

ВОДОРОДЪТ – НАЙ-ЕКОЛОГИЧНО ЧИСТОТО ГОРИВО

¹Миглена Славова, ²Радка Томова

¹Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН

²Медицински университет – Плевен

²Шуменски университет „Епископ Константин Преславски“

Резюме. Водородът може да бъде получен при електролиза на водата с помощта на различни възобновяеми енергийни източници и да бъде съхранен до момента, в който е необходим. Получаван от най-разпространеното химично съединение, водородът е енергийният източник с потенциал да намали зависимостта на икономиката от нефта. Той е най-чистото гориво, защото единственият продукт от окислението му е вода, т.е. не се образуват никакви вредни продукти. В настоящата работа се разглежда принципът на действие на т.нар. горивни клетки, в които водородът се окислява с кислорода от въздуха. Това са електрохимични клетки, в които химическата енергия се преобразува в електрическа. Според принципа на действие горивните клетки са три вида: с протон-проводящ електролит; с електрон-проводящ електролит; двойномембранны. Горивни клетки се използват в сградни инсталации за захранване с електричество и за отопление, както и в транспорта. Превозните средства с горивни клетки са класифицирани като транспорт с нулеви емисии. Включването на предоставената информация в учебното съдържание ще обогати знанията на учениците за съвременните екологични тенденции за намаляване на парниковите газове.

Ключови думи: водород; горивни клетки; екологични тенденции; средно образование

Предимства на водорода като енергиен източник

Принципът за съхраняване на електрическата енергия от възобновяеми източници предполага превръщането ѝ в друг вид енергия: механична, топлина или химическа, и отново възможност тази енергия да се преобразува в електрическа. Най-универсален се оказва подходът за преобразуване чрез химически процес, който позволява обратимост към електрическа енергия. Пътищата за това са два – съхранение на енергията в батерии и съхранение под формата на водород, който, ако е произведен чрез електролиза на вода, използвайки енергия от възобновяеми източници, затваря т.нар. зелен енергиен цикъл вода – водород – вода (Pandev et al., 2017) (фиг. 1).



Фигура 1. Зелен енергиен цикъл вода – водород – вода (Slavova, 2019)

Водородът притежава три пъти по-висока калоричност в сравнение с бензина и сам по себе си не е взривоопасен (Abrashev et al., 2017) и няма корозионно действие върху металите. При окислението му се получава екологично чистият продукт вода, т.е. освен висококалорично гориво водородът е и екологично целесъобразен енергоносител (Nakamori & Drimo, 2004). Преимуществовата на водорода като мощен енергоносител се изразяват не само в неговата висока енергийна ефективност при окислението, но и в способността му при свързването с кислорода да произвежда електрическа енергия в горивните елементи (Katsutoshi, 2015). Изтичането на водород не замърсява околната среда, но не трябва да се забравя, че той все пак е запалим газ. Въпреки това експлозия е малко вероятна – необходима е голяма концентрация на водород, а тъй като е най-лекият газ, той изтича нагоре и при взрив пораженията са във вертикална посока, т.е. на малка площ.

Смята се, че в недалечно бъдеще водородът ще формира основната енергийна инфраструктура на следващите поколения, заменяйки днешните въглерод-съдържащи горива като природен газ, нефт и въглища. Предвижда се новата водородна икономика да замени днешната енергийна икономика, базирана на изкопаеми горива, и този процес вече набира скорост (Vladikova et al., 2019).

