

Palivové články v uhelné energetice

Peter Hermann¹, Pavel Noskievič¹ a Peter Kolat¹

Fuel Cells in the Coal Energy Industry

In March 1998 at the conference „Coal Utilization & Fuel Systems“ in Clearwater, USA representatives of U.S. Department of Energy presented the vision 21 focused on the electricity generation from coal for 21st century. The goal is a powerplant with the ability to produce the electricity from coal with the efficiency approaching 60% (higher heating value) and emission levels of one-tenth of today's technologies. The CO₂ capture and permanent sequestration at the cost of \$15/ton of CO₂, and a cost of electricity of 3 cents per kilowatt-hour. The goal is believed to be achievable by the first quarter of the next century. The vision 21 is presented with several possible concepts. One of them is based on coal gasification with following hydrogen separation. The obtained hydrogen is used as a fuel for the cogeneration unit with fuel cells. The remaining gas can be liquefied and utilised as a fuel in the automotive industry or further chemically processed. The concept has several important features. Firstly, a very clean low cost electricity production. Secondly, it is comprised of fuel processing section and power processing section. The two sections need not to be co-located. In the world of the deregulated electricity generation this offers a major advantage. The technologies of fuel processing section – coal gasification and hydrogen separation have been successfully developed in the last two decades. A specificity of the fuel processing section of this concept is to obtain hydrogen rich gas with very low concentrations of substances, as CO, which cause a poisoning of electrodes of fuel cells leading to the decreasing fuel cells efficiency. Fuel cells, specially highly efficient coal-gas SOFC and MCFC, are expected to be commercially available by 2020. The natural-gas MCFC and SOFC plants should enter the commercial marketplace by the year 2002.

Key words: Fuel Cells, Power generation cogeneration, coal gasification, Vision 21, Clean Coal Technology.

Úvod

Spolehlivá, efektivní ale i „ekologicky přijatelná“ energetika je základním kamenem moderní společnosti. Při hledání cest dalšího vývoje energetiky může být zajímavé a inspirativní seznámení se s energetickými programy vyspělých států – států EU, USA a Japonska. Pro Českou republiku, jejímž jediným domácím zdrojem energie je uhlí, je inspirativní především energetický program dlouhodobě uskutečňovaný vládou Spojených států. Pro srovnání se zde dají nalézt významné podobnosti – v ČR i v USA představuje uhlí převážnou většinu veškerých domácích energetických zásob a současně podíl uhlí na produkci elektrické energie převyšuje v obou státech 50 %.

Již v roce 1985 byl vládou USA vyhlášen program rozvoje „Clean Coal Technology Demonstration Program“ a bylo zahájeno řešení velkého počtu komplexních a investičně velmi náročných projektů výzkumu a vývoje nových uhelných technologií, které prokazují ekologickou přijatelnost a dosahují takových provozních a ekonomických parametrů, aby se uplatnily v konkurenčním prostředí deregulované energetiky. Výsledkem je široká nabídka špičkových technologií, umožňujících využívání uhlí jako domácího zdroje energie i v příštích desetiletích.

Vize 21 – Strategie technického rozvoje využívání uhlí v příštím století

V březnu tohoto roku, na konferenci „Coal Utilization & Fuel Systems“ v Clearwateru v USA, zástupci amerického U.S. Department of Energy přednesli vizi, zaměřenou na výrobu elektrické energie z uhlí pro 21. století. Zdůrazňuje se v ní, že ekonomický růst a udržitelný rozvoj je závislý na bohaté a relativně levné dodávce energie, která musí být pohotově dostupná a musí přijatelným způsobem zajišťovat ochranu životního prostředí. Pro budoucnost Vize 21 předpokládá, že:

- Uhlí zůstane majoritním palivem pro produkci elektrické energie i v 21. století a může se stát vhodnou surovinou pro použití v dopravě a chemickém průmyslu.

