

## Doświadczenia laboratoryjne z badań nad wodorem

14-11-2011

Wodór już od dawna przykuwa uwagę naukowców jako alternatywny nośnik energii. Futurystyczne wizje pojazdów napędzanych wodorem poruszają wyobraźnię wielu młodych inżynierów (także moją), a pomysłów na wykorzystanie tego gazu jest co niemiara. Jednak zanim doczekamy czasów w których z rur wydechowych samochodów osobowych będzie wydobywać się czysta para wodna, a na każdym osiedlu będzie stała turbina wiatrowa wyposażona w elektrolizer, pozostaje do rozwiązania wiele problemów:

Mała gęstość energii - Jest to właściwie główny problem z wykorzystaniem wodoru, wszystkie pozostałe są jego pochodną. Wodór jest najlżejszym pierwiastkiem we wszechświecie (jego liczba atomowa wynosi 1) i w związku z tym w warunkach normalnych ma niewiarygodnie małą gęstość. Właśnie z tego powodu używano go do wypełniania sterowców. Niestety właściwość ta jest kulą u nogi jeśli chodzi o zastosowanie energetyczne. Oznacza ona bowiem, że potrzebujemy potężnej objętości aby zgromadzić sensowną ilość energii. Gdybyśmy chcieli zachować bezpieczne ciśnienie atmosferyczne, to zbiorniki wodoru miałyby potężne rozmiary, a co za tym idzie, byłyby wyjątkowo nieporęczny.

Niebezpieczeństwo wybuchu - Druga istotna właściwość wodoru, która jest jego największym atutem, jest także dla niego przekleństwem. Duża prędkość wybuchu (największa wśród wszystkich znanych substancji) jest bardzo korzystna do napędzania silnika, ale bardzo niebezpieczna w warunkach przechowywania. Jest to też główna przyczyna braku akceptacji społecznej wobec każdego urządzenia wykorzystującego wodór. O ile zapalona benzyna pali się stosunkowo wolno, o tyle wybuch wodoru jest bardzo gwałtowny (z drugiej jednak strony benzyna na przykład ma tendencję do przylegania do powierzchni i powodowania dalszych pożarów na elementach łatwopalnych, a po wybuchu wodoru w ułamku sekundy nie ma śladu. Pożar Hindenburga to w największej mierze płonąca tkanina sterowca). Potencjalni klienci nie czują się zbyt komfortowo z myślą, że pod ich siedzeniami jest tykająca bomba, która czeka tylko na odpowiedni moment aby wysadzić pasażerów w powietrze. Mimo powszechnie stosowanych instalacji LPG, wodór wciąż jest na pozycji straconej.

Trudności z magazynowaniem - Żadna ze stosowanych obecnie metod nie spełnia oczekiwań producentów pojazdów, ani energetyków. W pojazdach eksperymentalnych używa się albo butli pod wysokim ciśnieniem, albo zbiorników kriogenicznych. W obydwu przypadkach zbiorniki są niewiarygodnie drogie i nieporęczne. Mimo ogromnego ciśnienia, wciąż zajmują ogromną przestrzeń i stanowią dużą komplikację w konstrukcji pojazdu. W przypadku zbiorników kriogenicznych dodatkowo ma miejsce wyciekanie wodoru, mimo ciągłego chłodzenia i dobrej izolacji termicznej. W przypadku zbiorników pod ciśnieniem mamy z kolei dyfuzję przez ścianki – cząsteczka wodoru jest tak mała, że przenika przez ścianki niemal każdego zbiornika, bez względu na jego grubość. Co prawda w przypadku energetyki jest to mniej istotne (rozmiary zbiornika nie mają tak dużego znaczenia, a drobny ubytek gazu nie ma większego wpływu na całkowity bilans energetyczny, choć jest bardzo niebezpieczny), ale ważniejsze są inne problemy. Zastosowania energetyczne wymagają większych ilości energii, a co za tym idzie, także większych zbiorników. Wykorzystanie wodoru jako nośnika energii jest teoretycznie możliwe i ma szansę okazać się bardzo efektywne, ale nikt jeszcze nie próbował na tak wielką skalę (na przykład dla elektrowni o mocy 200 MW) zbudować zbiornika wodoru mogącego przechować racjonalną ilość energii. Ze względów bezpieczeństwa ściany zbiornika musiałyby być bardzo grube, bo zgromadzony w środku gaz na pewno trzymany byłby pod wysokim ciśnieniem. Jest też mało prawdopodobne, żeby jakkolwiek urząd dozoru technicznego zezwolił na tak niebezpieczną instalację w otoczeniu dużej

elektrowni w której zazwyczaj pracuje ponad tysiąc osób. Stosowane zbiorniki kriogeniczne (znacznie bezpieczniejsze) wymagają ciągłego dostarczania energii, a to niekorzystnie wpływa na opłacalność stosowania tego typu baterii.