Горивни клетки

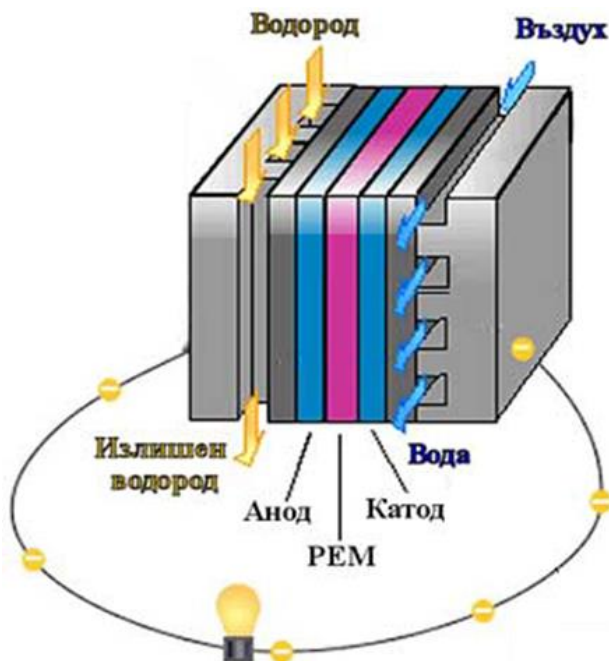
Идеята за дизайн на горивна клетка е предложена още през 1839 г. от сър Уилям Гроув, но по онова време технологиите, необходими за създаването на материалите за изработване на горивна клетка, все още не са достатъчно напреднали. Поради това първият работещ прототип е създаден чак през 1959 г. от Франсиз Томас Бейкън. През 60-те години на миналия век космическите кораби Gemini и Apollo използват горивни клетки за производство на електроенергия, топлина и питейна вода на борда си (Warshay & Prokopius, 1989).

Името „горивна клетка“ предполага протичането на горене, но това съвсем не е така – в горивната клетка протича окисление на водорода, а като страничен продукт се образува само вода. Три са основните принципни схеми на работа на горивните клетки. Първата работи с обмен на протони, като водата се образува на катода, втората – с обмен на кислородни йони и водата се образува на анода, а третата съчетава първите две, като по средата между анода и катода има т.нар. централна мембрана, където се срещат протоните и кислородните аниони и образуват водата. Друго предимство произтича от факта, че горивните клетки нямат движещи се части, следователно те работят почти безшумно.

Оригиналната концепция на горивната клетка е протон-проводяща, използваща като електролит протон-проводяща полимерна мембрана (РЕМ) (Borisov et al., 2017). Конструкцията на такава клетка е доста елементарна от гледна точка на теорията, но твърде сложна и скъпа от гледна точка на практиката. На анода подаваният водород се разделя на протони H^+ и електрони. Тъй като полимерната мембрана е електроизолатор, електроните „заобикалят“ по външен проводник, осигурявайки електрическа енергия за консуматора. От друга страна, мембраната е протон-проводяща. Затова протоните преминават през нея и стигат до катодното пространство. Там кислородът от въздуха свързва електроните и образува кислородни аниони O^{2-} , които се свързват с протоните (фиг.2).

Основните недостатъци на РЕМ горивните клетки са цената на производството на РЕМ и нуждата от корозионно устойчиви материали за катода. За сметка на това РЕМ горивните клетки могат да използват и други горива освен водород, като метанол, етанол и др.

В опит да се преодолеят недостатъците на РЕМ-горивната клетка, е създадена технология, при която през електролита се транспортират кислородните йони. В случая процесът протича по различен начин – на катода на горивната клетка кислородът се свързва с електрони, формирайки кислородни йони. Този тип клетки са твърдооксидна кислород-проводяща мембрана, пропускаща кислородните йони. От страната на анода тези йони се свързват с водорода. При това се освобождават електрони и се образува вода. Основният

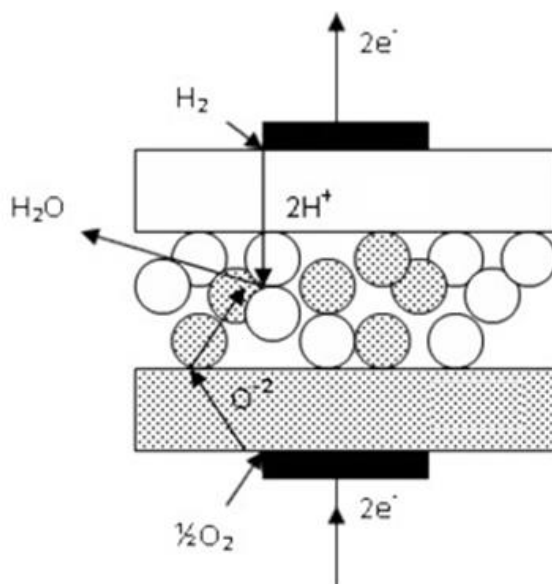


Фигура 2. Устройство на протон-проводяща горивна клетка (Kakati & Deka, 2007)

недостатък на кислород-проводящата горивна клетка е, че водата се получава на същото място, където се подава водородът, и затова трудно се отвежда (Raikova et al., 2017).

