
HYDROGEN FUEL CELLS AS AN ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL FUELS 10

Assoc. Prof. Atanas Iliev, PhD

University of Ruse "Angel Kanchev"

Phone: 088-888 272

E-mail: ailiev@uni-ruse.bg

Abstract: *In the presented article an analysis is made of the possibilities for replacing ordinary fossil fuels with hydrogen fuel cells. In the latter years, the pollution of the atmosphere with CO₂ is increasing, and this, according to the "greens" leads to catastrophic climate change! The use of „Bio“ additives (biodiesel, various alcohols, etc.) does not reduce the amount of CO₂ and other toxic components. Real alternative to traditional hydrocarbon fuels is hydrogen. It is available in huge quantities and can 100% replace them. The only problem is that its direct use in normal internal combustion engines is not so easy! The use of hydrogen fuel cells converting hydrogen energy into electricity can give impetus to the development of electric vehicles; this will probably reduce the internal combustion engine and lead to the preservation of the environment. Fuel cells are not limited by the maximum efficiency of the Carnot cycle. Therefore, they can have a very high efficiency in converting chemical energy into electrical energy. The fuel cell converts the chemical energy of its fuel into electricity with an efficiency of about 50%, which is about 5% more than an internal combustion engine. From this it can be concluded that in place of traditional internal combustion engines will come vehicles equipped with hydrogen fuel cells, as long as a cheap and reliable rank for the produce and storage of hydrogen.*

Keywords: *Hydrogen, Fuel cells, Environment, Petroleum fuels, Substitutes*

JEL Codes: *Q30, Q40, Q50*

ВЪВЕДЕНИЕ

След странното поведение на цената на изкопаемите горива (бензин и дизелово гориво) на световните пазари през 2020 г, довел до цени, близки до 0\$ за барел, от началото на 2021 г. нещата постепенно се връщат на нормалните си места. Цените плавно се повишават и днес бележат своеобразен пик. Това поставя с още по-голяма сила въпроса за заместването им с алтернативни, възобновяеми, енергийни източници. Такива са различните видове спирт и биодизеловото гориво [1, 3]. Използването им намалява количеството на изкопаемите горива, но не намалява съдържанието на CO₂ и NO_x в отработилите газове (ОГ), поради наличието на въглеродни атоми в молекулата им. Това влиза в остро противоречие на регламента на ЕС за насърчаване на „премахването на въглеродните горива“ като източници на енергия? (Договорът от Лисабон – 2015 г.), т.е преминаване към „Нулеви“ съдържания на CO₂. Ясно е, че е необходимо да се търсят нови енергийни източници, не съдържащи въглерод.

Водородът се оказва основният претендент за тази позиция. При изгарянето му се образува H₂O и незначително количество NO_x [2]. Директното му използване в ДВГ е свързано с различни трудности и налага преработването им [4]. Като алтернатива на това е използването на водородни горивни клетки, познати още от зората на миналия век. Голям интерес представляват електрическите задвижвания, използващи електрохимични енергийни източници - акумулаторни батерии и горивни клетки.

Съществуват голям брой прототипи на електрически превозни средства, които използват горивни клетки, получаващи електрическа енергия директно от горивото [6,7,8,9]. Основният проблем при използването на този тип горивни клетки е съхраняването на водорода в автомобила. Обемно-масовите параметри на най-приемливия вариант на съхранение на водорода под формата на хидриди все още са незадоволителни.

¹⁰ Докладът е представен на пленарната сесия на 29 октомври 2021 с оригинално заглавие на български език: ВОДОРОДНИТЕ ГОРИВНИ КЛЕТКИ КАТО АЛТЕРНАТИВА НА ОБИКНОВЕНИТЕ ГОРИВА

ИЗЛОЖЕНИЕ

Нефтът рано или късно ще се изчерпи. Това налага търсене на нови, алтернативни, на нефтените горива. Най-примамлив заместител е водородът (H_2). Водородната енергия е екологична - резултатът от изгарянето му е почти само вода (H_2O). Използваните технологии (за производството на водорода; за производството на електричество от него) не са особено рентабилни, поне засега!