Straty w procesie elektrolizy - Najbardziej przyjaznym środowisku sposobem otrzymywania wodoru jest zwyczajna elektroliza wody. W wyniku przepływu prądu przez wodę z dodatkiem elektrolitu (który nie bierze czynnego udziału w elektrolizie) powstaje wodór i tlen w proporcji 2:1. Reakcja ta zużywa jedynie czystą wodę, która zresztą w trakcie reakcji odwrotnej jest przywracana do środowiska. Niestety w trakcie elektrolizy pojawia się wiele strat, które obniżają ilość zgromadzonej energii. Przede wszystkim jest to ogrzewanie wody w wyniku przepływu prądu. Sama woda nie przewodzi prądu, dopiero obecne w niej jony pozwalają na transfer prądu między elektrodami. Mimo to, opór płynu jest dość znaczący, a straty zwiększają się wraz z natężeniem prądu. W przypadku elektrowni, konieczne jest wykonanie elektrolizera o dużej powierzchni przewodzenia i jak najmniejszej odległości między elektrodami. Należy też pamiętać o zastosowaniu błon, które pozwolą na przepływ elektronów, ale blokują już mieszanie się tlenu z wodorem (w stosunku 2:1 mieszanka taka jest bardzo niestabilna i najdrobniejsza iskra mogłaby spowodować wybuch). W elektrolizerach tej skali trudno jest uniknąć tego typu efektu, bo prąd z generatora ma zazwyczaj bardzo duże napięcie i natężenie. Nawet magazynując tylko część wyprodukowanej energii, igra się z potężnymi mocami trudnymi do okiełznania.

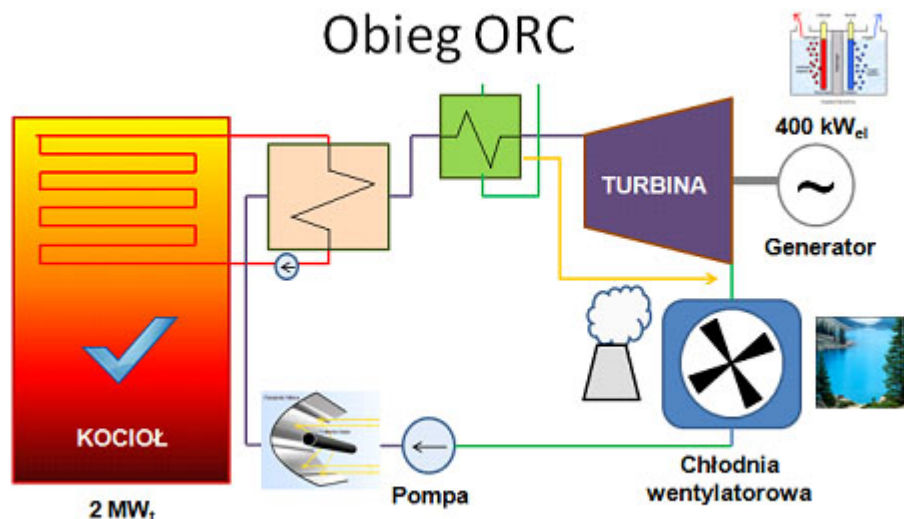
Innym rodzajem strat jest ciepło pojawiające się w procesie odwrotnym. Gdyby wykorzystać powstały wodór i tlen do napędzania silnika tłokowego lub turbiny gazowej, całkowita sprawność ograniczona jest przez temperaturę górnego i dolnego źródła. Z samego tego założenia traci się największą część energii, nie mówiąc już o oporach spowodowanych niedoskonałością maszyny, zasilaniu urządzeń wspomagających i stratach przemiany termodynamicznej. Przy wykorzystaniu ogniw paliwowych unika się ograniczenia nałożonego przez cykl Carnota. Mechanizm tej reakcji jest zupełnie inny, wodór i tlen dostarczane do dwóch stron błony półprzewodnikowej wymuszają przepływ elektronów. Jednak także tutaj błona nagrzewa się, a nie wszystkie cząsteczki przepuszczone przez obieg powodują przeskoczenie poziomu energetycznego elektronów i część z nich wraca do zbiornika.

