

Technologie kriogeniczne

Konspekt do wykładu

Maciej Chorowski

Wodór – własności, wytwarzanie, zastosowania

Wodór otwierający układ okresowy pierwiastków ma dwa stabilne izotopy: wodór H o liczbie masowej równej 1, deuter D o liczbie masowej 2 oraz niestabilny izotop trytu T o liczbie masowej 3 i czasie połowicznego rozpadu równym 12 lat. Jądro wodoru składa się z pojedynczego protonu, jądro deuteru z protonu i neutronu, natomiast w skład jądra trytu wchodzi proton i dwa neutrony. Każdy z trzech izotopów ma po jednym elektronie. Produktem rozpadu trytu T jest ^3He .

Temperatura wrzenia wodoru pod ciśnieniem normalnym wynosi 20,4 K, niższą temperaturę wrzenia ma jedynie hel (4,2 K).

Wodór jest najlżejszym ze wszystkich gazów, jego gęstość w każdym ze stanów skupienia jest najmniejsza w porównaniu z innymi substancjami (ciekły wodór ma najmniejszą gęstość w porównaniu z innymi cieciami, zestalony wodór jest ciałem stałym o najmniejszej gęstości). Stąd ciepło właściwe wodoru wyrażone na jednostkę masy jest najwyższe. Prędkość molekuł gazowego wodoru jest najwyższa ze wszystkich gazów w danej temperaturze, stąd wodór charakteryzuje duża wartość współczynnika dyfuzji. W stanie gazowym wodór jest charakteryzowany najwyższą przewodnością cieplną oraz najniższą lepkością. Ciężar właściwy zestalonego wodoru jest większy od ciężaru właściwego cieczy.

Rozpuszczalność helu w ciekłym wodorze jest dla umiarkowanych ciśnień (niższych od 0,3 MPa) praktycznie równa zeru, co pozwala na przechładzanie wodoru przez przepuszczenie przez niego zimniejszego gazowego helu.

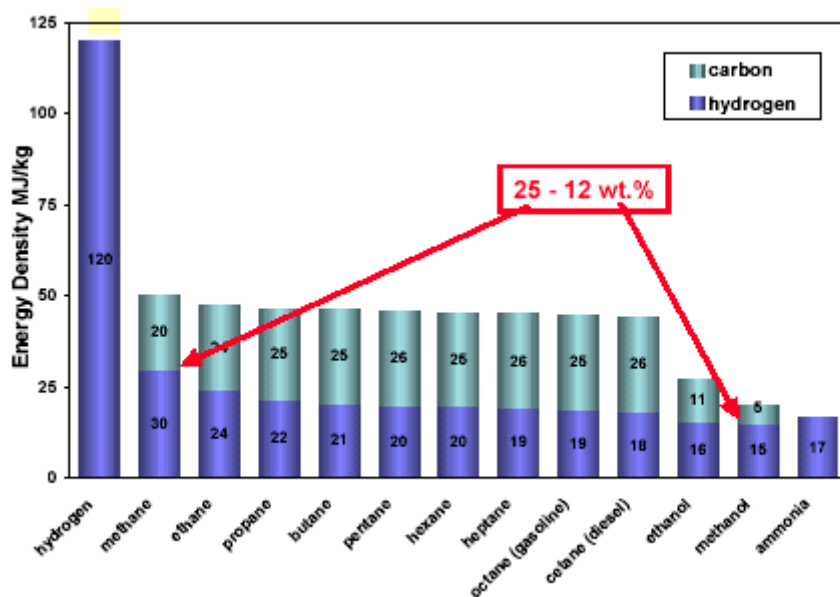
Wodór spala się w obecności tlenu prawie bezbarwnym jasno-niebieskim płomieniem o stosunkowo dużej prędkości propagacji (2,7 m/s). Możliwość samozapłonu mieszaniny wodoru z powietrzem zależy od jego koncentracji. Przy temperaturze 293 K mieszanina może ulec samozapaleniu, jeżeli objętościowe stężenie wodoru wynosi od 4 do 75%. Mieszaniny o szczególnie wybuchowych własnościach uzyskuje się w zakresie koncentracji wodoru 18 – 65%. Posługiwanie się gazowym wodorem jest niebezpieczne ze względu na palność i wybuchowość tego pierwiastka i wymaga szczególnej ostrożności. Stosowanie ciekłego wodoru stwarza dodatkowe zagrożenia związane z możliwością tworzenia się wybuchowych mieszanin ciekłego wodoru z zestalonym tlenem lub ciekłego wodoru z zestalonym powietrzem wzbogaconym w tlen. Czystość i skład ciekłego wodoru muszą być ściśle monitorowane i kontrolowane.

