Stru ni rad

UDC: 621.357:546.11

DOI: 10.5937/tehnika1601070M

Tehnologije proizvodnje vodonika koriš enjem solarne energije

MILOVAN M. MEDOJEVI , Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehni kih nauka, Novi Sad,
JOVAN R. PETROVI , Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehni kih nauka, Novi Sad,
NENAD . MEDI , Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehni kih nauka, Novi Sad,
MILANA S. MEDOJEVI , Univerzitet u Novom Sadu,
Fakultet tehni kih nauka, Novi Sad,

Imaju i u vidu da proizvodnja vodonika bazirana na obnovljivim izvorima energije, bez sumnje, predstavlja važan aspekt koji treba uzeti u obzir prilikom razmatranja potencijala ovog gasa, gde se kao posebno interesantne isti u tehnologije koje su bazirane na koriš enju solarne energije za proizvodnju istog, cilj ovog rada je ukaže na osnovne tehnološke putanje, sa mogu noš u kombinovanja, za proizvodnju vodonika baziranog na ekspoloataciji solarne energije, a to su: elektrohemijski, fotohemijski i termohemijski proces. Tako e, u radu je prikazana analiza navedenih tehnologija kako iz tehni kog tako i iz ekonomskog aspekta. Pored navedenog, rad ima za cilj da ukaže na injenicu da se generisanje vodonika koriš enjem obnovljivih izvora energije name e kao logi an i pravilan na in za uvanje energije sunca u vidu hemijske energije.

Klju ne re i: solarna energija, vodonik, elektroliza, gorive elije

1. UVODNA RAZMATRANJA

Posmatrano u globalu, kao i imaju i u vidu trenutnu svetsku energetsku situaciju, koja direktno i indirektno uti e na klimatske promene, zaga enje životne sredine, me unarodne sukobe prouzrokovane potrebama nacija za energetskim resursima, kao i eksponencijalnim opadanjem rezervi fosilnih goriva, moderno društvo ve uveliko razvija i implementira napredne energetske tehnologije bazirane na obnovljivim izvorima [1-10]. Kao posebno interesantne isti u se tehnologije koje su bazirane na koriš enju solarne energije za proizvodnju vodonika koji se ve sada smatra gorivom budu nosti [3-13]. Posmatrano na duge staze, o ekuje se da e vodonik eliminisati koriš enje fosilnih goriva, stvaraju i uslove za razvoj novih ekonomskih modela [3]. Proizvodnja vodonika bazirana na obnovljivim izvorima energije, bez sumnje, predstavlja važan aspekt koji treba uzeti u obzir prilikom razmatranja potencijala ovog gasa.

Adresa autora: Milovan Medojevi , Univerzitet u Novom Sadu, Tehni ki fakultet, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovi a 6

Rad primljen: 18.08.2015. Rad prihva en: 11.01.2016.

Potrebno je napomenuti da se proizvodnja vodonika može obezbediti i na na in koji ne podrazumeva koriš enje istih energetskih tehnologija baziranih na obnovljivim izvorima energije [7, 11]. Me utim, moderno društvo sve više i više ukazuje potrebu za održivim razvojem, jer je postalo evidentno da postulati na kojima je baziran dosadašnji privredni, ekonomski, a i društveni razvoj, više ne mogu da obezbede željeni progres [1, 3, 8]. U današnje vreme, proizvodnja vodonika iz obnovljivih izvora energije postaje sve izraženija [1-16]. Generisanje vodonika koriš enjem obnovljivih izvora energije name e se kao logi an i pravilan na in za uvanje energije sunca u vidu hemijske energije. U osnovi postoje tri tehnološke putanje, sa mogu noš u kombinovanja, za proizvodnju vodonika baziranog na ekspoloataciji solarne energije, a to su: elektrohemijski, fotohemijski i termohemijski proces [12, 14]. Osnovni cilj ovog rada jeste analiza navedenih tehnologija kako iz tehni kog tako i iz ekonomskog aspekta.

2. TERMODINAMIKA GORIVIH ELIJA -ELEKTROLIZERA

U nastavku su objašnjenji osnovni termodinami ki procesi PEM gorivih elija o kojima e kasnije biti

nešto više re eno. Tako e, za druge tipove proces je nešto druga iji, ali principijalno isti [17-20]. Osnovna funkcija gorivih elija sa membranom na bazi polimera (kao i drugih tipova gorivih elija) bazira se na hemijskom procesu oksidacije i redukcije.

Spontana reakcija oksido-redukcije ostvaruje se prelaskom elektrona iz jednog hemijskog jedinjenja u drugo. Ako elektroni (iz vodonika) umesto da pre u direktno u jedinjenje koje treba redukovati (kiseonik), budu prinu eni da idu putem spoljašnjeg provodnika, uspostavi e se strujno kolo i izvršiti odre eni rad.