## **Moje badania nad wodorem**

W ramach programu „Bioenergia dla Regionu - Zintegrowany Program Rozwoju Doktorantów” prowadzonego przez Stowarzyszenie Doradców Gospodarczych ProAkademia, postawiłem sobie za zadanie pokonanie wyżej wymienionych przeszkód, aby umożliwić stworzenie magazynu energii na przykład dla farmy wiatrowej. Chciałem przede wszystkim ograniczyć powstające straty w trakcie procesu wydzielania wodoru, aby zgromadzona w ciągu okresów wietrznych energia przynosiła zyski przy niskiej prędkości wiatru. Liczyłem się z tym, że wszystkich strat nie da się zniwelować, jednak chciałem zmniejszyć je na tyle, aby inwestycja w tego typu zbiornik stała się realną szansą dla zwiększenia zysków każdej elektrowni.

Głównym motorem napędowym do działań była rzeczywista możliwość wdrożenia mojego rozwiązania do realizowanego przez nas projektu. Wraz z wójtem gminy Daszyna, Panem Zbigniewem Wojterą pracujemy nad stworzeniem hybrydowej elektrociepłowni dla regionu. Jej głównym paliwem jest biomasa, w największym stopniu w postaci słomy, której w Daszynie nie brakuje. Jest to projekt bardzo innowacyjny, gdyż w chwili obecnej żaden z producentów nie oferuje kotła gotowego do spalania tak trudnej biomasy (słoma pali się bardzo szybko, w niskich temperaturach, bardzo często powodując powstawanie trudnych do usunięcia osadów na powierzchni wymienników, które w krótkim czasie mogą przyczynić się do korozji materiałów

kotła). Oprócz tego stałego i pewnego źródła, na produkcję energii będą także pracować kolektory słoneczne i wiatraki, sprawiając że biomasa stanie się właściwie paliwem stabilizującym pracę turbiny.

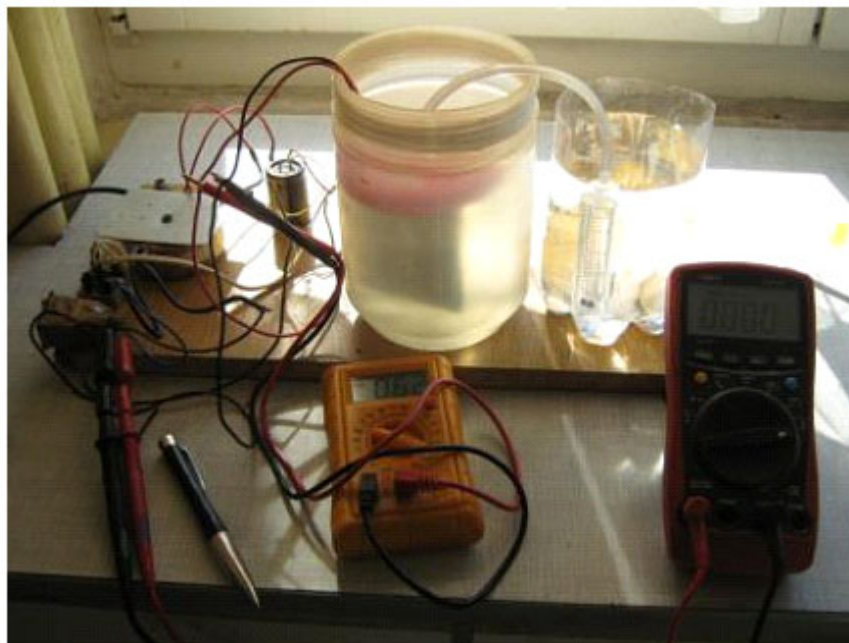


Rys. 1. Schemat obiegu elektrowni w Daszynie.

Ze względu na hybrydowy charakter elektrowni i dużą zależność od warunków atmosferycznych, magazynowanie energii jest świetnym sposobem na zwiększenie dochodów przez wykorzystanie dobowej krzywej zapotrzebowania na energię i jej różnicy z krzywą produkcji.