Zastosowania wodoru

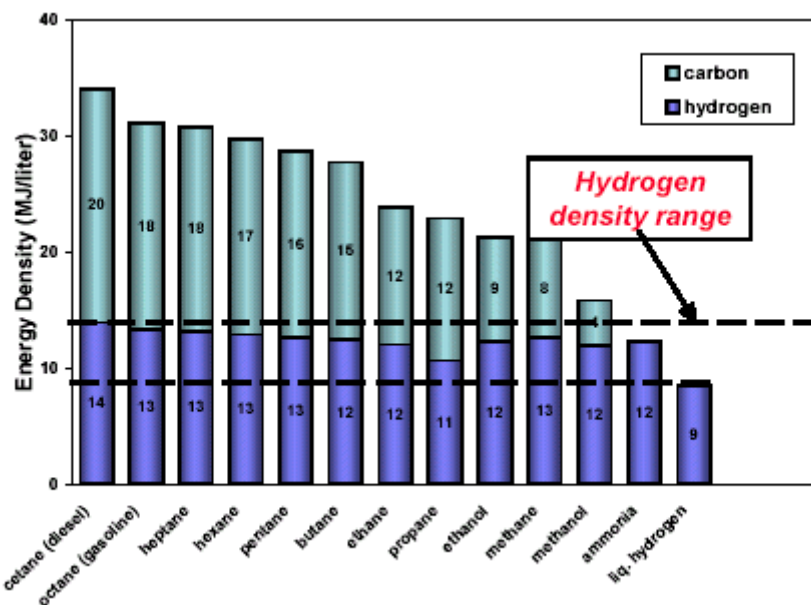
Wodór jest stosowany jako paliwo (w reakcji z tlenem produktem spalania jest woda) oraz jako czynnik chemiczny w np. procesach produkcji amoniaku i następnie nawozów sztucznych, hydrogenizacji, utwardzania tłuszczów (produkcji margaryny), produkcji metanolu. W spawalnictwie i metalurgii proszków wodór wykorzystuje się jako atmosferę ochronną o własnościach redukcyjnych. W metalurgii wodór stosuje się do redukcji rud metali.

Obecne zużycie wodoru w samych Stanach Zjednoczonych wynosi 90 miliardów metrów sześciennych, z czego dwie trzecie do produkcji amoniaku i nawozów sztucznych.

Wodór charakteryzuje się bardzo wysokim ciepłem spalania równym 120 MJ/kg, chociaż stosunkowo niewielkim stopniem upakowania energii wynoszącym około 9 MJ/l. Porównanie własności energetycznych wodoru z innymi paliwami pokazano na rysunku 1 a, b



Rysunek 1 a. Gęstość upakowania energii paliw, MJ/kg.



Rysunek 1 b. Gęstość upakowania energii paliw, MJ/l.

Jako paliwo wodór stosuje się przede wszystkim w statkach kosmicznych. Zasilanie urządzeń elektrycznych na pokładach promów i stacji kosmicznych odbywa się dzięki wytwarzaniu elektryczności w ogniwach paliwowych zasilanych wodorem.

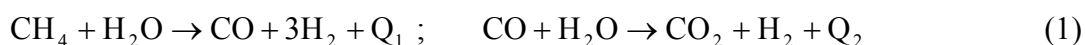
Obecnie prowadzone są intensywne prace badawcze nad wykorzystaniem wodoru jako surowca do produkcji energii. Przewiduje się, że przyszłe zastosowania wodoru obejmą:

- Wytwarzanie energii elektrycznej w ogniwach paliwowych, zarówno stacjonarnych jak i przewoźnych. Szczególnie obiecujące wydaje się wykorzystanie ogniw paliwowych w środkach transportu. Ogniwa paliwowe są obiecującą technologią wytwarzania energii elektrycznej w układach rozproszonych. Mają budowę modułową i ich sprawność nie zależy od mocy instalacji, co jest cechą elektrowni ciepłych.

