusa,*
- *Elektrolitičko razlaganje.*

Primarni izvori energije

- Sunčeva (solarna) energija
 - Fotonaponske ćelije, solarno-termalni izvori
- Hidroenergija
- Energija vetra
- Nuklearna energija
- Izgaranje obnovljivih goriva
- Izgaranje fosilnih goriva

Hemijsko razlaganje

Zasniva se na redoks reakcijama.

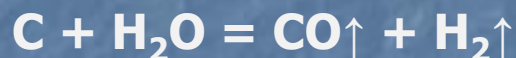
Velikotonažna proizvodnja konverzijom fosilnih goriva:

1. iz metana, na 1100-1200 K, (95 % vodonika se proizvodi danas ovom m.)



(obezbeđuje deo toplote za gornju reakciju)

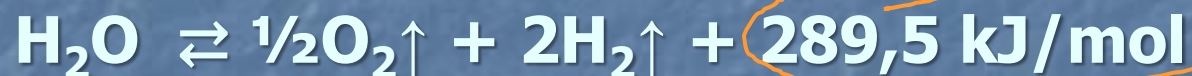
2. iz uglja (sa vodenom parom, 1300 K)



3. oksidacijom gvožđa pomoću vodene pare (istorijski značaj)



Direktno termičko razlaganje



Termičko razlaganje se na temperaturama > 2000 K do 3000 K odvija direktno, bez ikakvih redoks reakcija!

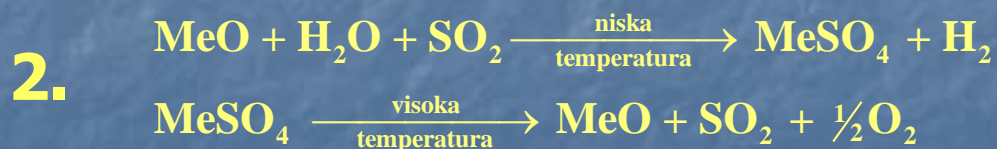
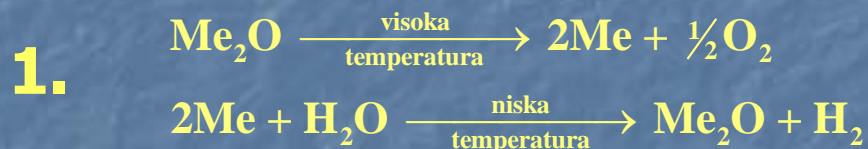
Međutim, proces razlaganja je **energetski** i **temperaturnski** izrazito zahtevan, što u tehničkom smislu ove postupke čini praktično nemogućim.

Razlaganje putem termohemijskih ciklusa

Ovi ciklusi se koriste da bi se snizili zahtevi
za visokotemperaturskom toplotom

Podrazumevaju nekoliko povezanih ravnotežnih procesa koji u odvojenim koracima i na različitim temperaturama omogućavaju dekompoziciju vode na temperaturama do 1200 K, što je tehnički prihvatljivo.

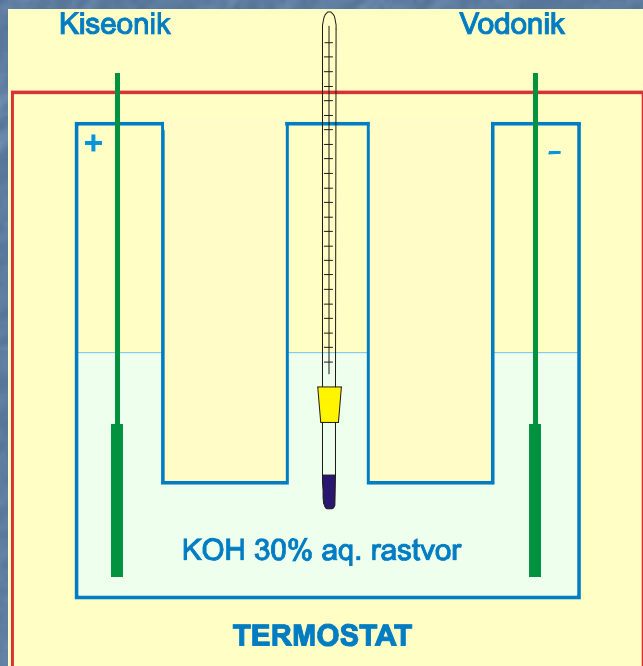
Primeri:



Elektrolitičko razlaganje

- **To je razlaganje vode putem električne struje uz pomoć elektrolita;**
- **Elektrolit omogućuje da sistem provodi električnu struju;**
- **Postoje razne vrste elektrolita:**
 - rastvori baza, kiselina, soli,
 - čvrsti elektroliti (npr. provodni polimeri),
 - rastopi soli itd.

Elektrolitičko razlaganje - princip



Disocijacija KOH:



Proces na anodi:

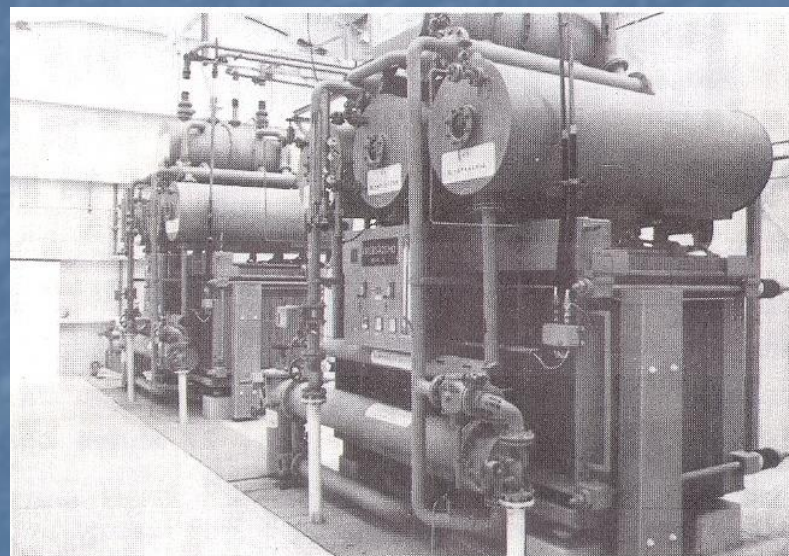
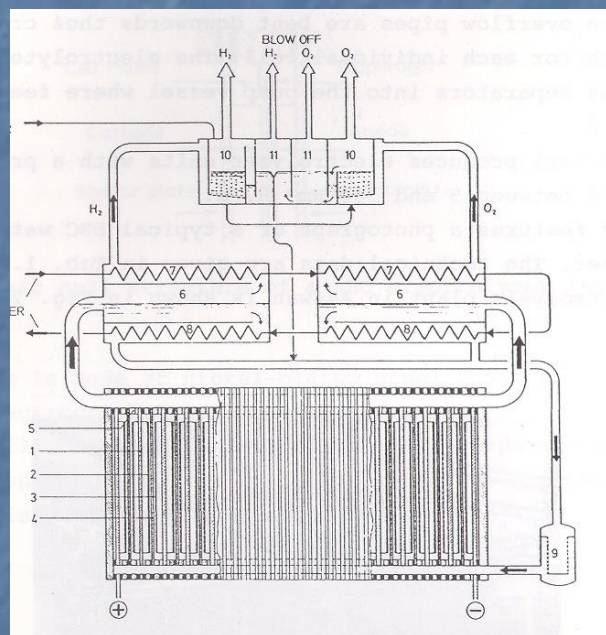


Proces na katodi:



Teorijski napon razlaganja vode na 25 °C i 1 bar je 1,23 V, ili 289 kJ/mol
U praksi je to više, pa je i potrošnja energije veća. Oko 400 kJ/mol.