### Badania laboratoryjne

We własnym zakresie zbudowałem kilkanaście różnych elektrolizerów o różnych budowach. Materiałami na elektrody były głównie blachy ze stali nierdzewnej, czasem miedź, cynk i stal konstrukcyjna. Elektrolizery były budowane według różnych schematów. Poczynając od zwykłego elektrolizera płytkowego zanurzonego w wodzie, kończąc na budowie rurowej, albo „dry cell” popularnej wśród zwolenników elektrolizy w samochodach. Badałem różnego rodzaju elektrolity: HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, a nawet zwykłą sól kuchenną. Dla każdego ustalonych warunków sprawdzałem napięcie między elektrodami, wartość przepływającego prądu i prędkość wydzielania się gazu. Ze względu na brak szczelnej izolacji od otoczenia, nie badałem zmiany temperatury wody. Napięcie zasilania było od 0,1V do 230V prądu stałego, a także 12V prądu zmiennego jednostronnego o zadanej krzywej sterowanej mikroprocesorowo, z różną częstotliwością.



Rys. 2. Przykład badanego elektrolizera

Pierwszym i najważniejszym zadaniem było sprawdzenie działania prawa elektrolizy Faradaya. Głosi ono, że Ładunek  $Q$  potrzebny do wydzielenia lub wchłonięcia masy  $m$  jest dany zależnością:

$$Q = \frac{Fmz}{M}$$

gdzie:

$F$  - stała Faradaya (w kulombach/mol)

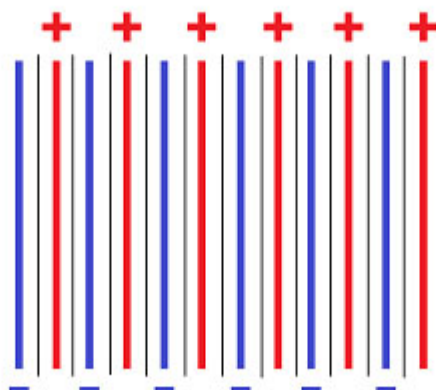
$z$  - ładunek jonu (bezwymiarowe)

$M$  - masa molowa jonu (w gram/mol)

Oczywiście dla wszystkich elektrolizerów lewa i prawa strona powyższego równania zgadzały się (z niewielkim błędem pomiarowym), lecz ważne jest, że w powyższym wzorze nie pojawia się ani napięcie między elektrodami, ani praca wykonana przez prąd. Wynika z tego, że Faraday wcale nie wykluczył 100% sprawności procesu. Co więcej, gdyby udało się w jakiś sposób obniżyć temperaturę przez odpowiednie manipulowanie zasilaniem, ciśnieniem albo elektrodami, wtedy ochłodzona woda pobierałaby „darmowe” ciepło z otoczenia, niejako zwiększając sprawność ponad 100% (z termodynamicznego punktu widzenia sprawność byłaby nadal nie większa od 100%, ale pobór ogólnie dostępnego ciepła z otoczenia można uznać za przeskok który dałby przemianie bilans dodatni. Należy jednak pamiętać, że stworzenie w ten sposób perpetuum mobile II rodzaju nie jest możliwe, gdyż źródłem energii jest prąd, na którego wygenerowanie nie wystarczy powstała ilość wodoru). Jakkolwiek założenia te brzmią abstrakcyjnie, w internecie aż roi się od pomysłów na wywołanie „rezonansu” który ułatwiłby jonom przeskok między elektrodami przy minimalnych stratach na przepływ przez wodę.

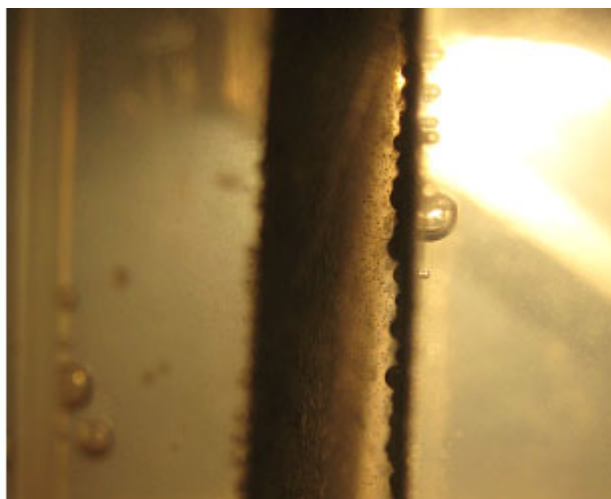
Zanim jednak do elektrod podłączyłem mikroprocesor, sprawdziłem działanie prostszych metod na

zmniejszenie strat. Po pierwsze, aby proces był zauważalny, należy zadbać o odpowiednią powierzchnię elektrod.