¹ Ing. Peter Hermann, Prof. Ing. Pavel Noskievič, CSc. a Ing. Peter Kolat, V B TU Ostrava, tř. 17. listopadu, 70 833 Ostrava (Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

- Uhlí bude dostupným a konkurenceschopným palivem, schopným zajistit ekonomický růst a stabilitu ceny energie.
- Další vývoj a široké využívání moderních technologií zvýší konkurenceschopnost uhlí dosažením větší účinnosti jeho energetického využití, což současně sníží negativní vlivy na životní prostředí. Ekonomické, efektivní a ekologicky přijatelné využití uhlí vyžaduje spolupráci vlády a průmyslu při vývoji technologií a komercializaci jeho výsledků.

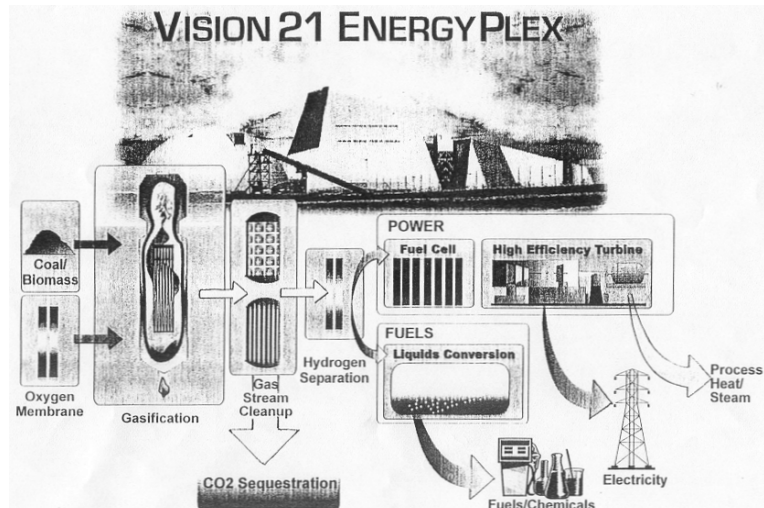
Hlavní aspekty, které budou ovlivňovat využití uhlí v energetice, jsou:

- Konkurence zemního plynu.
- Ochrana životního prostředí.
- Deregulace energetiky.

Zemní plyn má dnes dvě zásadní výhody. První z nich je existence obrovských nalezišť zemního plynu s poměrně nízkými náklady na těžbu, společně s existencí husté rozvodné sítě s poměrně nízkými provozními náklady. Druhou jsou komerčně nabízené technologie jednotek velkých výkonů s kombinovaným cyklem, pracující s vysokou účinností.

Ochrana ovzduší bude vyžadovat další omezení, týkající se toxických kovů, mikronových tuhých částic a hlavní pozornost bude zaměřena na problematiku oxidu uhličitého. Pokud bude vyvinut silný a účinný tlak na rychlé omezení emisí CO₂ při produkci elektrické energie, nebude moci uhlí jako energetický zdroj konkurovat zemnímu plynu.

V mnoha vyspělých státech je v dnešní době již nastartován proces deregulace energetiky. V tržním prostředí budou mít vlastníci energetických zdrojů zájem o co nejvyšší efektivnost a ziskovost, o kterou se budou snažit maximálním omezením technických problémů, snížením investiční a provozní náročnosti. Tyto předpoklady favorizují opět využití zemního plynu.



Obr.1. Vision 21.

Vize 21 vychází z existence zdroje, pracujícího s účinností 60%, emisemi na úrovni 10% dnešních technologií, zachycováním CO₂ a uložením v ceně 15 \$ za tunu uloženého CO₂ a výrobou elektrické energie za 3 centy na kWh, jehož vyvinutí a realizace je reálná již v prvním čtvrtletí 21. století.

Vize 21 předkládá několik možných řešení. Jedním z nich je zdroj, založený na zplyňování uhlí, s následnou separací vodíku. Získaný vodík je pak oxidován v palivovém článku, kde dochází

k produkci elektrické energie a tepla. Zbylá část získaného plynu pak může být zkapalňována a výsledný produkt využíván jako palivo pro automobilový průmysl nebo dále chemicky zpracováván. Takto koncipovaný energetický zdroj 21. století má několik významných předností. Za prvé, velmi čistým způsobem, za přijatelnou cenu produkuje elektrickou energii. Za druhé, je složen ze dvou sekcí – přípravy paliva a výroby energie. Tyto dvě sekce nemusí být soustředěny v jednom místě, což je vzhledem k budoucí deregulované výrobě elektrické energie nespornou výhodou.