Na ovaj na in energija proistekla iz hemijske reakcije, odnosno energija izme u po etnog sanja reagenata (u ovom slu aju vodonika i kiseonika) i završnog stanja (vode), biva transformisana u elektri nu energiju. Da bi se otkrila priroda te energije, i shodno tome koli ina rada koju je mogu e realizovati polazi se od definicije slobodne energije (po Gibbs-u) [20, 21]. U gorivoj eliji je izvršena transformacija slobone energije u elektri ni rad.

$$EMS = n \cdot F \cdot EMS = -\Delta G \tag{1}$$

Gde je *n* broj ekvivalnetnih molova elektrona koji u estvuju u globalnoj reakciji (broj molova elektrona za broj molova vodonika u PEM je 2), *F* je Faradejeva konstanta (96.487 C/molu), *EMS* elektromotorna sila na terminalima gorive elije, dok je *G* varijacija slobodne energije. Dalje je:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{2}$$

Ovo važi na pritisku od 1atm (1.01325 bar) i jedini nim koncentracijama regenata. Za jednu PEM gorivu eliju napajanu sa vodonikom i kiseonikom koja proizvodi vodu u te nom stanju, reverzibilnom reakcijom dobija se [21]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -285800 \frac{J}{mol} - 298 K \cdot -163.2 \frac{J}{mol K} = -237200 J/mol$$
 (3)

Pa je maksimalna mogu a razlika na terminalima:

$$E_{rev} = - - \frac{\frac{237200 \frac{J}{mol}}{2.96487 \frac{C}{mol}}}{\frac{2.96487 \frac{C}{mol}}{1.229 V}} = 1.229 V$$
 (4)

Ovo važi uz uslov da je elektri no kolo otvoreno (I=0). Kada se u kolu uspostavi struja u sistemu se javljaju fenomeni polarizacije (kontra EMS) koji dovode do pove anja temperature (disipacija) i shodono tome smanjuje se i efektivna razlika potencijala na terminalima gorive elije.

U realnom slu aju pritisak i koncentracija nemaju više standardne vrednosti, pa se izlazna EMS menja po zakonu Nernst-a [21]:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} ln \qquad \frac{1}{H_2 \cdot \overline{G_2}}$$
 (5)

Efekte koje izaziva promena pritiska i temperature mogu e je uo iti ako se izvrši analiza varijacije Gibssove slobodne energije variraju i temperaturu i pritisak:

$$\frac{\partial E}{\partial T}_{P} = \frac{\Delta S}{n \cdot F} \cdot e \quad \frac{\partial E}{\partial P}_{T} = \frac{-\Delta V}{n \cdot F} \tag{6}$$

Gde je *n* i dalje broj molova za PEM gorive elije, i ima vrednost 2, a *V* zapremina. Ako po emo od pretpostavke da je finalni proizvod reakcije voda u te nom stanju, i da je entropija u reakciji izme u vodonika i kiseonika negativna dobijamo da reverzibilni potencijal elije opada sa porastom temperature za približno 0.84 mV/C. Za istu reakciju promena zapremine je negativna, pa se dobija da sa porastom pritiska raste i reverzibilni potencijal elije. Sa druge strane porast temperature popravlja osobine elije, odnosno pove ava brzinu reakcije, smanjuje omsku polarizaciju, popravlja provodnost elektrolita–membrane, pove ava fenomene transfera kroz PEM i pove ava toleranciju na primese [20-21].

Opet, podizanjem radne temperature pove avaju se problemi korozije, degradiraju se elektrode i nestaje elektrolit usled isparavanja. Visoki pritisak stvara probleme materijalima od kojih je napravljana elija, što zahteva eš u kontrolu zaptivanja i kvalitetniju konstrukciju. Faradejev zakon elektrolize glasi: Masa supstance proizvedene ili potrošene od jedne elektrode proporcionalna je elektri nom protoku kroz eliju. Ekvivalentne mase razli itih supstanci bi e proizvedene ili potrošene od jedne elektrode pri protoku unapred definisanog elektri nog punjenja kroz eliju. Primenjeno na slu aj PEM gorivih elija lako se dolazi do relacije koja odre uje eletri nu struju i koli inu potrošenog vodonika u adekvatnoj reakciji:

$$F_{H_2} \frac{mol}{s} = \frac{I \cdot A = \frac{C}{s}}{2 \cdot F \cdot \frac{C}{mol}} \tag{7}$$

gde je F_{H2} molarni protok vodonika, dok dvojka proizilazi iz injenice da se pri redukciji svakog mola vodonika osloba aju po 2 elektrona.