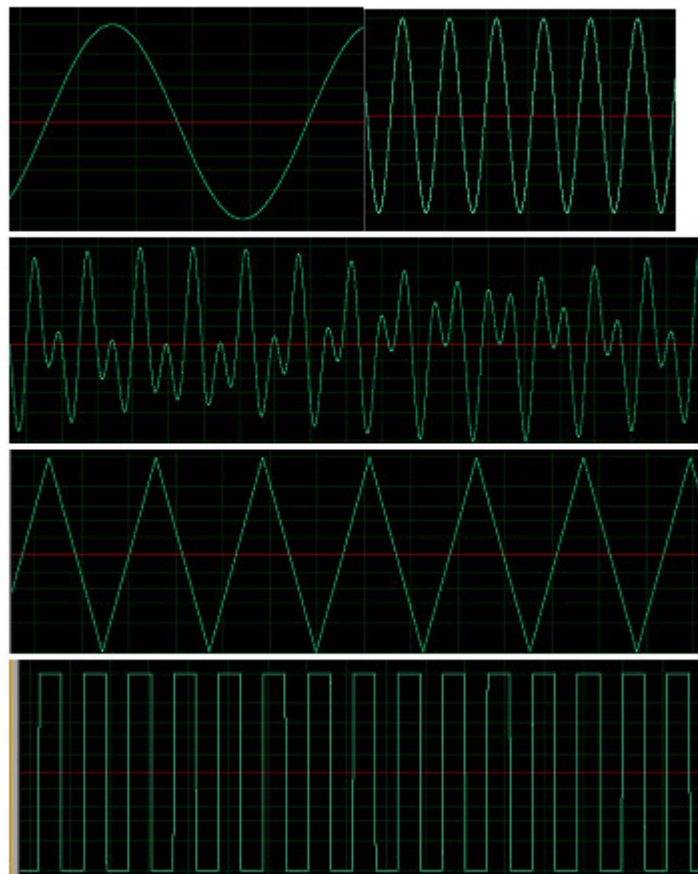
Rys. 3. Przykładowe rozmieszczenie elektrod

Można tego dokonać albo przez zastosowanie dużych płyt, albo dużej ilości małych blaszek. Oczywiście drugi sposób jest w warunkach laboratoryjnych znacznie poręczniejszy. Dzięki temu proces elektrolizy jest zauważalny gołym okiem, a zbiornik gazu napełnia się w szybkim tempie. Woda która w tym przypadku działa jak opornik, rozkłada się na większą powierzchnię, a więc tworzy jakby równoległe połączenie oporników. Dobrze jest też zadbać o odpowiednio małą odległość między powierzchniami, jednak nie za małą, aby powstające pęcherzyki powietrza mogły swobodnie opuszczać naczynie. W warunkach laboratoryjnych pozwoliłem sobie na zrezygnowanie z błon oddzielających  $H_2$  od  $O_2$ , gdyż ilość gazu nie stanowiła większego niebezpieczeństwa wybuchu (choć zdarzyła się jedna eksplozja objętości większej od 20 ml, którą przypłaciłem kompletnie zniszczonym elektrolizerem i długotrwałym piszczeniem w uszach). Próby użycia do tego celu różnych porowatych materiałów (na przykład papieru albo maty gąbczastej) zdały egzamin, ale spowalniały reakcję opóźniając otrzymanie wyniku. W podręcznikach bardzo często spotyka się przykład doświadczenia, w którym obydwie elektrody znajdują się w odwróconych do góry dnem probówkach. Nie dość, że prąd musi pokonać w takim przypadku bardzo długą drogę od bieguna dodatniego do ujemnego, to jeszcze doświadczenie trwa prawie całą godzinę lekcyjną. Chyba głównym plusem takiego ustawienia jest wyraźne zilustrowanie stosunku molowego 2:1 powstałych gazów.