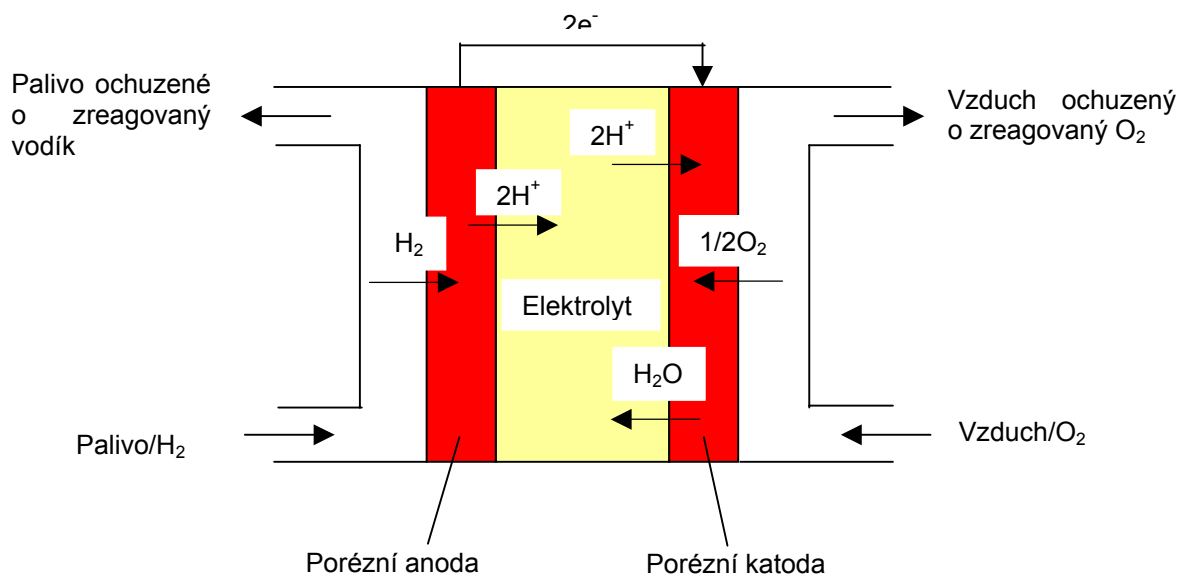
Příprava paliva se skládá především z technologií, které jsou již dnes poměrně dosti známé a komerčně využívané (zplyňování uhlí, separace vodíku). Specifikum přípravy paliva pro potřeby palivových článků je nutnost, získat plyn velmi bohatý na vodík, s minimálními koncentracemi látek, způsobujících „otravu“ elektrod (nežádoucí reakce s katalyzátorem), vedoucí ke snížení účinnosti článků. Jedná se zejména o sloučeniny síry, halogeny, CO aj., podle typu palivových článků a použitých katalyzátorů. Předmětem celosvětového výzkumu je dnes snižování nákladů na instalaci a provoz a pro potřeby výroby paliva v místě je předmětem výzkumu miniaturizace technologie.

Vybudování takového zdroje je možno rozdělit na mnoho vývojových segmentů. Z nich nejvýznamnější jsou:

- Cenově přijatelná jednotka na produkci vodíku z uhlí a jeho separaci.
- Vysoce efektivní vysokoteplotní výměníky tepla.
- Špičkové palivové články, pracující s vysokou účinností.
- Technologie uložení CO₂.

Palivové články

Palivové články jsou zařízení, produkující elektrickou energii přímou konverzí chemické energie paliva na energii elektrickou. Pracují tiše, spolehlivě, s vysokou účinností a jejich provoz má jen zcela minimální negativní vliv na životní prostředí.

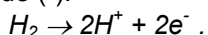


Obr.2. Schéma palivového článku s kyselinou fosforečnou – PAFC.