- Wodór będzie wykorzystywany do produkcji energii elektrycznych dla celów komunalnych przy użyciu turbin gazowych. Możliwa jest modyfikacja konwencjonalnych turbin gazowych do zasilania ich wodorem lub mieszaniną wodoru z gazem ziemnym.
- Wodór może być stosowany do zasilania silników z wewnętrznym spalaniem w samochodach osobowych, autobusach i statkach. Podobnie jak w przypadku turbin gazowych możliwe jest wykorzystanie do tych celów czystego wodoru lub jego mieszaniny z metanem.

Wytwarzanie wodoru

Wodór jest wytwarzany na skalę przemysłową w kilku procesach, z których najbardziej ekonomicznym jest wytwarzanie wodoru z gazu ziemnego i gazów towarzyszących ropie naftowej. Obecne w gazie ziemnym węglowodory (metan, propan, butan i inne) są poddane procesowi katalitycznej konwersji zachodzącej w obecności pary wodnej:

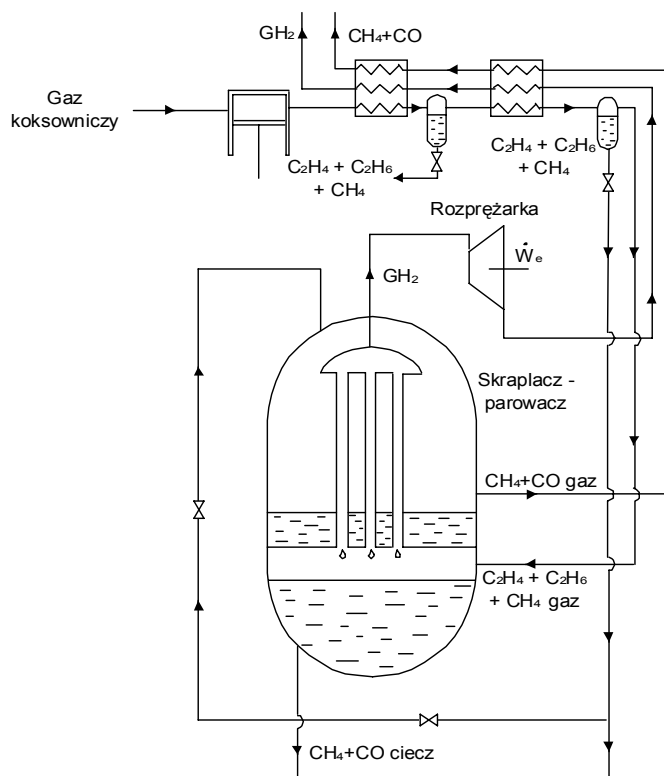


gdzie Q_1 i Q_2 oznaczają ilości ciepła wydzielonego w reakcjach.

Pierwsza reakcja zachodzi przy temperaturze 1073 K w obecności katalizatora niklowego, natomiast druga przy temperaturze około 773 K w obecności żelaza i tlenków chromu.