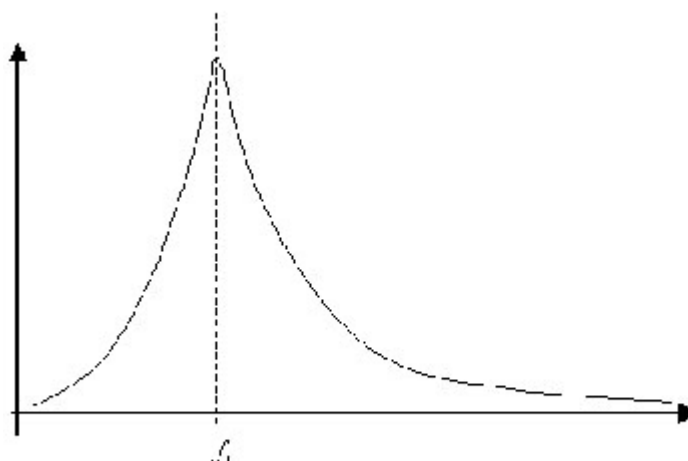
Rys. 4. Pęcherzyki gazów powstające na elektrodach

Przy badaniu różnych napięć zasilania okazało się, że największa sprawność procesu ma miejsce dla napięcia ok. 1,23 V (dla niższych reakcja w ogóle nie zachodzi), natomiast przy zasilaniu 230 V woda w kilkadziesiąt sekund zaczyna wrzeć, a oprócz dużej ilości wodoru powstaje też dużo pary wodnej. Po zbadaniu prądu stałego i braku szczególnych spostrzeżeń dotyczących możliwości ulepszenia procesu, przyszedł czas na prąd zmienny. Używanie do tego celu typowego prądu zmiennego miałyby się z celem, bo na obydwu elektrodach na zmianę powstawałby wodór i tlen. Konieczny był prąd zmienny jednostronny, przy czym dolne napięcie było zawsze równe 1,23 V a górne od 2 do 5 V. Najpierw rozpocząłem próby z niskimi częstotliwościami. Podłączając elektrolizer do karty dźwiękowej w komputerze mogłem w bardzo szerokim zakresie zmieniać kształt generowanej fali i na bieżąco dostrajać częstotliwość. Pomocne były w tym przypadku takie programy jak Adobe Audition albo SoundWave Generator.



Rys. 5. Niektóre z sygnałów zadawanych na elektrody. Dolna granica zawsze odpowiada napięciu 1,23 V, górna była zmieniana od 2 do 5 V.

W żadnym wypadku niestety nie zauważono spodziewanego efektu „rezonansu”. Za każdym razem ładunek równy całe pod polem wykresu równał się teoretycznemu ładunkowi wyliczonemu z prawa Faradaya (z dokładnością do 5% wynikającą z błędów pomiarowych) a praca i moc zachowywały się tak jak robiłyby to przy odpowiednim napięciu stałym. Sygnał wyjściowy był sprawdzany przy pomocy oscyloskopu, tylko sygnał schodkowy nieco odbiegał od teoretycznego z powodu trudności w uzyskaniu idealnej krawędzi. W każdym przypadku sygnał był nadawany w ok. 40 różnych częstotliwościach od 440 Hz do 44000 Hz, bo tylko na tyle pozwalają możliwości karty dźwiękowej. Aby uzyskać wyższe częstotliwości, należało użyć mikroprocesora (ATMega8) z kilkoma niezbędnymi tranzystorami, opornikami i kondensatorami. Przy sygnale schodkowym maksymalna częstotliwość mogła wynosić aż 8 MHz, w przypadku pozostałych sygnałów była kilkukrotnie niższa. Główna regulacja odbywała się w fazie programowania, natomiast dostrajanie do uzyskania gładziej lub bardziej ostrej fali miało miejsce przy użyciu potencjometru i kondensatora. W tym przypadku obliczenia były nieco mniej dokładne, trudności sprawiało oszacowanie dokładnego charakteru fali (ciężko było stwierdzić czy dany sygnał jest już sinusoidalny czy też jeszcze nie), ale i w tym przypadku błąd w stosunku do wyliczeń teoretycznych był niewielki (maksymalnie 8%). Testując ponad 70 różnych częstotliwości dla 3 głównych sygnałów (sinus, schody, piła) nie znalazłem niestety żadnych warunków potwierdzających moje przypuszczenia.



Rys. 6. Poszukiwany punkt dowodzący istnienia rezonansu w elektrolizie.

