

Rafał KOBYŁECKI*, Zbigniew BIS**

Węglowe ogniwo paliwowe – wysokosprawne źródło czystej energii elektrycznej

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań warunków pracy prototypowego ogniwa paliwowego zasilanego biocarbonem uzyskanym w wyniku termicznej waloryzacji biomasy. Badaniu poddano biocarbon o różnym stopniu uwęglenia oraz granulacji. W oparciu o uzyskane w trakcie badań charakterystyki prądowo-napięciowe można stwierdzić, że pracujące ogniwo generuje stabilne napięcie $>1V$, przy natężeniu prądu płynącego w obwodzie około 30 mA.

SŁOWA KLUCZOWE: ogniwa paliwowe, węgiel, biomasa, biocarbon

Wprowadzenie

Poszukiwanie nowych sposobów wysokosprawnej i niskoemisyjnej konwersji energii staje się pilnym zadaniem, szczególnie wobec realnej perspektywy wyczerpywania się zasobów tanich paliw kopalnych, a także konieczności zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju, urynkowienia sektora energetycznego oraz rosnącej troski o stan środowiska naturalnego i zmiany ekosystemu ziemskiego spowodowane m.in. tzw. efektem cieplarnianym. Od wielu lat obserwuje się szereg działań w tym zakresie, skoncentrowanych m.in. na zwiększeniu stopnia wykorzystania nośników energii innych niż kopalne (np.

* Dr inż., ** Prof. dr hab. inż. – Politechnika Częstochowska, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa.

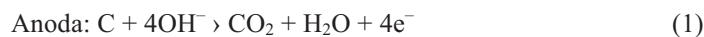
słońce, wiatr, energia wody, wodór, biomasa, biocarbon, itp.) [6]. Rozwój tego rodzaju energetyki to m.in. jeden z priorytetów Strategii Zrównoważonego Rozwoju (*Sustainable Development Strategy* – SDS), przyjętej przez Unię Europejską.

Jedną z wielu obiecujących i perspektywicznych technologii wysokosprawnej konwersji energii jest technologia ogniw paliwowych, w których sprawność konwersji energii do energii elektrycznej może osiągać nawet 80%, gdyż proces nie jest limitowany sprawnością obiegu Clausiusa-Rankine’a, jak ma to miejsce w klasycznych siłowniach. Praca ogniwa paliwowego polega na generowaniu energii elektrycznej powstałej z reakcji elektrochemicznego utleniania dostarczanego paliwa. Większość ogniw paliwowych do produkcji energii wykorzystuje reakcję utleniania paliwa na anodzie oraz redukcję tlenu na katodzie [1]. Ogniwa paliwowe są przyjazne dla środowiska, gdyż produkty reakcji stanowi woda (np. w ogniwach wodorowych), względnie dwutlenek węgla (np. ogniwa zasilane metanolem, bądź innymi substratami zawierającymi pierwiastek C). Dodatkowy, bezsprzeczny atut ogniw paliwowych to ich bezgłośna praca i brak ruchomych części, stanowiących najczęstsze źródło hałasu oraz główną przyczynę awarii w innych układach.

Istnieje wiele rodzajów ogniw paliwowych. Przykładowo, biorąc pod uwagę kryterium temperaturowe, podzielić je można na niskotemperaturowe (temperatura pracy < 200°C), średnotemperaturowe (200–700°C) oraz wysokotemperaturowe (700–1000°C) [2]. Kryterium technologicznym podziału może być także rodzaj elektrolitu – w tym przypadku wyróżnić można np. ogniwo AFC=Alkaline Fuel Cell, PEMFC=Polimer Exchange Membrane Fuel Cell, DMFC=Direct Methanol Fuel Cell, PAFC=Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC=Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC=Solid Oxide Fuel Cell.

