

Megújuló energiaforrások I.

Hidrogén a jövő energiahordozója?

Energiatárolás

Üzemanyag-cellák

Hidrogén technológia

**Dr. Ivelics Ramón PhD.
egyetemi adjunktus**

**PTE MIK Mérnöki és Smart Technológiák Intézet
Környezetmérnöki Tanszék**

Az energiátárolás szükségessége

- ❑ EU Green Deal,
- ❑ Hazai energiasztratégia,
- ❑ Időjárásfüggő megújulók egyre növekvő részaránya,
- ❑ Változó fogyasztói trendek, növekvő áram igény,
- ❑ Hagyományos erőmű és irányító rendszerek költség csökkentése,
- ❑ Megújuló energiahordozó részaránya növelése.

Energiatárolás, lehetőségek

Mechanikai akkumulátorok,

Hőakkumulátorok,

Villamos és elektromágneses energiatárolók,

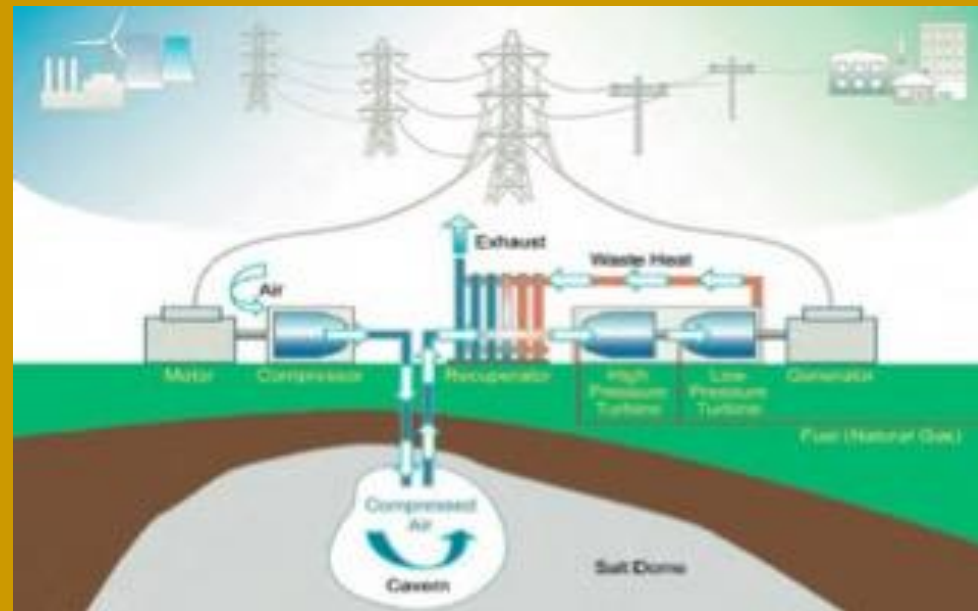
Elektrokémiai akkumulátorok,

Kémiai energiatárolók,

Energiahordozók (mesterségesen előállított).

Mechanikai akkumulátorok

- A mechanikai energia helyzeti vagy mozgási energia alakjában tárolható.
- Mozgási energia: pl. lendkerék.
- Helyzeti energia: pl. SZET.
- Mechanikai energiatárolás: sűrített gázzal.



Hőakkumulátorok

- Az energiát hőbevitellel halmozzák fel.
- Hőmérséklet növeléssel vagy halmazállapotváltozással.
- Sóoldatok, pl.: napenergia alapú hőerőművek.

Villamos és elektromágneses energiátárolók

- Elektrosztatikus energiát tárol.
- Kondenzátor.
- Ultrakapacitás vagy szuperkapacitás (elektromos autó).

Elektrokémiai akkumulátorok

- ❑ Kémiai reakciók közvetlen eredményeképpen tárolják, adják le vagy nyerik vissza a villamos energiát.
- ❑ Ólom akkumulátorok,
- ❑ Nikkel-kadmium,
- ❑ Nikkel-fémhibrid akkumulátorok,
- ❑ Lítium akkumulátorok,
- ❑ Lítium vas-foszfát,
- ❑ Szódium-bromid akkumulátorok,
- ❑ Nátrium-kén akkumulátorok,
- ❑ Vanádium akkumulátorok.

Kémiai energiatárolók, Energiahordozók (mesterségesen előállított).

- Hidrogén,
- Metanol,
- Etanol,
- Szintézis gáz,
- Metán, biogáz,
- és egyéb energiahordozók.

Mesterségesen előállított energiahordozók felhasználása

- A **üzemanyag cella** olyan berendezés, mely üzemanyagul **hidrogént** vagy hidrogénben gazdag anyagot használ fel, amit elektrokémiai folyamat során közvetlenül **villamos energiává** alakít át.
- A hidrogénfelhasználás eredményeképpen melléktermékként **hő** és **víz** keletkezik.
- Jelenlegi alkalmazások: járműhajtás (közúti), épületek energiaellátása, számítógépek működtetése, erőművek.

Miért használjunk üzemanyag cellát?

- a környezetszennyezés csökkentése,
- az egyoldalú energiahordozó, függőség csökkentése,
- a globális felmelegedés lassítása,
- az energiaválságok megelőzése,
- nagyobb hatásfok elérése,
- kogeneráció növelése
- érdekében.

Az üzemanyagcella előnyei

- A folyamat során nagyon kevés üvegházhatású gáz képződik.
- Nem keletkeznek toxikus vagy egyéb egészség- és környezetkárosító szennyezőanyagok.
- Tiszta hidrogén felhasználása esetén csak hő és víz kerül kibocsátásra.
- Nincsenek mozgó alkatrészek → hosszú élettartam, csendes, megbízható.
- Magas és méretfüggetlen hatásfok (40..70%, nincs Carnot-limit).
- A keletkező hő kogenerációban hasznosítható.
- Fajlagosan kis tömeg: 1 kg/kW.

Az üzemanyagcella hátrányai

- Új technológia → kezdeti idegenkedés.
- Magas kezdeti költségek a piaci bevezetés szakaszában → kockázatos a befektetőknek.
- Hiányzó vagy fejletlen hidrogén infrastruktúra.
- Nagyobb teljesítmény tartományban kísérleti üzemelések.

