

# STANJE I PERSPEKTIVA ISTRAŽIVANJA I KORIŠĆENJA GORIVNIH SPREGOVA

*Miloš Simičić, Dušan Jelovac, Petar Rakin\**

**Ključne reči:** *gorivni spregovi, elektrolit, stepen korisnog dejstva, cena*

## **SAŽETAK:**

Iako je tehnologija gorivnih spregova stara više od 150 godina, tek od nedavno im se pridaje važnost kao izvoru energije budućnosti. Gorivni spregovi su glavni kandidati za proizvodnju “čiste” energije. U ovom radu razmatraju se neke osobenosti i dalji razvoj gorivnih spregova koji imaju značajnu perspektivu u mnogim primenama: od napajanja bolnica, kancelarija, zgrada, elektronskih uređaja do pogona elektromobila.

## **1. - UVOD**

Istraživanja i razvoj gorivnih galvanskih spregova (GGS), koji egzistiraju preko 150 godina, danas izazivaju posebnu pažnju jer se smatra da gorivni spregovi predstavljaju izvor “najčistije” energije. Primena “čiste”, obnovljive energije i njena racionalna upotreba danas su osnova za vođenje odgovorne energetske politike svake države. Mada ova vrsta energije još nije konkurentna klasičnim izvorima po ceni, različite studije (Svetski energetski savet, Shell, Ujedinjene nacije) predviđaju da će sredinom ovog veka zastupljenost obnovljive, “čiste” energije biti između 20 i 50% [1]. Gorivni galvanski spregovi predstavljaju važnu kariku u primeni ove “čiste” energije i zato se danas ogroman broj naučnih laboratorija, instituta i preduzeća bavi problemima u vezi s primenom nove generacije GGS: novim materijalima, kinetikom elektrohemijskih reakcija i heterogene katalize, transportom mase kroz porozne elektrode, toplotnim bilansom GGS itd. [2]. Gorivni galvanski spreg je osnovna komponenta elektrohemijskog generatora (EHG) u kome se odigravaju elektrohemijske reakcije pri stalnom dovođenju goriva i oksidansa na elektrode koje ne učestvuju u reakcijama, dok se elektrohemijska reakcija odvija na elektrodnoj površini uz pomoć katalizatora. GGS se vezuju u baterije i najčešće imaju uređaje za dovođenje goriva i oksidansa, odvođenje proizvoda reakcije i toplote, a često i sistem za prečišćavanje goriva i pretvaranje istog u aktivne supstance (reformeri). Proizvodi elektrohemijskih reakcija menjaju sastav elektrolita i štetno utiču na rad elektroda, pa je za

---

\* Dr Miloš Simičić, Dušan Jelovac dipl. inž., dr Petar Rakin  
Institut za hemijske izvore struje, Batajnički put 23, 11080 Beograd.

stabilan rad neophodno njihovo odvođenje pomoću posebnih uređaja. Toplota koja se stvara tokom rada GGS odvodi se na razne načine, a najčešće cirkulacijom elektrolita. EHG se odlikuju nizom dobrih i specifičnih osobina koje značajno doprinose njihovoj primeni:

- Visok stepen korisnog dejstva;
- Nepostojanje samopražnjenja;
- Funkcionisanje bez šumova i mehaničkih vibracija;
- Modularna konstrukcija;
- Na rad ne utiče spoljašnji pritisak i temperatura;
- Proizvodi reakcije nisu štetni, već se naprotiv mogu kao voda za piće koristiti u recimo svemirskim letilicama.

## 2. - PODELA I FUNKCIONISANJE GORIVNIH GALVANSKIH SPREGOVA

Pored mnogih različitih pristupa danas je najprihvatljivija podela GGS-a po tipu elektrolita. Po ovom pristupu postoji podela na:

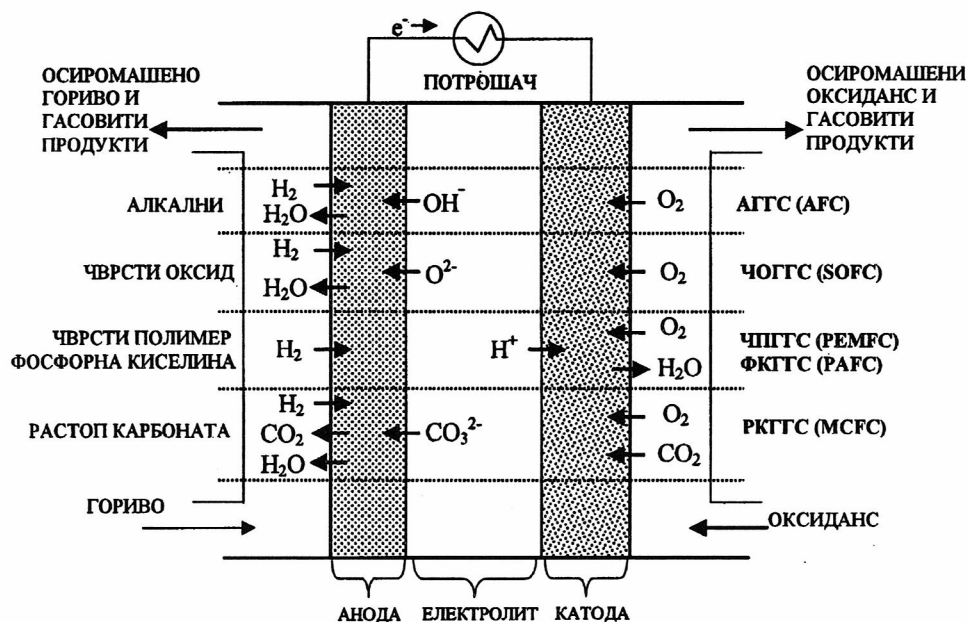
- GGS sa čvrstim polimernim elektrolitom (jonoizmenjivačka membrana) – (ČPGGS):
- Gorivne galvanske spregove s alkalnim elektrolitom - (AGGS);
- GGS sa elektrolitom na bazi fosforne kiseline – (FKGGS);
- GGS sa elektrolitom na bazi čvrstog oksida (keramike) - (ČOGGS);
- GGS sa elektrolitom na bazi rastopa karbonata – (RKGGS).

Načini funkcionisanja pomenutih spregova prikazani su na Slici 1.

*GGS sa polimernom jonoizmenjivačkom membranom (ČPGGS)* sadrži elektrolit u formi tanke propustljive folije i njegova radna temperatura je oko 80°C. Za ubrzanje reakcija koriste se katalizatori na bazi platine, iridijuma ili paladijuma koji se nanose sa obe strane membrane. Vodonik se jonizuje na anodi i u jonskom stanju difunduje kroz membranu krećući se ka katodi. Membrane su izrađene od polimera koji sadrže sulfonatnu grupu za koju se vezuju vodonični joni. Elektroni oslobođeni na anodi teku ka katodi obrazujući električno kolo. Na katodi nastaje voda u reakciji elektrona, vodoničnih jona i kiseonika iz vazduha. Polimerna membrana mora da omogući prolazak vodoničnog jona, ali i da spreči prelaz elektrona i većih molekula gasa. Stepem korisnog dejstva ovih spregova je od 40 do 50%. ako se koriste goriva, kao što su metanol ili benzin, potrebno je u sistem uključiti i spoljašnji reformer za konverziju goriva u vodonik. Danas postoje demonstracione jedinice snage od 50 kW [3], dok su postrojenja snage do 250 kW u fazi razvoja.

*GGS s alkalnim elektrolitom (aGGS)* radi na temperaturama od oko 150 do 200°C. U ovim spregovima hidroksilni joni OH migriraju od katode ka anodi na kojoj reaguju sa vodonikom proizvodeći vodu i oslobađajući elektrone koji stvaraju električno kolo. Na katodi ovi elektroni reaguju sa kiseonikom i vodom stvarajući ponovo hidroksilne jone. Stepem korisnog dejstva AGGS je vrlo visok, čak i 70%, a neželjenih proizvoda reakcije nema. Stvorena voda na anodi se u svemirskim letilicama može koristiti i za piće. Glavni

njihov nedostatak je što zahtevaju vrlo čist vodonik, kao i to da se tokom rada formiraju čvrsti karbonati na elektrodama čime se aktivnost elektroda drastično smanjuje. Pored toga aGGS koriste veliku količinu katalizatora čime znatno poskupljuju njihovu proizvodnu cenu.



