

KATARZYNA ZARĘBSKA*, KAROLINA PERNAK-MIŚKO**

Zgazowanie węgla – perspektywa dla gospodarki wodorowej

Słowa kluczowe

Gospodarka wodorowa, zgazowanie węgla

Streszczenie

Zgazowanie węgla i wykorzystanie go do produkcji wodoru jako powszechnego nośnika energetycznego jest zgodne z priorytetem bezpieczeństwa energetycznego Unii Europejskiej. Opracowanie długofalowej strategii energetycznej dla Europy wymaga uwzględnienia różnych źródeł energii oraz równoległego wykorzystania wielu dostępnych zasobów surowców energetycznych. Do tej pory większość wodoru produkowano z gazu ziemnego i był to jeden z najtańszych sposobów otrzymywania tego pierwiastka na skalę przemysłową. Ocenia się jednak, że w drugiej połowie XXI wieku nastąpi znacząca zmiana w światowej strukturze zużycia paliw pierwotnych. Niestety na dzień dzisiejszy potrzebne ilości wodoru są znacznie większe niż jego produkcja.

Są dwa główne powody, dla których wodór wzbudził zainteresowanie pod względem wykorzystania go w celach energetycznych: potrzeba oszczędzania złóż energetycznych oraz redukcja emisji ditlenku węgla, ditlenku siarki i tlenków azotu pochodzących z przemysłu energetycznego i sektora transportu, wpływających szkodliwie na środowisko naturalne i warunki życia człowieka (Novelli i in. 1999; Tromp 2003; Agrawal i in. 2007). Wodór jest także surowcem wielu syntez chemicznych, jak również wchodzi w skład licznych substancji, zarówno organicznych jak i nieorganicznych (Moore, Pearce 2006).

* Dr, ** Mgr inż., Katedra Chemii Węgla i Inżynierii Adsorpcyjnej, Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

W przeliczeniu na jednostkę zawartej w nim energii jest lżejszy o 64% od benzyny i o 61% od gazu ziemnego, przez co jednak zajmuje większą objętość. Sprężany nawet pod ciśnieniem 17 MPa zawiera jedynie 6% tej energii co benzyna o tej samej objętości. Przewodność cieplna wodoru wynosząca 0,175 W/(m·K), jak również ciepło właściwe mające 14,195 kJ/(kg·K) w temperaturze 273 K są największe ze wszystkich gazów. Wartość opałowa wodoru jest także wysoka i wynosi 120 MJ/kg. Wodór dyfunduje przez materiały porowate, gumę, a w podwyższonej temperaturze może nawet przenikać przez stal, co stanowi jeden z większych problemów w czasie jego magazynowania.

Znanych jest wiele metod, zarówno laboratoryjnych jak i przemysłowych otrzymywania wodoru, jednak wciąż istnieje potrzeba ich udoskonalania i rozwijania nowych koncepcji. Z tego też powodu niektóre z procesów otrzymywania tego surowca są ciągle na etapie badań. Technologia procesu zgazowania węgla znana jest prawie od dwustu lat. Stosowana była w głównej mierze do otrzymywania gazu miejskiego i opałowych gazów przemysłowych. Jest to jeden z ważniejszych procesów technologicznych przeróbki węgla, sprawdzony w skali przemysłowej. W wyniku zgazowania można przetworzyć węgiel w bardziej uniwersalne paliwo gazowe, którego cena zależy zarówno od ceny węgla jak i od kosztów energii zużytej w procesie (Ściążko, Zieliński 2003; Gawdzik, German 1996).

Do procesów zgazowania zalicza się m.in.: zgazowanie biomasy, zgazowanie odpadów tworzyw sztucznych, zgazowanie węgla kopalnych. W przypadku pierwszej metody można uzyskać produkt gazowy zawierający około 46% obj. wodoru i 39% obj. metanu, który może być przedmiotem dalszej konwersji do gazu syntezowego i wodoru. Proces ten może być brany pod uwagę jako metoda utylizacji odpadów przemysłu leśnego i drzewnego, gdyż zgazowaniu podlegają drewno, słoma itp. Zgazowanie biomasy nie stanowi istotnej alternatywy do zgazowania węgla kopalnych, gdyż teoretyczna wydajność wodoru z ich przetwarzania, w przeliczeniu na emisję ditlenku węgla jest zbliżona (Kurzepa i in. 2005; Grabarczyk, Urbaniec 2005). Rodzaj użytego czynnika zgazowującego ma znaczny wpływ na skład otrzymanego gazu. Na proces zgazowania węgla wywiera także wpływ szereg innych czynników, takich jak: prędkość przepływu gazów, czas kontaktu paliwa z czynnikiem zgazowującym, wymiana ciepła i masy, rozdrobnienie i własności samego paliwa poddawanego zgazowaniu (Wasilewski, Kobel-Najzarek 1977; Lewandowski 2002).

Rozpatrując kinetykę procesu zgazowania węgla trzeba uwzględnić, że kopalne paliwa stałe, czyli węgiel kamienny oraz brunatny w temperaturze zgazowania ulegają zespołowi różnych przemian fizycznych i reakcji chemicznych. Mamy wówczas do czynienia ze zjawiskiem pirolizy. Powstaje koks, gazy a także substancje ciekłe: smoła, olej i woda. W wyższych temperaturach piroliza zaczyna przebiegać równocześnie z procesem zgazowania, dlatego też substancje ciekłe i gazy zaczynają reagować z czynnikiem zgazowującym. To samo dzieje się z koksem (Tengler 1978).