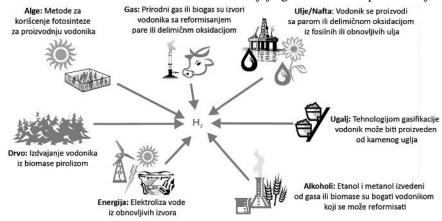
3. TEHNOLOGIJE I TRENDOVI U PROIZVODNJI VODONIKA

Na elno, proizvodnja vodonika zavisi od korišene sirovine [11, 14]. Tu spadaju klasi ni konvencionalni resursi, kao što su prirodni gas i ugalj, obnovljivi izvori, kao što su biomasa i voda uz integrisanu implementaciju sistema za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora (npr. energija Sunca, vetra, talasa ili vodotokova). Razli iti tehnološki procesi se koriste, uklju uju i hemijske, biološke, elektroliti ke, fotolitike i termohemijske procese [3, 11, 14]. Svaka tehnologija je u razli itoj fazi razvoja, i svaka nudi jedinstvene prilike, benefite ali i izazove. Lokalna dostupnost sirovina, zrelost tehnologije, tržišne aplikacije

i tražnja, politika, kao i troškovi, direktno uti u na izbor razli itih opcija za proizvodnju vodonika (slika 1).

Nekoliko tehnologija ve su dostupne na tržištu za industrijsku proizvodnju vodonika. Prva komercijalna

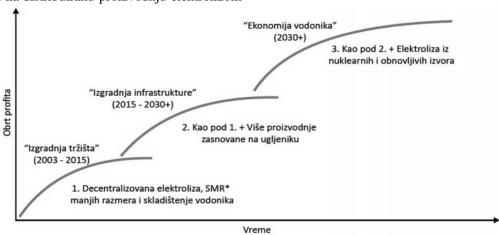
tehnologija, koja datira iz kasnih 1920-ih, je elektroliza vode za proizvodnju istog vodonika. U 1960-im, industrijska proizvodnja vodonika polako se orijentiše prema koriš enju fosilnih goriva, koja i danas predstavljaju glavni izvor za proizvodnju vodonika [14].



Slika 1 – Pregled tehnoloških procesa u zavisnosti od koriš enih sirovina

Na slici 2, ilustrovana je budu nost razvoja tehnologija za proizvodnju vodonika [3, 8, 14].

Proizvodnja vodonika na veliko je mogu a i verovatna tek u malo daljoj budu nosti, dok u kratkom i srednjem roku, opcije za proizvodnju vodonika, fokusirane su na distribuiranu proizvodnju elektrolizom iz vode, kao i tehnologijama reformisanja i gasifikacije prirodnog gasa i uglja [8, 11]. Pojava velikih centralizovanih proizvodnih pogona verovatna je u nekoj od kasnijih razvojnih faza, gde e takva postrojenja uglavnom biti zasnovana na eksploataciji biomase i fosilnih goriva sa mogu noš u skladištenja CO₂ [14].



*SMR - Steam Methane Reforming

Slika 2 - Trendovi u razvoju proizvodnje vodonika - dugoro na perspektiva

Prema Sporazumu o implementaciji vodonika (HIA) [14], osnovne aktivnosti za proizvodnju vodonika su:

- H₂ iz fosilnih goriva (postrojenja velikih razmera sa skladištenjem CO₂ i distribuirana postrojenja manjih razmera).
- H₂ iz biomase.
- Fotoelektroliza (fotoliza).
- Foto biološka proizvodnja vodonika (biofotoliza).

Tako e, najnovija oblast fokusa u okviru HIA je proizvodnja vodonika na visokim temperaturama.

4. OSVRT NA TEHNOLOGIJE ZA PROIZVODNJU VODONIKA KORIŠ ENJEM SOLARNE ENERGIJE

Kao što je ve pomenuto, u osnovi postoje tri osnovna tehnološka procesa, sa mogu noš u kombinovanja, za proizvodnju vodonika baziranog na ekspoloataciji solarne energije, a to su: elektrohemijski, fotohemijski i termohemijski proces, a koji su detaljnije analizirani u ovom radu.

4.1 Proizvodnja vodonika koriš enjem solarne energije za cepanje molekula vode (elektroliza)

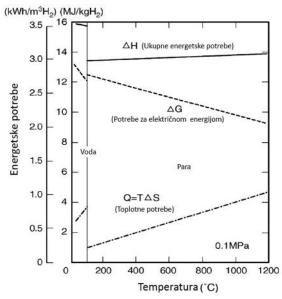
Vodonik se može proizvesti cepanjem/razdvajanjem molekula vode razli itim procesima. U ovom radu razmatrani su samo oni tehnološki procesi koji integrišu koriš enje solarne energije za proizvodnju vodonika kao što su elektroliza vode, fotoliza, fotobiološka proizvodnja i razlaganje molekula vode uz prisustvo visoke temperature [4, 5, 13, 15].