Węglowe ogniwo paliwowe, zasilane paliwem zawierającym pierwiastek C, jest szczególnym przypadkiem ogniwa średnotemperaturowego z alkalicznym elektrolitem (ang. *Direct Carbon Fuel Cell* – DCFC) [5]. Pierwsze ogniwo tego typu badano w połowie XIX wieku, kiedy to w 1855 roku A. C. i A. E. Becquerel oraz później P. Jabłochkoff dowiedli, że wykorzystując pręt węglowy zanurzony w platynowym lub żelaznym tyglu zawierającym stopiony wodorotlenek sodu można wytwarzać prąd elektryczny [3]. Swoistym „ukoronowaniem” prac nad ogniwami węglowymi w XIX wieku była konstrukcja J. J. Jacques’a (1896), który zbudował ogniwo posiadające moc około 1,5 kW i składające się ze 100 pojedynczych ogniw tworzących stos. Każde ogniwo cechowała gęstość prądu wynosząca 100 mA/cm² oraz generowane napięcie 1 V. Jacques wykorzystał w badaniach czysty węgiel zawierający niewielką ilość popiołu [4]. Konfiguracją oraz zasadą działania ogniwa DCFC podobne są do wysokotemperaturowych ogniw paliwowych, takich jak MCFC lub SOFC. Zbudowane są z trzech zasadniczych elementów: anody, do której doprowadzane jest paliwo, katody oraz elektrolitu.

W odróżnieniu od ogniw typu MCFC oraz SOFC, które zasilane są paliwami gazowymi takimi jak wodór pozyskiwany głównie w wyniku reformingu gazu ziemnego, gazu ze zgazowania węgla, alkoholu itp., ogniwa węglowe wykorzystują pierwiastek C w postaci stałej. Ziarna węgla są bezpośrednio wprowadzane do przestrzeni anody i w reakcji elektrochemicznej, realizowanej w podwyższonej temperaturze, utleniane są do CO₂, generując prąd elektryczny o napięciu około 1 V. Elektrochemiczne reakcje zachodzące w ogniwie DCFC są następujące:



Wydajność ogniwa paliwowego zasilanego węglem jest wyższa niż ogniw zasilanych wodorem, gdyż nie występuje w nich strata entropii ponoszonej podczas przetwarzania gazu o wysokiej entropii (wodór) na ciecz o niższej entropii i większych molekułach (woda). Technologia węglowych ogniw paliwowych omija ponadto trudności związane z rosnącymi kosztami zakupu gazu ziemnego, kosztami zgazowania paliw do gazu syntezowego oraz parowego reformingu dla uzyskania wodoru, przyczyniając się jednocześnie do wydajnego spowolnienia tempa wyczerpywania się zasobów paliw pierwotnych oraz ograniczenia emisji zanieczyszczeń (SO_x , NO_x , CO, pyły) i gazów cieplarnianych (o ok. 50%). Dziesięciokrotnie, w porównaniu z konwencjonalną elektrownią węglową, redukuje się także strumień objętości spalin, ponieważ w odróżnieniu od spalania w kotle, utlenianie węgla przebiega elektrochemicznie, a tworzący się „gaz anodowy” (składający się prawie w 100% z CO_2) nie miesza się z azotem pochodzącym z powietrza dostarczanego do ogniwa i może być łatwo wyłapywany lub wykorzystywany w przemyśle. Zaletami ogniwa DCFC jest ponadto:

- ✧ brak konieczności stosowania drogich katalizatorów (np. Pt),
- ✧ nieskomplikowana budowa,
- ✧ możliwość bazowania na dostępnym, tanim oraz łatwym w magazynowaniu i transporcie paliwie węglowym oraz
- ✧ duża ilość wytwarzanej energii elektrycznej w przeliczeniu na jednostkę objętości paliwa, znacznie wyższa niż w przypadku innych ogniw [6].