Най-новият дизайн на горивна клетка е т. нар. двойномембранна горивна клетка, която съчетава анодната част на PEM и катодната част на твърдооксидните горивни клетки (фиг. 3). Водата се образува в централна мембрана, разположена по средата между протон-проводящия и кислород-проводящия електролит. Така се елиминира основният конструктивен недостатък и на двата типа горивни клетки (Stoynov et al., 2013).

Всеки от описаните видове има разработени модификации, работещи в обратим режим – и като горивна клетка, и като електролизна клетка (Vladikova et al., 2017). Така се получават източници на ток и се разширяват областите им на приложение.

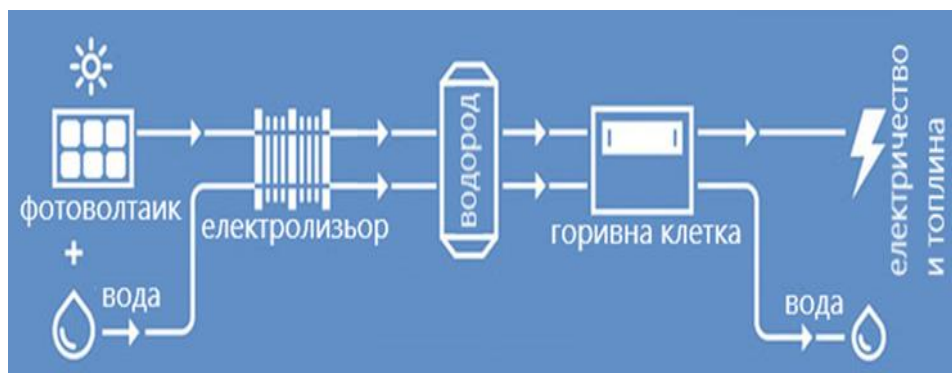


Фигура 3. Устройство на двойномембранна горивна клетка (Vladikova et al. 2014)