Industrijski elektrolizer firme Krebskosmo-Berlin



Skladištenje, transport i distribucija vodonika

SKLADIŠTENJE:

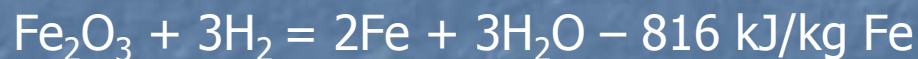
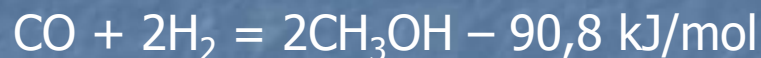
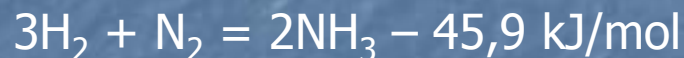
- u sudovima pod pritiskom,
- u tečnom stanju,
- u obliku jedinjenja koja ga lako oslobađaju,
npr. hidrida metala.

TRANSPORT I DISTRIBUCIJA:

- gasovodima,
- brodovima,
- kamionima i vozovima.

Neenergetsko korišćenje - vodonik kao sirovina

- Sinteza amonijaka
- Sinteza metanola
- Direktna redukcija rude Fe
- Rafinerijska hidrogenacija
- Gasifikacija uglja
- Proizvodnja nikla
- Proizvodnja stakla
- Farmaceutska industrija
- Proizvodnja poluprovodnika
- Hlađenje generatora
- Prečišćavanje argona
- Meteorologija



Odstranjivanje S, N, metala

Energetsko korišćenje vodonika

- **Za (a) proizvodnju toplote:**
 - direktno spaljivanje u vazduhu ili kiseoniku (gorionici),
 - katalitička oksidacija;
- **Za (b) proizvodnju električne energije u gorivnim ćelijama.**

a) Toplota se može koristiti

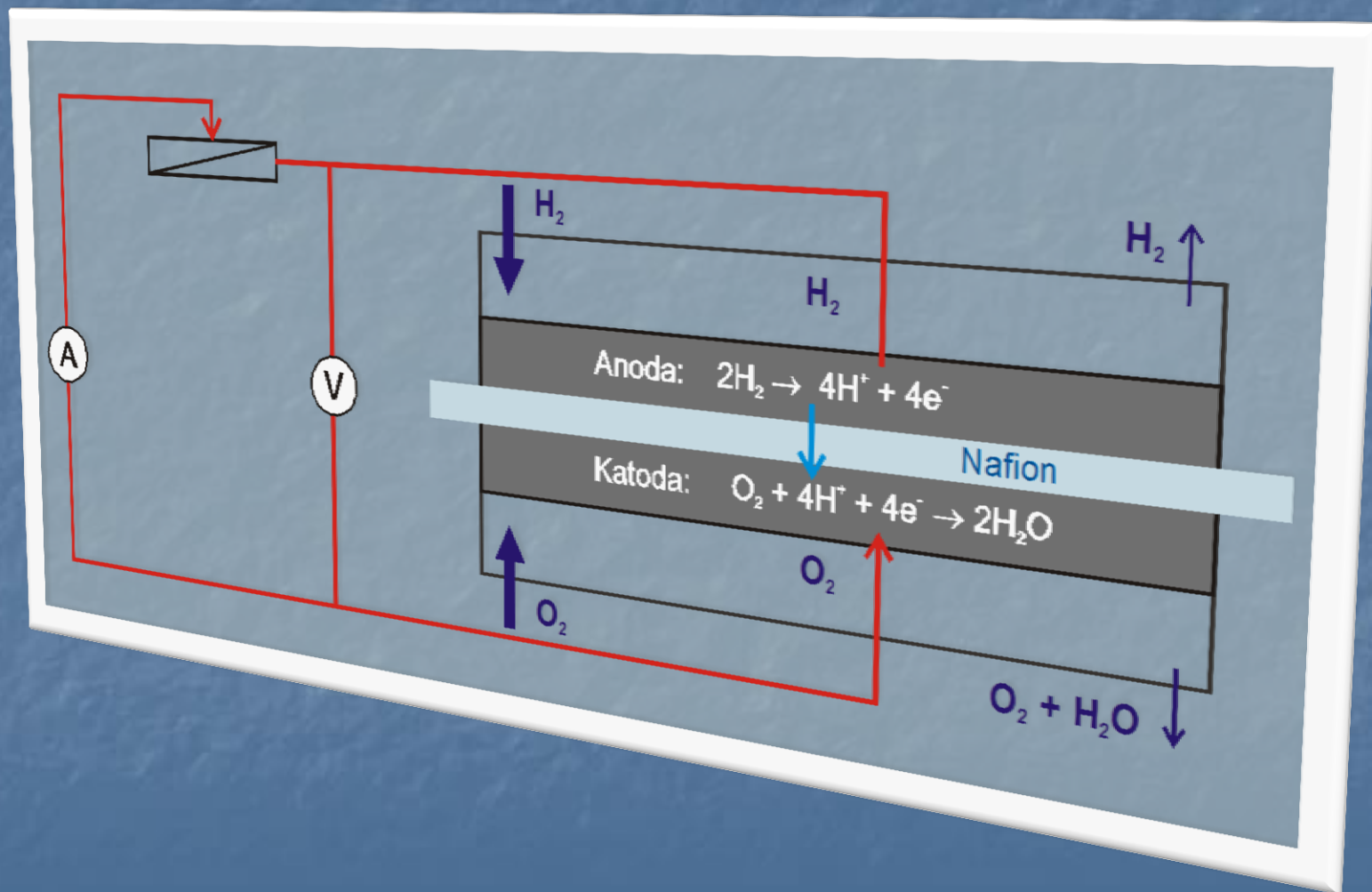
- (i) direktno (za zagrevanje),
- (ii) za pogon motora sa unutrašnjim sagorevanjem,
- (iii) za proizvodnju električne energije u termoelektranama (**niska efikasnost, < 40 %**).

b) Direktna proizvodnja električne energije u gorivnim ćelijama

- ima visoku efikasnost (**teorijski ≈ 80 % za GĆ vodonik/kiseonik**),
- bez pokretnih delova,
- može se realizovati stacionarno ili na pokretnim sredstvima (vozilima)

Zbog izrazitih prednosti koje gorivne ćelije imaju u odnosu na druge načine proizvodnje struje, one predstavljaju jedno od centralnih mesta u konceptima vodonične energije

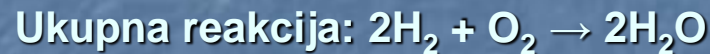
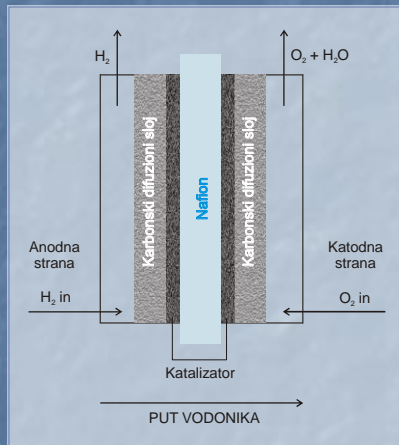
Vodonična gorivna ćelija – princip



