

Andrzej NOWROT, Sergiusz BORON  
Politechnika Śląska  
Katedra Elektryfikacji i Automatykacji Górnictwa  
andrzej.nowrot@polsl.pl; sergiusz.boron@polsl.pl

## NAJNOWSZE OSIĄGNIĘCIA NA PŁASZCZYŹNIE FIZYKI I CHEMII ORAZ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ W ASPEKCIE WZROSTU WYDAJNOŚCI PROCESÓW PRZERÓBCZYCH NA STYKU PRZEMYSŁÓW WĘGLOWEGO I ENERGETYCZNEGO

**Streszczenie.** Rozwój inżynierii materiałowej oraz najnowsze wyniki badań stosowanych w zakresie fizyki i chemii ciała stałego umożliwiły opracowanie nowych metod kontroli jakości i przetwarzania paliw stałych. W skali laboratoryjnej powstały zaawansowane metody wytwarzania energii elektrycznej z węgla z pominięciem przetwarzania na energię cieplną i mechaniczną. Ogół tych procesów umożliwia wzrost sprawności energetycznej wytwarzania energii elektrycznej. Jest to szczególnie istotne zagadnienie z punktu widzenia krajów, w których energetyka opiera się na węglu kamiennym lub brunatnym.

**Słowa kluczowe:** energetyka, ogniwa paliwowe, górnictwo

## THE NEW TECHNOLOGY METHODS IN PHYSICAL CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE OF HIGHER PERFORMANCE OF PROCESSING TECHNIQUES IN THE COAL INDUSTRY AND ENERGY

**Summary.** The new developments in materials science and latest results of research in the field of applied physics and solid state chemistry, enabled the new methods for quality and processing control of solid fuels. There are many novel advanced methods of producing electricity from coal based on fuel cell, there is no necessary chemical to thermal and mechanical energy converting. Generally, these processes allows an increase of energy efficiency electricity generation process. This is particularly important in the countries with the energy of coal based.

**Keywords:** energy industry, fuel cells, mining

## 1. Wstęp

Ilość wytwarzanej energii elektrycznej z jednostki masy węgla kamiennego lub brunatnego zależy głównie od wartości energetycznej tego paliwa oraz sprawności energetycznej procesu zamiany energii chemicznej na elektryczną.

Pierwszy z czynników związany jest z jakością węgla, która zależy od zawartości części niepalnych, czyli popiołu. Należy tutaj wyjaśnić pojęcie popiołu, gdyż potoczne znaczenie tego słowa nie odzwierciedla w prawidłowy sposób zachodzących zjawisk. Popiół można zdefiniować jako składnik węgla (węgla rozumianego jako paliwo stałe w postaci kruszywa), który nie ulegnie spaleniu i nie wnosi wkładu do wartości energetycznej – co przedstawia w dobrym przybliżeniu równanie (1).

$$m_w = m_c + m_p, \quad (1)$$

gdzie:

$m_w$  – masa węgla jako paliwa w postaci kruszywa,

$m_c$  – masa palnych związków węgla,

$m_p$  – masa popiołu.