Slika 1. - Mehanizmi funkcionisanja GGS u zavisnosti od vrste elektrolita

GGS sa fosfornom kiselinom (FKGGS) kao elektrolitom radi na temperaturama od 150 do 200°C. Joni vodonika migriraju kroz elektrolit od anode prema katodi. Elektroni stvoreni na anodi zatvaraju električno kolo krećući se ka katodi gde sa vodoničnim jonima i kiseonikom stvaraju vodu koja se odvodi iz ćelije. Katalizatori na bazi platinskih metala ubrzavaju reakcije na elektrodama. Ukoliko se ne koristi čist vodonik ugljenmonoksid može da zaprlja katalizator skraćujući mu radni vek. Jedna od prednosti ovih GGS je to što na radnim temperaturama od oko 200°C mogu da tolerišu koncentraciju ugljenmonoksida i do 1,5%. Druga prednost rada sa fosfornom kiselinom je ta što GGS radi i iznad tačke ključanja vode, što nije slučaj sa drugim kiselim elektrolitima. Problem rada ovog sprega je velika korozivnost kiseline. ako se vodonik generiše u spoljašnjem reformeru, iz recimo benzina, potrebno je ukloniti sumpor koji izaziva veliko oštećenje katalizatora. Njihov stepen korisnog dejstva je od 40 do 50%, a ako se nastala toplota koristi za kogeneraciju stepen korisnog dejstva može dostići i 80%. FKGGS snage od 0,2MW su u komercijalnoj upotrebi, dok su postrojenja snage do 11 MW u fazi razvoja.

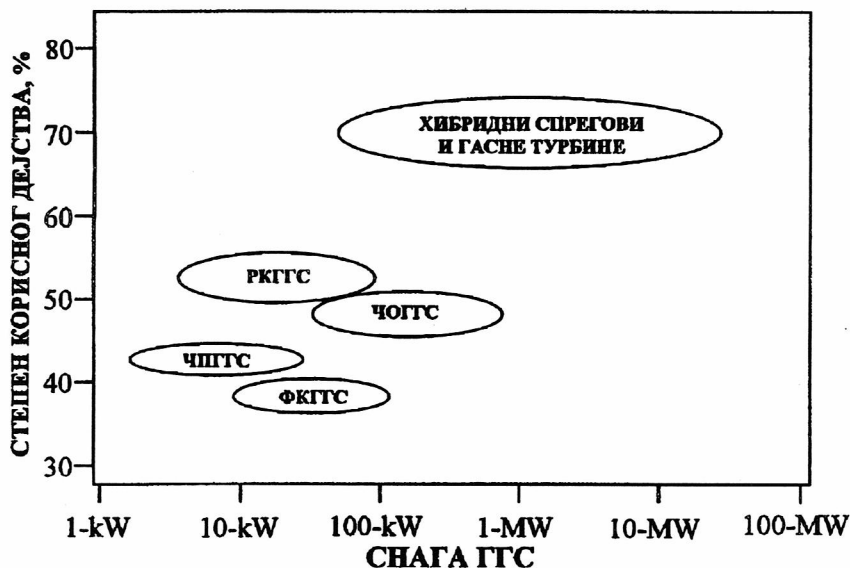
GGS sa elektrolitom na bazi rastopa karbonata (RKGGS) radi na temperaturi od oko 650°C na kojoj su smeše soli karbonata u rastopljenom stanju. Karbonatni jon  $CO_3^{2-}$  na anodi reaguje sa vodonikom proizvodeći vodu, ugljen dioksid i elektrone koji se kreću ka

katodi gde sa kiseonikom iz vazduha i stvorenim ugljen dioksidom na anodi ponovo formiraju karbonatni jon zatvarajući električno kolo i obnavljajući koncentraciju karbonata u elektrolitu. Ovi visokotemperaturni GGS mogu koristiti vodonik iz spoljašnjeg ili unutrašnjeg reformera kao i različita goriva. Oni su manje osetljivi na ugljen monoksid nego niskotemperaturni GGS, zahvaljujući čemu su ovi spregovi u velikoj prednosti u odnosu na niskotemperaturne. Pored ovoga RKGGS mogu zbog rada na visokim temperaturama koristiti i jeftinije katalizatore kao što je nikal. Stepenn korisnog dejstva PKGGS je oko 60%, a može dostići i 80%, ako se stvorena toplota koristi u kogeneraciji. Pored brojnih prednosti, ovi spregovi imaju i dva bitna nedostatka u odnosu na spreg sa čvrstim elektrolitom. Prvi je to što je rad sa elektrolitom u tečnom stanju mnogo složeniji od rada sa čvrstim elektrolitom, a drugi nedostatak su hemijske reakcije unutar sprega i potreba da se sastav elektrolita kompenzuje dovođenjem ugljen dioksida na katodu. Demonstracione jedinice RKGGS snage do 2 MW već su u fazi ispitivanja, ali se uskoro mogu pojaviti i postrojenja snage od 50 do 100 MW.