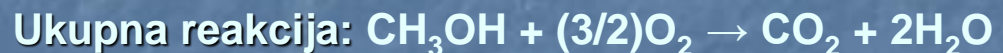
PEM gorivne ćelije

(Polymer Electrolyte Membrane)

vodnična



metanolska



Katalizator: Pt-Ru na anodi, Pt na katodi

Gorivo: metanol

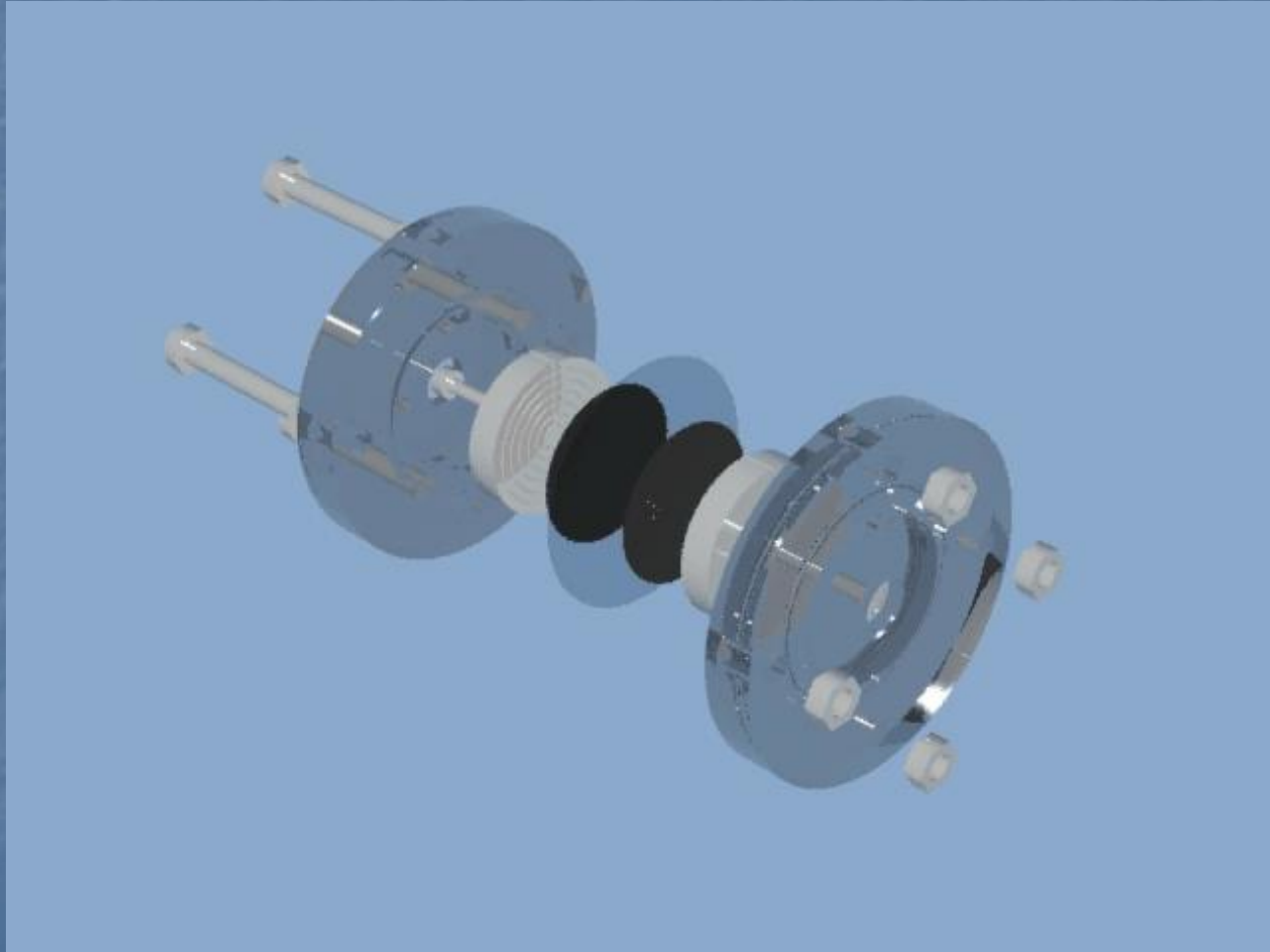
Produkti: **H₂O** i **CO₂**

Vodonična gorivna ćelija – izgled

MISS-32 Fuel Cell (Institut "Vinča")



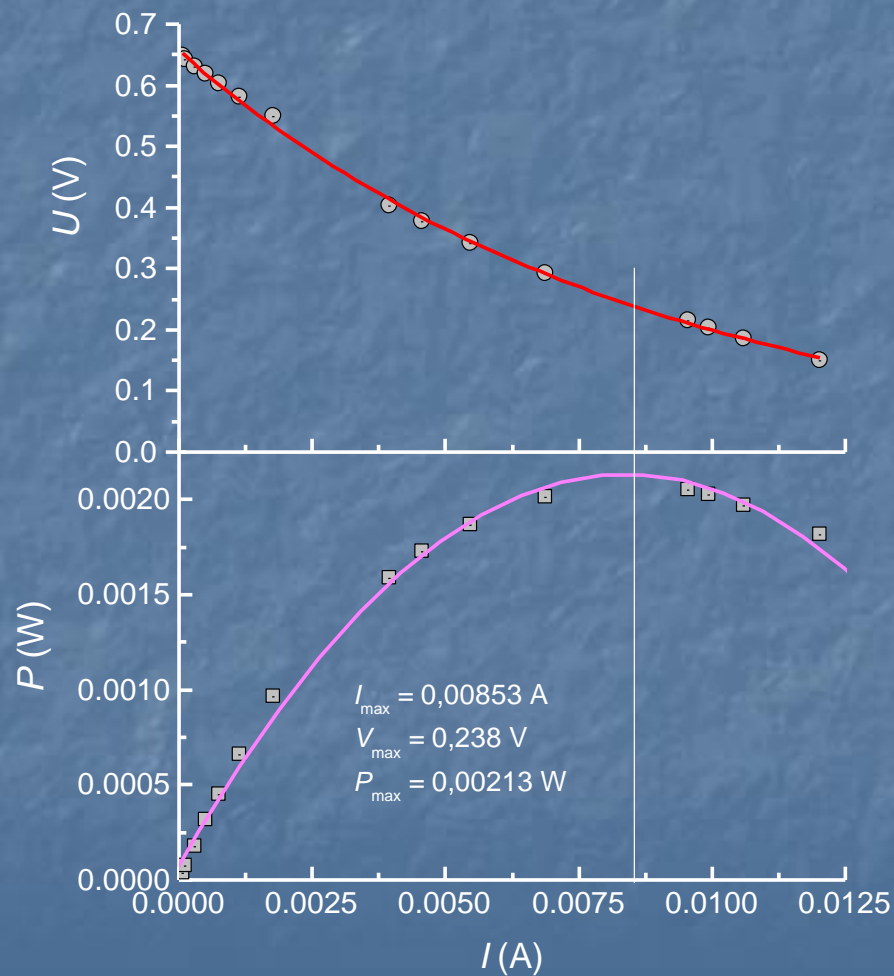
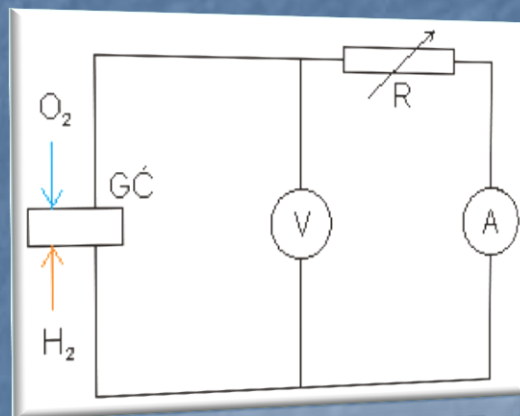
Sklapanje