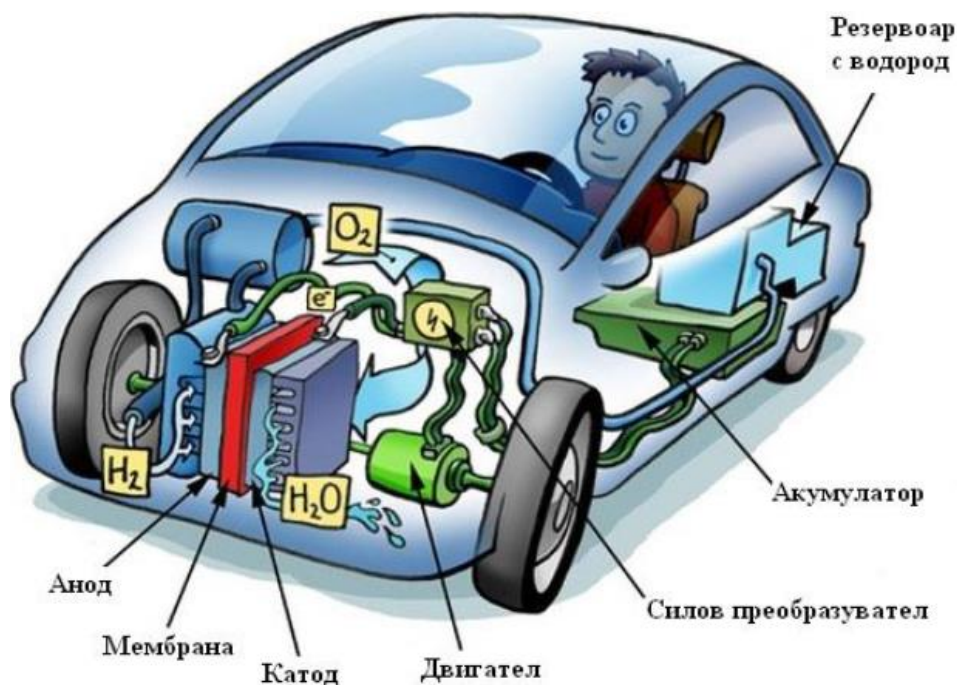
Приложения на горивните клетки

Различен брой горивни клетки могат да се свързват, като образуват стак, а стаковете могат да се комбинират в по-големи формации. Затова системите с горивни клетки се различават значително по размер и мощност. Произвеждат се от преносими системи за презареждане на мобилни телефони, до многомегаватови инсталации, осигуряващи електричество и отопление на сгради. Основните области на приложение на горивните клетки са три. (1) Комбинирани устройства за отопление и електричество – горивните клетки се използват в устройства за непрекъснато комбинирано захранване с електроенергия и топлина (CHP). Тези системи са чисти, тихи и надеждни. Мощността им е между 5 kW и 100 kW. Прилагат се за захранване на различни обекти – от градски търговски и индустриални центрове до отдалечени от електропреносната мрежа сгради. CHP системите обикновено се комбинират с ВЕИ и електролизьор, които осигуряват производството на водород, с което зеленият водороден цикъл се затваря. Това осигурява и пълна енергийна независимост (фиг. 4) (Shabani et al., 2010); (2) Транспортни средства (фиг. 5) – за разли-

ка от двигателите с вътрешно горене, чийто коефициент на полезно действие е по-малък от 40%, ефективността на горивните клетки обикновено е между 40% и 60%. Първият експериментален модел на миниван с горивни клетки е създаден през 1966 г. и е изминавал до 250 km с едно зареждане с водород. Оттогава над 30 фирми от Европа, САЩ и Азия са създали над 150 модела транспортни средства с мощност на горивните клетки от 6 kW до над 100 kW. Днес в над 100 града по цял свят част от линиите на градския транспорт се обслужват от автобуси с горивни клетки. Няколко големи автомобилни компании, като „Тойота“, „Мерцедес“, „Хонда“ и „Хюндай“, вече имат масово производство на автомобили с горивни клетки. Първите масово произведени железопътни превозни средства са пет 3,6-тонни водородни вагонетки, предназначени за рудници в Република Южна Африка. Въведени са в експлоатация през 2012 г. и се задвижват с горивни клетки по 17 kW. През октомври 2017 в град Фошан, Южен Китай, потеглиха 8 трамвайни мотриси, задвижвани с водород. През септември 2018 г. първите в света два търговско-пътнически влака, задвижвани с водород, потеглиха в Долна Саксония, Германия. На всяка мотриса са разположени горивни клетки с мощност 200 kW и покривни резервоари, които съхраняват 99 kg водород при 350 бара, като консумацията е около 0.3 kg/km, което дава обхват от 600 km при скорост до 140 km/h. (3) Батерии с горивни клетки – горивните клетки се използват като резервно (батерийно) електрозахранване. Мощността им варира от 1W ÷ mW. Първата произведена батерия от този тип е с мощност 4 W и е предназначена за зареждане на мобилни телефони и други портативни устройства.



Фигура 4. Схема на приложение на зеления енергиен цикъл вода – водород – вода за стационарно захранване на сгради



Фигура 5. Устройство на автомобил с горивна клетка (Wipke et al., 2007)

Заклучение

В заключение може да се каже, че водородът, като гориво с нулеви емисии става все по-достъпен за масовия пазар, благодарение на целенасочената подкрепа от страна на правителства, производители и разрастващата се инфраструктура от станции за производство и зареждане с водород.

За съжаление, в България все още няма нито една зарядна станция за водород. Но на 28.08.2018 г., на проведената в София среща на високо равнище по въпросите на водорода (фиг. 6), правителството пое ангажимент към Европа до 2025 г. на територията на страната ни да работят 10 такива зарядни станции.



Фигура 6. Първите два масово произведени водородни автомобиля по време на представянето им в България

REFERENCES

- Abrashev, B., Spassov, T., Pandev, M., Vassilev, S. & Popov, A. (2017). Hydrogen sorption and electrochemical properties of Ti-Fe based alloys synthesized by mechanical alloying. *Bulg. Chem. Commn.*, 49C, 247 – 253.
- Borisov, G., Avramov, S., Petkucheva, E., Lefterova, E., Slavcheva, E. & Lehnert, W. (2017). Effect of sintering temperature on performance and durability of HT-PEFC cathodes. *Bulg. Chem. Commn.*, 49C, 179 – 185.
- Kakati, B.K. & Deka, D. (2007). Effect of resin matrix precursor on the properties of graphite composite bipolar plate for PEM fuel cell. *Energy & Fuels*, 21, 1681 – 1688.
- Katsutoshi, O. (2015). Fundamental theories on a combined energy cycle of an electrostatic induction hydrogen electrolytic cell to produce fully sustainable hydrogen energy. *Electrical Eng. Japan*, 190(2), 1 – 9.
- Nakamori, Y. & Orimo, S. (2004). Li-N based hydrogen storage materials. *Matt. Sci. & Eng. B*, 108, 48 – 50.