Reakcja węgla z parą wodną także składa się z kilku etapów. Najpierw następuje zaadsorbowanie cząsteczki wody na powierzchni, później cząsteczka wody ulega rozkładowi z uwolnieniem się wodoru i tlenu. Następnie tlen łączy się na powierzchni z węglem, a następnie zostaje uwalniany w postaci tlenku lub dwutlenku węgla. Szybkość reakcji

zgazowania uzależniona jest więc zarówno od szybkości reakcji chemicznej, jak i szybkości dyfuzji czynnika zgazowującego do porów węgla. Przygotowanie węgla do zgazowania jest bardzo szerokim pojęciem i dotyczy najczęściej obróbki fizycznej. Może to być zarówno zwykle rozdrobnienie, ale także wzbogacenie, które może częściowo usunąć substancje mineralne czy siarkę. Aby odpowiednio dobrać parametry zgazowania węgla należy znać następujące jego cechy: zawartość popiołu, zawartość siarki, zawartość wody, własności spiekania, skład ziarnowy, reakcyjność, zachowanie się węgla podczas ogrzewania, temperaturę topnienia popiołu. Wcześniejsze procesy zgazowania nie obejmowały w czasie operacji przygotowawczej wzbogacania węgla. Wychodzono z założenia, że wszelkie dodatkowe czynności będą zwiększać i tak już wysokie koszty otrzymywania gazu. Jednak nie brano pod uwagę faktu, iż konieczne jest wówczas zwiększenie nakładów oczyszczania gazu. Ostatnie badania nad poprawą realizacji przemysłowej procesu zgazowania węgla dowiodły, że prowadzenie wstępnej operacji wzbogacania węgla doskonale wpływa na efektywność samego procesu, który polega na obniżeniu w węglu zawartości substancji balastowych. W końcowym rezultacie zmniejsza całkowitą masę węgla, ale równocześnie zachowuje tę samą lub większą wartość energetyczną. Dodatkowo zmniejszenie zawartości substancji mineralnej bądź związków siarki w węglu kierowanym do procesu, eliminuje częściowo niepożądane składniki w lotnych produktach zgazowania. Dzięki temu można obniżyć koszty odsiarczania i odpylania takiego gazu.

W zależności od warunków lokalnych operacje związane ze wzbogacaniem węgla można realizować bezpośrednio w kopalni, jak również dopiero w zakładach zgazowania. Bez względu na sposób przeprowadzania, warto brać pod uwagę wstępne operacje wzbogacania, nie tyle ze względów technologicznych, co przede wszystkim ekonomicznych i gospodarczych. Wiele różnych czynników wpływa na zakres oraz koszty systemu przygotowania węgla. Są to między innymi: typ procesu zgazowania, wielkość rocznej produkcji, lokalizacja zakładu zgazowania oraz kopalni, własności węgla surowego, własności węgla wzbogaconego, koszty zagospodarowania odpadów i popiołu, koszty węgla suchego i oczyszczonego.

Metody, stanowiące tzw. grupę pierwszej generacji to technologie zgazowania o działaniu ciągłym, wprowadzone w szerokim zakresie do praktyki przemysłowej to metoda: Lurgi, Koppers-Totzek i Winklera. Wytrzymały one próbę czasu, jako dojrzałe rozwiązania technologiczne, zapewniały zadowalającą pewność działania przy jednocześnie wysokiej sprawności przemiany. Jednak fakt, iż węgiel stanowi skomplikowany surowiec o szerokim i zmiennym zakresie własności chemicznych oraz fizycznych, stwarzał określone trudności w czasie jego przerobu, zmuszając naukowców do opracowania nowych technik zgazowania węgla. Tak powstała grupa metod tzw. drugiej generacji. Mimo że metody drugiej generacji różnią się od wymienionych wcześniej, to podstawowe reakcje chemiczne zachodzące w czasie procesu zgazowania pozostają niezmiennione. Zasadnicze różnice polegają na zmianie warunków realizacji procesu tzn. ciśnienia i temperatury, a także są związane z nowoczesnymi konstrukcjami reaktorów. Do wspomnianych metod zalicza się metoda Shell-Koppers, Texaco, Synthane, BI-GAS, U-GAS, Agglomerating Burner, Saarberg-

-Otto, Kellogg CO, Atpas i Patgas, katalitycznego zgazowania Exxon oraz metoda hybrydowego zgazowania Hitachi. Procesy te wykorzystują energię, niezbędną do realizacji zgazowania, ze spalania części węgla przeznaczonego do przeróbki.