Strujno-naponska karakteristika i dijagram snage ($W = UI$) gorivne ćelije

MISS-32 Fuel Cell

Merno kolo



Energetska efikasnost gorivne ćelije

Izračunava se kao odnos:

$$\eta_{energ} = \frac{E_{elektrik}}{E_{vodonik}} = \frac{\bar{U} \cdot \bar{I} \cdot t}{V_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}$$

$E_{elektrik}$ - električna energija koju generiše gorivna ćelija za vreme t (\bar{U} , \bar{I} – srednje vrednosti struje i napona u vremenu t);

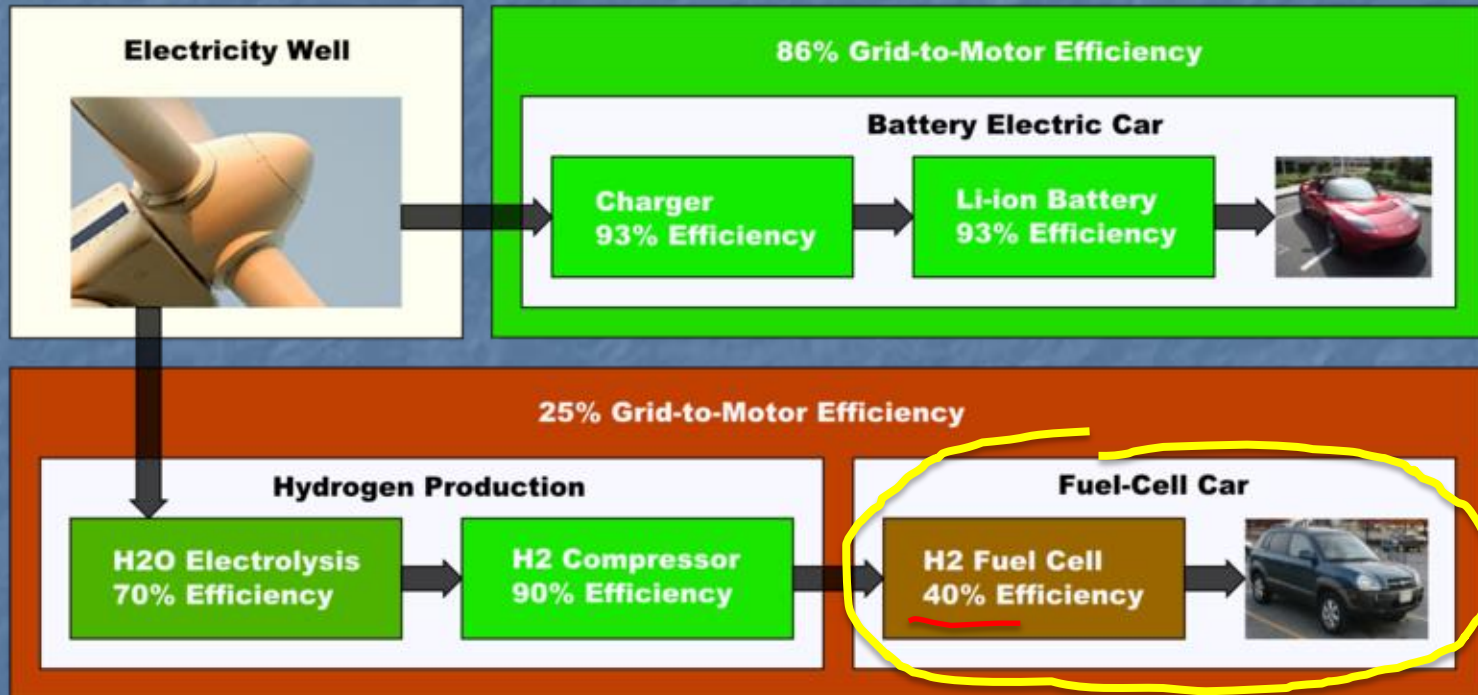
$E_{vodonik}$ - energija sadržana u utrošenom vodoniku (računa se kao proizvod *zapremine* vodonika V_{H_2} (m^3) utrošene za vreme t i *donje toplotne vrednosti* vodonika LHV_{H_2} (J/m^3))

Potrebno je, dakle, meriti napon na ćeliji, struju, vreme rada i utrošeni vodonik.

U praksi, ukupna energetska efikasnost upotrebe gorivne ćelije u sistemima je niža od teorijski moguće ili od efikasnosti nekih drugih sistema, zbog gubitaka

- pri dobijanju vodonika
- skladištenju
- zbog konstrukcionih ograničenja
- itd.

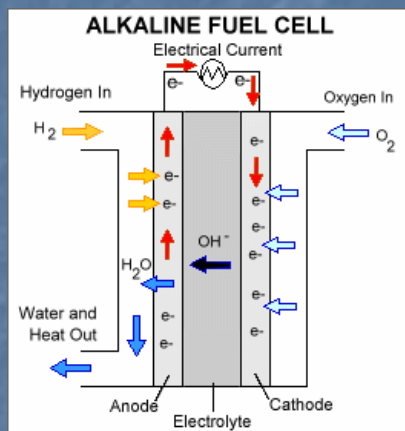
Ilustracija



Ipak,

- u sistemima “vodonične energije” mogućnosti skladištenja su praktično neograničene (kod baterija to nije slučaj),
- oni su veoma pogodni kao autonomni sistemi,
- pogodni su za korišćenje viškova “jeftine” energije u periodima niske potrošnje.

Druge vrste gorivnih ćelija



Tip: **alkalna**

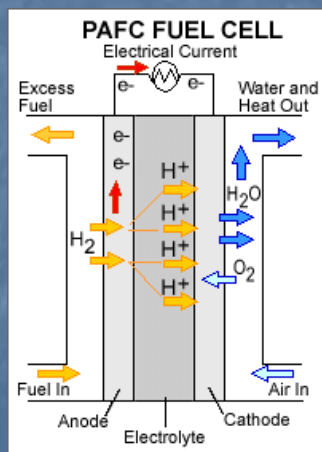
Elektrolit: **vodeni rastvor KOH**

Gorivo: **H₂**

Katalizator: **neplemeniti elementi (može i Pt)**

Produkti: **H₂O**

Radna temperatura: **100-250 ili 30-70**



Tip: **GĆ sa fosfornom kiselinom**

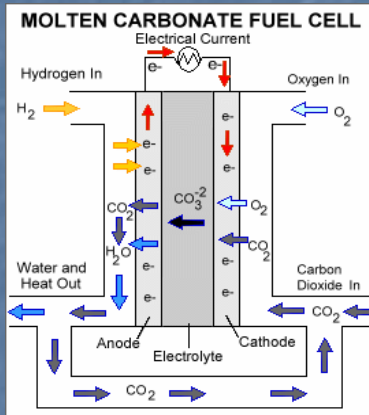
Elektrolit: **H₃PO₄ u teflonskoj Si-karbidnoj matrici**

Gorivo: **H₂**

Katalizator: **Pt na ugljeničnom papiru**

Produkti: **H₂O**

Radna temperatura: **150-200**



Tip: **GĆ sa rastopom karbonata**

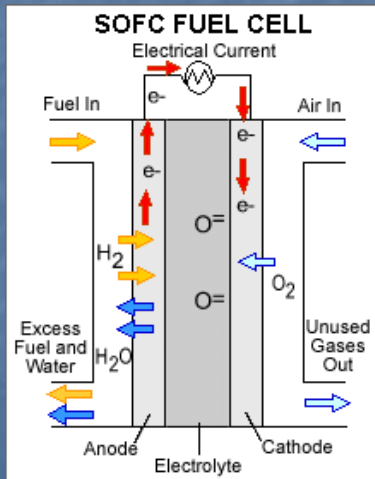
Elektrolit: **karbonat dispegovan u LiAlO_2 matrici**