Spodziewałem się znaleźć taki punkt, dla którego prędkość elektrolizy będzie znacząco różnić się od pozostałych, dla którego spełnione jest wciąż prawo Faradaya, ale którego sprawność znacząco różniłaby się od sprawności dla prądu stałego w podobnych warunkach. Niestety mój wykres był płaski. Może miałem mało szczęścia i akurat badając tylko 130 częstotliwości przeoczyłem częstotliwość rezonansową, albo jest ona znacznie wyższa od 8 MHz (raczej nie jest niższa niż 440 Hz). Może jednak częstotliwość taka nie istnieje, a prąd zmienny ma taki sam efekt jak prąd stały. Po niepokojących rezultatach badań zasięgnąłem opinii ekspertów z którymi miałem przyjemność spotkać się dzięki programowi prowadzonemu przez ProAkademię. Byli oni pełni podziwu dla zapału z jakim przeprowadzałem moje eksperymenty, ale podkreślili że nie jestem jedynym szalonym naukowcem który wpadł na podobny pomysł. Wiele amerykańskich firm od lat pracuje już na parametrach przy produkcji wodoru i ich laboratoria dążą do uzyskania podobnych efektów co ja. Okazuje się jednak, że znacznie lepsze rezultaty przynosi zwiększenie temperatury i ciśnienia w specjalnie do tego celu przygotowanych elektrolizerach i używanie prądu stałego. Eksperymenty z prądem zmiennym nie przyniosły do tej pory żadnych rezultatów.

Zostałem też brutalnie sprowadzony na ziemię po kilku rozmowach z Panem Grzegorzem Lotą, który uświadomił mi jakie dodatkowe problemy techniczne czekałyby mnie przy realizacji projektu z Daszyny. Przeliczyliśmy jak duży prąd musiałyby płynąć w sposób ciągły przez idealny elektrolizer, aby przez 8 godzin naładować baterię zasilaną z projektowanej turbiny. Wyszło natężenie rzędu setek tysięcy Amperów. Powstał też problem z wysokim ciśnieniem pod którym musiałyby znajdować się zbiorniki. Pan Lota uświadomił mi jak intensywne jest zjawisko dyfuzji przez ścianki i jakie niebezpieczeństwo czyha na operatorów elektrowni, którzy pracowaliby przy wydobywającym się na zewnątrz wodorze. Żadna grubość betonowych ścian nie byłaby w stanie powstrzymać małych cząsteczek wodoru.

Zniechęcony brakiem pozytywnych wyników eksperymentów i pesymizmem bardziej doświadczonych ode mnie w tej dziedzinie naukowców zaniechałem dalszych prób. Tym bardziej, że żadne poszlaki wskazujące na prawdziwość wysnutej przeze mnie teorii o rezonansie nie znalazły potwierdzenia ani w literaturze fachowej ani w rezultatach eksperymentów innych ludzi. Znane są jedynie teorie i domysły, nie potwierdzone praktyką.



Kolejnym argumentem do zaniechania tych działań i zmiany tematu zainteresowań był praktyczny brak odbiorców mojego wynalazku w regionie. Nawet elektrownia w Daszynie będzie mogła obyć się bez magazynu energii, bo sprzedać do sieci można w każdej chwili (czasem taniej, czasem drożej) i nie ma problemu z brakiem odbiorców w przypadku sieci krajowej. Odsetek odnawialnych źródeł energii w Województwie Łódzkim jest minimalny, a system zielonych certyfikatów pozwala na sprzedaż prądu po korzystnych cenach. Zupełnie inaczej wyglądałoby to na odciętej od świata wyspie zdanej wyłącznie na swoje zasoby, albo w kraju korzystającym przede wszystkim z źródeł o zmiennym natężeniu, zależnym od warunków atmosferycznych.

Mimo, że wciąż uważam magazynowanie wodoru za bardzo przyszłościową metodę gromadzenia energii, to bariery które napotkałem (nie tylko negatywne wyniki, ale też brak odpowiedniego sprzętu, kompetentnej literatury i codziennej współpracy fachowców z tej dziedziny) skłoniły mnie do rozpoczęcia działań w znacznie bardziej przyziemnej dziedzinie jaką jest energia wiatrowa. Prace nad baterią dla moich przyszłych wiatraków pozostawiam zatem osobom które mają większe zaplecze laboratoryjne i większy bagaż doświadczeń.

#### Literatura:

1. Wodór jako Nowy Nośnik Energii - Paweł Jan Nowacki, Wrocław 1983
2. Wodór jako Paliwo - Jan Surygała, Warszawa, 2008
3. „Magazynowanie wodoru w porowatych materiałach węglowych”, Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Ogniw Paliwowych, nr 2/2007