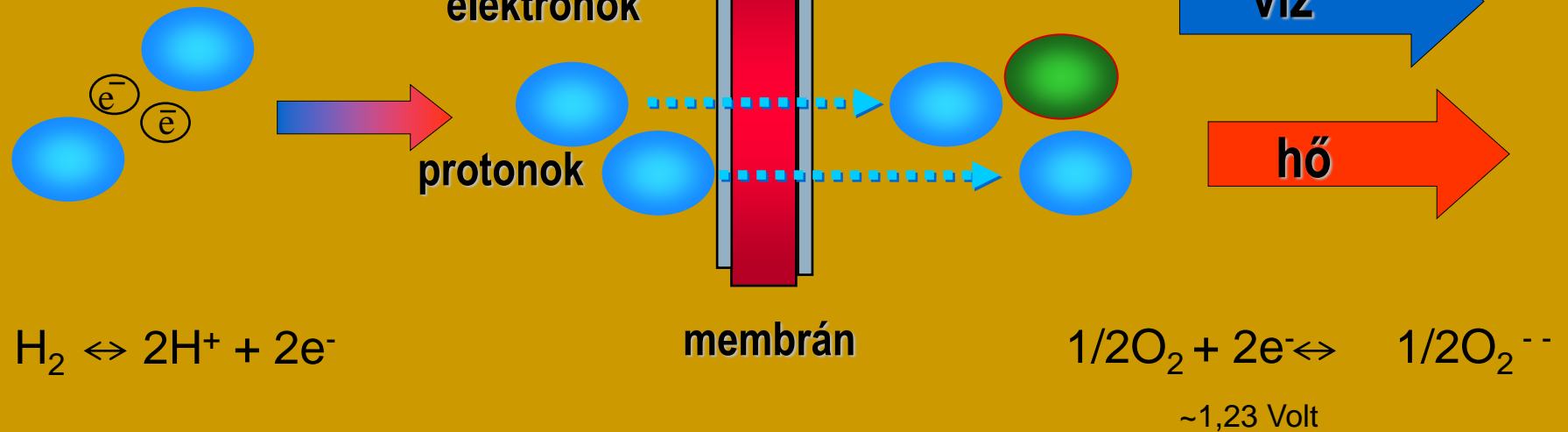
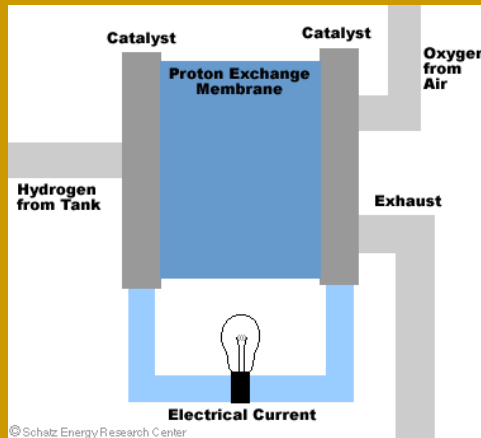
Az üzemanyag működése I.

- Az üzemanyag cella hidrogén vagy egyéb üzemanyag és oxigén felhasználásával elektrokémiai folyamat keretében villamos energiát termel.
- Az egyszerű üzemanyag cella a két vékony és porózus elektród (anód és katód) között szendvics-szerűen elhelyezkedő elektrolitból áll.

Az üzemanyag-cella működése II.

- A folyamat során katalizátor (általában platina) segítségével a hidrogénmolekulák előbb hidrogénatomokra, majd protonokra és elektronokra bomlanak.
- A protonok az elektroliton haladnak keresztül, az elektronok pedig egy külső áramkörön, így elektromos áram formájában hasznosíthatók.
- A katódra érkező elektronok a katalizátor segítségével egyesülnek a protonokkal és az oxigénnel, és így víz jön létre
- Egy adott cella teljesítménye általában kicsi, pl. járművekben történő alkalmazhatósághoz, emiatt a cellákat sorosan összekapcsolják, úgynevezett kötegekbe (fuel cell stack) rendezik őket.

Az üzemanyagcella működése III.

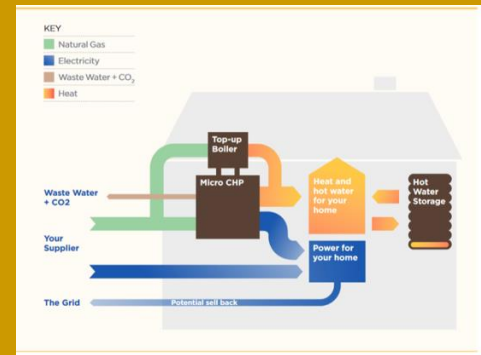


Működési elv

- A hidrogén vagy a hidrogénben gazdag üzemanyag az **anódon** a katalizátor hatására szétválik e^- -ra és p^+ -ra.
- A **katód**on az oxigén az elektronokkal és a protonokkal (vagy más ionokkal) egyesülve vizet produkál (vagy mást is).
- Az anódon leválasztott elektronok nem képesek a membránon áthatolni, ezért az **áramkörön** keresztül juthatnak csak el oda.
- Az elektronok mozgása **villamos áramot** és **egyenfeszültséget** eredményez.
- ...egy kémiai áramforrás, amelyben az áramtermelő folyamat valamilyen tüzelőanyag (pl. földgáz, gázolaj, szén, hidrogén, alkohol) oxidációja.

Történeti áttekintés

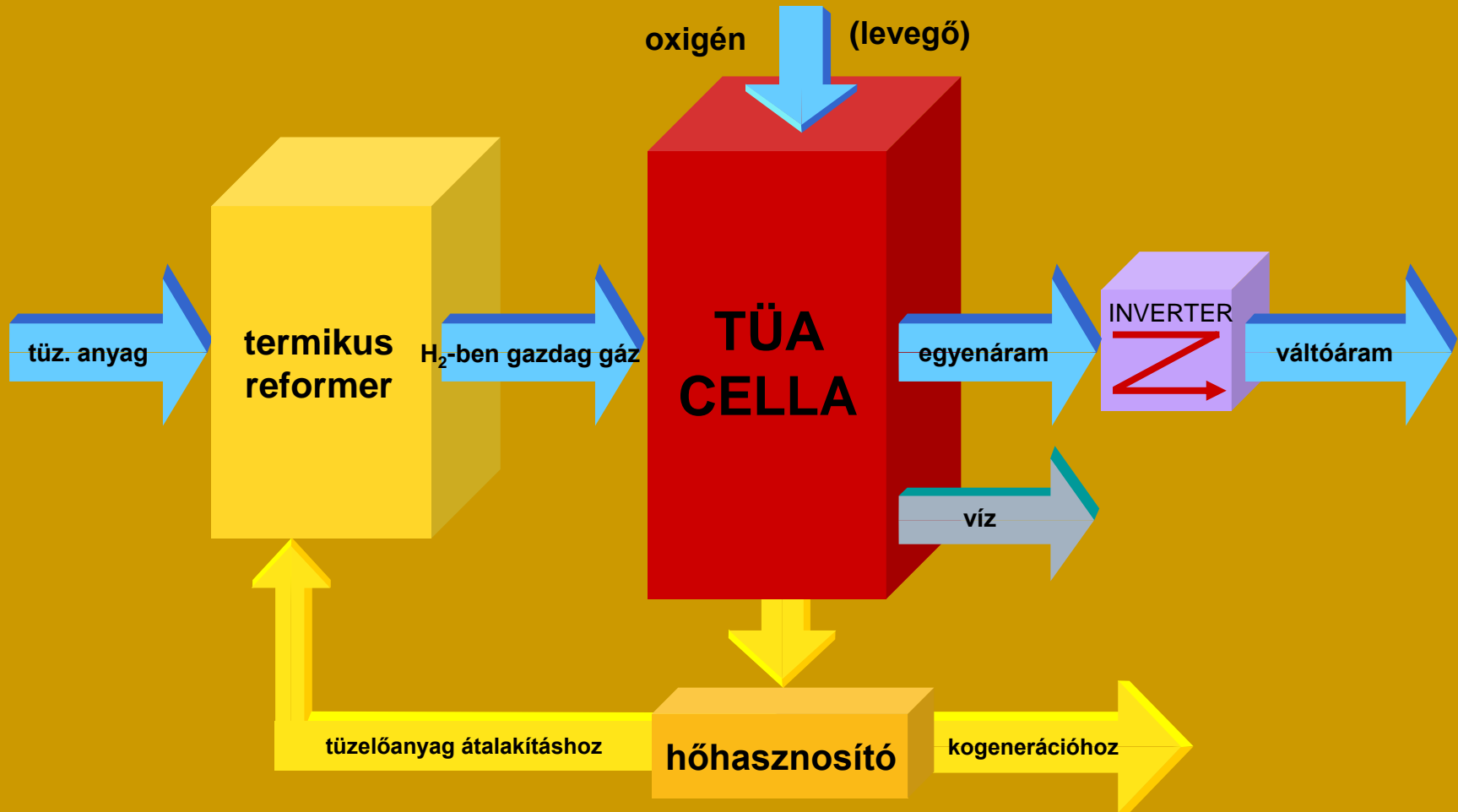
- 1839 Sir William Grove
 - a víz elektrolízise, a tüzelőanyag cella „atyja”
- 1889 Ludwig Mond és Charles Langer
 - az első működő berendezés Pt katalizátorral
- 1932 Francis Bacon
 - alkáli elektrolit és Ni elektród
- 1950- NASA űrkutatás
- jelen: katonai alkalmazás, jármű meghajtás, háztartási és erőművek.
- Oláh György, metanol fuel cell.
- A magyar szabvány MSZ EN 62282
Tüzelőanyagcella-technológia szabványsorozata.