Elektroliza vode

Elektroliza vode je elektrohemijski proces u kome se molekul vode razgra uje na vodonik i kiseonik dovo enjem elektri ne energije, kao što je prikazano jedna inom (8).

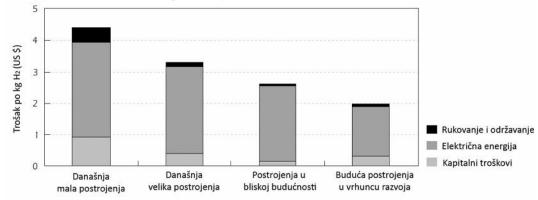
$$H_2O + električna energija \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (8)

Ukupna energija koja je potrebna za elektrolizu vode neznatno se pove ava sa temperaturom, dok potrebna elektri na energija opada (slika 3) [13]. Imaju i to u vidu, visoko temperaturski proces elektrolize vode pogodan je u slu ajevima gde se usled nekog drugog procesa stvara odre ena koli ina toplote kao nus proizvod, odnosno tzv. otpadna toplota. Tako e, zahtevanu koli inu toplote mogu e je obezbediti koriš enjem solarnih kolektora, kao i fotonaponskih sistema za proizvodnju elektri ne enrgije koja se kao eksergija u svakom momentu može transformisati u drugi vid energije. Ovo je posebno važno globalno, jer se ve ina proizvodnje elektri ne energije zasniva na fosilnim gorivima sa relativno niskim stepenom korisnog dejstava niza energetskih transformacija. Ukupna potrebna energija za elektrolizu vode predstavlja zbir elektri ne i toplotne energije. Slika 3 pokazuje da potrebna elektri na energija opada kada temperatura raste. Odnos izme u elektri ne energije i ukupne energije je 93% na 100°C, ali se ova vrednost smanjuje na oko 70% kada se elektroliza obavlja na 1000°C. Iako je evidento, korisno je napomenuti da odvijanje reakcije na višim temperaturama zahteva manju koli inu elektri ne energije na ulazu reakcije [13, 14].



Slika 3 - Energetske potrebe elektrolize sa vodom i parom

Budu i, potencijalni troškovi proizvodnje vodonika elektrolizom vode prikazani su na slici 4, gde se jasno ukazuje na trend mogu nosti za smanjenje proizvodnih troškova.



Slika 4 - Budu i potencijalni troškovi proizvodnje vodonika elektrolizom vode

Alkalna elektroliza

Ure aji za alkalnu elektrolizu koriste vodeni rastvor KOH (kalijum hidroksid) kao elektrolit koji obino cirkuliše elektroliti kim elijama.

Ure aji za alkalnu elektrolizu su pogodni za stacionarne primene i dostupni su u varijantama sa radnim pritiscima do 25 bara [3, 14].

Alkalna elektroliza je zrela tehnologija, sa znaajnim operativnim rezultatima primene u industrijskim aplikacijama, koja omogu ava rukovanje i upravljanje na daljinu.

Unutar elije za alkalnu elektrolizu odvijaju se reakcije date jedna inama od (9) do (12).

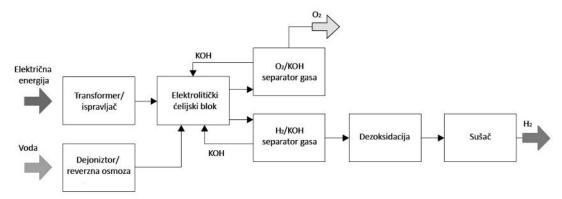
Elektrolit:
$$4H_2O \rightarrow 4H^+ + 4OH^-$$
 (9)

Katoda:
$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$$
 (10)

Anoda:
$$40H^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$
 (11)

$$\Sigma: 2H_2O \to O_2 + 2H_2 \tag{12}$$

Komercijalni ure aji obi no se sastoje od odre enog broja elektroliti kih elija raspore enih u elijske stekove. Osnovne komponente ovih ure aja prikazane su na slici 5.



Slika 5 - Dijagram toka procesa alkalne elektrolize

Kao i kod elektrolize vode potrebna koli ina elektri ne energije zahtevana za odvijanje procesa alkalne elektrolize može se obezbediti uz pomo adekvatno dimenzionisanog fotonaponskog sistema ili pak CSP¹ solarnog sistema u slu aju postrojena ve ih razmera, odnosno nadogradnja postoje e solarne elektrane u cilju proizvodnje vodonika. Glavni izazov za istraživanje i razvoj u budu nosti jeste smanjenje troškova proizvodnje ovih ure aja sa ve om energetskom efikasnoš u.