Nowsze technologie zainteresowały się zupełnie innymi możliwościami jakie otworzyły się dzięki wysokotemperaturowym reaktorom jądrowym. Zastosowanie ich pozwoliło na zaoszczędzenie surowca węglowego oraz przyczyniło się do korzystnych zmian w przebiegu samego procesu, eliminując konieczność usuwania znacznych ilości CO₂ z gazu. Procesem takim, jednocześnie zaliczonym do metod trzeciej generacji jest zgazowanie parowe, a realizowane może być w dwojaki sposób. Pierwsza wersja polega na przeprowadzaniu procesu w jednostopniowym reaktorze zgazowania. Ciepło dostarczane jest przez medium o wysokiej temperaturze. Może to być zarówno hel jak i para podgrzana w reaktorze jądrowym przez stopiony ołów. Gorący gaz przepływa rurkami wbudowanymi do fluidalnego reaktora zgazowania i stąd po obniżeniu temperatury z 1373 K do około 1173 K wędruje do turbiny gazowej i dalej do reaktora jądrowego. Tu następuje ponowne jego ogrzanie i zawrócenie do reaktora zgazowania. Metoda przeznaczona jest głównie do zgazowania węgla kamiennego. Druga wersja zachodzi w reaktorze fluidalnym dwustopniowym. Polega na wstępnym odgazowaniu węgla, a następnie na zgazowaniu półkoks. Jest przeznaczona do zgazowania węgla brunatnego. Opierając się na metodzie dwustopniowej stworzono proces, w którym zastosowano reaktor zaprojektowany tak, aby stanowił on segment reaktora. Jest to metoda Bergbau-Forschung GmbH. Ciepło do realizacji procesu dostarcza ogrzany energią elektryczną hel. Uzyskuje się wysoki stopień przereagowania węgla, około 96%. Otrzymany suchy gaz ze zgazowania półkoks z węgla brunatnego zawiera 67,1% objętościowych wodoru, a z węgla kamiennego 57,5% (Michalik, Szuba 1983).

W rozpatrywanych wcześniej procesach zgazowania podstawowymi czynnikami zgazującymi były para wodna i tlen albo tlen zawarty w powietrzu. Jednak istnieją także procesy, w których do zgazowania używa się wodoru. Istnieją dwie metody przeprowadzania tego procesu. W pierwszej następuje całkowite uwodornienie węgla pierwiastkowego zawartego w paliwie, a później reforming parowy połowy wytworzonego metanu w celu otrzymania wodoru do hydrozgazowania. Drugi sposób polega na częściowym uwodornieniu węgla zawartego w surowcu, a potem zgazowaniu przy użyciu pary wodnej i tlenu resztkowego węgla jakim jest koksik, co prowadzi do otrzymania gazu bogatego w wodór, który zawraca się do procesu. Do głównych metod hydrozgazowania należą: metoda Hygas, metoda Hydrane. Zgazowanie wodorem przy wykorzystaniu ciepła z wysokotemperaturowego reaktora jądrowego. Proces Hygas prowadzi do powstania gazu o dużej zawartości metanu czyli jest to gaz wysokokaloryczny.

1. Podziemne zgazowanie

W XIX w. powstała idea podziemnego zgazowania węgla. Dzięki niej możliwe stało się uzyskiwanie gazu z węgla bez konieczności jego wydobywania i przetwarzania. Metoda ta

znajdowała się długo w polu zainteresowania wielu ośrodków badawczych oraz przemysłowych, szczególnie w przypadkach gdy niemożliwe było eksploataowanie węgla metodami górniczymi z powodu zalegania ich w trudnych do wydobycia warunkach lub w przypadku cienkich pokładów. Metoda ta ma jednak pewne wady, między innymi: niemożność zapewnienia stałych własności produkowanego gazu, znaczne straty czynnika zgazowującego, a także otrzymywanego gazu oraz możliwość wystąpienia zawałów zgazowywanych złóż. Zgazowanie podziemne można niejako porównać do zgazowania w złożu stacjonarnym, w naturalnym reaktorze jakim jest górotwór. Przez planowo umieszczone otwory wprowadza się czynnik zgazowujący i odbiera się gaz. Wyróżnia się dwa główne sposoby podziemnego zgazowania węgla:

- szybowy – wymaga pracy ludzkiej pod ziemią, co jest wadą tego systemu, choć pozwala na rozeznanie warunków zalegania pokładów, lepsze rozmieszczenie generatorów oraz określenie przebiegu wypalania się pokładu; zalicza się tu metody: opływową, otworów otwartych i otworów ślepych,
- bezszybowy – całkowicie eliminuje prace ludzką pod ziemią; dla udostępnienia pokładu wierci się tzw. otwory wiertnicze, a dla ich połączenia wykonuje się kanały. Steruje się przy tym z powierzchni ziemi jedną z następujących metod: filtracyjno-ogniową, elektrokarbonizacyjną, łączenia otworów wierceniem sterowanym (Wasiński, Kobel–Najzarek 1977).

Gazy, otrzymywane w najprostszym procesie zgazowania węgla powstają przy użyciu, jako czynnika zgazowującego, powietrza. Dlatego też, są one ubogie w wodór, a zawierają znaczne ilości azotu, stanowiącego balast. Taki gaz można wykorzystywać głównie jako opałowy, ale jego przydatność do wydzielania czystego wodoru jest już ograniczona. Stosując jako czynniki zgazowujący parę wodną i tlen znacznie poprawia się jakość pozyskiwanych gazów. Niestety pomimo wysiłków wielu krajów nie udało się jak dotąd opracować i wdrożyć procesu, w którym ekonomicznie opłacalnie można by produkować wodór w złożu węgla (Kijeński 2005).