Gorivo: **H_2**

Katalizator: **neplemeniti elementi**

Produkti: **H_2O**

Radna temperatura: **650 °C**



Tip: **GĆ sa čvrstim oksidima**

Elektrolit: **Itrijumom stabilizovana cirkonijumska keramika**

Gorivo: **H_2**

Katalizator: **neplemeniti elementi**

Produkti: **H_2O**

Radna temperatura: **1000 °C**

Tipičan izgled GĆ veće snage (150 W)



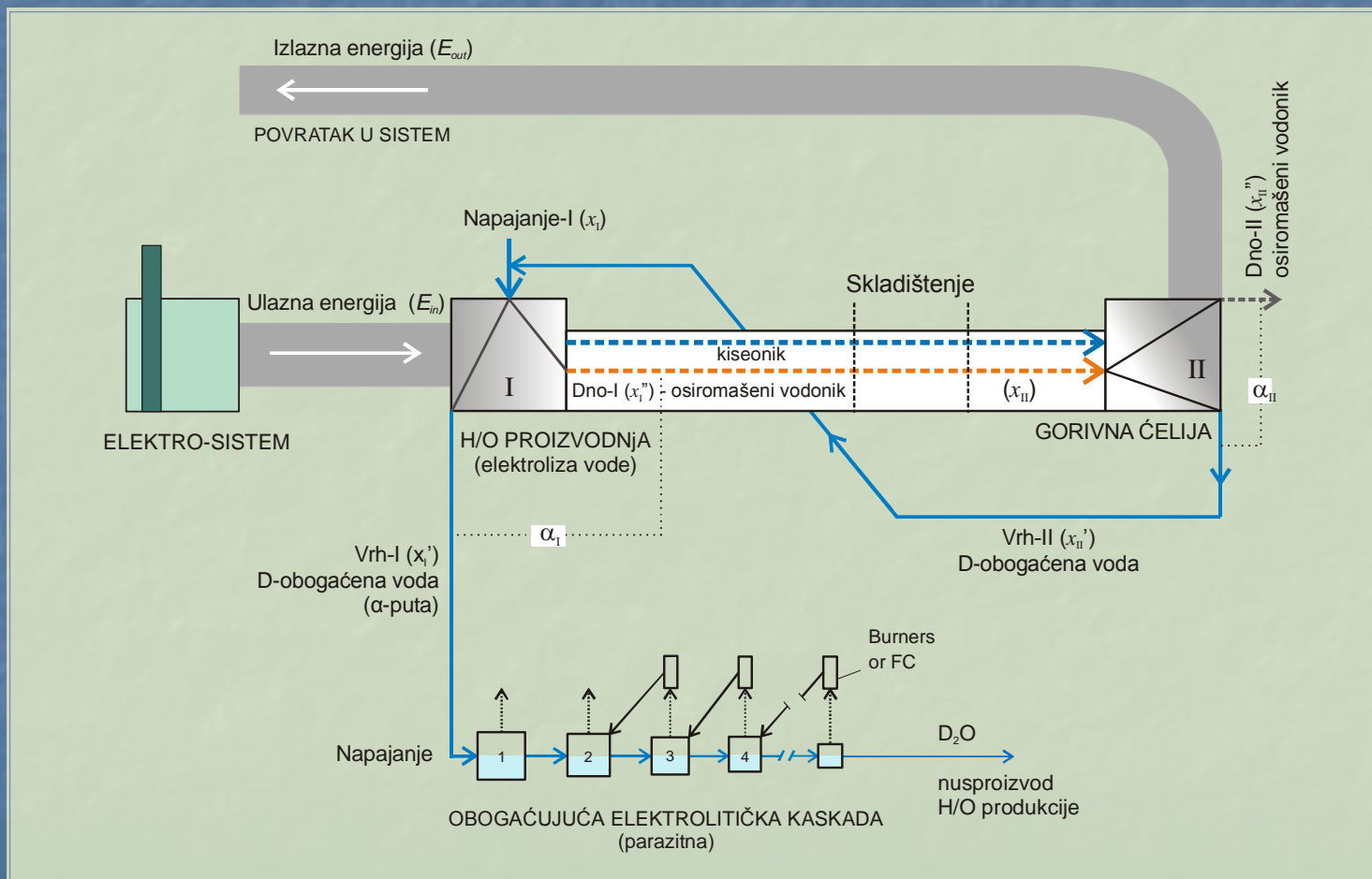
Glavni pravci razvoja gorivnih ćelija

- Razvoj katalizatora, posebno u cilju supstituisanja Pt uz održavanje efikasnosti;
- Razvoj PEM, posebno za rad sa neplatinskim katalizatorima i na višim temperaturama;
- Inženjering, konstrukcije inovacije, upravljanje oslobođenom toplotom i vodom;
- Izotopski aspekti.

**ZAPRAVO,
PUNA EFIKASNOST UPOTREBE GORIVNIH ĆELIJA
U PRAKSI OSTVARUJE SE KROZ ADEKVATNE
ENERGETSKE KONCEPTE**

Jedan koncept vodonične energije - izotopski

Sistem reverzibilne elektrane



V. IZOTOPI VODONIKA



PROTIJUM

Obilnost: **99.985 %**

Sirovine za proizvodnju: **razne**

Upotreba: **gorivo, nosilac energije, hemikalija ...**



DEUTERIJUM

Obilnost: **0.015 %**; Sirovine za proizvodnju: **voda**

Proizvodnja: **različite metode – hem. izmena, destilacija, elektroliza**

Upotreba: **moderator neutrona u nuklearnim fisionim reaktorima**

PHWR tipa (D₂O).

mogućno – komponenta goriva u fuzionim termonuklearnim reaktorima.



TRITIJUM

Obilnost: **Kosmogeni (radio)izotop T : H = 1 : 10¹⁸**, Ukupna količina T na Zemlji – **3,5 kg.**

Proizvodnja: **iz Li (nuklearne reakcije).**

Upotreba: **komponenta goriva u fuzionim termonuklearnim reaktorima.**

Koncept predstavlja kombinaciju manipulacije energijom u (elektro)energetskom sistemu uz pomoć vodonika kao medijuma, a uz korišćenje elektrolize vode, i uzgredne proizvodnje teške vode (D_2O)

jer ...