Elektroliza sa polimernom membranom kao elektrolitom (PEM)

Princip funkcionisanja PEM elektrolize predstavljen je jedna inama (13) i (14). Ovaj tip gorivnih elija je specifi an, i razlikuje se od ostalih tehnologija. Karakteriše ga posebna vrsta elektrolita, koji je u ovom slu aju u stvari specijalno konstruisana polimerna membrana – plasti na folija [14, 17-21]. Ona je karakteristi na po tome što je za elektrone nepropusna barijera, a za jone maksimalno provodna. Ure aji za PEM elektrlozu ne zahtevaju te ni elektrolit, što znaajno pojednostavljuje njihovu izradu. Ovi ure aji mogu potencijalno biti dizajnirani za radne pritiske do nekoliko stotina bara, a pogodni su i za stacionarne ali i mobilne aplikacije. Glavni nedostatak ove tehnologije je ograni en vek trajanja membrane, dok su glavne prednosti ove tehnologije u odnosu na alkalnu elektrolizu pove ana bezbednost zbog odsustva KOH elektrolita i kompaktniji dizajn zbog viših gustina i ve ih radnih pritisaka [14].

Anoda:
$$H_2O \to \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (13)

Katoda:
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 (14)

Sa relativno visokim troškovima, niskim kapacitetima, male efikasnosti i kratkim životnim vekom, ure aji bazirani na ovoj tehnologiji još su u razvoju u pore enju sa tehnologijom alkalne elektrolize. O ekuje se da se efikasnost PEM ure aja može zna ajno po boljšati dodatnim usavršavanjem i razvojem materijala, kao i dizajna elemenata elijskih stekova.

Visoko temperaturska elektroliza

Visoko temperaturska elektroliza je zasnovana na tehnologiji gorivih elija sa visokom radnim temperaturama. Koli ina elektri ne energije potrebne za cepanje molekula voda na temperaturi od 1000°C, znatno je manja nego kod elektrolize na temperaturi od 100°C. To zna i da visoko temperaturski elektrolizer može da radi sa znatno višim stepenom efikasnosti procesa nego nisko temperaturski elektrolizer. Gorivne elije sa vrstim oksidima (SOFC) su trenutno vode a tehnologija i po tehni kim potencijalima i po mogu nostima aplikacije. Njihova radna temperatura je veoma visoka i kre e se u opsegu 800 – 1000°C. Me utim, traže se rešenja da se svi procesi uspešno odigravaju i na 600°C. Kod ovih vrsta gorivnih elija elektrolit je kerami ka struktura visokih performansi. Anoda je konstruisana od CERMET-a, metalizovane keramike na bazi nikla, dispergovanog po stabilizovanom ZIRCO-NIU, dok se na katodi nalazi katalizator u obliku dioksida [4, 10, 14]. Procesne reakcije na elektrodama i unutar elije su:

Anoda:
$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$$
 (15)

Katoda:
$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$
 (16)

$$: H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{17}$$

Na ovim temperaturama, elektrode reakcije su reverzibilne, a reakcije elije mogu se lakše preokrenuti

¹CSP – skra enica od eng. Concentrating Solar Power

na reakciju elektrolize. Trenutno su u toku pokušaji da se razviju sistemi kojima se sva ili deo elektri ne energije potrebne za funkcionisanje mogu obezbediti solarne energije, ime se zna ajno smanjuje potrošnja elektri ne energije iz konvencionalnih izvora.

Ono što je posebno interesantno spomenuti jeste mogu nost integracije ove tehnologije sa sistemom solarnih tornjeva. Solarni tornjevi pretvaraju Sun evu energiju u elektri nu energiju tehnologijom koja se koristi mnoštvom velikih ogledala koja prate Sunce (heliostati) radi fokusiranja sun evih zraka na prijemnik koji se nalazi na vrhu solarnog tornja. Radni fluid se zagreva u prijemniku i koristi se za stvaranje pare koja se dalje koristi u konvencijalnim turbinskim generatorima za proizvodnju elektri ne energije. Ranije konstrukcije solarnih tornjeva koristile su paru kao radni fluid, dok se u sadašnjim konstrukcijama koristi rastop nitratne soli zbog boljeg prenosa toplote i skladišnih karakteristika.

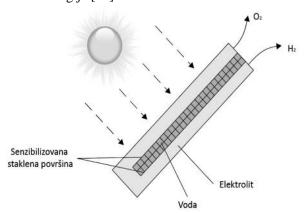
Sistem centralnog prijemnika teoretski radi na veoma visokim temperaturama i zbog toga ima mnogo ve i stepen efikasnosti od paraboli nog konkavnog sistema. Ipak, sistem može biti ekonomi an samo pri ve im kapacitetima (100 MW i više) [22]. Apsorber centralnog prijemnika može da zagreva radni fluid ili intermedijalni fluid do temperature u opsegu od 600 - 1000°C, koji može da služi za pokretanje postrojenja koje radi po Rankinovom ili Brajtonovom ciklusu. Solarno polje ine stotine heliostata, a svaki heliostat predstavlja pokretno konkavno ogledalo reflektuju e površine od oko 120 m.