2. Nowoczesne metody zgazowania węgla

Współczesne technologie dotyczące przeróbki węgla nawiązują do koncepcji skojarzonych systemów energetyczno-chemicznych, prowadząc do jednoczesnego otrzymywania energii oraz paliw. Ponadto powstają układy zgazowania ukierunkowane na produkcję określonych substancji z otrzymanego gazu. Dzisiejszy rozwój technologii zgazowania wiąże się z koniecznością podniesienia efektywności energetycznej wykorzystania paliw, a także z wymogami ekologicznymi jakie są stawiane przed producentami energii. Coraz częściej także proces zgazowania węgla jest wykorzystywany w chemii jako źródło cennych surowców do syntez.

Powszechnie wiadomo, że nasz system energetyczny w ponad 90% oparty jest na spalaniu węgla brunatnego i kamiennego. Chociaż jest to najtańszy sposób wytwarzania

energii w naszym kraju, to istnieją jednak określone zagrożenia związane z tym procesem. Największym z nich jest emisja pyłów i toksycznych gazów do atmosfery, a także generowanie olbrzymich ilości CO₂, który powoduje efekt cieplarniany. W jakim kierunku powinna zatem rozwijać się energetyka krajowa? Mało prawdopodobne w naszym kraju jest korzystanie z energii jądrowej, szczególnie biorąc pod uwagę decyzje rządu o planowaniu rozwoju energetyki na przestrzeni ostatnich kilku lat. Źródła odnawialne jakimi są energia wiatrowa, słoneczna, czy wodna także nie znajdują szerszego zastosowania na skalę krajową. W tym przypadku możliwością do wykorzystania są nowoczesne rozwiązania elektrowni kondensacyjnych spalających węgiel, połączone z wysokosprawnymi instalacjami eliminującymi emisję SO_x i NO_x lub też obiegi kombinowane gazowo-parowe. Te drugie są obecnie najbardziej dynamicznie rozwijającymi się i szeroko wprowadzanymi do systemów elektroenergetycznych wielu krajów.

Tworzenie zaawansowanych technologii karbo-energetycznych oraz karbo-chemicznych, a zwłaszcza rozwijanie wysokosprawnych, niskoemisyjnych oraz „czystych” technologii wykorzystania węgla jest procesem wieloletnim i wymaga integracji zadań górnictwa, energetyki jak i przemysłu chemicznego. Właśnie w tym nowym podejściu zmierzającym do utworzenia na przestrzeni następnych 50 lat gospodarki wodorowej, wytwarzanie energii w dużych źródłach powinno dawać również możliwość zaopatrywania odbiorców rozproszonych w paliwa zawierające zakumulowaną „czystą” energię chemiczną dla użytku lokalnego. W taki sposób można wytwarzać energię z dużą sprawnością w ogniach paliwowych i dodatkowo uniknąć kosztów związanych z liniami przesyłowymi. Rozważając kierunki rozwoju procesów wytwarzania „czystej” energii gałąź przemysłu chemicznego oraz energetykę coraz częściej integruje się i powstają tzw. „energopleksy”. Wiązą one wytwarzanie energii elektrycznej oraz produktów chemicznych z węgla jakimi są: wodór, metanol, jak również płynnych paliw silnikowych (Ściążko, Tramer 2005).

3. Kierunki wykorzystywania wodoru

Jak wskazują dane statystyczne, roczna światowa produkcja wodoru do 2005 roku, wynosiła około 400 mld m³, z czego prawie 20% w USA. Równocześnie obserwuje się ciągły wzrost zapotrzebowania na wodór w granicach od kilku do kilkunastu procent rocznie. Rozważając temat wykorzystania wodoru należy zastanowić się dlaczego jest on w dzisiejszych czasach coraz bardziej pożądanym w wielu dziedzinach przemysłu energetycznego, chemicznego i rafineryjnego (Borowiecki, Gołębiowski 2005).

Jeśli chodzi o energetykę można stwierdzić, że wodór spełnia wszystkie wymagania stawiane paliwom. Jest gazem łatwym w posługiwaniu się o dużej entalpii spalania. Produktem spalania wodoru jest ekologicznie akceptowalna woda, a poza tym spala się on bezpłomieniowo w obniżonej temperaturze, co zapobiega zatruciu katalizatora i pozwala na uniknięcie tworzenia się tlenków azotu. Wodór może być efektywnie wykorzystywany do zasilania ogniwo paliwowych. Około 15 % zużywanego w świecie wodoru pochodzi ze źródła

jakim jest węgiel. Jednak ta liczba ciągle wzrasta wraz z rozwojem nowoczesnych procesów zgazowania. Gaz syntezowy, który jest głównym produktem procesu zgazowania może być z kolei półproduktem między innymi dla silnikowych paliw płynnych, surowców dla przemysłu chemicznego w oparciu głównie o syntezę Fischera-Tropscha, syntezy metanolu, dla ogniw paliwowych, do otrzymywania czystego wodoru.

We współczesnych rafineriach największymi konsumentami wodoru są niewątpliwie procesy hydrokrakingu. Już od lat sześćdziesiątych XX w. prowadzono w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla prowadzono badania nad hydrokrakingiem pozostałości naftowych. Celem tego procesu jest maksymalizacja produkcji paliwa silnikowego, w szczególności oleju napędowego. Jeśli chodzi o hydrokraking destylatów próżniowych, to zapotrzebowanie na wodór waha się w granicach 2–2,5% mas. w odniesieniu do wsadu. Całkowite zużycie wodoru rośnie proporcjonalnie do stopnia konwersji uzyskiwanego w procesie (Gardziński, Molenda 2005).