Az üzemanyag cella felépítése

- A legtöbb cella négy alapelemből áll:
 - tüzelőanyag előkészítő (tisztító) elem
 - energiaátalakító (a tényleges tüa. cella)
 - áramátalakító (DC/AC konverter)
 - hőhasznosító (általában helyhez kötött nagyhőmérsékletű technológiáknál)

Az üzemanyag cellás rendszer



Tüzelőanyag előkészítő egység

- Elvégzi a tüzelőanyag átalakítását, ill. tisztítását.
- Ha a tüzelőanyag hidrogén, csak tisztítás szükséges.
- Folyékony tüzelőanyag (metanol, etanol, benzin stb.) esetén azt termikus reformáció útján gáz alakú szénhidrogénekké alakítja.

Energiaátalakító egység

- A kémiai → villamos energiaátalakítás.
- A kémiai reakció eredményeképpen egyenáram jön létre.

Áramátalakító és szabályozó

- Feladata a tüzelőanyag cella és a hálózat, ill. fogyasztó közötti szabályozott és egyenletes villamos kapcsolat fenntartása.
- Elvégzi a termelt egyenáram váltóárammá alakítását.
- Szabályozza az áramerősséget, feszültséget, frekvenciát és egyéb jellemzőket az igényeknek megfelelően.

Hőhasznosító egység

- Nincs mindig jelen, mivel nem elsődleges hőforrás.
- Nagyhőmérsékletű cellák esetén kapcsolt energiatermelésre alkalmas gőz előállítása vagy közvetlen gázturbinás felhasználás.
- Az eredő hatásfok javítható a hőhasznosítással.

Üzemanyag cella típusok (tüz. anyag)

- Direkt
 - hidrogén az anódhoz
- Indirekt
 - H-ben gazdag üzemanyag → reformáció
- Regeneratív
 - a végterméket visszaalakítják és recirkuláltatják

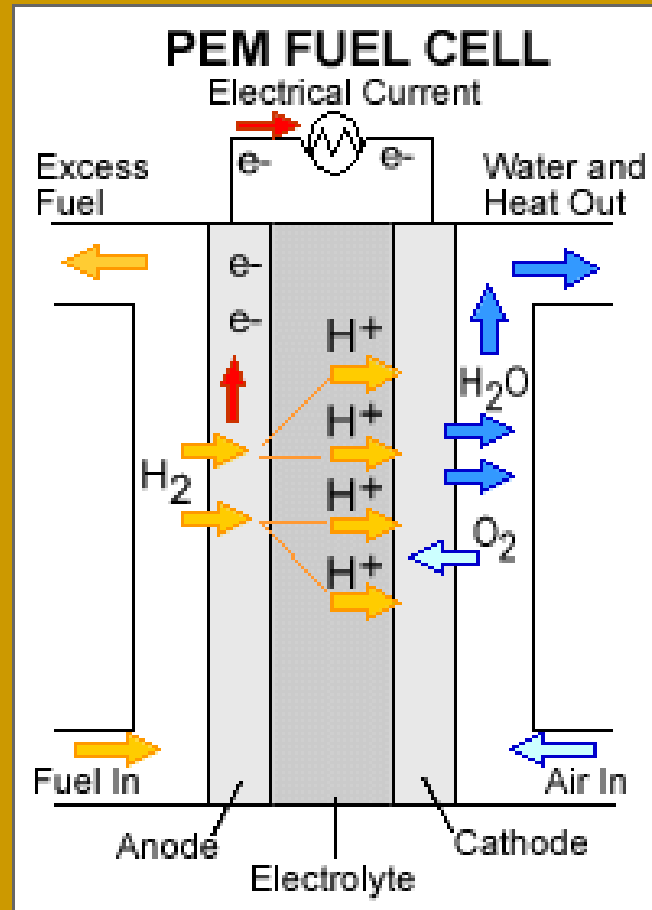
Üzemanyag cella típusok (elektrolit)

- polimer elektrolit membrános (PEMFC) ~80 °C
- foszforsavas (PAFC) ~200 °C
- alkáli (AFC) 80..100 °C
- folyékony karbonátos (MCFC) ~650 °C
- szilárd oxidos (SOFC)
 - csöves elrendezésű (TSOFC) 800 °C
 - közepes hőmérsékletű (ITSOFC) 1000 °C

Direkt üzemanyag cellák

- hidrogén-oxigén cellák
- leginkább az űrprogramban használták
- hidrogén és oxigén is gáz
- kis mennyiségű nemesfém katalizátor
- alacsony hőmérséklet, nincs hőhasznosítás
- iható víz melléktermék (űrhajózás)

Polimer elektrolit membrán (PEMFC)



