Streszczenie

Amoniak (NH_3) jest substancją chemiczną składającą się stechiometrycznie w 75% z wodoru i 25% azotu co powoduje, że jest on uważany za obiecujące, niskoemisyjne paliwo alternatywne. Ma porównywalną objętościową gęstość energii do takich paliw jak: LNG (ang. *liquefied natural gas*), CNG (ang. *compressed natural gas*), LPG (ang. *liquefied petroleum gas*) czy czysty wodór. Dodatkowo może być przechowywany w korzystnych warunkach – ok. -33°C w ciśnieniu 1 bar czy 20°C w ciśnieniu 10 bar. Zastosowanie amoniaku w przemyśle energetycznym przynosi korzyści w postaci redukcji emisji CO_2. Jednak jego bezpośrednie spalanie np. w silnikach spalinowych powoduje zwiększenia emisji NO_X. Aby ograniczyć emisję obu wymienionych gazów cieplarnianych oraz jednocześnie zwiększyć sprawność procesu konwersji energii chemicznej na elektryczną, bada się zastosowanie amoniaku w stałotlenkowych ogniwa paliwowych (SOFC, ang. *solid oxide fuel cell*), których temperatura pracy jest niższa od temperatury powstawania termicznych NO_X. Ze względu na ten fakt, technologia stałotlenkowych ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem (NH_3-SOFC, ang. *ammonia-fueled solid oxide fuel cell*) ma potencjał do szerokiego zastosowania w dekarbonizacji wybranych gałęzi energochłonnych procesów energetycznych, wielkoskalowych systemów magazynowania energii odnawialnej oraz pokładowych źródeł energii do napędu średnich i dużych jednostek morskich. Osiągnięcie tych celów wymaga jednak kompleksowego badania możliwości zastosowania amoniaku w systemach na bazie SOFC z uwzględnieniem różnych sposobów przetwarzania paliwa oraz pomiarów w projektowych i poza projektowych stanach pracy.

Badania przedstawione w rozprawie zostały podzielone na cztery sekcje: (i) badanie bezpośrednio zasilanego amoniakiem pojedynczego ogniwa SOFC (DA-SOFC, ang. *direct ammonia solid oxide fuel cell*) o wymiarach 5 cm × 5 cm, (ii) badania rozwojowe stosów NH_3-SOFC, (iii) analiza *post-mortem* ogniw i stosów oraz (iv) badanie numeryczne instalacji zawierającej NH_3-SOFC. Takie podejście pozwoliło na pełną i szczegółową analizę zastosowania stałotlenkowych ogniw paliwowych zasilanych amoniakiem w przemyśle, począwszy od badań podstawowych, a skończywszy na badaniach i rozwoju technologii SOFC.

W pierwszej części badań wykonano charakterystykę osiągów pojedynczych ogniw paliwowych pracujących w trybie DA-SOFC. Głównym jej celem było określenie zależności prądowo-napięciowych (I-V) ogniw oraz określenie poziomu ich degradacji w zależności od czasu pracy. Pomiary wykonywano dla stałotlenkowych ogniw paliwowych o grubości warstwy nośnej – części anodowej – ogniw 400 oraz 1000 μm w celu określenia jej wpływu na proces bezpośredniego krakingu wewnętrznego (DIC, ang. *direct internal cracking*) zachodzącego na katalizatorze niklowym będącym jednym z jej składników. Badania eksperymentalne wykazały, że ogniwa bezpośrednio zasilane amoniakiem niezależnie od grubości warstwy nośnej pękają podczas pracy. W celu określenia powodów awarii przeprowadzono analizę numeryczną oraz *post-mortem* ogniw. W części obliczeniowej posłużono się oprogramowaniem *OpenFoam®* do analizy termodynamicznej oraz mechaniki płynów (CFD, ang. *computational fluid dynamics*) rozwiniętym o kinetyczną metodę modelowania procesów elektrochemicznych. W wykorzystanym module *OpenFuelCell*, jako autorski dodatek wprowadzono człon źródłowy odpowiedzialny za kraking wewnętrzny amoniaku na katalizatorze niklowym oraz dodatkowe człony w modelu kinetycznym definiujące straty stężeniowe zarówno na elektrodzie powietrznej, jak i paliwowej. Obliczenia pozwoliły na określenie gradientu temperatury wewnątrz ogniwa paliwowego pracującego w trybie DA-SOFC niemożliwe do weryfikacji eksperymen-

Krystian Machej

talnej. Ponadto przeprowadzono analizę krakingu amoniaku w anodzie SOFC w celu określenia teoretycznej emisji NH_3. Na podstawie analizy numerycznej dla trzech grubości podłoża: 200, 400, 1000 μm ustalono, że pocienienie grubości ogniw oraz redukcja ich temperatury pracy zmniejsza konwersję amoniaku, prowadząc do wzrostu jego emisji. Niemniej jednak, grubsza warstwa podłoża prowadzi do wyższych gradientów temperatury w ogniwie (do 70°C), co może przyczynić się do pęknięcia ogniwa podczas pracy w trybie bezpośredniego wewnętrznego krakingu, choć może również charakteryzować się większą wytrzymałością mechaniczną.