W przypadku wodoru dla sektora małych i średnich przedsiębiorstw – SMEs (*small and medium – size enterprises*), główną rolę odgrywają tu procesy wodorowe związane z uszlachetnieniem ciekłych frakcji paliwowych z termokatalitycznego rozkładu odpadowych poliiolefin. Nie ma dzisiaj większej zgodności co do tego, jaką ilość wodoru rocznie mogą wykorzystać SMEs. Dla około 55 tys. t produktu jakim jest KTS-F (Katalityczne Tworzywa Sztuczne – Frakcja), wymagana ilość świeżego wodoru wynosi 300 t/r. Podobna ilość wymagana jest dla projektu uwodorniania nonylofenolu. Dlatego też jako próg dla SMEs zapotrzebowanie na wodór znajduje się na poziomie około 500 t/r. W związku z zastrzonymi wymogami jakości paliw silnikowych jakimi są benzyna silnikowa i olej napędowy, procesy wymagają wodoru o dużej czystości.

4. Wodór jako paliwo przyszłości

Wodór jest paliwem niezależnym od naturalnych zasobów ziemi, łatwo dostępnym i w skali przemysłowej spełniającym wysokie kryteria ekologiczne. Zalety wodoru wykorzystywanego jako paliwo są bardzo duże. Są to:

- najwyższa wartość energii spalania z jednostki masy,
- mała energia inicjacji zapłonu,
- szeroki zakres zapalności,
- paliwo proekologiczne,
- możliwość i tańszy koszt magazynowania niż dla energii elektrycznej,
- niewyczerpalne zapasy,
- możliwość pozyskania przez rozkład wody, gdyż stanowi jej składnik i wraz z nią krąży w obiegu zamkniętym.

W styczniu 2004 roku Komisja Europejska powołała Europejską Platformę Wodoru i Ogniwa Paliwowych, której zadaniem jest opracowanie zasad przejścia na nowe paliwo. Planuje się, że w roku 2020 będzie można oczekiwać ogólnodostępnych aut osobowych

z ogniwami paliwowymi. Ponad sto firm m.in.: Shell, ChevronTexaco, BMW, DaimlerChrysler, Ford, GM i inne jest zaangażowanych w te działania.

5. Problemy związane z wykorzystywaniem wodoru

Największym problemem związanym z wykorzystywaniem wodoru jest jego przechowywanie. Oczywiście magazynowanie wodoru nie stanowi większego ograniczenia jego stosowalności w przemyśle syntezy chemicznej. Dzieje się tak dlatego, iż w najnowocześniejszych rozwiązaniach wodór jest zazwyczaj wytwarzany na miejscu w ilościach niezbędnych do bezpośredniego wykorzystania i dostarcza się go do instalacji gdzie jest następnie przetwarzany. Z tego też powodu nie ma potrzeby jego przechowywania. Inaczej jest w przypadku zastosowania wodoru jako paliwa napędowego. Tutaj konieczne jest transportowanie pewnych ilości „zatankowanego” wodoru tak, aby wystarczył on na pokonanie przez pojazd drogi co najmniej 500 km (Czepirski 2006). Obecnie znanych jest kilka metod magazynowania wodoru:

- sprężony w postaci gazowej – przechowywany jest w zbiornikach ciśnieniowych, niestety może być stosowany jedynie w rozwiązaniach stacjonarnych z powodu niebezpieczeństwa wybuchu oraz ze względu na ciężar zbiorników;
- skroplony – magazynowany w silnie opancerzonych i termostatowanych zbiornikach;
- pochłonięty w metalach ziem rzadkich – (tytanowce, wanadowce, stopy żelaza, niklu, glinu, magnezu i wapnia); jedna jednostka objętości tych metali o odpowiednio rozwiniętej budowie pochłania nawet do kilkuset jednostek objętości wodoru;
- w postaci wodorków – są to związki wodoru z innymi pierwiastkami, wiązanie wodoru w ciałach stałych jest najbardziej atrakcyjną perspektywą dla prostego oraz bezpiecznego magazynowania tego gazu (Kijeński 2005);
- w postaci związków międzymetalicznych – ze stopem lantanu z kobaltem albo samaru z niklem; proszki wykonane z takich stopów w zbiorniku pod ciśnieniem ok. 0,4 MPa pochłaniają tyle wodoru, ile mieści się w pustym zbiorniku, ale pod ciśnieniem 100 MPa;
- w nanomateriałach – jest to jedna z najnowszych metod magazynowania wodoru. Idea magazynowania w tych związkach opiera się na słabych oddziaływaniach pomiędzy powierzchnią a cząsteczką wodoru (siły van der Waals'a, adsorpcja fizyczna).

Innym problemem związanym z wykorzystywaniem wodoru szczególnie w przemyśle, o którym wspomniano wcześniej jest jego negatywne oddziaływanie podczas magazynowania na materiał konstrukcyjny. W przypadku stali czy stopów nierdzewnych żelaza zjawisko to jest często określane jako korozja lub kruchość wodorowa (*hydrogen embrittlement*). Intensywność degradacji zależy głównie od zdolności rozpuszczania oraz od szybkości dyfuzji wodoru. Stosowane materiały do konstrukcji w instalacjach przemysłowych takich jak energetyka, rafinerie czy petrochemia, ulegają degradacji wodorowej w czasie eksploatacji.