Koeficijenti efikasnosti transfera energije

- I (elektroliza) – Masa oslobođenog vodonika za datu količinu utrošene energije

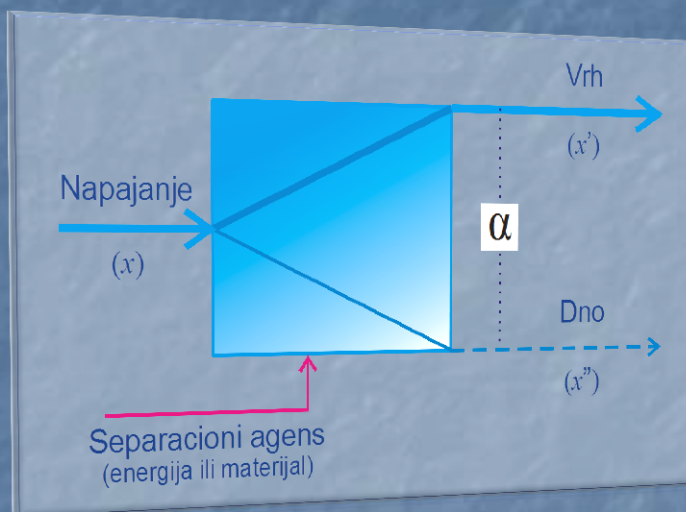
$$f_I = \frac{m_{\text{H}_2}}{E_{in}}$$

- II (gorivna ćelija) – Energija (električna) dobijena po jedinici mase potrošenog vodonika

$$f_{II} = \frac{E_{out}}{m_{\text{H}_2}}$$

$$\frac{E_{in}}{E_{out}} = \frac{1}{f_I \cdot f_{II}}$$

Izotopska separaciona jedinica - princip



$$\alpha = \frac{x'}{1-x'} : \frac{x''}{1-x''} \cong \frac{x'}{x''} = \left(\frac{[D]}{[H]} \right)_{vrh} : \left(\frac{[D]}{[H]} \right)_{dno}$$

x - molska frakcija željenog izotopa (D) u odgovarajućem toku

Troškovi skladištenja energije pri cikliranju

Ukupni troškovi cikliranja (u valuti: €, \$ ili sl.)

$$c = (E_{in} - E_{out}) \cdot C_{el} + c_{sto} + c_{tr} - c_{ise}$$

Gubitak energije po ciklusu (J)

Cena energije (€/J)

Troškovi skladištenja energije po ciklusu (€)

Troškovi transporta energije po ciklusu (€)

Uštede na izotopskom obogaćenju po ciklusu (€)

Definicija ciklusa (uslovno)

Ciklus skladištenje energije-izotopsko obogaćivanje

može biti definisan kao **period**,

(ili kao **količina uskladištene energije**,

ili kao odgovarajuća **količina proizvedenog vodonika**,

ili kao odgovarajuća **količina elektrolizirane vode**)

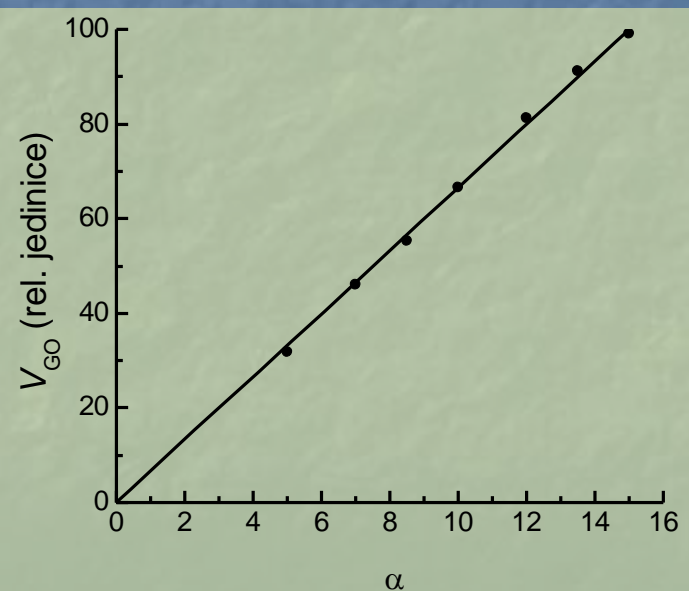
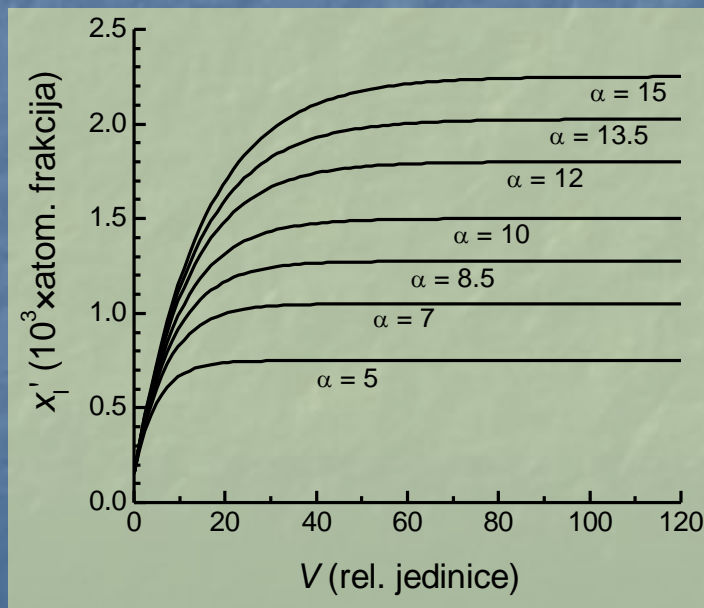
u toku kojeg se dostigne tzv. granično obogaćenje pri elektrolizi.

Pojam graničnog obogaćenja GO

(elektroliza pri konstantnom nivou elektrolita)

$$x'_I = x_I \left(\alpha_I - \frac{\alpha_I - 1}{e^{V/(a_I V_0)}} \right)$$

Granično obogaćenje GO – saturacija, kad $x_{\text{vodonik}} = x'_I = x_{\text{napajanje}}$



Procene pojedinih troškova (princip)

Troškovi (€) skladištenja vodonika po ciklusu (m_{H_2} , mol)

$$C_{sto} = C_{sto} \cdot m_{\text{H}_2} = C_{sto} \cdot \frac{E_{out}}{f_{\text{II}}}$$

C_{sto} – cena skladištenja vodonika (€ mol⁻¹)

Troškovi (€) transporta vodonika po ciklusu (m_{H_2} , mol)

$$c_{tr} = C_{tr} \cdot m_{\text{H}_2} = C_{tr} \cdot \frac{E_{out}}{f_{\text{II}}}$$

C_{tr} - cena transporta vodonika (€ mol^{-1})

Uštede na izotopskom obogaćenju po ciklusu (€)

$$C_{ise} = C_{ise} \cdot x_{II} \cdot m_{H_2}, \quad \left(x_{II} = x_I'' = \frac{m_D}{m_{H_2}} \right) \quad m_{H_2} = \frac{E_{out}}{f_{II}}$$

m_D (mol) – ukupna količina čistog deuterijuma u proizvedenom vodoniku

(suštinski zavisi od vrednosti izotopskog separacionog faktora, α_I i α_{II})

C_{ise} – njegova jedinična cena (€ mol⁻¹ D)

KONAČNO, jedinična cena cikliranja (€ J⁻¹) je

$$C = \left(\frac{E_{in}}{E_{out}} - 1 \right) \cdot C_{el} + \frac{1}{f_{II}} (C_{sto} + C_{tr} - C_{ise} x_{II})$$