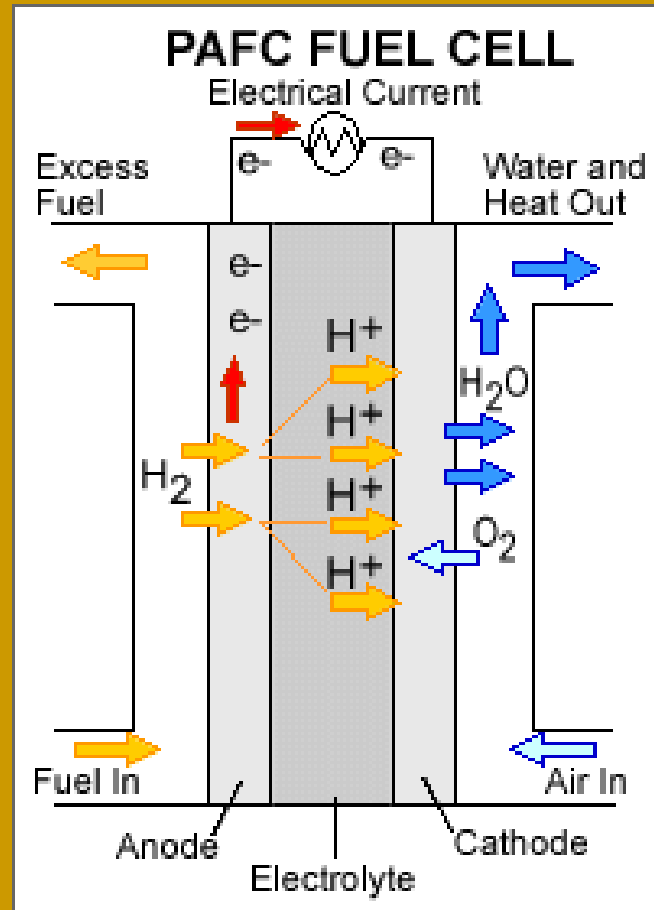
PEMFC

- hívják még: SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells)
- protoncserélő membránt használ elektrolitként
- alacsony hőmérsékletű cella (85..105 °C)
- Nafion[®] membrán (DuPont fejlesztés) mely politetrafluoretilén (PTFE, teflon) alapú szerkezetbe van ágyazva

PEMFC

- Anód: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Katód: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- nagy teljesítménysűrűség (telj./tömeg)
- gyorsan indítható
- elsődlegesen a járműiparban
- hátrány: alacsony CO tolerancia (Pt mérreg)

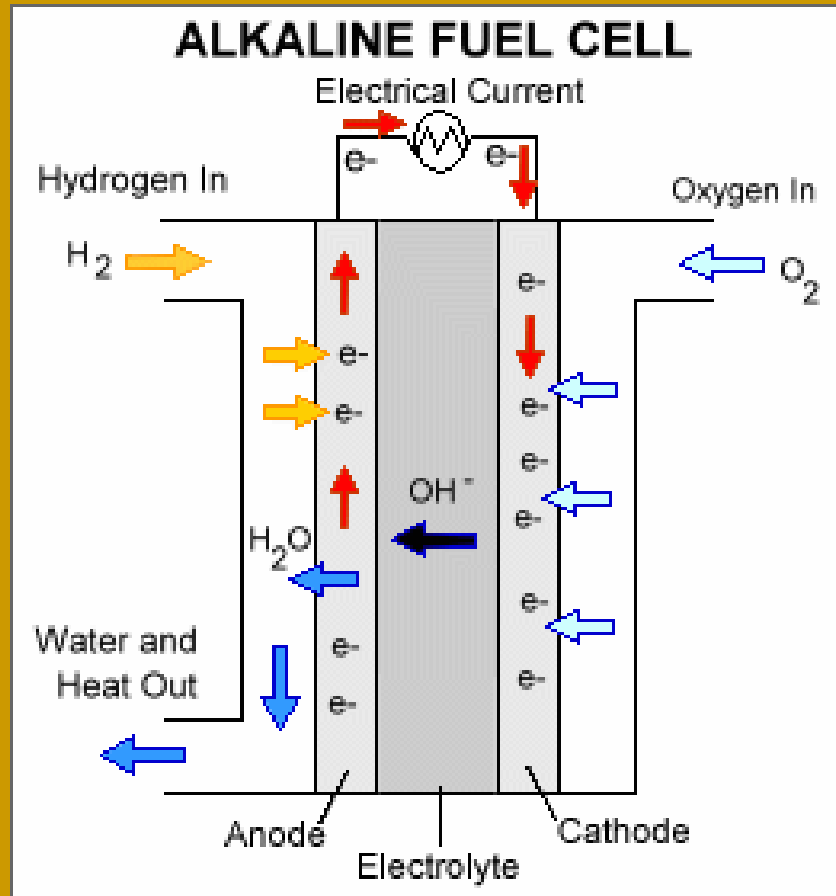
foszforsavas (PAFC)



foszforsavas (PAFC)

- 100% töménységű H_3PO_4 SiC mátrixban, Pt katalizátorral
- Anód: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Katód: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- magas hőmérséklet szükséges, mivel a H_3PO_4 rossz vezető
- $\text{CO} < 3..5 \text{ vol\%}$ vagy Pt „mérgeződik”

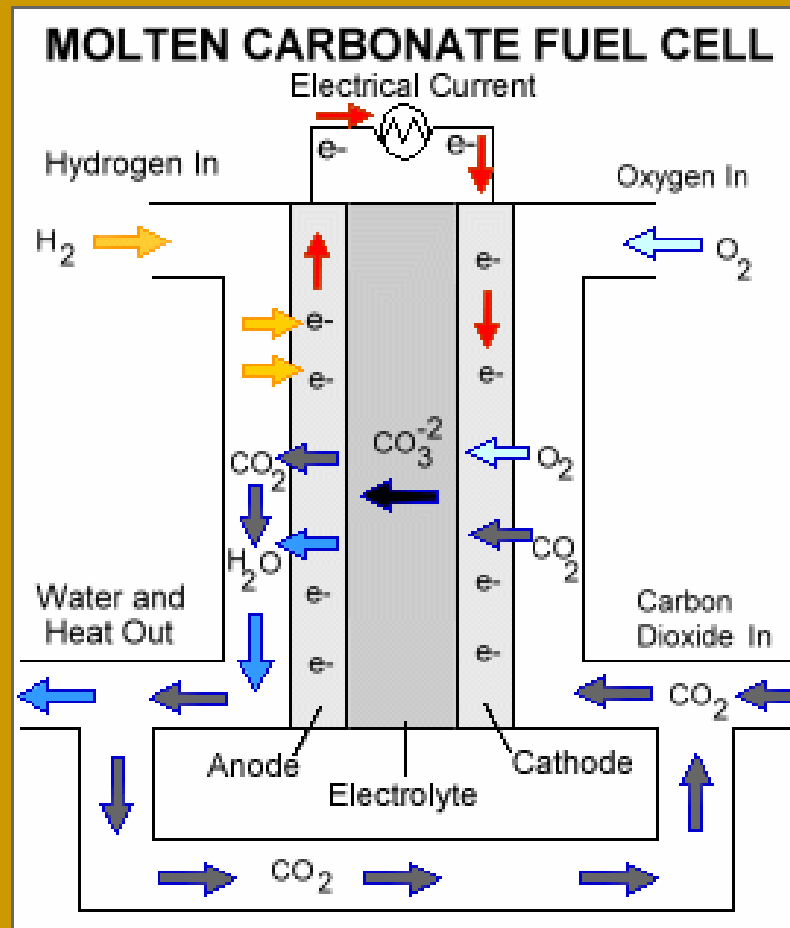
alkáli (AFC)