4.2. Foto-elektroliza (fotoliza)

Moderna istraživanja omogu ila su nastanak kombinovanih sistema koji podrazumevaju integraciju fotonaponskih solarnih panela sa odgovaraju im tehnologijama elktrolize u cilju proizvodnje vodonika [3, 5]. Ovi sistemi su danas komercijalno dostupni a njihovo funkcionisanje je prili no jednostavno i pouzdano. Tako e, ovi sistemi nude odre enu fleksibilnost, jer se kao rezultat njiovog koriš enja može generisati elektri na energija (kod fotonaponskog sistema), odnosno vodonik (u elektrolizeru).

Direktna foto-elektroliza predstavlja naprednu alternativu fotonaponske elektrolize kombinovanjem oba procesa u jednom ure aju. Ovaj princip je ilustrativno je prikazan na slici 6. Fotoliza vode je proces gde se direktna svetlost koristi za cepanje molekula vode na vodonik i kiseonik [14]. Ovi sistemi nude veliki potencijal za smanjenje troškova elektroliti ke proizvodnje vodonika, u pore enju sa konvencionalnim dvostepenim tehnologijama. Fundamentalni i primenjeni napori sektora za istraživanje i razvoj nauke o materijalima i sistemski inženjering foto-elektrohemiskih elija evidentni su širom sveta, sa najmanje

13 zemalja OECD-a koje aktivno razvijaju i implementiraju projekte sa fokusom na unapre enje ove tehnologije [14].



Slika 6 - Princip rada foto-elektroliti ke elije

Trenutna efikasnost ure aja za direktnu fotolizu, dokazana u laboratorijskim uslovima, iznosi 16% [5]. Trenutno je fokus na eksperimentisanju sa razli itim materijalima u cilju pove anje efikasnosti procesa kao i na otkrivanju novih materijala sa istim ciljem.

4.3. Foto-biološka proizvodnja vodonika (biofotoliza)

Foto-biološka proizvodnja vodonika se zasniva na dva procesa: fotosinteze (18) i proizvodnje vodonika hidrogenezom (19) kod, na primer, zelenih algi i cijano bakterija [3, 14].

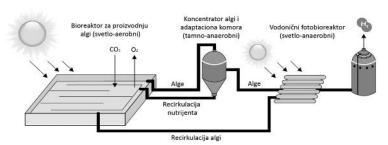
Ova tehnologija je još u razvoju ali se o ekuje da dosadašnji rezultati istraživanja dovedu do dugoro - nog rešenja za obnovljivu proizvodnju vodonika, što je od vitalnog zna aja za bolje razumevanje i shvatanje prirodnih procesa proizvodnje vodonika.

Fotosinteza:
$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$$
 (18)

Proizvodnja hidrogenezom:
$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$$
 (19)

Fotosinteza algi i proizvodnja vodonika su se-s¬trinski procesi. Oba procesa po inju sa cepanjem mo¬lekula vode na kiseonik, elektrone i protone usled prisustva Sun eve svetlosti. Protoni i elektroni zatim ulaze u narednu enzimsku reakciju. U prvom slu aju, "normalne" druge reakcije dolazi do vezivanja ugljen dioksida i proizvodnje skroba, a u drugom, alter¬nati¬vnom, dolazi do reakcije iji je rezultat proizvodnja molekula vodonika.

Usled Sun eve svetlosti, reakcija cepanja molekula vode zapo inje odmah. Me utim, postoji odreeno vremensko kašnjenje (od nekoliko mi¬nuta) potrebno da svetlost aktivira enzime za vezi¬vanje ugljenika. Elektroni proizvedeni usled cepanja molekula vode mogu ugroziti ili uništi organizme ako se višak energije ne odvede iz procesa.



Slika 7 - Princip proizvodnje vodonika biofotolizom

Sa druge strane, alge mogu zapo eti alternativnu reakciju koja kombinuje protone i elektrone sa ciljem formiranja molekula vodonika, kako bi se oslobodile te nepotrebne energije. To je privremeni, alternativni proces koji obi no traje samo na nekoliko minuta, a koji je nau nicima u cilju da iskoriste iz razloga jer generisanjem dovoljne koli ine kiseonika iz reakcije cepanja molekula vode, alge su primorane da prekinu proizvodnju vodonika i nastave sa reakcijom vezivanja ugljenika sa ciljem proizvodnje skroba koji predstavlja njihov izvor hrane.