В световен мащаб (по наличните данни) се произвеждат около $500 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ водород годишно. Повече от половината (по някои данни – 75%) се използва за производство на амонячни торове, останалото - за стомана, стъкло etc. Водородът се получава главно чрез реформинг с пара на природен газ: метанът при високи температури (900°C) реагира с водна пара в присъствието на катализатор. Такъв водород е най-евтиният (цената му е около три пъти по-ниска от тази на получен чрез електролиза). Ако се приложи плазмохимичен метод за производство на водород от природен газ, цената може да се намали още около 2 пъти. Ако след 10 години светът започне постепенно да преминава към водородни горивни клетки, ще трябва да се произвежда много повече водород. Ако съществуващото производство се увеличи 25 пъти, то до 2050 г. това ще покрие само 20% от енергийните нужди за гориво. Но остава основният недостатък – получава се от *изкопаемо гориво*!

Използват се и други технологии за добиване на водород - електролиза, крекинг или от биомаса. За получаване от биомаса (дърво, слама) е необходимо тя да се нагрее до $500\div 600^\circ \text{C}$; получават се алкохоли - етанол, метанол, които от своя страна се превръщат във водород. Загриването на биомасата до 1000°C я превръща директно в газ - смес от H_2 и CO . Фундаментален проблем за такъв процес е *необходимостта* от много суровини. Като пример - ако цялата плодородна земя на Франция се използва за отглеждане на биомаса, полученият водород ще е недостатъчен за задвижване на съществуващи автомобили.

Получаването на водород чрез електролиза на водата се явява един от най-простите методи. Резултатът е водород и кислород. Ефективността на този процес е ниска: енергията, отдадена за електролизата е около 2 пъти по-голяма от получената в горивната клетка. Независимо от това, електролизата на водата е доста обещаваща и ще намери приложение. Възможно е да се използва енергията на атомните електроцентрали по време на часове с ниско натоварване; от възобновяеми енергийни източници (слънчеви панели, вятърна енергия, приливи и други (макар в последната година се доказва донякъде несъстоятелността, поне за сега, на „зелената“ идея!). Електролизата става е по-ефективна при повишено налягане или температура на разтвора!

Използването на някои видове бактерии и водорасли да разграждат водата и отделят водород по време на фотосинтезата, е един от перспективните методи. Проблемът е, че това става за кратко време и в неголеми количества.

Заедно с техническите проблеми на производството на водород е необходимо да се решат и други: да се създаде специална инфраструктура, която да осигури неговото съхранение и транспортиране. Това също е много трудна и скъпа задача, тъй като водородът гори и експлодира. Когато водородният автомобил се появи в масово производство, това ще се превърне в ограничаващ етап от неговото внедряване.

Въпреки трудностите, изглежда, че водородните горивни клетки скоро ще навлязат в ежедневието. Приоритетните области на изследване и създаване са горивни клетки с ниска мощност (от 500W до 5kW) за преносими компютри, малки коли, къщи, както и средни мощности (200kW) за обществен транспорт. Засега те далеч не са перфектни и не са евтини: за автомобил - 20 пъти по-скъпи от стандартния двигател, а за отопление на къща – $10\div 12$ пъти по-скъпи.

Водородът, като енергиен носител, решава енергийните проблеми в тясна връзка с екологичните. Създават се благоприятни възможности за намаляване на образуването на твърди частици, вредни емисии на газове и премахване на парниковия ефект. Кислородът, който се получава от водата едновременно с водорода, може да се използва за биохимично пречистване на отпадъчни води и като окислител при изгарянето на твърди отпадъци.

При нормални температури водородът е безцветен газ без мирис.

Основните физически свойства на водорода са:

1	Точка на кипене	20,24K (-252,76 ⁰ C)
2	Точка на топене	13,8K (-259,5 ⁰ C)
3	Критична температура	32,9K (-239,97 ⁰ C)
4	Критично налягане	1,27 MPa
5	Плътност при нормални условия	0,08987 kg/m ³
6	Плътност на течния водород	70,97 kg/m ³
7	Плътност на твърдия водород	89,6 kg/m ³
8	Калоричност	120,9 MJ/kg

Течният водород е безцветна течност. Втечнява се при 20K, а при 14K той преминава в твърдо състояние, т.е. в течна фаза е в много тесен температурен диапазон - около 6K. В тази област е възможно образуването на междинна форма на водорода - подобна на утайка форма, която представлява смес от течен с твърд водород под формата на лед, плаващ в течност.

Водородът е силно дифузен. Коефициентът му на дифузия във въздуха е повече от 3 пъти по-висок от този на метана, кислорода и въглеродния окис.