Przykładowo, jeżeli gospodarstwo domowe dla potrzeb opałowych zakupuje 1000 kg węgla kamiennego, to w kruszywie tym może się znajdować 150 kg skał niepalnych oraz 850 kg palnych związków chemicznych węgla. Po spaleniu 1000 kg węgla w piecu powinno pozostać (w najlepszym wypadku), dla tego konkretnego przykładu minimum 150 kg popiołu. Popiół znajduje się więc w węglu w sposób naturalny jeszcze przed jego spalaniem. Jego zawartość zależy m.in. od przebiegu procesu przeróbki oraz od tego, z jakich i gdzie zlokalizowanych pokładów został wydobyty węgiel. Pomiar zawartości popiołu w węglu pozwala oszacować wartość energetyczną paliwa, a tym samym determinuje jego cenę. Nowoczesna metoda pomiaru zawartości popiołu bazuje na pomiarze widma i siły (liczby zliczeń kwantów) promieniowania gamma, które jest skutkiem zawartości w skałach niepalnych śladowych (lecz wystarczających) ilości pierwiastków radioaktywnych (pierwiastki szeregu promieniotwórczego, m.in. uranu i toru). Urządzenie realizujące takie pomiary, o nazwie handlowej „Walker – przenośny popiołomierz”, jest od kilku lat produkowane przez firmę CTT EMAG w Katowicach [10]. Jakość węgla może zostać poprawiana dzięki zastosowaniu dodatkowo (poza standardowym procesem flotacji) nowych technologii wykorzystujących ultradźwięki oraz mikrofałę [8]. Ultradźwięki o wysokim natężeniu powodują powstawanie w cieczach zjawiska kawitacji, które polega na cyklicznym powstawaniu i zapadaniu się w wyniku działania fali mechanicznej pęcherzyków kawitacyjnych wypełnionych parami otaczającej cieczy o ciśnieniu rzędu 1000 barów i temperaturze 6000 K [7]. Tworzy to warunki znacznie przyspieszające reakcje chemiczne. Podobny wpływ na szybkość reakcji ma działanie mikrofał.

Kolejnym parametrem związanym z wartością energetyczną paliw stałych jest zawartość w nich wody. Woda powoduje zwiększenie ciężaru paliwa np. węgla znajdującego się w danej objętości, a podczas spalania węgla (kruszywa) z układu zostaje pobrana energia niezbędna do podgrzania zawartej wody do temperatury wrzenia, energii przejścia fazowego ciec-z-para (gaz) oraz energii podgrzania pary wodnej zawartej w spalinach. Ogół tych procesów powoduje obniżenie wartości opałowej tego paliwa. Badania nad nowoczesnymi metodami pomiaru zawartości wody (w fazie ciekłej lub gazowej) są nieustannie prowadzone [4] i w najbliższym czasie należy się spodziewać nowych rozwiązań w tym obszarze.

## 2. Sprawność procesów wytwarzania energii elektrycznej

Kolejnym istotnym czynnikiem decydującym o ilości wytwarzanej energii elektrycznej z jednostki masy paliwa (np. węgla) jest sprawność energetyczna procesu zamiany energii chemicznej na elektryczną. Proces ten odbywa się dotychczas w elektrowniach ciepłych, a jego przebieg jest powszechnie znany i stosowany od ponad 100 lat (zamiana energii chemicznej w ciepłą, następnie w mechaniczną oraz finalnie w elektryczną) [11]. Na przestrzeni lat ulegał on ulepszeniom, co doprowadziło do kilkunastoprocentowego wzrostu sprawności energetycznej (w skali przemysłowej jest to ogromna zmiana). Orientacyjnie można przyjąć, że sprawność netto współczesnej elektrowni ciepłej wynosi ponad 35%. Wartość ta jest zbliżona zarówno dla elektrowni węglowych, jak i jądrowych, z tym że w tym drugim przypadku jako jeden z etapów następuje zamiana energii jądrowej na ciepłą, a nie chemicznej na ciepłą. Uzyskiwana sprawność energetyczna w dużym stopniu wynika z ograniczeń teoretycznych z punktu widzenia termodynamiki. Wdrożenie kolejnych usprawnień w zakresie np. konstrukcji turbin może zwiększyć tę wartość rzędu ułamka procenta lub co najwyżej kilku procent. Na podstawie dotychczasowej technologii nie jest możliwe natomiast uzyskanie dwukrotnego wzrostu sprawności netto.

W związku z dokonaniem w ciągu ostatnich kilkunastu lat intensywnym postępowaniem na polu inżynierii materiałowej oraz fizyki i chemii ciała stałego zostały opracowane nowe metody konwersji energii chemicznej w elektryczną opierający się na ogniwach paliwowych.