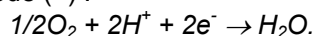
Základní princip práce palivového článku můžeme vidět na obr.2, schématu palivového článku s kyselinou fosforečnou – PAFC. Palivo a oksličovadlo proudí podél vnějšího povrchu porézních elektrod - anody a katody. Vnitřní povrch elektrod je ve styku s elektrolytem. V oblasti pórů elektrod pak vzniká tří-fázové rozhraní – elektroda, elektrolyt, reagenty. V místě rozhraní dochází k elektrochemické oxidaci paliva a elektrochemické redukci oksličovadla, přičemž dochází ke generování elektrického proudu.

V palivovém článku probíhají následující reakce:

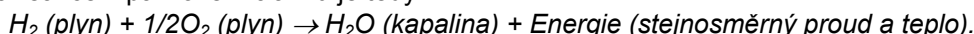
Na anodě (-):



Na katodě (+):



Celková reakce v palivovém článku je tedy:



Proč palivové články - výhody

- **Ekologicky šetrná technologie** - Díky vysoké účinnosti palivových článků jsou redukovány emise CO_2 na výrobu jednotky energie. Palivové články jsou tiché. Produkují minimální emise SO_x a NO_x , přibližně na úrovni $0,0015$ a $0,0002 \text{ kg.MWh}^{-1}$. Mohou být konstruovány jako soběstačné, co se týče dodávky vody. Odpadní látky této technologie jsou především pouze voda a CO_2 .
- **Vysoká účinnost** - V závislosti na typu a konstrukci se přímá účinnost výroby elektrické energie pohybuje v rozmezí 40 - 60 % (bráno vzhledem k výhřevnosti paliva). Palivové články pracují stále s přibližně stejnou účinností, nezávisle na výkonu. Účinnost palivových článků není limitována Carnotovým cyklem. Systémy palivových článků v kombinaci s plynovou turbínou dosahují účinnosti výroby elektrické energie přes 70 %. Pokud je dále využíváno vzniklé teplo, pak celková energetická účinnost systémů palivových článků dosahuje až 85 %.
- **Produkce energie v místě potřeby** - Produkce energie v místě její spotřeby snižuje náklady a zvyšuje celkovou účinnost konverze energie v palivu na elektrickou energii odbouráním ztrát v přenosové soustavě. Tento systém může snížit nebo zcela eliminovat problémy s distribucí energií snížením požadavků na výstavbu nových centrálních zdrojů a rozvodů. Tato výhoda se projeví především v zemích s velkou rozlohou a v regionech s malou hustotou obyvatel. Například v USA

se dnes okolo 8 - 10 % vyrobené elektrické energie ztratí mezi centrálními zdroji a konečným uživatelem.

- **Palivová flexibilita** - Primárním palivem pro palivové články je vodík, který může být získán ze zemního plynu, zplyňováním uhlí, biomasy, ze skládkových plynů a dalších paliv obsahujících uhlovodíky.
- **Možnost kogenerace** - S výhodou se nabízí využití odpadního tepla pro vytápění nebo další využití.
- **Změny výkonu** - Energetický zdroj, využívající technologii palivových článků, může být konstruován se širokým rozsahem výkonu, pohybujícího se od 0,025 MW až po vyšší než 50 MW.
- **Nepřítomnost pohyblivých částí** – přímá transformace chemické energie paliva na elektrickou energii v palivových článcích nevyžaduje využití pohyblivých částí. Proto palivové články pracují tiše a s vysokou spolehlivostí provozu.

Moderní technologie palivových článků

Typy palivových článků:

Palivové články jsou obvykle nazývány podle svého elektrolytu. V literatuře se často používá zkrácená forma delších anglických názvů (viz. tab.1).

Palivové články bývají rovněž charakterizovány provozní teplotou. Ty, které pracují při teplotách pod 250 °C, jsou nazývány nízkoteplotní (AFC, PEM a PAFC), články pracující teplotách 650 - 1000 °C se nazývají vysokoteplotní (MCFC a SOFC).