Prawdopodobnie w okresie następnych kilkudziesięciu lat sektor transportu może stać się sektorem całkowicie zależnym od wodoru stanowiącego paliwo. Dodatkowo wodór spowodowałby, że sektor transportu stałby się całkowicie niezależny od importu ropy naftowej. Jednak czy na pewno paliwo wodorowe nie wpłynie negatywnie na środowisko? To pytanie stawia sobie coraz więcej naukowców.

Opierając się na przykładzie sektora transportu napędzanego wodorem, przeprowadzono obliczenia ilości emitowanej pary wodnej w wyniku spalania tego gazu. Ilość tę porównano z ilością ditlenku węgla, którą wyeliminowano z atmosfery wskutek zastosowania wodoru. Okazało się, że ilość molekuł emitowanych w postaci pary wodnej jest niemal taka sama jak w przypadku ditlenku węgla. Ponieważ molekuły pary wodnej absorbują więcej promieniowania podczerwonego niż molekuły ditlenku węgla, są więc bardziej efektywnym gazem cieplarnianym. Z punktu widzenia ochrony środowiska należałoby porównać ilości wyeliminowanego ditlenku węgla oraz pary wodnej powstałej w wyniku spalania wodoru. W przypadku USA ilość pary wodnej emitowanej w ciągu roku przez sektor transportu, $730 \cdot 10^6$ t H₂O zawiera tyle molekuł ile jest w $1,8 \cdot 10^9$ t CO₂, czyli prawie tyle ile wcześniej wyeliminowano (około $2 \cdot 10^9$ t CO₂). Dokładne określenie wpływu emitowanej do atmosfery pary wodnej nie jest możliwe, ale sam problem nie jest nowy. Jak wiadomo meteorolodzy od lat starają się przewidzieć wtórny wzrost temperatury jaki następuje wskutek obserwowanego obecnie wzrostu temperatury globu oraz większego w związku z tym parowania mórz i oceanów. W takiej sytuacji należałoby się krytycznie odnieść do hasła „gospodarka wodorowa” lub ewentualnie planować zastosowanie paliwa wodorowego tylko w wyselekcjonowanych, niewielkich skaterach gospodarki (Kreith 2004; Marzec 2004).

6. Perspektywy rozwoju gospodarki wodorowej i technologii zgazowania w Polsce i na świecie

W pierwszej połowie lat siedemdziesiątych XX w. światem wstrząsnął kryzys, jaki pojawił się na rynku paliwowym. Ponieważ kłopoty energetyczne związane z wzrastającymi cenami paliw narastały bardzo szybko, zaczęto zastanawiać się nad wykorzystywaniem energii wodorowej. Wyczerpywanie się złóż paliw naturalnych oraz nasilający się negatywny wpływ zwiększonego efektu cieplarnianego przyczyniły się do powstania w 1974 roku Międzynarodowej Agencji Energetyki IEA. W tym też roku został zainicjowany nieformalny ruch na rzecz wykorzystania energii wodorowej, a rok później utworzono Międzynarodowe Stowarzyszenie Energii Wodorowej. Minęło około 30 lat i w Yokohamie 2 lipca 2004 roku odbyła się 15 Światowa Konferencja Energii Wodorowej w obradach, podczas prezentacji swych osiągnięć uczestniczyło ok. 100 wystawców. Dużą rolę odgrywali też przedstawiciele odpowiednich agend rządowych Japonii, USA, Kanady i in. Wszyscy obecni podkreślali znaczenie przejścia od tradycyjnych paliw do metod wykorzystywania odnawialnych źródeł energii. Swoje przemówienia popierali odpowiednimi kwotami przeznaczonymi przez organizacje rządowe na rozwój „gospodarki wodorowej” w następnych

latach. Kolejna Konferencja Wodorowa odbyła się w listopadzie w 2005 roku. Japonia przewiduje, że w 2010 roku po drogach może poruszać się nawet około 50 tys. pojazdów zasilanych wodorowymi, a w latach 2020 i 2030 odpowiednio 5 i 15 mln. Dodatkowo do tego okresu ma powstać około 8,5 tys. stacji z wodorem. USA na rozwój technologii wodorowej do 2008 roku przeznaczyło 1,2 mld USD, a 1,7 mld USD na rozwój motoryzacji opartej na ogniwach paliwowych. Rok 2020 ma być przełomowym, gdyż rozpocznie się wtedy masowa produkcja pojazdów o napędzie wodorowym i przejście do „ekonomii wodorowej”. Kanada zapewniła, że wszystkie pojazdy obsługujące zimową olimpiadę w 2010 roku w Whistler będą zasilane wyłącznie z wodorowych ogniw paliwowych. Obecnie badane są też lokomotywy górnicze na wodór zmagazynowany w wodorkach. Poza tym istnieją koncepcje zastosowania ogniw paliwowych w latach 2012–2015 do pierwszych samolotów. Prowadzi się też prace nad wykorzystaniem ogniw paliwowych w jednostkach morskich i na statkach.