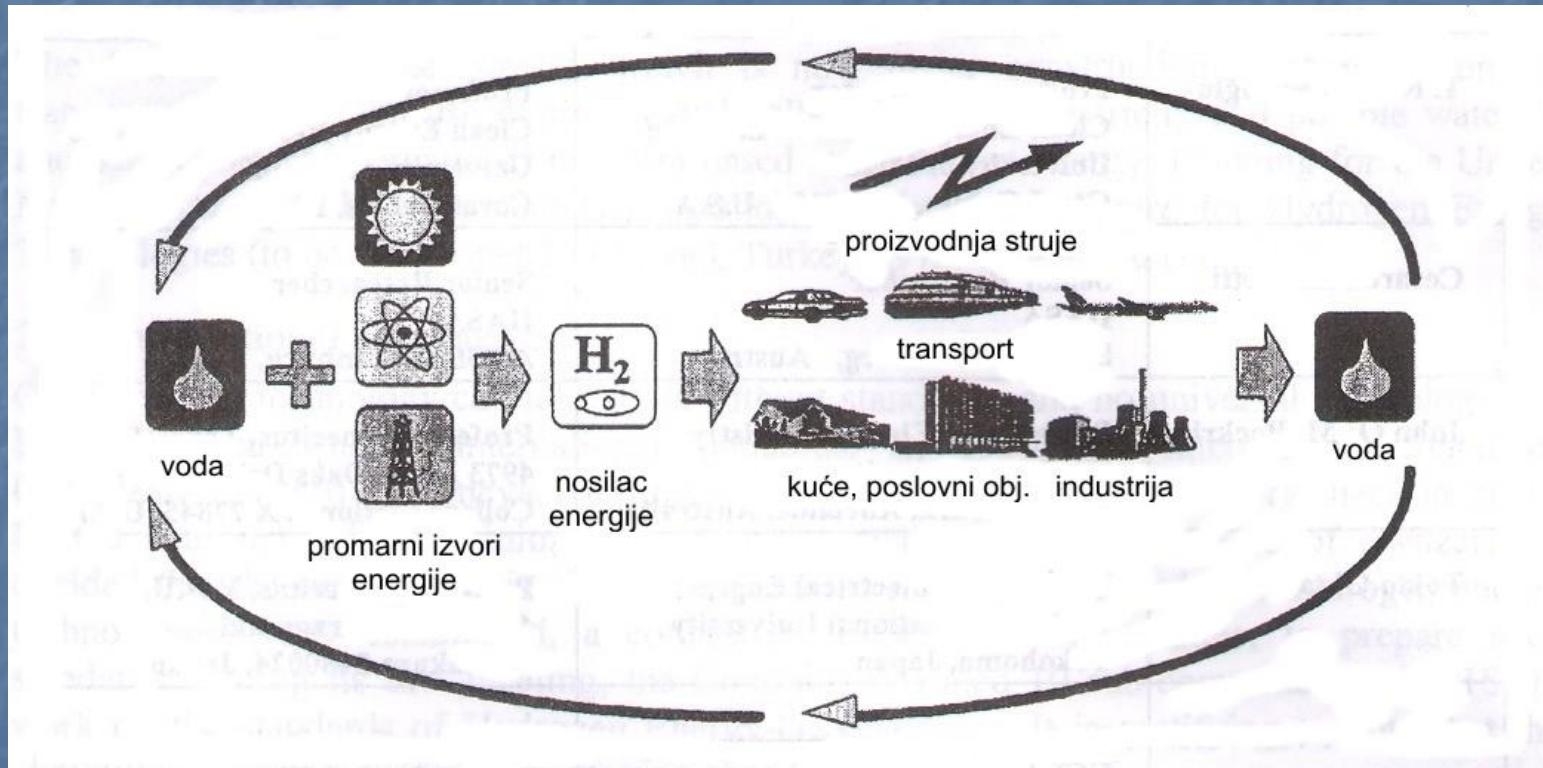
$$\frac{E_{in}}{E_{out}} = \frac{1}{f_I \cdot f_{II}}$$

$$x_{II} = x_I'' \cong \frac{x_I \left(\alpha_I - \frac{\alpha_I - 1}{e^{V/(\alpha_I V_0)}} \right)}{\alpha_I}$$

IV. ŠTA JE to 'VODONIČNA EKONOMIJA'?

- **INTEGRISANI SISTEM GLOBALNE EKONOMIJE ZASNOVAN NA VODONIKU KAO NOSIOCU ENERGIJE (ENERGETSKOM MEDIJUMU);**
- **PODRAZUMEVA PROIZVODNJU, TRANSPORT, DISTRIBUCIJU I KORIŠĆENJE VODONIČNE ENERGIJE**
- **Današnji ekonomija je uglavnom zasnovana na električnoj struji kao nosiocu, pa bi se kao takva mogla nazvati 'električnom ekonomijom';**

Vodonična energija i održivi razvoj



Koje su tehnologije najperspektivnije u pogledu proizvodnje vodonika na industrijskoj skali?

- **Elektroliza vode;**
- **Termohemijski ciklusi.**

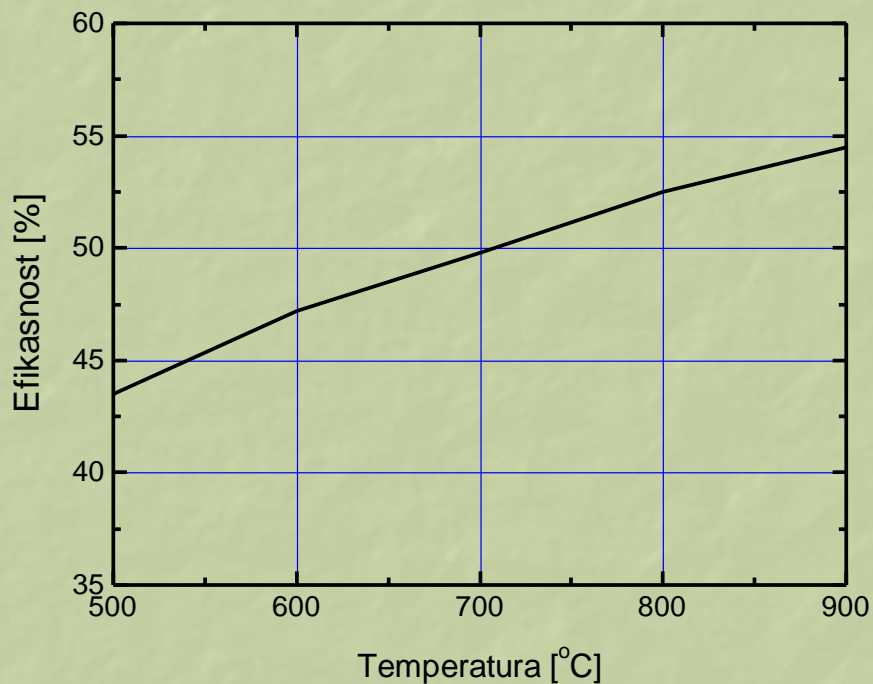
Elektroliza

- Elektroliza vode je veoma razvijena, pouzdana i tehnički jednostavna metoda za razlaganje vode i proizvodnju vodonika;
- Njena **mana** je to što troši velike količine električne energije po jedinici izdvojenog proizvoda (industrijski elektrolizeri troše oko 5 kWh/m³ H₂ n.u. ≈ 400 kJ/mol H₂ n.u.);
- Električna energija je najkvalitetniji, ali tehnološki i najskuplji vid energije;
- Ipak, elektroliza ima veliku perspektivu pod određenim uslovima.