Водородът лесно прониква през металите. Това явление се нарича хидрогениране. С увеличаване на налягането и температурата, се увеличава дифузията на водорода. Дълбочината на абсорбция, т.е. проникването на молекули водород в кристалната решетка на метала, не надвишава 4÷6 mm; при уякчаване чрез наклеп - 1÷1,5 mm. За алуминия хидрогенирането достига 15÷30 mm; при наклеп - 4÷6 mm. За стоманите дифузията на водорода се елиминира чрез сплавяне с хром, молибден, волфрам и други елементи. За да се съхрани водородът за продължително време в резервоара, е необходимо той да се направи от специални композитни материали. Цената на такъв резервоар достига до няколко хиляди долара. Това е една от главните причини за ограничаване на използването на водорода като заместител на изкопаемите горива.

Автомобилите, използващи водородно гориво, се разделят на три класа: автомобили с обикновен двигател с вътрешно горене, работещ на водород или водородна смес; автомобили с електродвигател, задвижван от двигател с вътрешно горене, който работи на водород (хибридни автомобили); с електродвигател, захранван от горивна клетка (електрохимичен генератор).

Първият тип са обикновените бензинови или дизелови двигатели с модифицирана система за подаване на гориво. Такива модели могат да работят на чист водород или към основното гориво се добавя 5-10% водород. И в двата случая ефективността на двигателя се увеличава (във втория случай с около 20%) и токсичността на отработените газове драстично намалява (СО и СН намаляват 1,5 пъти, NO_x - до пет пъти). Такива двигатели и автомобили са правени и са преминали всички тестове. Основният извод от това е, че предвид всички разходи и структурни трудности, това може да бъде само междинен, преходен етап по пътя към третия тип.

Вторият тип автомобил е *двуенергийно* превозно средство или *хибрид*. Колелата се задвижват от електродвигател, енергията за който се доставя от батерии, механично или от супер кондензатор, и високоефективен двигател с вътрешно горене, работещ на чист водород, бензин или газова смес с водород. Комбинирането на електрическо задвижване с обикновен двигател с вътрешно горене е особено привлекателно и икономически целесъобразно. Електродвигателят притежава голяма ефективност. Преобразуването на електрическата енергия в механична е около 90÷95%, за разлика от двигателя с вътрешно горене (35÷40%) . При електрическото задвижване, благодарение на рекуператора на енергия, електродвигателят спестява и съхранява енергия (до 10%) по време на спиране на автомобила, за да го използва по време на ускорение.

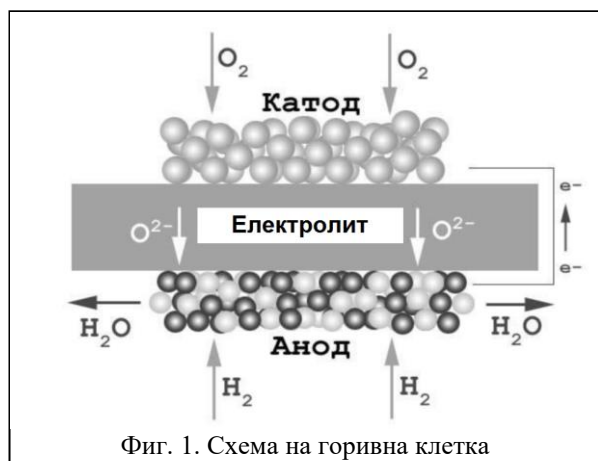
Истинският водороден автомобил е с електрически двигател, захранван от горивна клетка, разположена в автомобила. Досега най-ефективните и екологично чисти горивни клетки са водородните (след окисляване водородът дава само вода), на базата на твърд

полимерен електролит. Теоретично к.п.д. на горивна клетка, работеща на водородно-въздушна смес, е по-голяма от 85%. Вече са получени горивни клетки с к.п.д. около 75% - това е повече от два пъти по голям к.п.д. от на ДВГ. Освен това ефективността на такива автомобили, като всички електрически превозни средства, се увеличава с намаляване на натоварването (при спиране енергията се рекуперира); при ДВГ ефективността намалява при намаляване на натоварването. Ако сравним ефективността на автомобилите с ДВГ и автомобилите с горивна клетка в градски условия, това предимство се увеличава до около пет пъти, тъй като електродвигателите ще имат максимална ефективност, докато ефективността на ДВГ в тези условия намалява до 10÷12%. Водородната горивна клетка е един от ключовите компоненти в автомобила. Горивната клетка или електрохимичния генератор, преобразува химическата енергия в електрическа. Същото се случва и при електрическите батерии, но има две важни разлики между тях. Горивните клетки:

1. Работят, докато се доставя гориво;

2. Химическият състав на електролита не се променя по време на работа, тоест горивната клетка не се нуждае от презареждане.