AFC

- nagy töménységű KOH (35..85 m%) azbeszt mátrixban
- Anód: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- Katód: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
- CO_2 mérég: $\text{CO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$
megváltozik az elektrolit!
- magas hatásfok (~60%)
- hátrány: drága

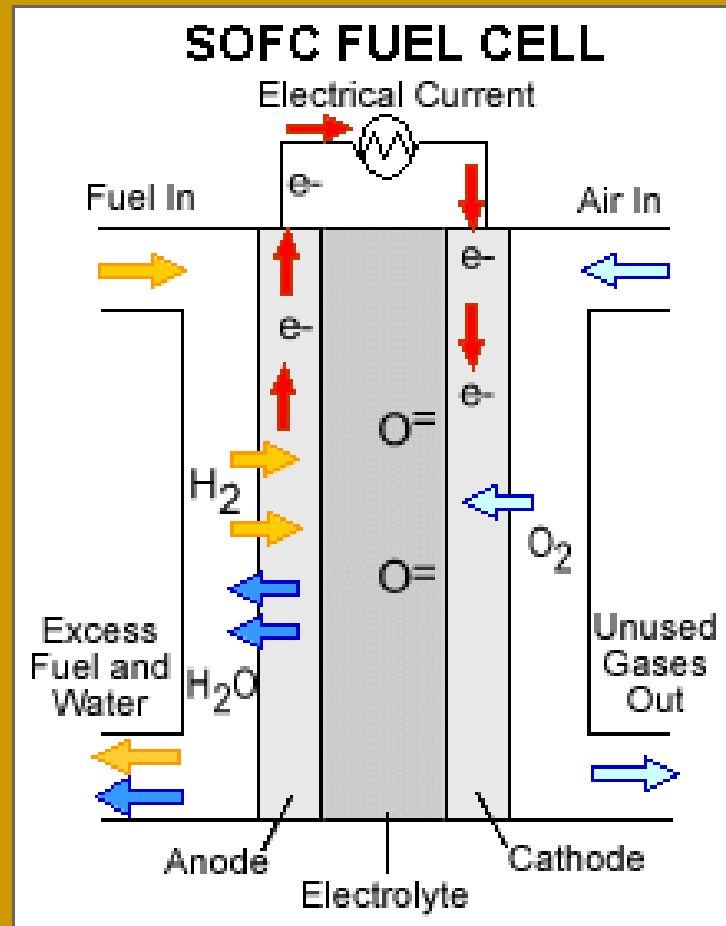
folyékony karbonátos (MCFC)



MCFC

- alkáli karbonátok keveréke LiAlO_2 kerámia mátrixban,
- magas hőmérséklet (600..800 °C)
- Anód: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
- Anód: $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
- Katód: $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
- Ni (anód) és NiO (katód)
- reménykeltő magas hatásfok (70..80%)
- tüz. anyag: H_2 , CO, földgáz, propán és gázolaj

szilárd oxidos (SOFC)



SOFC

- kemény kerámia, általában: Y_2O_3 -dal stabilizált ZrO_2
- Anód: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- Anód: $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$
- Anód: $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$
- Katód: $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
- Co- ZrO_2 vagy Ni- ZrO_2 (anód) és Sr-mal szennyezett $LaMnO_3$ (katód)
- Kétfajta geometriai kivitel:
 - csöves (méteres csőkötegek)
 - rétegelt lemezes
- nagy teljesítmények (villamosenergia-ipar)

Direkt metanolos cellák

- A cella **tiszta metanollal** üzemel, melyet gőzzel keverve juttatnak az anódhoz.
- Nincs tárolási probléma a metanol nagy energiasűrűsége miatt.
- A metanol könnyen szállítható és szétosztható a meglévő rendszerekben.
- Hátránya: új, nem eléggé elterjedt technológia.

Regeneratív cellák

- Hagyományos hidrogén-oxigén cella, ahol víz is keletkezik.
- A keletkező vizet más forrásból (pl. napcella) származó energiával ismételten szétbontják.
- Új technológia → még nem teljesen kiforrott.
- Elsősorban az űrhajózásban alkalmazzák, mivel ott nincs vízutánpótlás.

Összehasonlítás: reakciók

Cella típusa	Rövidítés	Üzemi hőm. tart. (°C)	Anód reakció	Katód reakció
alkáli	AFC	60-90	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
szilárd polimer	SPFC, PEMFC	70-90	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
direkt metanol	DMFC	60-120	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
foszfor-savas	PAFC	~220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
olvadt karbonátos	MCFC	~650	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
szilárd oxidos	SOFC	~1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Összehasonlítás: energetika

Cella típus	Üzemi hőm., °C	Nyomás, kPa	Áramsűrűség, A/cm ²	Feszültség, V
alkáli	70	1 (101)	0,2	0,8
foszforsavas	190	1 (101)	0,324	0,62
foszforsavas	205	8 (808)	0,216	0,73
olvadt karbonátos	650	1 (101)	0,16	0,78
szilárd oxidos	1000	1 (101)	0,2	0,66

Alkalmazás és teljesítmény tart.

Cella típus	Alkalmazási terület	Teljesítmény
AFC (alkáli)	Közlekedés Űrhajózás Hadászat Energiatárolás	Kis teljesítmény 5..150 kW
PEMFC (polimer elektrolit)		Kis teljesítmény 5..250 kW
DMFC (direkt metanol)		Kis teljesítmény 5 kW
PAFC (forforsavas)	Kombinált ciklusú erőmű	Kis-közepes teljesítmény 50 kW..11 MW
MCFC (olvadt karbonátos)	Kombinált ciklusú erőmű és közlekedés (vasút, hajó, ...)	Kis teljesítmény 100 kW..2 MW
SOFC (szilárd oxidos)		Kis teljesítmény 100..250 kW

Alkalmazás és teljesítmény tart.

TC típus	Működési hőmérséklet (°C)	Elektrolit	Villamos teljesítmény	Üzemanyag	Oxidálószer	Hatásfok, η_{el} (H ₂)	Várható élettartam (h)	Piaci alkalmazás, elterjedtség
AFC	60-90	Nátrium-hidroxid	- 250 kW _e	H ₂	O ₂	50 – 60%	5 000 – 8 000	űrutasók, tengeralattjárók
PEMFC	50-90 (LT) - 180 (HT)	Polimer elektroli membrán	~500 W – 400 kW	H ₂	O ₂	30 – 60 % (alkalmazástól függően)	60 000 (telepített) 5 000 (mobil)	(közúti) járművek, hajók, vonatok, űripár, szünetmentes áramforrás, telepített energiatermelés illetve mikro-CHP, CHP
DMFC	a PEM FC egyik altípusának tekintik ~50 – 120	PEM	~25 W – 5 kW	metanol (CH ₃ OH) oldat	O ₂	~10-20%		hordozható alkalmazások, pl. telefontöltők, laptop, mobiltelefon
PAFC	160 - 220	Foszforsav	~több MW-ig	H ₂ , metán, szintézisgáz, biogáz, metanol (külső reformálás)	O ₂	30 – 40%	30 000 – 60 000	telepített decentralizált energiatermelés, CHP
MCFC	600 - 700	Olvadó karbonát	száz kW-tól ~sok MW-ig	H ₂ , metán, szintézisgáz, biogáz, metanol (belső reformálás)	O ₂	55 – 60%	20 000 – 40 000	erőművi alkalmazás (főleg zsinórüzem, baseload), CHP, (ipari folyamatok hőellátására is)
SOFC	700 – 1 000	Szilárd kerámia oxid	néhány kW-tól ~sok MW-ig	H ₂ , metán, szintézisgáz, biogáz, metanol (belső reformálás)	O ₂	50 – 70%	– 90 000	erőművi alkalmazás, mikro-CHP, CHP (ipari folyamatok hőellátására is)