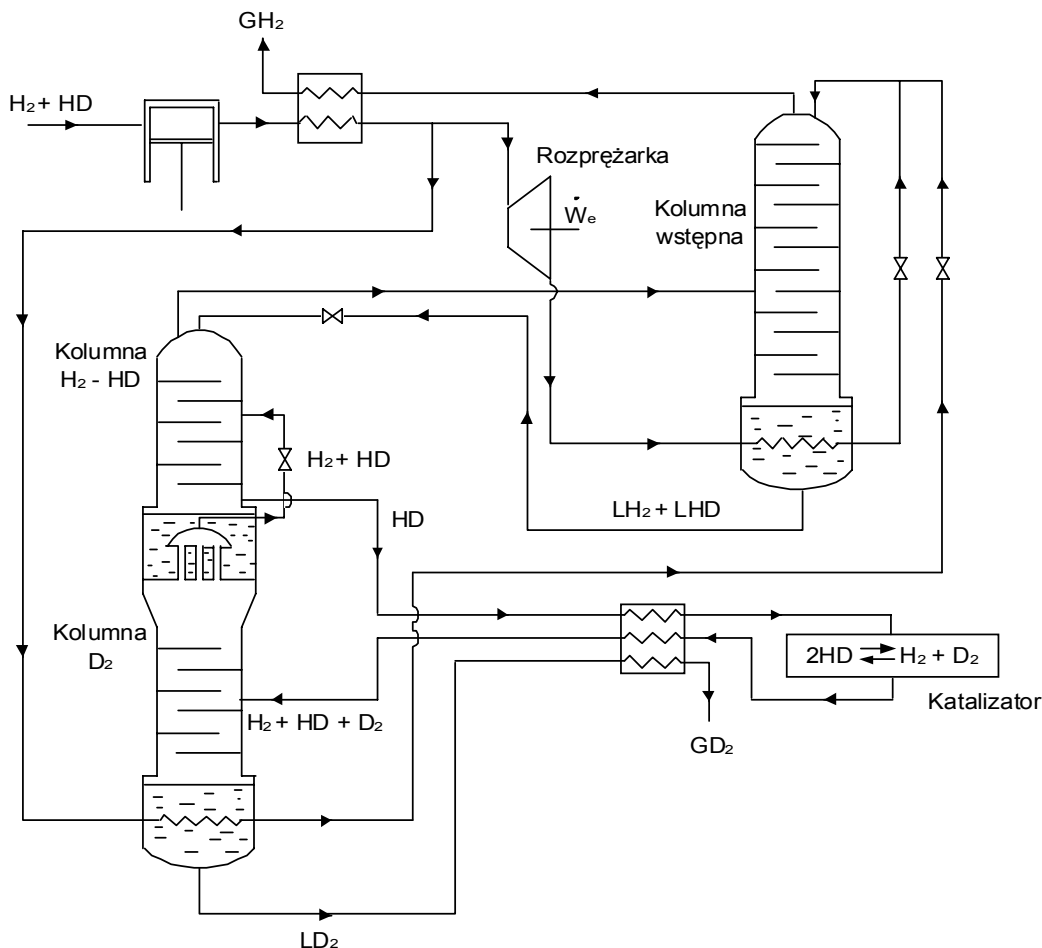
W niewielkich ilościach wodór jest wytwarzany na drodze elektrolizy wody. Pomimo bardzo dużej czystości uzyskiwanego wodoru (około 99,9%) elektroliza jest procesem niechętnie stosowanym ze względu na duży koszt energetyczny procesu – 60...70 kWh na 1 kg wodoru).

Wodór wytwarza się również przez wydzielenie go z gazu koksowniczego, będącego mieszaniną wodoru, metanu i tlenku węgla – rysunek 2.



Rysunek 2. Schemat instalacji do wydzielenia wodoru z gazu koksowniczego.

Niezależnie od technologii wytwarzania wodoru zawsze zawiera około 99,987% atomów H oraz 0,013-0,016 atomów deuteru D. Ponieważ cząsteczka wodoru jest dwuatomowa, większość atomów deuteru łączy się z atomami wodoru tworząc HD, którego stężenie w wodorze wynosi 0,026-0,032%. Temperaturze wrzenia HD pod ciśnieniem normalnym wynosi 22,13 K i może on zostać wydzielony na drodze niskotemperaturowej rektyfikacji – rysunek 3.



Rysunek 3. Instalacja rozdzielania wodoru od deuteru.

Orto-para konwersja wodoru

Wodór występuje w dwóch odmianach: orto-wodór (o-H₂) oraz para-wodór (p-H₂). Odmiany te rozróżnia się na podstawie kierunku wirowania jąder, czyli wektorów spinów. Schematycznie o-H₂ oraz p-H₂ pokazano na rysunku 1.

Rysunek 2. Cząsteczki orto-wodoru, spiny równoległe (a) oraz para-wodoru, spiny antyrównoległe (b)

Równowagowy udział orto- i para-wodoru zależy od temperatury – tabela 1.

Temp., K	20,39	30	40	70	120	200	250	300
Para-wodór w wodorze, %	99,8	97,02	88,73	55,88	32,96	25,97	25,26	25,07

Przy temperaturze otoczenia wodór jest mieszaniną 75% ortowodoru (spiny równoległe) oraz 25% parawodoru (spiny antyrównoległe) i określany jest jako normalny wodór. Wraz ze spadkiem temperatury udział parawodoru wzrasta – tabela 1. W warunkach równowagowych ciekły wodór zawiera 99,8% parawodoru i może być traktowany jako parawodór. Proces konwersji ortowodoru w parawodór jest nazywany konwersją orto-para. Proces ten zachodzi w gazowym wodorze jedynie w obecności katalizatora. W ciekłym wodorze konwersja orto-para zachodzi samoistnie, jednak bardzo wolno. Bezpośrednio po skropleniu udział ortowodoru w cieczy jest taki sam jak w gazie i wynosi około 25%. Następnie stężenie parawodoru wzrasta, a jego ilość po czasie t w godzinach może być obliczona ze wzoru:

$$x_{p-H_2} \approx (0.25 + 0.00855 \cdot t) / (1 + 0.00855 \cdot t) \quad (2)$$

Po stu godzinach udział parawodoru wzrasta do około 0.595, aby po 1000 godzin osiągnąć wartość 0.92. Konwersji orto-para towarzyszy wydzielanie ciepła. W niskich temperaturach ($15 \text{ K} < T < 70 \text{ K}$) ciepło tej przemiany jest prawie stałe i wynosi około 706 J/g ortowodoru; w wyższych temperaturach ciepło tej przemiany znacznie maleje i np. przy 200 K wynosi około 219 J/g. Całkowite ciepło konwersji mieszaniny 25% ortowodoru z 75% parawodoru (mieszanina równowagowa w temperaturze otoczenia) do składu równowagowego w danej temperaturze jest znaczne - tabela 2.

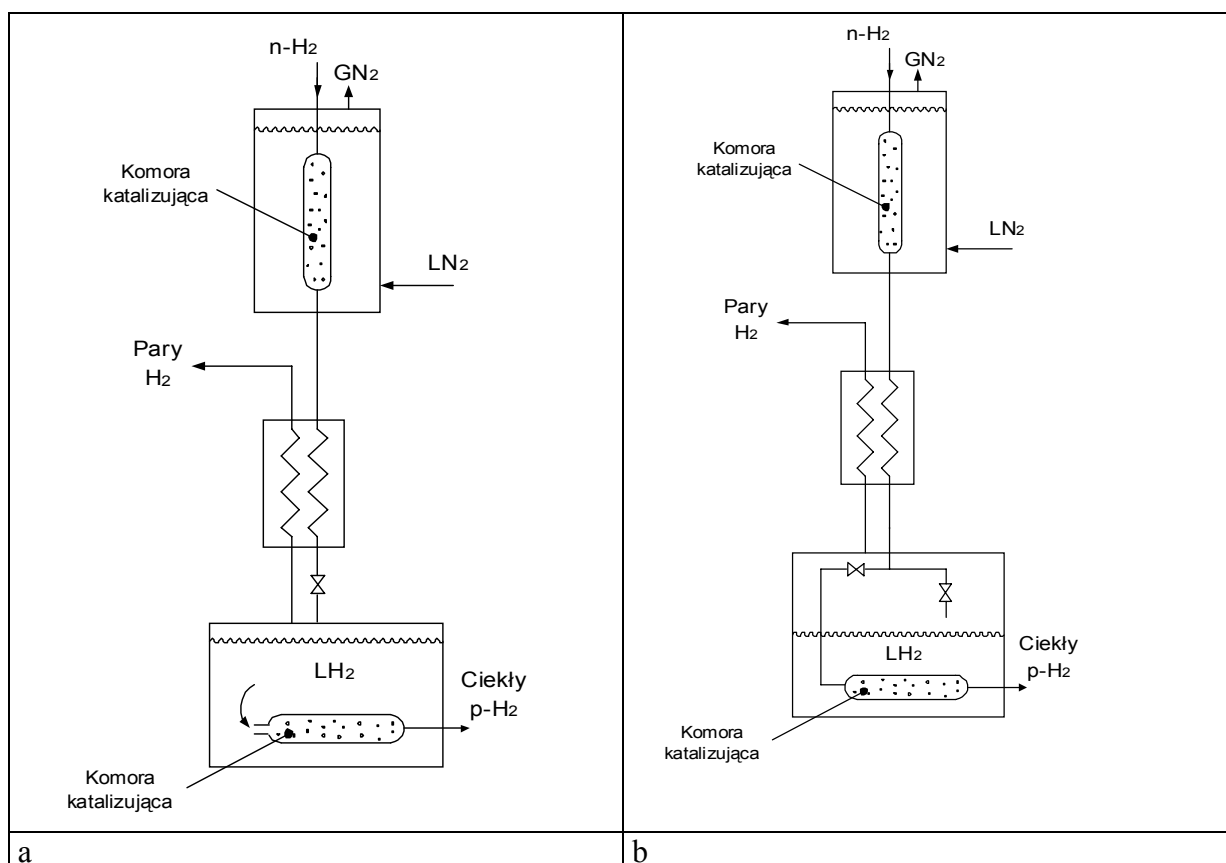
Tabela 2

T, K	15	20,39	30	50	60	70	75
Q, J/g	527	525	506	364	285	216	185
T, K	100	125	150	175	200	250	
Q, J/g	88,3	37,5	15,1	5,7	2,06	0,23	

Ciepło przemiany orto-para zachodzącej w niskich temperaturach przewyższa ciepło parowania wodoru wynoszące 447 J/g. Po skropleniu nawet w najlepiej zaizolowanych naczyniach zachodzi parowanie wodoru wywołana konwersją orto-para. Straty cieczy wynoszą około 18% po pierwszych 24 godzinach i ponad 40% po 100 godzinach przechowywania świeżo skroplonego wodoru.