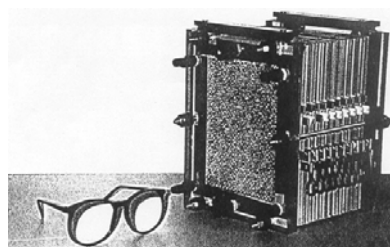
Alkalické palivové články (AFC)

Alkalické palivové články patří mezi nízkoteplotní a pracují při teplotách v rozmezí 50 - 100 °C. Jako elektrolyt se používá převážně 35 – 50-ti procentní (hmotnostní procenta) roztok KOH.

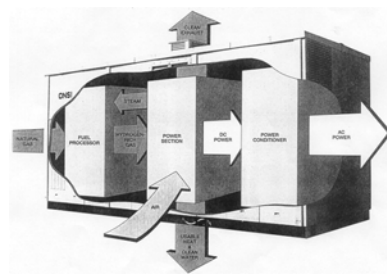
AFC byly vyvinuty už v šedesátých letech a byly použity jako palubní zdroj elektrické energie ve vesmírném programu USA – Apollo. Další využití se nabízí u běžných dopravních prostředků a ponorek.

AFC mají v porovnání s ostatními palivovými články zvýšené nároky na palivo. Při provozu palivových článků AFC bylo zjištěno, že CO₂, obsažené v palivu reaguje s elektrolytem (KOH) na pevný uhlíčan, který snižuje iontovou mobilitu v elektrolytu. Odstranění CO₂ v palivu je finančně nákladné.

| SPECIFICATIONS | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| Model | LC 200 |
| Active area | 200 cm ² |
| Voltage - open circuit | 1 V/cell |
| at full current | 0.6 - 0.8 V/cell |
| Current - at room temperature | 10 A max |
| at 70 °C | 20 A max |
| Electrolyte, circulating | 6N - 10N KOH, |
| Fuel | hydrogen |
| Oxidant | air |
| Operating temperature | 0 - 80 °C |
| Dimensions - 4 cells | 230 x 180 x 60 mm approximately |



Obr.3. Alkalický palivový článek LC 200 firmy ASTRIS.



Obr.4. Kogenerační jednotka s palivovými články PC 25 firmy ONSI.

Palivové články s polymerickým elektrolytem (PEFC):

PEFC pracují při nízkých teplotách 50 - 130 °C a patří mezi nízkoteplotní palivové články. Byly vyvinuty v šedesátých letech v USA a byly používány v americkém vesmírném programu. Jejich vysoký poměr výroby energie vzhledem ke hmotnosti a jejich schopnost spotřebovávat vodík a kyslík, produkující pouze elektrickou energii, pitnou vodu a teplo, jsou vlastnosti, které PEM řadí mezi vysoce atraktivní technologie.

PEFC palivové články jsou vhodné pro použití pro pohon dopravních prostředků - aut, autobusů. Dle prognóz by PEFC měly být plně komerčně využívány po roce 2000. Již v roce 1997 na Frankfurtském automobilovém veletrhu například firma Daimler-Benz představila první prototyp vozů, poháněných palivovými články s pevnou polymerovou membránou, tankující kapalný metanol. Podle prognóz odborníků v automobilovém průmyslu, budou první sériově vyrobené automobily poháněné palivovými články, uvedeny na trh v letech 2004 až 2005.

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC) :

Technologie PACF je v současnosti ze všech technologií palivových článků v nejvyšším stádiu vývoje a je již v prvním stádiu komercializace. Ve Spojených státech amerických, Japonsku a Evropě, již ke konci roku 1997 bylo instalováno více než stopadesát 200 kW jednotek těchto palivových článků. K nejvýznamnějším výrobcům PAFC patří bezesporu firma ONSI, USA, jejíž palivové články firemního označení PC 25 o výkonu 200 kW již v roce 1997 pracovaly na komerční bázi v mnoha zemích Severní Ameriky, Evropy a Asie. V dnešní době se rovněž jedná o uvedení do provozu první jednotky PC 25 v ČR.