Горивната батерия се състои от много елементарни клетки, всяка с дебелина около 1 см. Това е единственият начин да се получи необходимия ток и напрежение. Клетка се



Фиг. 1. Схема на горивна клетка

състои от два електрода, разделени от електролит. Към единия електрод (анод) се подава гориво (водород), а към другия (катод) – окислител (кислород от въздуха) (фиг. 1). Необходима е и система за отстраняване на реакционните продукти (вода) и отработения въздух. За да се ускори химическата реакция, повърхността на електродите е покрита с катализатор (обикновено скъпоструващият елемент платина). Катодът и анодът са разделени от електролит (може да бъде полимер или разтвор), който позволява на йоните да преминават и блокира електроните. На анода

водородът се разпада на електрони и протони. Последните преминават през електролита и достигат до катода, където се свързват с кислорода и образуват вода. Електроните се придвижват към външната страна на клетката, откъдето попадат в електрическата верига.

Съществуват различни видове горивни клетки, различаващи се основно по вида на електролита и работната си температура (Табл. 1).

Таблица 1. Основни типове горивни клетки (ГК)

Тип на горивната клетка	Реакция на анода	Електролит	Реакция на катода	Температура, °C
Алкална (основна) ГК	$2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Раствор на КОН	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	60-140
ГК с протонно-обменна мембрана	$2 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	Протоннообменна мембрана	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	80
Метанолова ГК	$2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^-$	Протоннообменна мембрана	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	60
ГК с фосфорна киселина	$2 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	Разтвор на фосфорна киселина	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	200
ГК с разтопен карбонат	$2 \text{H}_2 + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 + 4 \text{e}^-$	Разтопен карбонат	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	650
Твърдотелна окисна ГК	$2 \text{H}_2 + 2 \text{O}_2^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Смес от окиси	$\text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}_2^-$	1000

Водородни горивни клетки. В тази типична клетка, описана по-горе, водородът и кислородът се прехвърлят към електролита чрез въглеродни или метални електроди с микропори. Висока плътност на тока се постига в клетки, работещи при повишени температури (около 250° C) и високо налягане. Клетките, които използват водородно гориво, получено от преработката на въглеродородни горива, като природен газ или петролни

продукти, вероятно ще намерят най-голямо разпространение. Чрез комбиниране на голям брой елементи може да се създадат мощни енергийни инсталации. В тези инсталации постоянният ток, генериран от елементите, се преобразува в променлив ток със стандартни параметри. Нов тип елементи, способни да работят с водород и кислород при нормална температура и налягане, са елементи с *йонообменни* мембрани. В тези клетки, вместо течен електролит, между електродите е разположена полимерна мембрана, през която свободно преминават йони. В такива елементи въздухът може да се използва заедно с кислорода. Водата, образувана по време на работа на клетката, не разтваря твърдия електролит и може лесно да бъде отстранена.

Горивни клетки с въгледородни горива. Горивните клетки, които преобразуват химическата енергия на широко достъпни и сравнително евтини горива като пропан, природен газ, метилов алкохол, керосин или бензин, директно в електричество, са обект на интензивни изследвания. Все още, обаче, не е постигнат забележим успех в разработването на горивни клетки, работещи с газове, получени от въгледородни горива при нормални температури. За да се увеличи скоростта на реакция на въгледородни и въглищни горива, е необходимо да се повиши работната температура на горивната клетка. Електролитите са стопилки на карбонати или други соли, които са затворени в пореста керамична матрица. Горивото се *разцепва* в клетката, за да образува водород и въглероден окис, които поддържат реакцията, генерираща ток в клетката.

Елементи, захранвани с други видове гориво. По принцип реакциите в горивните клетки не трябва да са реакции на окисление на конвенционалните горива. В бъдеще могат да бъдат открити други химични реакции, които ще направят възможно извършването на ефективно директно производство на електроенергия. В някои устройства електричеството се получава чрез окисляване, например, на цинк, натрий или магнезий, от които се произвеждат електродите.