- Pandev, M., Lucchese, P., Mansilla, C., Le Duigou, A., Abrashev, B. & Vladikova, D. (2017). Hydrogen economy: the future for a sustainable and green society. *Bulg. Chem. Commn.*, 49C, 84 – 92.
- Raykova, G., Krezhov, K., Genov, I., Thorel, A., Chesnaud, A., Malakova, T., Vladikova, D. & Stoynov, Z. (2017). Structural and electrochemical characterization of yttrium doped barium cerate $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ for applications in solid oxide fuel cells. *Bulg. Chem. Commn.*, 49C, 162 – 170.
- Shabani, B., Andrews, J. & Watkins, S. (2010). Energy and cost analysis of a solar-hydrogen combined heat and power system for remote power supply using a computer simulation. *Solar Energy*, 84, 144 – 155.
- Slavova, M. (2019). Ecological transport – what is hydrail. *Mechanica, transport, comunicatii*, 17(3), ix13- ix18 [In Bulgarian].
- Stoynov, Z.B., Vladikova, D.E. & Mladenova, E.A. (2013). Gigantic enhancement of the dielectric permittivity in wet yttrium-doped barium cerate. *J. Solid State Electrochem.*, 17, 555 – 560.
- Vladikova, D., Stoynov, Z., Chesnaud, A., Thorel, A., Viviani, M., Barbucci, A., Raikova, G., Carpanese, P., Krapchanska, M. & Mladenova, M. (2014). Application of yttrium doped barium cerate for improvement of the dual membrane SOFC design. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 21561 – 21568.
- Vladikova, D., Stoynov, Z., Burdin, B., Raikova, G., Krapchanska, M., Thorel, A. & Chesnaud, A. (2017). Reversibility in an innovative dual membrane fuel cell design. *Machines, Technologies, Materials*, 11, 190 – 194.
- Vladikova, D., Pandev, M. & G Raikova, G. (2019). *Fuel cells and hydrogen: identification of deployment legal rules and administrative process, as well as barriers and approaches for their removal*. Sofia: IEES – BAS.
- Warshay, M. & Prokopius, P.R. (1989). *The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow*. Washington: NASA.
- Wipke, K., Welch, C., Thomas, H., Sprik, S., Gronich, S. & Garbak, J. (2007). Controlled hydrogen fleet and infrastructure demonstration and validation project initial fuel cell efficiency and durability results. *World Electric Vehicle J.*, 1, 229 – 235.

HYDROGEN – MOST ENVIRONMENTALLY FRIENDLY FUEL

Abstract. Hydrogen can be obtained from the electrolysis of water by various renewable energy sources and stored until needed. Obtained from the most common chemical compound, hydrogen is the energy source with the potential to reduce the economy's dependence on oil. It is the environmentally friendly cleanest fuel because its only oxidation product is water, ie. no harmful products are formed. In the present work is considered the principle of action of so-called fuel cells in which hydrogen is oxidized by oxygen from the air. These are electrochemical cells in which chemical energy is converted into electrical energy. According to the principle of operation the fuel cells are three types: with proton-conducting electrolyte; with electron-conducting electrolyte and with dual membrane. Fuel cells are used in buildings for electricity and heating, as well as for transport. Vehicles with fuel cells are classified as zero emission transportation. The inclusion of the information in the in the course content will enrich students' knowledge of current environmental trends in greenhouse gas reduction.

Keywords: hydrogen; fuel cells; ecology trends; high school education

✉ **Dr. Miglena Slavova (corresponding author)**

Institute of Electrochemistry and Energy Systems

Bulgarian Academy of Sciences

Acad. Georgi Bonchev St., bl. 10

1113 Sofia, Bulgaria

E-mail: mslavova@iees.bas.bg