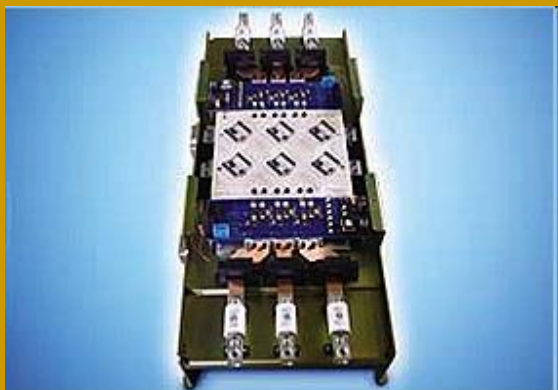
Alkalmazás



Energiatárolás



Közlekedés

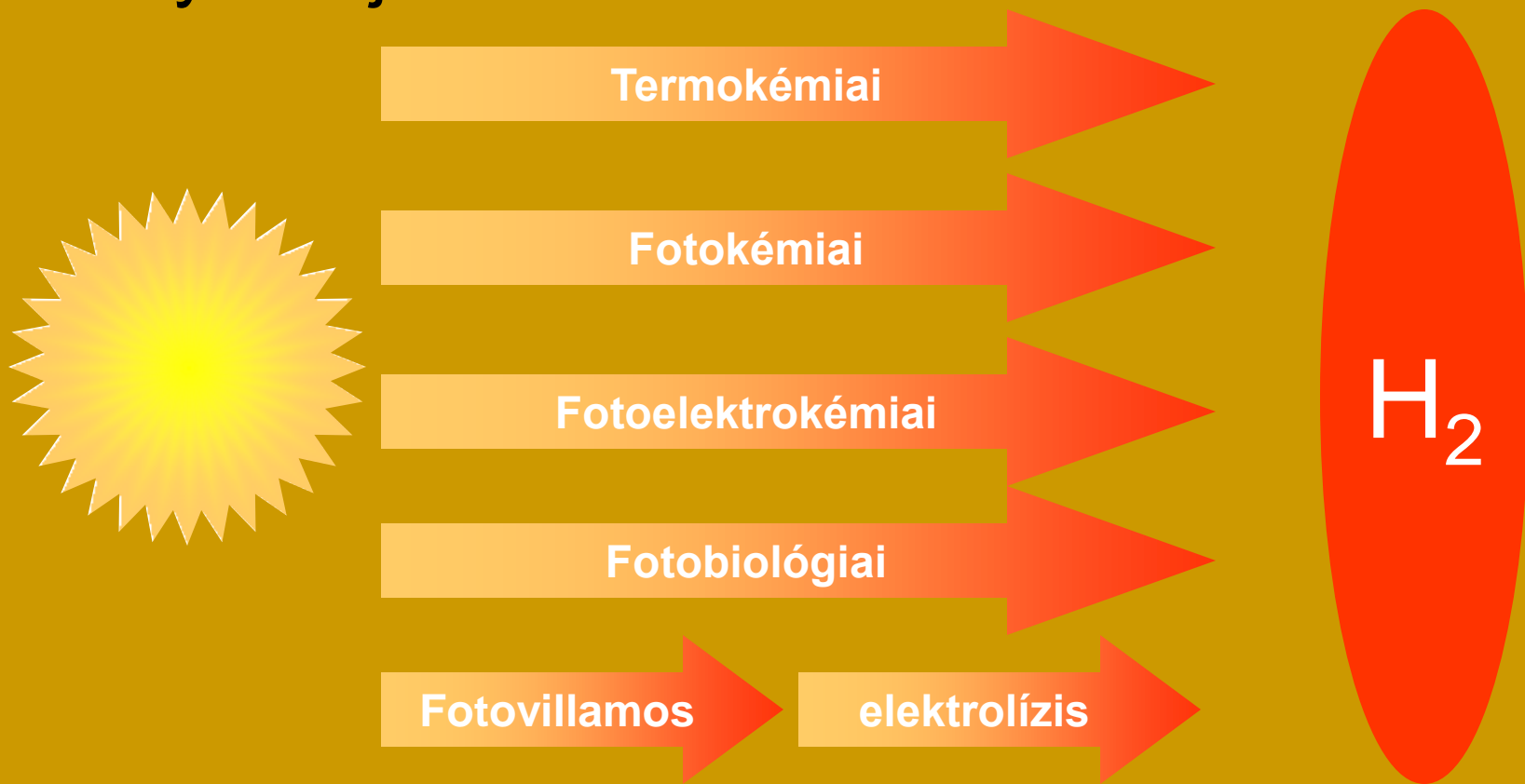


Kiserőművek



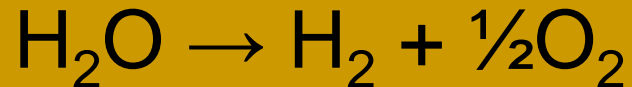
Üzemanyag: szoláris hidrogén

Milyen eljárással?