## 3. Technologia ogniw paliwowych

Pierwsze ogniwa paliwowe powstały w XIX wieku. Technologia ta po znacznym usprawnieniu była wykorzystywana począwszy od lat 50. XX wieku przez NASA w programach Gemini oraz Apollo [12]. Zdecydowany wzrost zainteresowania ogniwami paliwowymi nastąpił dopiero w ciągu ostatnich kilkunastu lat, co jest związane ze

zdecydowanym obniżeniem kosztów ich wytwarzania i wzrostem sprawności energetycznej. Obecne ogniwa paliwowe cechują się sprawnością przekraczającą 80% (ogniwa wodorowe). Dzięki temu stały się one niezwykle atrakcyjne dla przemysłu i transportu. Na rys. 1 przedstawiono zespół ogniw paliwowych typu PEMFC zasilanych wodorem (elektrolit stanowi spolimeryzowany fluorkowy kwas sulfonowy w postaci membrany). Układ ten o łącznej mocy 100 kW i całkowitej masie 1650 kg [6] został zastosowany do zasilania silników elektrycznych w szynobusie opracowanym przez Railway Technical Research Institute, Tokio, Japan.



Rys. 1. Zespół ogniw paliwowych wraz z oprzyrządowaniem o łącznej mocy 100 kW dla potrzeb zasilania szynobus

Fig. 1. Exterior of 100 kW class PEMFC system for railway vehicle

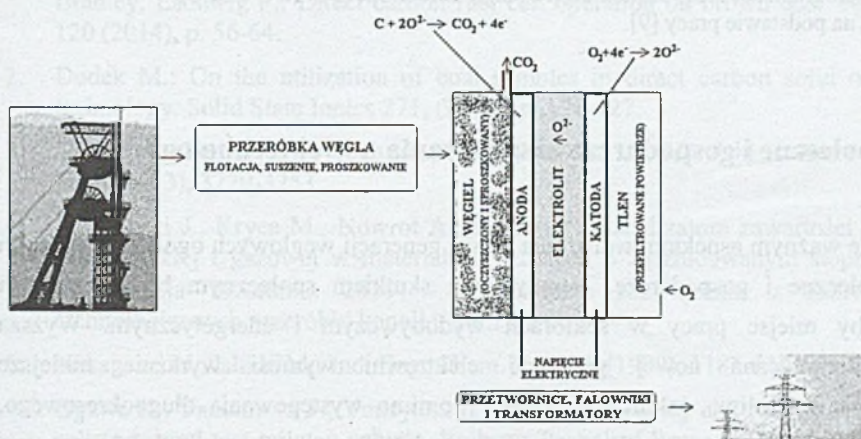
Źródło: Zdjęcie na podstawie pracy [6].

Ogniwa paliwowe umożliwiają elektrochemiczne spalanie (utlenianie) paliwa doprowadzonego w sposób ciągły do elektrody ujemnej w tlenie (pochodzącym np. z powietrza) doprowadzonym w sposób ciągły do dodatniej elektrody [13]. W tego typu ogniwach podstawowym paliwem jest wodór. W kolejnych etapach powstały ogniwa zasilane węglowodorami. Niezwykle cennym osiągnięciem ostatnich kilkunastu lat są ogniwa DC-SOFC (direct carbon solid oxide fuel cell), w których paliwem jest węgiel [9, 2, 1]. W ogniwach DC-SOFC zachodzi reakcja elektrochemicznego utlenienia węgla do dwutlenku węgla (2) oraz reakcje (3) i (4) [5, 3].



Powyższe równania pozwalają na „obieg” gazów, w którym głównym, uwalnianym do atmosfery gazem jest dwutlenek węgla. Tlenek węgla, o ile zostanie wydzielony z układu, musi zostać utleniony do dwutlenku węgla za pomocą kolejnego ogniwa paliwowego, dedykowanego dla CO.