PAFC pracují při teplotách okolo 200 °C a patří mezi nízkoteplotní palivové články. PAFC pracují s celkovou tepelnou účinností vyšší než 80 % (PC 25 firmy ONSI dosahují celkové tepelné účinnosti 85 %). Elektrická účinnost se pohybuje včetně krytí vlastní spotřeby okolo 40 - 45%.

Karbonátové palivové články (MCFC):

Palivové články MCFC pracují s taveninou, nasáknutou v keramické membráně. Tavenina je tvořena alkalickými uhličitany. MCFC pracují při vyšších teplotách - okolo 650 °C. Vysoká provozní teplota je nezbytná k dosažení dostatečné vodivosti elektrolytu. MCFC jsou vyvíjeny pro energetické zdroje v průmyslovém sektoru a díky tomu, že pracují při vyšších teplotách jsou žhavými kandidáty pro aplikace, založené na kombinovaném cyklu, kde vystupující plyny jsou využívány na generování další elektrické energie.

MCFC patří mezi takzvanou druhou generaci palivových článků, protože se předpokládá, že dosáhnou stádia plného komerčního využití až potom, co PAFC budou již běžně komerčně využívány. Palivové články MCFC jsou dnes v USA, Japonsku a vyspělých státech Evropy v prvním stádiu komercializace, nebo ve stádiu prvních ověřovacích provozů svých palivových článků. Například firma Energy Research Corporation, USA, uvedla již v červnu 1996 do provozu 2-MW MCFC zdroj na zemní plyn, jako demonstrační projekt.

Cena jednotky energie vyrobené v palivových člancích MCFC, je ale stále vysoko nad tržní cenou díky vysokým cenám samotných palivových článků. V USA je dnes výzkum a využití palivových článků významně dotován ze státního rozpočtu ministerstvem energetiky USA.

Palivové články s pevným elektrolytem (SOFC):

Palivové články SOFC používají keramický pevný elektrolyt, zpravidla obsahující jako základní složku ZrO_2 a pracují při teplotě okolo 1000 °C. Vysoká teplota, při které pracují, dává větší možnosti při výběru paliva, nabízí k využití kombinovaný cyklus a také umožňuje použití interního reformingu. Naopak, vysoká provozní teplota klade přísnější nároky na použité materiály. Vývoj vhodných materiálů a výroby keramických struktur jsou nyní hlavními technickými problémy vývoje SOFC článků.

Při vývoji SOFC výrobci převážně předpokládají, že SOFC budou součástí kombinovaného cyklu, kde budou dále napojeny na jednu nebo více plynových turbín. Předpokládaná elektrická účinnost je 62-72% v závislosti na konstrukci, s emisemi NO_x v rozsahu 1-2 ppm. V současné době pracuje v provozních podmínkách například 100 kW demonstrační jednotka SOFC firmy Westinghouse Electric Corporation v Holandsku.

Hlavní předností SOFC je pevný elektrolyt, který může být použit i na konstrukční členy článku. Další nevýhodou kapalného elektrolytu je jeho nepříznivý vliv na korozi materiálu a ztíženou manipulaci.

Pevný charakter všech součástí SOFC v principu znamená, že neexistují žádná omezení v jejich konstrukci. Je dokonce možné tvarovat článek zcela podle potřeb aplikace. Například již výše zmíněná firma Westinghouse již od šedesátých let vyvíjí trubkovité SOFC.

Cena energie z kogeneračních jednotek s palivovými články SOFC je podobně jako u MCFC zatím vysoko nad cenou tržní, převážně díky vysoké pořizovací hodnotě článku.

Odborníci z US Department of Energy předpokládají, že kogenerační jednotky s palivovými články MCFC a SOFC na zemní plyn se dostanou na trh na plně komerční bázi okolo roku 2002 a kogenerační jednotky s palivovými články MCFC a SOFC na plyn, získaný z uhlí, až kolem roku 2020.