Termokémiai eljárás

Magas hőmérsékleten történő vízbontás



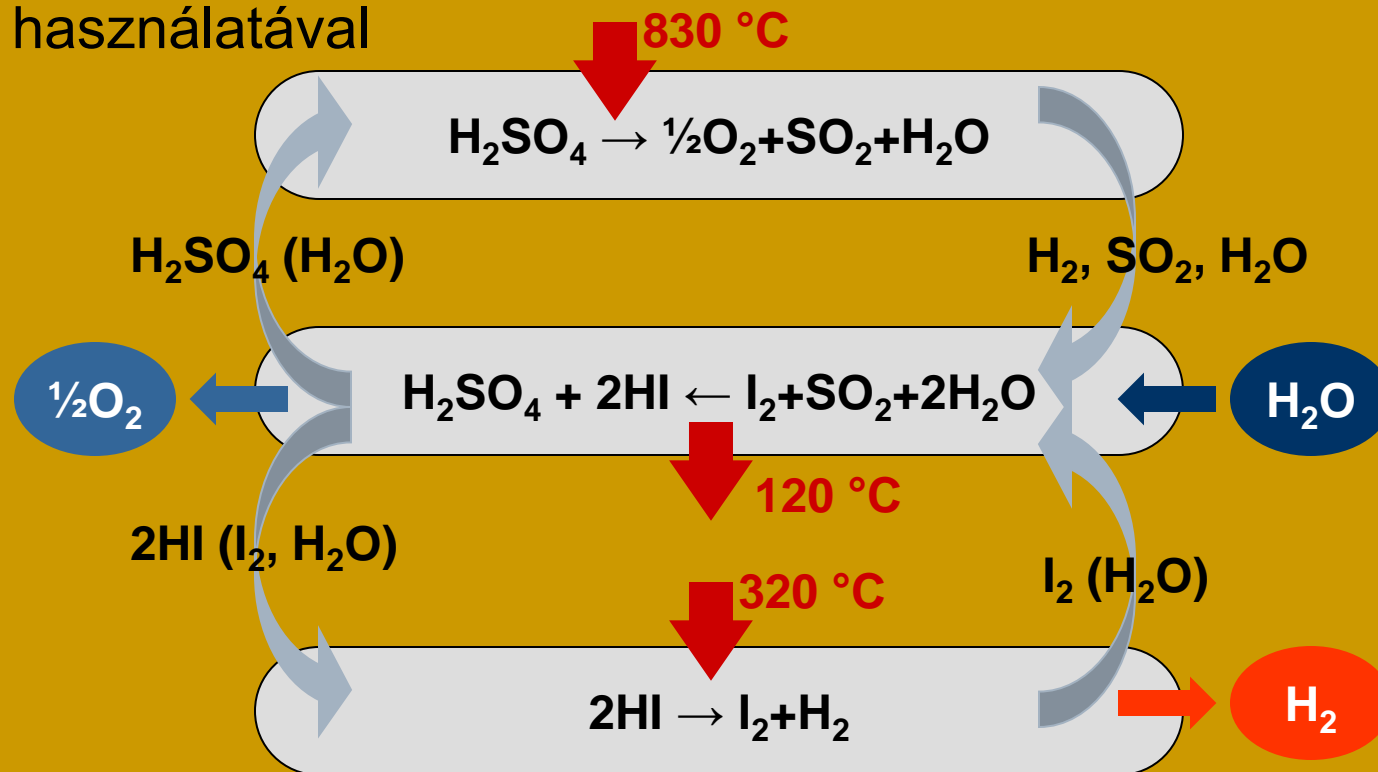
szükséges: 2500 °C.

Korlátok, problémák:

- csak a víz 10%-a bontható
- gyorsan rekombinálódik → azonnali szétválasztás
- magas hőmérséklet → drága szerkezeti anyagok