*GGS sa elektrolitom na bazi čvrstog oksida (ČOGGS)* koristi keramički elektrolit na bazi čvrstog oksida koji postaje jonski provodnik na temperaturi od oko 1000°C. Mešanjem cirkonijum oksida i kalcijum oksida formira se kristalna rešetka koja na radnim temperaturama može provoditi kiseonične anjone (mogu se koristiti i drugi oksidi). Ovaj keramički materijal se sa obe strane prekriva slojem specijalnog poroznog elektrodnog materijala. Negativni kiseonični joni kreću se ka anodi gde reaguju sa vodonikom iz gasovitog goriva oksidujući ga. Kiseonik iz vazduha reaguje na katodi i sa oslobođenim elektronima stvara anjone i zatvara spoljašnje električno kolo. ČOGGS je otporan na nečistoće pa se prirodni gas i drugi ugljovodonici mogu koristiti direkno u ćeliji. Pored tolerantnosti na nečistoće ovi spregovi zbog visokih radnih temperatura ne zahtevaju skupe katalizatore. Čvrsti oksid je vrlo stabilan i manipulacija njim je dosta jednostavna. Oni se mogu izrađivati i u različitim oblicima, za razliku od spregova sa tečnim elektrolitom. Stepenn korisnog dejstva im je između 50 i 60%, dok je emisija zagađivača neznatna. Ako se iz goriva prethodno ukloni sumpor, ne dolazi ni do izdvajanja sumpornih oksida. Elektrolit kod ČOGGS ne dozvoljava azotu iz vazduha da prolazi između vazdušne elektrode (katode) i anode, tako da se gorivo oksidiše u atmosferi bez prisustva azota pa ne nastaju azotni oksidi (NO<sub>x</sub>). Temperatura izduvnih gasova je između 500 i 800°C tako da se često koriste i za kogeneraciju. Ova radna temperatura ipak nije toliko visoka da bi se azot iz vazduha oksidisao (merjenja pokazuju da je emisija NO<sub>x</sub> na ispitivanim postrojenjima samo oko 0,5 ppm). Uskoro se na tržištu mogu pojaviti ČOGGS snage veće od 50 MW.

### 3. - STANJE RAZVOJA I PERSPEKTIVE PRIMENE GGS

Stepenn korisnog dejstva većine GGS veći je od 50%, dok je kod hibridnog GGS veći i od 75% (Slika 2). Stepenn korisnog dejstva termoelektrana na ugalj, mazut i gas je oko 30-35%, a motora sa unutrašnjim sagorevanjem od 25 do 35%. To, kao i činjenica da gorivni galvanski spregovi rade skoro bez zagađenja životne sredine, visoko pouzdano, oni se sve više testiraju kao mogući energetske izvori za napajanje hotela, bolnica, kancelarija, zgrada za stanovanje, škola, kompjutera, video kamera, vozila na električni pogon i dr.



Slika 2. - Snaga demonstracionih jedinica pojedinih GGS i njihov stepen korisnog dejstva