W niniejszym referacie przedstawiono wstępne wyniki badań prototypowego ogniwa DCFC zasilanego biocarbonem, tj. produktem autotermicznej pirolizy biomasy i innych paliw odpadowych. Wytwarzany w procesie AWP biocarbon, mógłby z powodzeniem stanowić tani i łatwodostępny nośnik energii odnawialnej (tzw. *Solid Energy Carrier* – SEC), zaś technologia DCFC – ze względu na swoje zalety – mogłaby w znacznej mierze zastąpić konwencjonalne spalanie węgla, gazu ziemnego czy też biomasy w celu generowania elektryczności [6].

1. Metodyka badań

Skonstruowane w Katedrze Inżynierii Energii ogniwo paliwowe typu DCFC składa się z tygła stalowego w którym znajduje się stopiony elektrolit alkaliczny. Do układu ogniwa

doprowadzone jest powietrze, niezbędne dla zachodzenia reakcji elektrochemicznych. W omawianym prototypie ogniwa DCFC tygiel ogrzewany jest elektrycznie w celu utrzymywania elektrolitu w fazie płynnej. Całość jest izolowana za pomocą wełny mineralnej oraz dodatkowo zamknięta w ceramicznej obudowie umożliwiającej ochronę przed ewentualnymi wahaniami temperatury. Do wnętrza tygla wprowadzany jest biocarbon.

Podczas prowadzonych badań napięcie ogniwa mierzono z wykorzystaniem cyfrowego miernika UNI-T M830 BUZ (zakres pomiarowy 1–2000 mV, błąd pomiaru $\pm 0,5\%$). Pomiaru natężenia dokonywano za pomocą miernika AVIDSEN 107150 (zakres pomiarowy 0,1–200 mA, błąd pomiaru $\pm 1\%$). Temperatura elektrolitu mierzona była za pomocą termopary płaszczowej NiCr-NiAl (typ K); błąd pomiaru $\pm 3,5\%$ w zakresie pomiarowym od -20 do 1300°C .

Powietrze niezbędne do pracy ogniwa dostarczane było z kompresora; ilość powietrza mierzono za pomocą rotametu. Odbiornikami generowanej w ogniwie energii elektrycznej były dwa połączone szeregowo mikrosilniczkami elektryczne.

2. Biocarbon

W badaniach użyto biocarbonu, będącego produktem waloryzacji dwóch rodzajów biomasy (zrębki sosnowo-bukowe oraz zrębki wierzby *Salix*), o zróżnicowanej zawartości pierwiastka węgla, C oraz o różnym uziarnieniu. Wybrane główne parametry biocarbonu przedstawiono w tabeli 1.

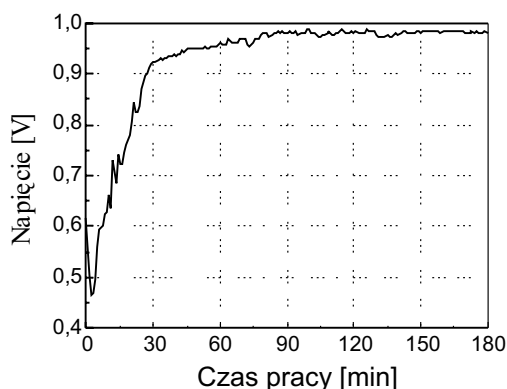
TABELA 1. Zestawienie wybranych parametrów biocarbonu (wartości w stanie suchym)

TABLE 1. Some of the main biocarbon parameters (the values are given in a 'dry' state)

Źródłowa biomasa	C [%]	S [%]	Części lotne [%]	Popiół [%]	Uziarnienie	Oznaczenie
Zrębki sosnowo-bukowe	80,2	0,036	13,5	29,4	150–180 μm	SB0
					1,0–1,4 mm	
	77,9	0,092	13,1	9,1	150–180 μm	SB1
					1,0–1,4 mm	
	66,4	0,067	29,4	9,8	150–180 μm	SB2
					1,0–1,4 mm	
Wierzba <i>Salix</i>	70,4	0,099	13,3	14,3	150–180 μm	W