Превръщането на енергията на обикновените горива (въглища, нефт, природен газ) в електричество е многоетапен процес. Изгарянето на гориво, което произвежда пара или газ, необходими за работа на турбина или двигател с вътрешно горене, който от своя страна върти електрически генератор, не е много ефективен процес. Коефициентът на използване на енергията от такава схема е ограничен от втория закон на термодинамиката и не може да бъде повишен над съществуващото ниво. Коефициентът на използване на енергията на горивото на най-модерните парни турбини не надвишава 40%. За горивните клетки няма термодинамично ограничение за енергийната ефективност. В съществуващите горивни клетки 60÷70% от енергията на горивото се преобразува директно в електричество. Най-обещаващата горивна клетка, която се предполага, че ще се използва в новите автомобили, е клетката с твърда йонообменна мембрана (горивна клетка с протонна обменна мембрана). Твърдият електролит има много предимства: не се разтваря от водата, образувана по време на работата на клетката, лесно се произвежда. Освен това клетката с твърд електролит работи при относително ниски температури (80°C) и съответно не изисква предварително загряване. От друга страна, ефективността при такива температури е по-ниска, отколкото при по-високи температури. Най-големият проблем с горивната клетка е нейната цена. Някога беше висока главно поради платината (катализатор), покриваща електродите. През последните двадесет години количеството, необходимо за горивна клетка, е намаляло повече от 100 пъти. Сега най-скъпата част е електролитът и мембраната *Nafion*. Цената и е около 700 евро/m², а батерия за среден автомобил (обем 90 литра, тегло 60 кг и мощност около 60 kW) изисква десетки квадратни метра от такъв полимер. Естествено, учените се опитват по всякакъв начин да намалят цената на този материал и да го накарат да работи при по-високи температури (150÷200°C).

Горивните клетки (в частност на H₂) имат много положителни страни – висок к.п.д., екологичност, компактни размери, малка маса и сравнително големи токове от 1 m² площ.

Наред с положителните си качества, те имат и редица недостатъци – необходимо е да се създаде нова база за производство и разпространение на H₂, да се създадат нови системи за отвеждане на получената при работата им топлина, необходим е по-голям запас от мощност (поради по-голямата им инертност), повишени изисквания към чистотата на H₂ (да не се изтощава бързо катализатора), специални резервоари за съхранението на H₂, скъпи материали за катализаторите (основно Pt) и мембраните, използване на сравнително масивни метал-хидридни батерии за съхранение на H₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водородните горивни клетки са бъдещото в автомобилната индустрия. Когато получаването и разпространението на водорода като гориво се масовизира, то тогава може да се твърди, че те ще заменят обикновените горива. Според мен, това ще може да стане възможно само при условие, че петролът в световен мащаб започне необратимо да се изчерпва и достигне до някаква критична точка. Едва тогава, поради липса на алтернатива, ще може водородът напълно да го замести.

REFERENCES

1. Hadjiev K., Em. Stankov - Butanol - an alternative fuel for engines with positive ignition, Scientific papers of RU "A. Kanchev", 2010, Page 29-32 ISBN: 1311-3321
2. Iliev S, A Study of the influence of HHO Gas on the Performance and Emissions of a Diesel Engine, 2020 7th International Conference on Energy Efficiency and Agricultural Engineering (EE&AE), Russe, Bulgaria, ISBN: 978-1-7281-0362-4.
3. Iliev S, A Study of Effect of Biodiesel on the Performance and emissions of a Common-rail Diesel Engine, 2020г. Electrical Engineering Faculty Conference (BuleEF), Varna, Bulgaria, ISBN: 978-1-7281-9439-4
4. Iliev A., K. Hadjiev - Hydrogen as an alternative to gasoline, Scientific papers of RU "A. Kanchev", 2010, Page 64-69 ISBN: 1311-3321
5. Teishev E.A. - The use of fuel cells for power supply of spaceships, M., 1967, 28 p.
6. <https://eneca.by/novosti/energetika-i-energoeffektivnost/toplivnyy-element-kak-alternativaalternativnoy-energetiki>
7. <http://www.inenergy.education/articles/bazovaya-informatsiya/chto-takoe-toplivnyy-element/>
8. <https://www.belstu.by/Portals/0/userfiles/70/%D0%A5%D0%98%D0%A2/LR8.pdf>. Be-larusian State Technological University.
9. https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/tehnologiya_i_promyshlennost/toplivni-element.html