W odróżnieniu od elektrowni ciepłych, w elektrowniach opartych na ogniwach paliwowych, zamiana energii chemicznej na elektryczną następuje bezpośrednio, z pominięciem energii cieplnej i mechanicznej. Ogniwa paliwowe mogą zostać zlokalizowane na terenie zakładów górniczych bez potrzeby transportu węgla na duże odległości. Na rys. 2 przedstawiono schemat ideowy elektrowni opartej na ogniwach paliwowych zasilanych węglem. W odróżnieniu od ogniw zasilanych wodorem lub alkoholami, które pracują w temperaturze pokojowej, ogniwa DC-SOFC do poprawnej pracy wymagają temperatury w zakresie 600-850°C. Węgiel, który jest paliwem musi zostać odpowiednio spreparowany przed wprowadzeniem do ogniwa – wymagana jest odpowiednia czystość i granulacja na poziomie 1 – 200  $\mu\text{m}$  [2].



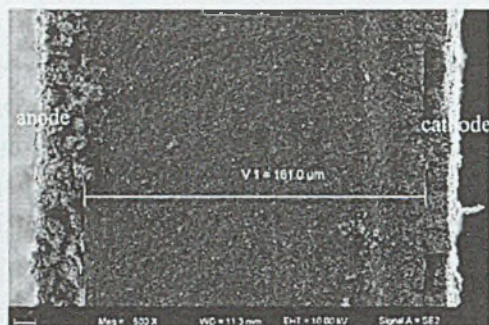
Rys. 2. Schemat ideowy elektrowni opartej na ogniwach paliwowych zasilanych węglem (DC-SOFC) i zintegrowanej z kopalnią

Fig. 2. Exterior idea schematic of a power plant based on carbon fuel cell (DC-SOFC), integrated with the mining plant

Źródło: Opracowanie własne.

Przekrój poprzeczny węglowego ogniwa paliwowego przedstawiono na zdjęciu – rys. 3 wykonanym skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) w ramach pracy [9]. Wymiary elektrod są rzędu kilkunastu mikrometrów, natomiast warstwa elektrolitu jest mniejsza od 200  $\mu\text{m}$ . Napięcie elektryczne, jakie powstaje w tego typu ogniwach paliwowych jest rzędu 1,1 V (bez obciążenia), a maksymalna moc na jednostkę powierzchni ogniwa (przeciwległych elektrod) 300 – 350  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Struktury typu SOFC należą do jedynych, w których występuje transport anionów tlenowych przez elektrolit.

W powstających aplikacjach przemysłowych stosuje się łączenie szeregowe wielu ogniw paliwowych, aby uzyskać wyższe napięcie. W dalszym etapie stały prąd elektryczny wytworzony w „stosie” ogniw jest przetwarzany na prąd zmienny i transformowany, celem wprowadzenia do sieci elektroenergetycznej.



Rys. 3. Zdjęcie przekroju poprzecznego przez ogniwo paliwowe DC-SOFC wykonane mikroskopem elektronowym SEM. Na zdjęciu uwidoczniono anodę, warstwę elektrolitu oraz katodę

Fig. 3. SEM micrographs of cross section of the single carbon fuel cell (DC-SOFC)

Źródło: Zdjęcie na podstawie pracy [9].

#### 4. Skutki społeczne i gospodarcze zastosowania nowej technologii

Niezwykle ważnym aspektem wdrożenia nowej generacji węglowych ogniw paliwowych są skutki społeczne i gospodarcze. Negatywnym skutkiem społecznym będzie znaczna redukcja liczby miejsc pracy w sektorach wydobywczym i energetycznym. Wyższa sprawność energetyczna nowej generacji elektrowni wymusi wyraźnie mniejsze zapotrzebowanie na paliwo, jakim jest węgiel (pomimo występowania długookresowego, systematycznego wzrostu zapotrzebowania na energię). Ponadto, bezpośrednia konwersja energii chemicznej na elektryczną znacznie uprości strukturę elektrowni i w dużo większym stopniu będą w niej występowały elementy „bezobsługowe”. W skali globalnej pozytywnym skutkiem ekonomicznym będą niższe koszty energii elektrycznej. Jeżeli wdrożenie pierwszych węglowych elektrowni paliwowych nastąpi w perspektywie najbliższych 15-20 lat, to niezbędne stanie się podjęcie z dużym wyprzedzeniem działań zaradczych, minimalizujących spodziewane negatywne skutki społeczne.