3. Wyniki badań i ich analiza

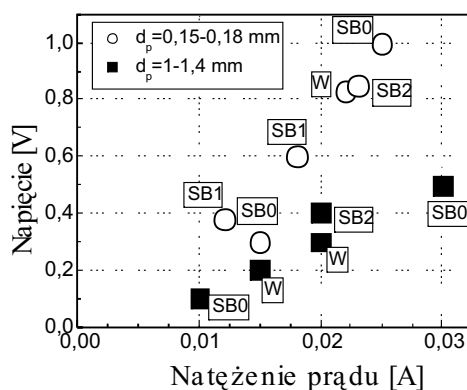
Wybrane wyniki badań oraz charakterystyki pracy ogniwa przedstawiono na rysunkach 1–4. Na rysunku 1 pokazano charakterystykę napięciową ogniwa w funkcji czasu pracy. Widać, że po początkowym okresie około 30 minut, ogniwo generuje stabilne napięcie około 1V, oscylacje napięcia nie przekraczają w tym czasie 3%.



Rys. 1. Przebieg czasowy zmian napięcia pracującego ogniwa DCFC. Biocarbon SB 0, granulacja 150–180 μm , zawartość pierwiastka C 80,2%

Fig. 1. Fuel cell voltage vs. time. The cell was fed with the biocarbon BS 0, fuel particle size 150–180 μm , fuel carbon content 80.2%

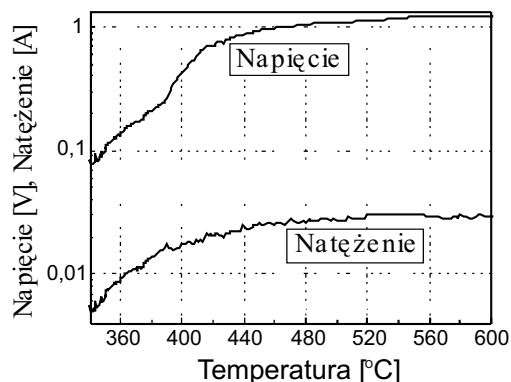
Dane przedstawione na rysunku 2 wskazują na występowanie liniowej korelacji pomiędzy napięciem w ogniwie oraz natężeniem prądu płynącego w obwodzie. Maksymalne uzyskane napięcie wynosiło około 1V, zaś natężenie prądu 30 mA.



Rys. 2. Zależność pomiędzy natężeniem prądu a napięciem ogniwa w zależności od rodzaju oraz wielkości ziaren biocarbonu (oznaczenia próbek jak w tabeli 1)

Fig. 2. The cell voltage vs. current for various biocarbon samples (the sample descriptions as given in table 1)

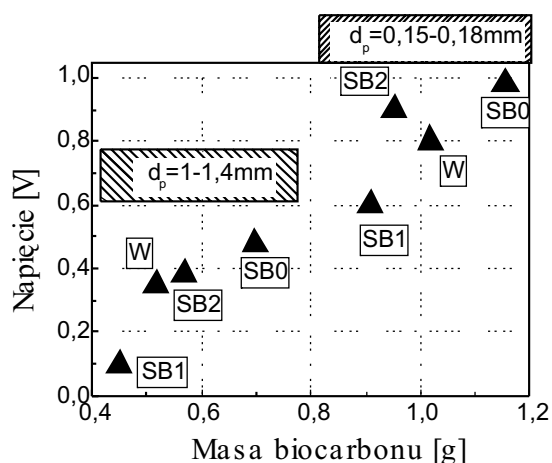
Na rysunku 3 przedstawiono wpływ temperatury elektrolitu na wartości napięcia i natężenia prądu wytwarzanego w ogniwie. Z punktu widzenia optymalnej pracy układu, temperatura elektrolitu nie powinna być niższa niż 430–440°C – spadek temperatury poniżej tej wartości powoduje drastyczne obniżenie wartości napięcia pomiędzy elektrodami oraz natężenia prądu płynącego w obwodzie.