Aby zapobiec stratom ciekłego wodoru wynikającym ze spontanicznie zachodzącej przemiany orto-para, w trakcie skraplania wodór doprowadza się do szybkiej przemiany w parawodór w obecności stałego katalizatora. Cząsteczki ortowodoru zaadsorbowane na powierzchni katalizatora odrywają się od niej jako parawodór. Jako katalizatory stosuje się np. aktywowany węgiel i tlenki metali w postaci granulatu o średnicy rzędu 1 mm. Konwersja orto-para może być również przyspieszona ultradźwiękami, chociaż sposób ten nie jest wykorzystywany w praktyce. Po odparowaniu parawodór pozostaje w tym stanie nawet przy temperaturach przekraczających 300 K. Re-konwersja do 25% udziału ortowodoru zachodzi przy temperaturze około 1000 K w obecności katalizatora niklowego, platynowego lub z tungstenu.

Na rysunku 3 pokazano schematy dwustopniowych skraplarek wodoru z jednoczesnym katalitycznym procesem konwersji ortowodoru do parawodoru. W stopniu pierwszym zastosowano wannę z ciekłym azotem. Stopień drugi składa się z rekuperacyjnego wymiennika ciepła i zaworu dławiącego Joule-Thomsona. Konwersję orto- para początkowo prowadzi się przy temperaturze 78 K i w ten sposób osiąga się udział parawodoru wynoszący około 50 % (porównaj tabele 1), a wydzielane ciepło jest odprowadzane do ciekłego azotu. Druga część procesu konwersji zachodzi przy temperaturze ciekłego wodoru w katalizatorze umieszczonym w wannie ze skroplonym wodorem. Ciekły wodór opuszczający skraplarę jest jedynie parawodorem.



Rysunek 3. Systemy skraplania wodoru i równoczesnej katalitycznej konwersji ortowodoru do parawodoru.

Skraplanie, transport i przechowywanie wodoru

W porównaniu ze składnikami powietrza (azotem, tlenem, argonem) oraz metanem technologie skraplania wodoru muszą uwzględniać następujące własności tego pierwiastka:

- Temperatura inwersji (temperatura, poniżej której dławiony gaz obniża swoją temperaturę) jest znacznie niższa od temperatury otoczenia i wynosi około 200 K. Chcąc skroplić wodór metodą Joule-Thomsona należy go najpierw oziębic do temperatury około 120 K.
- Wodór przed skropleniem należy oczyścić nie tylko od domieszek wody i dwutlenku węgla, ale również od wszystkich innych gazów za wyjątkiem helu. Wszystkie gazy oprócz helu w temperaturze ciekłego wodoru są w stanie stałym. Całkowita ilość zanieczyszczeń w skraplanym wodorze nie powinna przekraczać 0,1 ppm, a w przypadku

tlenu 0,001 ppm (ppm oznacza jedną część na milion). Oczyszczyć wodór od tlenu można w ten sposób, że doprowadza się w obecności katalizatora (palladowego, platynowego, chromo-niklowego) do spalenia części wodoru i wytworzenia wody, którą można stosunkowo prosto usunąć stosując metody adsorpcyjne.