Najveći problem za masovnu primenu gorivnih spregova je njihova proizvodna cena, koja je još visoka zato što se GGS proizvode u naučnim laboratorijama, institutima i istraživačkim centrima, uz injenicu da tržište još nije naviknuto na ovakav proizvod. Pored toga, na cenu utiču i skupi katalizatori, kao i to da GGS optimalno funkcionišu sa čistim vodonikom čija je cena visoka, a skladištenje komplikovano. Vodonik se proizvodi iz fosilnih goriva: metanola, etanola, prirodnog gasa, tečnog propana, uglja itd. Najbolje metode za njegovu proizvodnju su endotermna dekompozicija u pari i parcijalna oksidacija uz izdvajanje ugljen dioksida. Vodonik se može proizvoditi i uz pomoć bakterija i algi. Cijanobakterije izdvajaju vodonik u normalnom procesu metabolizma. Enzimi koje sadrže bakterije absorbuju sunčevu energiju razlažući vodu uz izdvajanje vodonika. Vodonik se takođe proizvodi i elektrolizom koja se obavlja korišćenjem "čiste" sunčeve energije i energije vetra. Stručnjaci iz FuelCell Energy Inc. kompanije očekuju da će cena GGS u klasi postrojenja snage MW u najskorije vreme dostići 8000 \$/kW, što predstavlja realno smanjenje u odnosu na 20000 \$/kW iz 1995. godine [4]. Cena energije u ovom slučaju bila bi oko 17 centi/kWh. U najnovijim izveštajima ONSI Corporation [5], koja je isporučila preko 170 GGS širom sveta, saopšteno je da je cena njihovog gorivnog sprega dostigla 3800\$/kW, ali, očekuje se da bi za pet godina cena GGS mogla dostići 1200 \$/kW uz cenu energije od 5 centi/kWh, što je uporedivo sa cenama u većem delu SAD. Ipak se smatra da će se pravi prodor GGS desiti kada cena stacionarnih sistema padne na 1000\$/kW. Proizvodnja postrojenja na bazi gorivnih spregova eliminisala bi ogromne troškove koji prate postavljanje skupe električne mreže i gubitke prilikom prenosa energije na velike razdaljine, što je 1996. godine u proseku iznosilo oko 2,4 centa/kWh. Vlada SAD poseduje i koristi oko 30 gorivnih spregova sa kogeneracijom i investira više od 100 miliona dolara

godišnje u razvoj GGS [6]. Ministarstvo energije SAD troši oko 50 miliona dolara godišnje na istraživanja stacionarnih postrojenja na bazi GGS sa elektrolitima na bazi rastopa karbonata i čvrstih oksida i više od 30 miliona dolara na razvoj GGS za napajanje električnih automobila. Vlada SAD, takođe, kroz Program gorivnih spregova za klimatske promene, subvencionise sa 1000 \$/kW kupce gorivnih spregova. Sadašnja cena gorivnih galvanskih spregova za pogon elektromobila je od 2000 do 3000 \$/kW sa perspektivom brzog smanjenja do 500-800 \$/kW što bi, poboljšanjem konstrukcije i porastom masovne proizvodnje GGS, moglo da padne na vrednost od 50 \$/kW, čime bi GGS postali konkurentni motorima sa unutrašnjim sagorevanjem.

Pored rada na GGS, danas se mnogo radi na komponentama EHG, kao što su ventili, pumpe, kontrolni i elektronski instrumenti, zatim na njihovoj pouzdanosti, ceni i optimizaciji za primenu u GGS. Pored toga, radi se dosta na razvoju kompaktnih, efikasnih i jeftinih reformera za proizvodnju visoko čistog vodonika, kao i na razvoju specijalnih legura za skladištenje vodonika (Japanski proizvođač automobila Toyota koristi leguru koja može da absorbuje oko 250 cm<sup>3</sup> vodonika po gramu legure).

## LITERATURA

- [1] "The Future of Renewable Energy: Prospects and Directions", *EUREC AGENCY*, 1996.
- [2] L.M. Blomen, M.N. Mugerwa: "Fuel Cell Systems", *Kluwer academic Publishers*, 1999.
- [3] J. Scholta, L. Jörissen, B. Rohland, J. Garche, U. Bünge, P. Rakin, M. Simičić: "Small Scale PEM Fuel Cells in Combined Heat/Power Co-Generation", *International Workshop Information and Technology Transfer on Renewable Energy Sources for Sustainable agriculture, Food Chain and HFa'99*.
- [4] J.H. Hirschenhofer: "Fuel Cell Status – 1995", *Proceedings of the 30<sup>th</sup> IECEC*, Vol.3, pp. 165 –70.
- [5] On-Site Energy Service, *Information Brochure 2000*, *ONSI Corporation*, South Windsor, Connecticut.
- [6] Reference Case, *the U.S. Energy Information administration's (EIA) annual Energy Outlook 2000*.

## INVESTIGATION AND UTILIZATION OF FUEL CELLS – STATE AND PERSPECTIVE

### ABSTRACT:

While the technology for fuel cells existed for nearly 150 years, only recently fuel cells have come under serious consideration as a power sources of the future. Fuel cells are considered a prime candidate for "green" energy production. This paper reflects on some specific characteristics and the their further development of fuel cells, which have the important potential in the wide range of the power supplying from hospitals, offices, buildings, electronic devices to electric vehicles.