W ślad za inicjatywą Komisji Europejskiej od 2004 roku w Polsce zaczęły powstawać Polskie Platformy Technologiczne. W 2005 roku w Warszawie została utworzona Polska Platforma Technologiczna Wodoru i Ogniw Paliwowych. Jej podstawowymi celami są (Bajdor 2005):

- włączenie się w realizację głównych działań Europejskiej Platformy Technologicznej Wodoru i Ogniw Paliwowych,
- wypracowanie wizji rozwoju sektorów: paliwowo-energetycznego, chemicznego oraz rolnictwa w zakresie wytwarzania i wykorzystywania wodoru,
- budowanie strategii rozwoju nowoczesnych technologii wytwarzania i stosowania wodoru jako paliwa i surowca chemicznego,
- prowadzenie współpracy międzynarodowej w regionach przygranicznych i wiele innych.

Jeżeli chodzi o rozwój technologii zgazowania węgla to Firma General Electric jest liderem w tej dziedzinie. Na chwilę obecną posiada 50 lat doświadczenia w stosowaniu technologii zgazowania węgla oraz 20 lat doświadczenia w pracy turbin gazowych zasilanych gazem syntezowym. Obecnie firma GE kontynuuje i rozszerza inwestowanie w rozwój technologii zgazowania węgla z zespołem około pięć razy większym niż w momencie nabycia technologii IGCC w 2004 roku. Proces staje się coraz bardziej atrakcyjny dzięki pracy naukowców, chemików i inżynierów, którzy związują swoją przyszłość z rozwojem tej technologii (Christie, Iwański 2006). Firma GE zainteresowała się także polskim rynkiem energetycznym. Angażując się w rozwój technologii IGCC w Europie, zaanonsowała utworzenie „Centrum Doskonałości” European Cleaner Coal (Europejskie Centrum Czystego Spalania Węgla) w Warszawie. Utworzenie centrum zostało zapowiedziane we wrześniu 2006 roku podczas spotkania w Waszyngtonie premiera Kaczyńskiego z Krynickim, prezesem GE Energy. „Decyzja GE o stworzeniu swojego centrum czystego spalania węgla w Polsce jest głównym krokiem w kierunku wykorzystania naszego najbardziej obfitego źródła energii, węgla, w sposób, który jest spójny zarówno z polityką naszego kraju, jak i ze światową polityką zarządzania środowiskiem” oznajmił w czasie spotkania premier. „Technologie, które firma GE rozwinie w tym nowym centrum będą niezbędne nie tylko aby

pomóc Polsce spełnić jej energetyczne wyzwania, lecz również w spełnieniu wyzwań energetycznych w całej poszerzonej Unii Europejskiej” (Christie, Iwański 2006). Thyssen-Krupp oraz Shell także planują inwestycje w zgazowanie węgla w Polsce. Budowa ma mieć miejsce na Śląsku, a jej koszty wyniosą od 1 do 3 mld euro. Na przygotowanie konkretnego biznesplanu potrzebne jest pięć miesięcy, na projektowanie i zamknięcie finansowania około piętnastu miesięcy, a sama budowa potrwa ponad trzy lata. Będzie to instalacja zgazowania węgla kamiennego na potrzeby energetyki oraz przemysłu chemicznego i paliwowego. Według ekspertów, w zależności od proporcji wytwarzanych produktów, instalacja mogłaby zużywać od 2 do 3 mln ton węgla rocznie, działając w oparciu o jedną kopalnię. Głównymi odbiorcami energii byłyby zakłady azotowe między innymi w Puławach i Kędzierzynie oraz rafinerie takie jak Orlen czy Lotos.

7. Konkluzje

Z powodu zaostrzenia standardów dotyczących ochrony środowiska, związanych z poziomem emisji, energetyka światowa próbowała odejść od stosowania węgla i używać głównie gazu ziemnego jako paliwa do elektrowni. Niestety jednak z powodu wyczerpywania się zasobów gazu oraz ze względu na nieprzewidywalność jego cen, na nowo zainteresowano się węglem jako źródłem energii. W związku z tym zaistniała konieczność opracowania nowych technologii bardziej racjonalnych i wysokosprawnych, które pozwolą na wykorzystywanie węgla w przemyśle chemicznym i energetycznym. Obecnie producenci energii oczekują komercyjnie opłacalnego zastosowania paliwa wodorowego w rozwiązaniach energetycznych, które pozwoliłyby na zapewnienie lepszych możliwości w dziedzinie ochrony środowiska w porównaniu z konwencjonalnymi technologiami spalania węgla. W połączeniu z potencjalną potrzebą obniżenia emisji ditlenku węgla w przyszłości, IGCC staje się najbardziej pożądaną technologią wykorzystania węgla do produkcji energii elektrycznej. Jest to proces prawie „zero emisyjny”, łączący w sobie energetykę z przetwórstwem chemicznym, co może być strategią rozwoju „czystych” technologii węglowych. Produktem jest tu gaz syntezowy, z którego dość prosto daje się wyizolować wodór, będący surowcem energetycznym (ogniwa paliwowe) lub chemicznym, przeznaczonym dla wielu syntez. Jednak wykorzystywanie wodoru ma zarówno swoich zwolenników jak i przeciwników. Ci pierwsi zachwalają zalety tego gazu jako paliwa zupełnie proekologicznego, o wysokiej wartości opałowej. Ponadto z racji tego, iż jest on składnikiem wody, uważają go za dostępne i niewyczerpalne źródło energii. Niestety przeciwnicy stosowania wodoru do produkcji energii próbują obalić te teorie. Twierdzą, że wodór nie jest źródłem energii, a jedynie jej nośnikiem. Mimo iż jest wszechobecny w świecie, nie występuje w stanie możliwym do bezpośredniego wykorzystania, natomiast aby go otrzymać niezbędna jest energia, co mija się z celem. Z ironią także pytają, kto będzie wykonywał tzw. crash – testy samochodów wodorowych, uważając takie pojazdy za „jeżdżące bomby”. Poza tym wodór wcale nie jest obojętny środowisku, gdyż para wodna powstała z jego spalania powoduje efekt cie-