Rys. 3. Zależność napięcia oraz natężenia prądu generowanego w ogniwie w zależności od temperatury elektrolitu. Biocarbon: zrębki sosnowo-bukowe 150–180 μm , zawartość pierwiastka C 80,2%

Fig. 3. The effect of temperature on cell voltage and current. The cell was fed with the biocarbon BS 0, fuel particle size 150–180 μm , fuel carbon content 80.2%

Rysunek 4 przedstawia zestawienie średniego napięcia pomiędzy elektrodami ogniwa w zależności od masy oraz rodzaju użytego biocarbonu. Praktycznie, wartość napięcia nie zależy od źródła biocarbonu (zrębki sosnowo-bukowe oraz wierzba Salix); zaobserwować



Rys. 4. Średnią wartością napięcia pomiędzy elektrodami ogniwa w zależności od masy oraz rodzaju użytego biocarbonu (oznaczenia próbek jak w tabeli 1)

Fig. 4. Effect of the biocarbon parameters on average cell voltage (the sample descriptions as given in table 1)

można jednak wyraźny wpływ granulacji biocarbonu na wartość generowanego napięcia – zastosowanie drobniejszego paliwa w istotny sposób poprawia osiągi ogniwa DCFC (dwukrotny wzrost napięcia pomiędzy elektrodami – por. rys. 4).

Podsumowanie

Wnioski, wynikające z analizy wyników badań przedstawionych w niniejszym referacie, można sformułować następująco:

1. Biocarbon, tj. produkt autotermicznej waloryzacji paliw odnawialnych oraz odpadkowych, może być w powodzeniem wykorzystany do konwersji energii w ogniwie paliwowym typu DCFC.
2. Najwyższe napięcie, uzyskane przez autorów w pracującym stabilnie ogniwie, przekraczało 1V.
3. W procesie waloryzacji należy dążyć do maksymalizacji stopnia uwęglenia biocarbonu; im wyższa jest zawartość pierwiastka C w paliwie wprowadzanym do ogniwa, tym wyższe jest generowane w nim napięcie oraz natężenie prądu.
4. Podczas pracy ogniwa temperatura elektrolitu nie powinna być niższa niż 430–440°C.

Literatura

- [1] SAMMES N., 2006 – Fuel Cell Technology. Reaching Towards Commercialization, Springer, London.
- [2] CHMIELNIAK T., 2008 – Technologie energetyczne. WNT, Warszawa.
- [3] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), Eg&G Services Parsons Inc., Science Application International Corporation, U.S. Department of Energy, Morgantown 2004.
- [4] BLOMEN L.J.M.J., MUGERWA M.N., 1993 – Fuel Cell Systems. Plenum Press, New York.
- [5] GÜELZOW E., NOR J.K., NOR P.K., SCHULZE M., 2006 – A renaissance for alkaline fuel cells. Fuel Cell Review 3, 19–25.
- [6] KOBYLECKI R., BIS Z., NOWAK W., 2005 – Autothermal Upgrading of Biomass and Wastes for Clean and Efficient Production of Power. Proc. of the 2005 International Conference on Coal Science, Okinawa, Japan.

Rafał KOBYLECKI, Zbigniew BIS

Carbon fuel cell – an efficient and environmental-friendly electricity source

Abstract

The preliminary results of the operation of a prototype biocarbon fuel cell are presented in this paper. The biocarbon for the fuel cell is produced from biomass via its autothermal upgrading process. The effect of two biocarbon parameters, i.e. its carbon content and granulation are discussed. It is demonstrated that the fuel cell can be operated in a steady-state generating voltage of over 1V and the electric current of roughly 30 mA.

KEY WORDS: fuel cells, coal, biomass, biocarbon