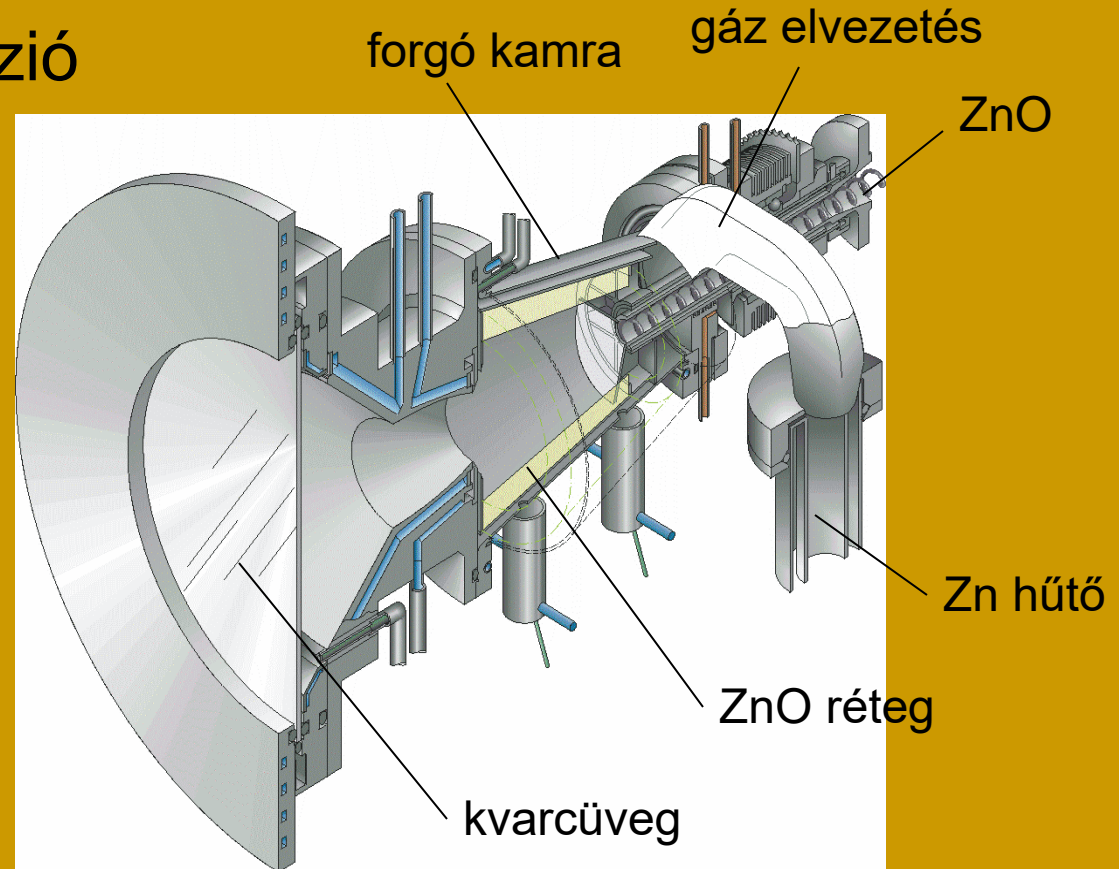
Termokémiai eljárás

Megoldás: több lépcsőben, alacsony hőmérsékleten kén és jód használatával

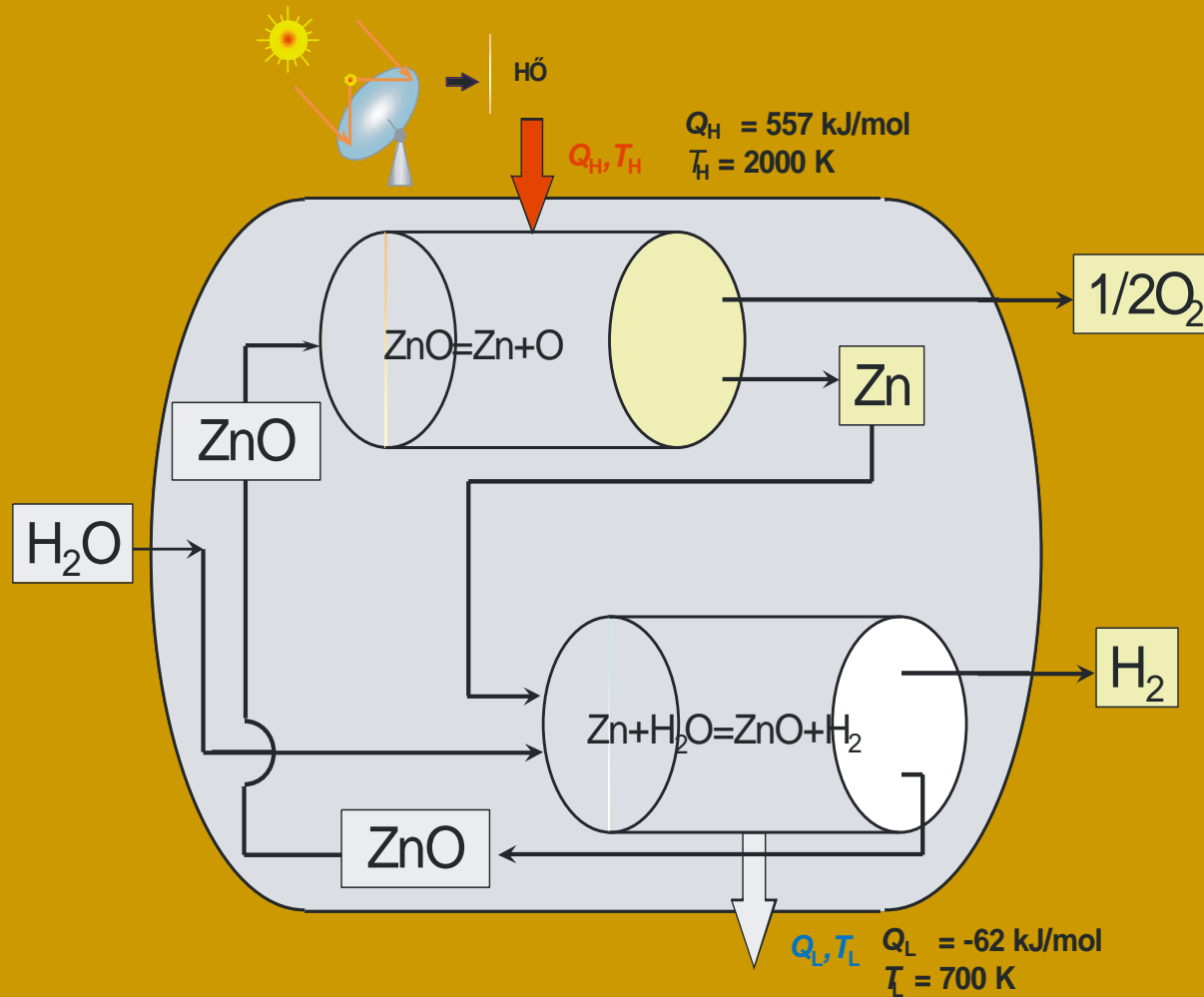


ZnO-os eljárás

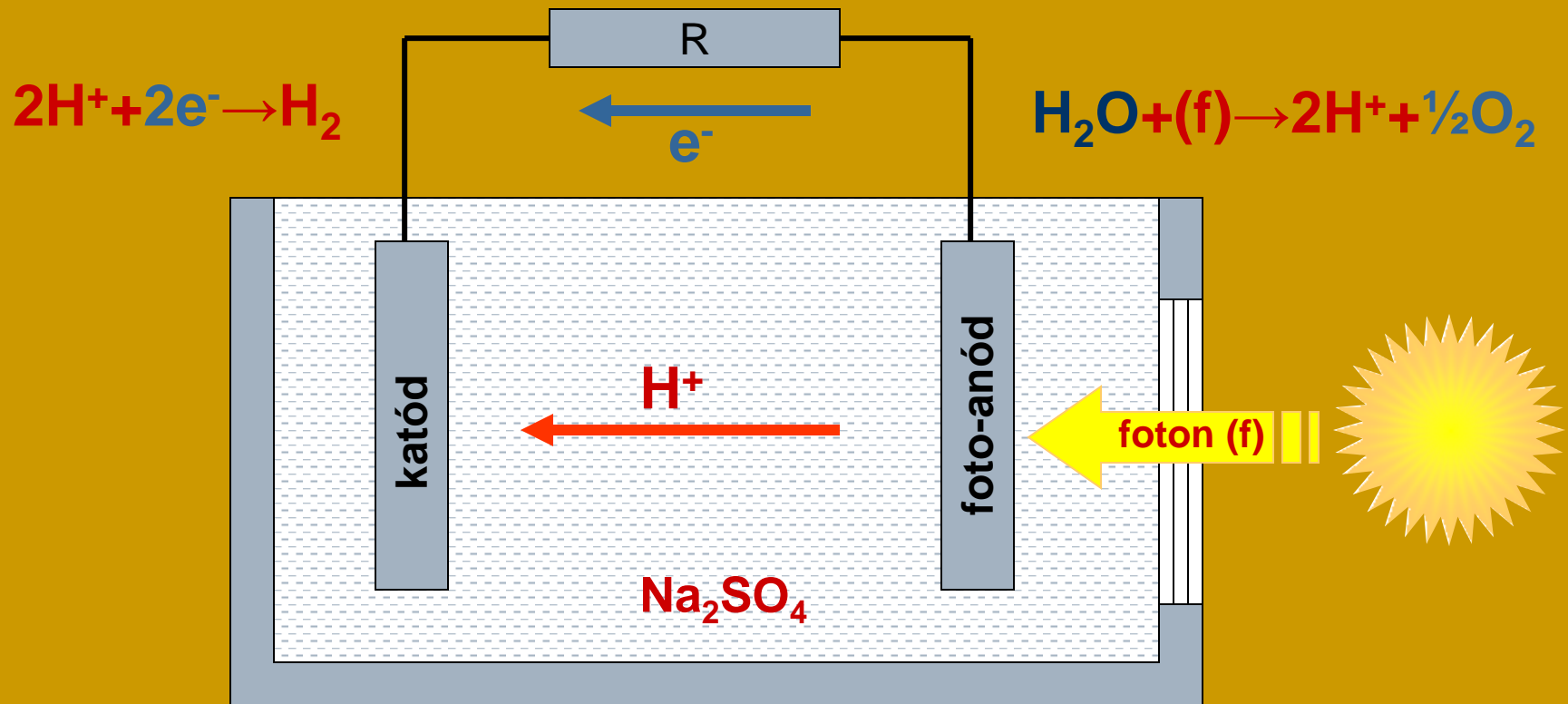
Termokémiai konverzió



ZnO-os eljárás



Fotoelektrokémiai eljárás



Fotoelektrokémiai eljárás

Jellemzők és feltételek

- jó fényabszorpciós tulajdonságok (energiarés: 1,6..2,2 eV)
- korrózió elleni védelem (a félvezetők többsége vízben instabil)
- az energiaigények (e^- emisszió és rekombináció közel azonos legyen)
- elektródák: WO_3 , Fe_2O_3 , AgCl , TiO_2 , GaInP_2 ...

PV + elektrolízis

Elektrolízis: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 1,23 V

Korlátok és feltételek

- magasabb feszültség a veszteségek miatt
- általában: 1,6..1,9 V
- elektrolizálók hatásfoka: 75..80%
- PV cella hatásfoka: ~15%
- eredő hatásfok: ~12%

Elektrolízis

Villamos energia hagyományos erőműből

erőműhatásfok: 45%

szállítás és transzformáció: 80%

elektrolízis: 80%

előállítás: 29%

tüzelőanyag cella: 70%

jármű mechanikai hatásfoka: 80%

eredő (jármű): 16% (felülbecslés!)

Belsőégésű motorral: ~25%