4.4. Visokotemperatursko cepanje molekula vode

Proces visokotemperaturskog cepanja molekula vode odvija se na temperaturi od približno 3000°C. Na ovoj temperaturi, 10% vode se bespovratno razgra uje, dok se preostalih 90% može reciklirati [10]. Osnovni cilj daljih istraživanja vezanim za ovu tehnologiju jeste smanjenje temperature gde se predlažu i razmatraju drugi visokotemperaturski procesi za cepanje molekula vode kao što su:

- Termohemijski ciklusi
- Hibridni sistemi sa termi kom i elektroliti kom dekompozicijom
- Direktna kataliti ka dekompozicija molekula vode sa separacijom na principu kerami ke membrane (termofizi ki proces)
- Plazmohemijska dekompozicija molekula vode u dvostepenom CO₂ ciklusu.

O ekivana efikasnost pomenutih procesa iznosi oko 50% [10], što bi dugoro no dovelo do drasti nog smanjenja troškova proizvodnje vodonika. Osnovni

razlog zabrinutosti stru njaka predstavljaju karakteristike korištenih materijala i njihova otpornost na koroziju pri visokim temperaturama, rad separacione membrane pri visokoj temperaturi, kao i ponašanje izmenjiva a toplote i ure aja za skladištenje u takvim uslovima.

Termohemijsko cepanje molekula vode

Pod termohemijskim cepanjem molekula vode smatra se konverzija vode na vodonik i kiseonik nizom termi ki pogonjenih hemijskih reakcija.

Termohemijski ciklusi za cepanje molekula vode poznati su ve 35 godina, a intenzivno su prou avani tokom kasnih 1970-ih i 1980-ih. Iako ne postoji sumnja u tehni ku izvodljivost i njihovu relativno visoku efikasnost, potrebno je dosta napora kako bi ova tehnologija postala i komercijalno dostupna po prihvatljivoj ceni. Najpoznatiji primer termohemijskog procesa je sa ciklusom jod/sumpor (slika 8.), predstavljen jedna inama (20), (21), (22) i (23).

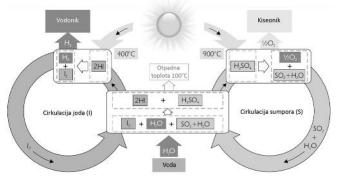
$$(850^{\circ}\text{C}): H_2SO_4 \to SO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2$$
 (20)

$$(120^{\circ}\text{C}): I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$$
 (21)

$$(450^{\circ}\text{C}): 2HI \rightarrow I_2 + H_2$$
 (22)

$$\Sigma: H_2O \to H_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (23)

Glavni izazovi za unapre enje ovog ciklusa odnose se na razvoj tehnologije "hvatanja" vodonika iz termi ki pogonjene reakcije, kao i na ina odvijanja željene reakcije uz eliminisanje nus reakcija, upotrebe štetnih supstanci i pojave korozije [10,14].



Slika 8 - Princip rada jod/sumpor termohemijskog ciklusa

5. ZAKLJU NA RAZMATRANJA

Koriš enje vodonika u energetske svrhe name e se kao logi an i održiv na in u procesima zadovoljenja eksponencijalno rastu ih energetskih potreba pre svega zato što je generalno lako dostupan u smislu da generalno egzistira u izobilju. Tako e, sagorevanjem vodonika prakti no se ne emituju štetne supstance u atmosferu usled ega ne uti e na zaga enje zivotne sredine. Vodonik karakteriše visoka donja toplotna mo što ga ini energetski efikasnim gorivom, a ono što je posebno važno naglasiti, vodonik se smatra obnovljivim izvorom energije iz razloga što ga je mogu e proizvesti po potrebi oslanjaju i se na ne tako mali broj postoje ih tehnologija za njegovo generisanje. Sa druge strane, postoje e tehnologije za proizvodnju vodonika nisu još uvek usavršene i ekonomi ne, dok je sam vodonik nestabilan kada se nalazi u gasnom stanju. Imaju i u vidu da je potrebno obezbediti odre enu koli inu energije u procesima generisanja vodonika, kao i efektivne na ine za njegovu ekstrakciju i skladištenje, šira primena koriš enja vodonika još uvek ne predstavlja održiv na in zadovoljenja energetskih potreba jer je proces njegovog dobijanja dugotrajan i skup. Pored navedenog, potrebno je stvoriti uslove za adekvatno transportovanje vodonika jer je previše lak i nemogu e ga je trasportovati konvencionalnim cevovodima, što zna ajno poskupljuje njegovo koriš enje ako se radi o ve im koli inama. Ipak, konstantan razvoj velikog broja tehnologija, posebno onih što integrišu obnovljive izvore energije kao što je solarna energija znatno uti u na razvoj ekonomije vodonika u budu nosti.