Perspektive

- **Da se tehnološki još usavrši kroz:**
 - razvoj elektrokatalizatora,
 - konstrukciona poboljšanja.
- **Da koristi jeftinu el. energiju:**
 - izvan vršnih opterećenja (**posebne mogućnosti daju nuklearne elektrane**),
 - iz alternativnih izvora "kućnog" tipa.
- **Da se koristi kao visokotemperaturska elektroliza.**

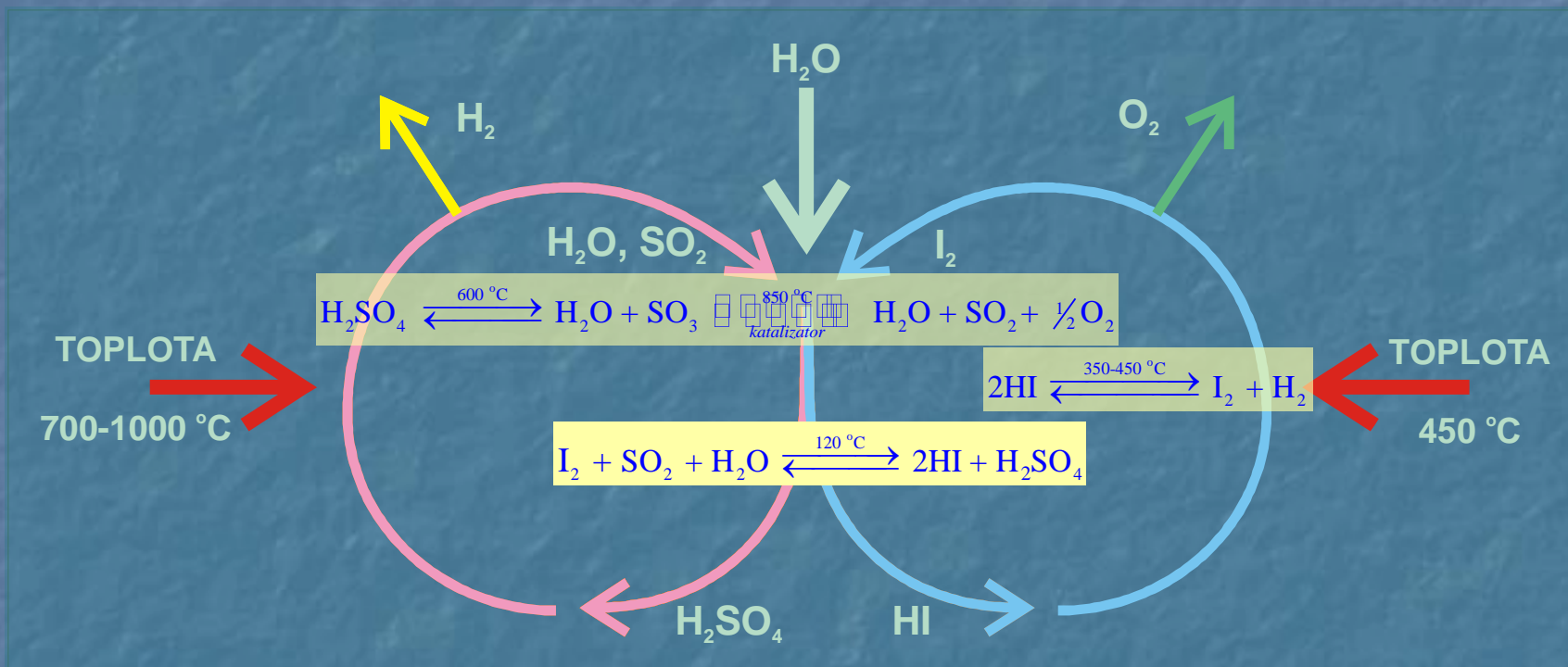
Visokotemperaturska elektroliza



- Ukupna efikasnost je 45-50%.
- Učešće toplotne energije (koja je **znatno jeftinija**) je oko 30%.

Temohemijski ciklusi za proizvodnju vodonika

SUMPOR-JODIDNI (Si) ciklus



Koji su primarni izvori energije najperspektivniji za industrijsku proizvodnju vodonika?

1. NUKLEARNA ENERGIJA (toplotna i električna) jer:

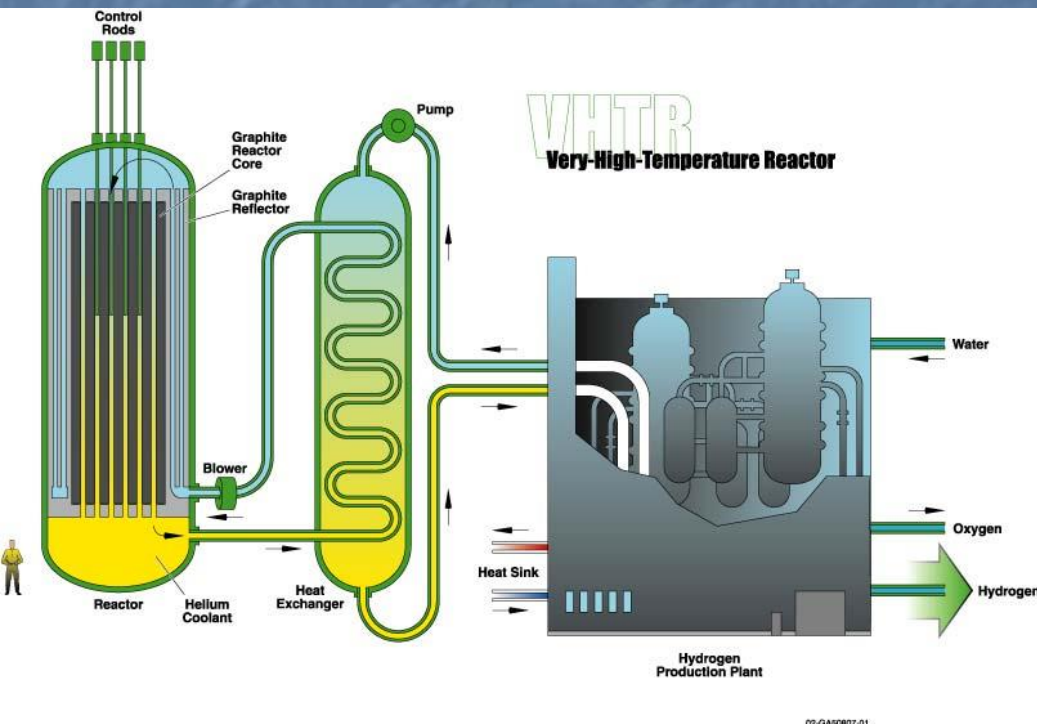
1. ima najveću energetska gustinu,
2. najstabilniji izvor u dugom periodu (važno za velike sisteme),
3. fosilna goriva su ograničenog trajanja,
4. njihova izgaranje stvara gasove "staklene bašte" (CO_2 , NO_x),
5. oslobađaju se još Hg, S itd.

2. SOLARNA, HIDRO- I ENERGIJA VETRA

Pogodnije za decentralizovane i "kućne" sisteme,

Solarna i energija vetra imaju malu energetska gustinu.

Koncept izrazito visokotemperaturnog nuklearnog reaktora



- Keramičko gorivo,
- Hladilac - helijum ili tečni metali (litijum, olovo),
- Kod naprednih verzija – topljene soli
- Jezgro – grafitno.

Primer kućne energetike zasnovane na vodoniku



Futuristički koncept vodonične ekonomije



VI. OSNOVNO O ZAŠTITI PRI RADU SA VODONIKOM

Zapaljiv i eksplozivan:

- poduzimati mere protiveksplozione zaštite.

Neotrovan.

ZAKLJUČCI

1. Vodonik je izrazito pogodan energetska medijum
2. Ne zahagađuje okolinu niti oštećuje atmosferu
 - krajnji proizvod njegove upotrebe je voda
3. Nema ga slobodnog u prirodi – mora se proizvoditi iz drugih materijala koristeći primarne izvore energije
4. Nuklearna energija – najpogodniji primarni izvor za industrijsku proizvodnju u budućnosti
5. Obnovljivi izvori energije – pogodni za decentralizovanu proizvodnju

ZA OKO 50 DO 70 GODINA SVETSKA EKONOMIJA ĆE BITI ZASNOVANA NA VODONIKU!

KRAJ
THE END
FIN