plarniany. Mimo takich opinii wodór zdobywa coraz większą popularność i musimy się liczyć, z tym że już niedługo może stać się powszechnie stosowanym paliwem.

Praca finansowana z badań WPiE AGH umowa nr 10.10.210.52.

LITERATURA

- Agrawal R., Singh N. R., Ribeiro F. H., Delgass W. N., 2007 – Sustainable fuel for the transportation sector. *PNAS*, 104, 12, s. 4828–4833.
- Borowiecki T., Gołębiowski A., 2005 – Nowoczesne wytwórnie gazu syntezowego i wodoru. *Przemysł Chemiczny*, T. 84, nr 7, s. 503–507.
- Christie R., Iwański Z., 2006 – Czysta i bardziej ekonomiczna opcja produkcji energii elektrycznej z węgla w Europie IGCC. *Energia Gigawat*, nr 10.
- Czepirski L., 2007 – Magazynowanie wodoru w porowatych materiałach węglowych. *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*, Nr 2, s. 36–40.
- Gawdzik A., German K., 1996 – Analiza wybranych zagadnień związanych z procesem zgazowania węgla. *Przemysł Chemiczny*, T. 75, 6, s. 209–211.
- Gardziński W., Molenda J., – Źródła i wykorzystanie wodoru w rafineriach ropy naftowej. *Przemysł chemiczny*, T. 84, nr 11, s. 825–828.
- Grabarczyk R., Urbaniec K., 2005 – Kierunki badań nad wykorzystaniem biomasy do otrzymywania wodoru. *Przemysł Chemiczny*, T. 84, 11, s. 836–838.
- Kijeński J., 2005 – Dlaczego wodór? *Przemysł Chemiczny*, T. 84, 11, s. 799–807.
- Kreith F., 2004 – Fallacies of a Hydrogen Economy: A Critical Analysis of Hydrogen Production and Utilization. *Journal of Energy Resources Technology*, 126, s. 249–257.
- Kurzepa K., Grabowska A., Prokop J., 2005 – Perspektywy zastosowania biotechnologicznych metod produkcji wodoru. *Przemysł Chemiczny*, T. 84, 11, s. 833–835.
- Lewandowski W.M., 2002 – Proekologiczne źródła energii odnawialnej. *Wyd. Naukowo-Techniczne*, s. 269–283.
- Marzec A., 2004 – Paliwo wodorowe a efekt cieplarniany. *Paliwa i Energia XXI wieku*. AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne. Kraków, s. 333–335.
- Michalik L., Szuba J., 1983 – Karbochemia. *Zarys rozwoju*. Wydawnictwo Śląsk, s. 54–145.
- Moore T.A., Pearce S., 2006 – Hydrogen from coal. *International Journal of Coal Geology*, 65, s. 171–172.
- Novelli P.C., Lang P.M., Masarie K.A., Hurst D.F., Myers R., Elkins J.W., 1999 – Molecular Hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget. *J. Geophys. Res*, 104, 30, s. 427–430.
- Ściążko M., Zieliński H., 2003 – Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. *Zabrze-Kraków: Wyd. Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*, s. 99–123.
- Ściążko M., Tramer A., 2005 – Zintegrowana Karbo-Enegro-Chemia. *Polityka energetyczna*, T. 8.
- Tengler S., 1978 – Niekonwencjonalne metody chemicznej przeróbki węgla. *Wyd. 1. Kielce: Wyższa Szkoła Pedagogiczna*.
- Tromp T.K., 2003 – Potential Environmental Impact of a Hydrogen Economy on the Stratosphere. *Science*, 300, s. 1740–1742.
- Wasilewski P., Kobel-Najzarek E., 1977 – *Chemiczna Przeróbka Węgla Kamiennego*. Gliwice: Politechnika Śląska Skrypty Uczelniane nr 704, s. 148–174.

KATARZYNA ZARĘBSKA, KAROLINA PERNAK-MIŚKO

GASIFICATION OF THE COAL – PROSPECT OF A HYDROGEN ECONOMY

Key words

Hydrogen economy, gasification

Abstract

It is the gasification of coal and conversion him to production of hydrogen as general energetistic carrier peaceable with priority of energetistic safety of European Union. The study of long-wave – energetistic strategy for Europy requires the regards the different sources of energy as well as parallel utilization of many accessible supplies of energetistic materials. It times hereinto were produced was the majority of hydrogen from earth gas and one of the cheapest ways of obtention on industrial scale this element was this. It values oneself however, that in second half XXI age will happen in world structure of waste of primitive fuels significant change. Unfortunately on present day the necessary quantities of hydrogen are considerably larger than his production.