- Po skropleniu należy uniemożliwić jakiegokolwiek kontakt ciekłego wodoru z powietrzem lub tlenem. W razie takiego kontaktu nastąpi wykroplenie i następnie zestalenie tlenu w ciekłym wodorze. Kryształy tlenu obecne w ciekłym wodorze mogą być przyczyną wybuchu.
- Do izolowania instalacji z ciekłym wodorem należy stosować jedynie izolacje próżniowe. Izolacje, w których występowałyby składniki powietrza (np. izolacje perlitowe) nie mogą być stosowane, gdyż wszystkie te gazy uległyby kondensacji, a następnie zestaleniu.
- Gazowy wodór zmieszany z powietrzem daje mieszaninę wybuchową w szerokim zakresie stężeń 4 do 75% udziału wodoru. Konieczne jest więc zachowywanie szczególnych zasad bezpieczeństwa przy pracy z wodorem. Pary wodoru nie mogą uchodzić bezpośrednio do otoczenia w zamkniętych pomieszczeniach.
- Po skropleniu normalnego wodoru (75% ortowodoru, 25% parawodoru) następuje samoczynna konwersja ortowodoru do parawodoru. Jak wynika z równania (2), proces ten jest stosunkowo długotrwały, jednak może zachodzić znacznie szybciej, jeżeli wodór jest przechowywany w metalowych zbiornikach, których ścianki działają jak katalizator. Jeżeli skroplony wodór ma być przechowywany przez okres przekraczający kilka dni, konieczne jest przeprowadzenie konwersji ortowodoru do parawodoru w trakcie procesu skraplania.

Przechowywanie wodoru

Ze względu na bardzo mały ciężar właściwy przechowywanie wodoru w postaci gazowej w warunkach normalnych prowadziło do niewielkiej gęstości zmagazynowanej energii.

Wodór przechowuje się w następujących postaciach:

- Wodór skroplony przechowywany w zbiornikach kriogenicznych. Wodór skroplony ma temperaturę wrzenia pod ciśnieniem normalnym 20,4 K i wymaga wysokosprawnej izolacji kriogenicznej. Gęstość energii skroplonego wodoru wynosi 120 MJ/kg lub 9 MJ/l. W obecnie budowanych zbiornikach na ciekły wodór do zamontowania w samochodach osiąga się gęstości energii rzędu 5 MJ/litr instalacji ze skroplonym wodorem.
- Wodór sprężony. Obecnie buduje się zbiorniki pozwalające na przechowywanie wodoru sprężonego do ciśnienia 700 bar. Przy takim ciśnieniu upakowanie energii wynosi około 4,7 MJ/l i jest ciągle około dwukrotnie mniejsze od upakowania energii w postaci cieczy. Zbiorniki do przechowywania wodoru pod ciśnieniem wynoszącym kilkaset atmosfer wytwarza się z włókien węglowych.
- Wodór związany z metalami w postaci wodorków. Wodorki są metalami lub stopami metali z zaadsorbowanymi molekułami wodoru na powierzchni. W ten sposób na rozwiniętej powierzchni metalu można zaadsorbować wodór w ilości nawet do 7% wagi metalu. Wodór zostaje uwolniony po podgrzaniu metalu.
- Wodór związany w postaci związków chemicznych, np. amoniaku, metanolu, metanu. Ten sposób przechowywania nie wymaga stosowania wysokich ciśnień i niskich temperatur. Konieczny jest reforming do wodoru w przypadku zasilania np. ogniw paliwowych. Przed zasileniem ogniw wodorem pochodzącym z reformingu konieczne jest jego oczyszczenie z tlenku węgla, który może uszkodzić niektóre typy ogniw.

Ponadto obecnie bada się inne zaawansowane technologicznie sposoby magazynowania wodoru, w szczególności:

- Węglowe nanorurki. Węglowe nanorurki o średnicy około 2 nm magazynują wodór w porach rurek i w przestrzeniach międzyrurkowych. Mechanizm magazynowania wodoru jest podobny jak w przypadku wodorków, natomiast uzyskuje się znacznie wyższe ilości zmagazynowanego w ten sposób wodoru względem ciężaru nanorurek. Węglowe nanorurki mogą zmagazynować wodór w ilości do 65% swojej własnej wagi. Wg amerykańskiego ministerstwa energetyki, nanorurki magazynujące wodór w ilości 6,5% swojej własnej wagi nadają się do praktycznych zastosowań w transporcie.
- Szklane mikrosfery. Niewielkie puste w środku szklane kulki mogą być stosowane do przechowywania wodoru w bezpieczny i długotrwały sposób. Szklane kulki podgrzewa się, co zwiększa przepuszczalność ich ścianek i pozwala na wniknięcie sprężonego wodoru do ich wnętrza. Następnie kulki oziębia się i wodór zostaje zamknięty w ich wnętrzu. Kolejne podgrzanie kulek powoduje uwolnienie wodoru. Mikrosfery są bezpieczne i pozwalają na utrzymanie wysokiej czystości wodoru.