LITERATURA

- [1] Zamfirescu C, Dincer I, Assessment of a new integrated solar energy system for hydrogen production, Solar Energy 107, p. 700–713, 2014.
- [2] Jacobsson T. J, Fjällström V, Edoff M., Edvinsson T., CIGS based devices for solar hydrogen production spanning from PEC-cells to PV-electrolyzers: A comparison of efficiency, stability and device topology, Solar Energy Materials & Solar Cells 134, p. 185–193, 2015.
- [3] Dincer I, Novel hydrogen production technologies and applications, International journal of hydrogen energy 35, p. 4787, 2010.
- [4] Lemus R. G, Martinez Duart J.M., Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies, International journal of hydrogen energy 35, p. 3929 3936, 2010.
- [5] Wang Z, Roberts R. R, Naterer G. F, Gabriel K. S, Comparison of thermochemical, electrolytic, photoe-

- lectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies, International journal of hydrogen energy 37, p. 16287 16301, 2012.
- [6] Rabady R. I, Solar spectrum management for effective hydrogen production by hybrid thermo-photovoltaic water electrolysis, International journal of hydrogen energy 39, p. 6827 6836, 2014.
- [7] He F, Li F, Hydrogen production from methane and solar energy: Process evaluations and comparison studies, International journal of hydrogen energy 39, p. 18092 18102, 2014.
- [8] Dincer I, Acar C, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, International journal of hydrogen energy xxx, p. 1 18, 2014.
- [9] Lacko R, Drobni B, Mori M, Sekav nik M, Vidmar M., Stand-alone renewable combined heat and power system with hydrogen technologies for household application, Energy 77, p. 164-170, 2014.
- [10]Chen J, Yang D, Song D, Jiang J, Ma A, Hu M.Z, Ni C, Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency, Journal of Power Sources 280, p. 649-666, 2015.
- [11]Holladay J. D, Hu J, King D. L, Wang Y, An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today 139, p. 244–260, 2009.
- [12]Herzog A, Tatsutani M, A Hydrogen Future?: An Economic and Environmental Assessment of Hydrogen Production Pathways, Natural Resources Defense Council, p. 23, 2005.
- [13]Suárez-González M. A, Blanco-Marigorta A. M, Peña-Quintana J. A, Review on hydrogen production technologies from solar energy, International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'11), Las Palmas de Gran Canaria (Spain), 13th to 15th April, 2011.
- [14]IEA, Hydrogen production and storage: R&D Priorities and Gaps, IEA Publications, 2006.
- [15] Quaschning V, Trieb F, Solar thermal power plants for hydrogen production, HYPOTHESIS IV Symposium, Stralsund, Germany, p. 198-202, 9-14 September 2001.
- [16] Šingliar M, Solar energy using for hydrogen production, Petroleum & Coal 49 (2), p. 40-47, 2007.
- [17] Sieniutycz S, Fuel Cell Processes: Nonlinear Electrochemical and Thermal Diffusion Phenomena, Chemical Engineering Transactions 8, 269-274, 2005.
- [18]Sieniutycz S, Kuran P, Modeling thermal behavior and work flux in finiterate systems with radiation, International Journal of Heat and Mass Transfer, 49, p. 3264-3283, 2006.

- [19]Sieniutycz S., Complex chemical systems with power production driven by mass transfer, International Journal of Heat and Mass Transfer 52, p. 2453-2465, 2009.
- [20]Sieniutycz S, Fuel cells as energy systems: efficiency, power limits and thermodynamic behavior, Journal of Energy and Power Engineering 5, p. 17-28, 2011.
- [21] Rayment C, Sherwin S, Introduction to Fuel Cell Technology, University of Notre Dame, 156 s, 2003.
- [22]Gvozdenac D, Nakom i -Smaragdakis B, Gvozdenac-Uroševi B, Obnovljivi izvori energije, FTN izdavaštvo, Novi Sad, 2010.

SUMMARY

SOLAR DRIVEN TECHNOLOGIES FOR HYDROGEN PRODUCTION

Bearing in mind that the production of hydrogen based on renewable energy sources, without doubt, is an important aspect to be taken into account when considering the potential of this gas, where as particularly interesting technologies stand out the ones which are based on the use of solar energy to produce hydrogen. The goal of this paper provides basic technological trajectories, with the possibility of combining, for solar driven hydrogen production, such as: electrochemical, photochemical and thermochemical process. Furthermore, the paper presents an analysis of those technologies from a technical as well as economic point of view. In addition, the paper aims to draw attention to the fact that the generation of hydrogen using renewable energy should be imposed as a logical and proper way to store solar energy in the form of chemical energy.

Key words: solar energy, hydrogen, electrolysis, fuel cells