#### 5. Podsumowanie

Współcześnie stosowane metody wytwarzania energii elektrycznej na skalę przemysłową w dominującym stopniu bazują na elektrowniach ciepłych (węglowych lub jądrowych), zapewniając sprawność energetyczną na poziomie nieco ponad 35%. Ogniwa paliwowe zasilane węglem stanowią nową technologię, przetestowaną w znacznym stopniu w warunkach laboratoryjnych. Biorąc pod uwagę wysokie tempo, w jakim ogniwa wodorowe i węglowodorowe znajdują coraz szersze zastosowanie (samochody, elektryczne zespoły

trakcyjne, aparaty telefonii komórkowej), należy się spodziewać, że w perspektywie najbliższych kilkunastu lat równie duży sukces odniosą ogniwa zasilane węglem. Obecnie prowadzone badania naukowe w zakresie DC-SOFC koncentrują się na obniżeniu temperatury pracy tych ogniw oraz na dalszym obniżeniu kosztów ich produkcji. Technologia ta pozwoli na niemal dwukrotnie większą sprawność energetyczną w stosunku do elektrowni ciepłych.

## Bibliografia

1. Adam C. Rady, Giddey S., Kulkarni A., Sukhvinder P., Badwal S., Bhattacharya S., Bradley, Ladewig P.: Direct carbon fuel cell operation on brown coal. *Applied Energy* 120 (2014), p. 56-64.
2. Dudek M.: On the utilization of coal samples in direct carbon solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics* 271, (2015), p. 121-127.
3. Dudek M., Tomczyk P., Socha R., Skrzypkiewicz M., Jewulski J.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013), 3229-3253.
4. Dziubiński J., Kryca M., Nowrot A.: Konstrukcja analizatora zawartości wody w fazie stałej, ciekłej i gazowej w materiałach skalnych o zróżnicowanym stopniu granulacji. Konferencja Przeróbka 2014 – Nowoczesne rozwiązania z zakresu procesów technologicznych przeróbki kopalin, Szczyrk 2014.
5. Nakagawa N., Ishida M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, (1988), 1181-1185.
6. Ogawa K., Yamamoto T., Yoneyama T.: Energy efficiency and fuel consumption of fuel cells powered test railway vehicle. Railway Technical Research Institute, Tokyo, Japan: [www.railway-research.org/IMG/pdf/ps.2.26.pdf](http://www.railway-research.org/IMG/pdf/ps.2.26.pdf)
7. Suslick K.S., Didenko Y., Fang M.M., Kolbeck K.J., McNamara III, Wong M.: Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 1999.
8. Wencheng Xia, Jianguo Yang, Chuan Liang.: A short review of improvement in flotation of low rank/oxidized coals by pretreatments. *Powder Technology* 237, (2013), p. 1-8.
9. Yongmin Xie, Weizi Cai, Jie Xiao, Yubao Tang, Jiang Liu, Meilin Liu.: Electrochemical gas electricity cogeneration through direct carbon solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 277, (2015), p. 1-8
10. Centrum Transferu Technologii EMAG: <http://www.cttemag.pl/www/cttemag.pl/index.php/index.php/product/show/id/9>
11. Encyklopedia PWN: <http://encyklopedia.pwn.pl/haslo/elektrownia-cieplna>
12. NASA: [http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen\\_2009.html](http://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html)
13. Encyklopedia PWN: <http://encyklopedia.pwn.pl/haslo/ogniwo-paliwowe;3950270.html>

**Abstract**

Nowadays, methods of industrial production of electricity based on predominant reliance on thermal power plants (coal or nuclear), ensuring energy efficiency at just over 35%. Fuel cell power plants represent a new technology extensively tested in laboratory conditions. The hydrogen and hydrocarbon fuel cell is increasingly used (cars, electric multiple units, cameras, mobile phones). It is expected that in the next several years will succeed equally large cell power plants. A very important aspect of the implementation of a new generation of coal-fired fuel cells are the social and economic consequences. Negative effect on society will a significant reduction in the number of jobs in the mining and energy sectors and positive economic effect will the lower electricity costs.