Następnie, w rozprawie przedstawiono eksperymentalne badania wpływu zmiennych warunków pracy, takich jak obciążenie prądowe i przepływ paliwa, na poziom degradacji oraz wydajność 10 ogniwowego stosu NH_3-SOFC zintegrowanego z zewnętrznym reaktorem krakingu amoniaku. Celem badania była symulacja profilu obciążenia barki napędzanej systemem NH_3-SOFC z zestawem baterii litowo-jonowych pozwalającego na zmniejszenia ilości nieustalonych stanów pracy stosów ogniw. Jako punkt wyjścia do symulacji zmiennego cyklu pracy barki zastosowano dostępne w literaturze charakterystyki zapotrzebowania na moc napędową tego typu jednostki. Badania wykazały, że średnia degradacja stosu w ciągu 550 godzin w różnych warunkach, w tym w dynamicznej zmianie stanów pracy, wynosi około 0,38%. Ponadto zaobserwowano spadek całkowitego oporu powierzchniowego (ASR, ang. *area-specific resistance*) w pierwszych godzinach eksperymentu, pomimo zmian w trybach pracy i ilości dostarczanego paliwa. Najniższą wartość ASR zaobserwowano około 200 godzin, po czym nastąpił stały wzrost aż do końca eksperymentu. Żaden z wybranych i zweryfikowanych trybów pracy, ani ich wariantów, nie spowodował znaczących spadków napięcia stosu. Eksperyment wykazał, że maksymalna zmierzona sprawność elektryczna stosu NH_3-SOFC dla pracy przy 20% redukcji obciążenia w stosunku do punktu pracy wyniosła 62,54%, przy 77% stopniu wykorzystania paliwa. Przy nominalnym obciążeniu 24 A, napięcie referencyjnego ogniwa wynosiło 0,89 V, a moc i sprawność elektryczna stosu wynosiły kolejno 204 W oraz ok. 60%. W tej części badań podjęto również próbę przeprowadzenia analiz stosów DA-SOFC oraz stosu zasilanego rozrzedzonym amoniakiem symulującym 50% pre-kraking (P-C, ang. *pre-cracking*). W obu przypadkach zostały zmierzone charakterystyki zależności napięcia stosu od natężenia prądu, które wykorzystano w dalszej części pracy - części numerycznej, jednak same stosy ulegały awarii po kilku godzinach pracy.

Trzecia część wyników rozprawy dotyczy analizy *post-mortem* pojedynczych ogniw półtechnicznych oraz stosów. Badania wykazały, że praca w trybie bezpośredniego zasilania amoniakiem – DA-SOFC – nie może zostać zaimplementowana w badanych typach ogniw w sposób jaki badano je w trakcie realizacji rozprawy. Jednak analiza zidentyfikowała również różne przyczyny awarii dla pojedynczych ogniw oraz dla stosów ogniw. W przypadku ogniw półtechnicznych 5 cm × 5 cm awarie związane były z uszkodzeniem mechanicznym ogniw, natomiast w przypadku stosów, na podstawie wyników uważa się, że za awarię odpowiadała korozja elementów stalowych oraz, w konsekwencji, wewnętrzne spalanie wodoru lub amoniaku. W obu przypadkach nie zaobserwowano nitryfikacji ogniw.

Czwarta sekcja przedstawia wyniki badań numerycznych, które analizują skutki zmiany stanów pracy systemu energetycznego opartego na NH_3-SOFC. Analiza opisuje, w jaki sposób charakterystyka systemu zmienia się przy pracy w trybie pre-crackingu (P-C), a jak trybie bezpośredniego krakingu wewnętrznego (DIC). Badanie numeryczne zostało zweryfikowane na podstawie pomiarów wykonanych na stosach ogniw (w trybach DIC, P-C oraz symulowanego za pomocą N_2 i H_2 amoniaku) i wykorzystuje model zredukowanego obwodów (ROM, ang.

reduced order modeling). Metoda ta pozwala na przełożenie eksperymentalnych wyników stosów na badania numeryczne systemu energetycznego koncentrujące się na określeniu wydajności oraz produkcji ciepła. Przedstawione rezultaty badań wypełniają istotną lukę związaną z niewielką bazą danych dotyczących analiz instalacji NH_3-SOFC z uwzględnieniem pomiarów eksperymentalnych stosów ogniw. Rezultaty wykazują, że sprawność elektryczna stosów SOFC o sumarycznej mocy 100 kW zasilanych amoniakiem w trybie DIC oraz P-C może osiągnąć 60% przy sprawności elektrycznej netto wynoszącej 55%, co daje prawie 10% wyższą sprawność elektryczną netto systemu niż w przypadku zasilania instalacji wodorem. Ponadto badania numeryczne na podstawie danych eksperymentalnych wykazały, że system może działać w zakresie od 20 kW do 250 kW, w zależności od dostarczanego paliwa, utleniacza oraz wymaganego obciążenia instalacji. Jednak duży wzrost przepływu paliwa i praca na przeciążeniu względem projektowanego punktu pracy wiąże się z kilkuprocentowym spadkiem sprawności elektrycznej systemu. W końcowej części pracy określono, w jaki sposób można poprawić sprawność całego łańcucha *Power-to-Ammonia-to-Power* poprzez zastosowanie wybranych systemów NH_3-SOFC w odniesieniu do silników spalinowych zasilanych amoniakiem.

Krystian Machay