Projekt „Kogenerační jednotka s palivovými články“

Katedra energetiky VŠB – Technické univerzity Ostrava se již celou řadu let zabývá pokrokovými trendy racionálního využívání energetických zdrojů, mezi které bezesporu patří kogenerace – kombinovaná produkce elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách

s palivovými články. Počátkem roku 1998 získali pracovníci katedry podporu Grantové agentury České republiky na projekt GAČR č. 101/98/0821 „Kogenerační jednotka s palivovými články“.

Cílem projektu je ověření technických možností a stanovení provozních podmínek kogenerační jednotky s palivovými články při použití zemního plynu jako paliva. Jedním z ústředních témat projektu je úprava paliva před spalováním v palivovém článku, na jehož kvalitu jsou extrémně vysoké požadavky. Limity nežádoucích plynných složek se obvykle pohybují v jednotkách ppm. Úprava paliva – zemního plynu se bude skládat ze dvou operací. Již zmíněného reformování s maximálním ziskem vodíku a dále čištění plynu, kdy plyn bude zbaven nežádoucích složek (sirnaté složky, oxidy uhlíku apod.). Druhým významným tématem bude vývoj nízkoteplotního výměníku pro maximální využití odpadního tepla.

Plán projektu předpokládá sestavení experimentálního zařízení s nízkoteplotními alkalickými palivovými články firmy ASTRIS o elektrickém výkonu 4 kW_e, což představuje jednotku s širokou škálou možného efektivního využití. Experimentální modul bude předán katedře k provozním měřením v listopadu 1998. V současné době probíhají konstrukční úpravy modulu tak, aby plně vyhovoval předpokládaným provozním měřením. V srpnu tohoto roku budou dále provedena první experimentální měření na alkalických článcích firmy ASTRIS QC2000 a LC200 v laboratořích firmy. V roce 1998 byly již rovněž zahájeny práce na vývoji nízkoteplotního výměníku a minireformingu zemního plynu, přičemž hlavními kritérii jsou účinnost reformace a stupeň využití odpadního tepla z procesu. V roce 1999 pak bude prováděn teoretický výzkum vysokonapětového reformingu v nehomogenním elektrostatickém poli za přítomnosti ozónu, nebo peroxidu vodíku. Bude zahájeno laboratorní ověřování obou forem reformingu současně se spalováním upraveného paliva v palivovém článku, při ověřování provozních vlastností výměníku. Dokončení vývojových prací, realizace úprav navrhované technologie a provozní ověřování systému je plánováno na rok 2000.

Závěry

Uhlí zůstane majoritním palivem pro produkci elektrické energie i v 21. století a může se stát vhodnou surovinou pro použití v dopravě a chemickém průmyslu. Další vývoj a široké využívání moderních technologií zvýší konkurenceschopnost uhlí dosažením větší účinnosti jeho energetického využití, což současně sníží negativní vlivy na životní prostředí.

Jedna z moderních technologií, která v budoucnosti bude hrát v energetice klíčovou roli, je kogenerace s palivovými články, spalující plyn, získaný zplyněním uhlí. Takto koncipovaný energetický zdroj 21. století má několik významných předností:

1. Velmi čistým způsobem (palivové články jsou nejšetrnější kogenerační zařízení spalující fosilní paliva) a za přijatelnou cenu produkuje elektrickou energii.
2. Pracuje s vysokou účinností přeměny chemické energie paliva na elektrickou energii.
3. Je složen ze dvou sekcí – přípravy paliva a výroby energie, které nemusí být soustředěny v jednom místě, což je vzhledem k budoucí deregulované výrobě elektrické energie nespornou výhodou.

Autoři příspěvku děkují za podporu projektu GAČR č. 101/98/0821 „Kogenerační jednotka s palivovými články“ při jehož řešení tento příspěvek vznikl.

Literatura

- Badin, J. a Feibus, H.: Vision 21 – A Technical Strategy for Coal in the Next Century. *Konference „Coal Utilization & Fuel Systems“, Clearwater, USA, 1998.*
- ONSI Corporation, Fuel Cell Power Generation. *The Natural Choice for On-Site Energy Service, Firemní literatura, 1998.*
- ASTRIS INC., LABCELL™ 200. *Firemní literatura, 1998.*