

RAZVOJ VOZILA POGONJENIH GORIVNIM ČLANCIMA I NJEGOV UTJECAJ NA BUDUĆNOST INDUSTRIJE RASHLADNIH TEKUĆINA S ANTIKOROZIJSKIM DJELOVANJEM

Energija iz gorivnih članaka

Koncept gorivnih članaka poznat je već više od 160 godina. Naime, prvi gorivni članak izumio je britanski fizičar sir William Robert Grove 1839. godine. Svoje eksperimente je opisao 1842. godine i gorivni članak naziva voltina plinska baterija. Godine 1889. L. Mond i C. Langer unaprijedili su gorivni članak dodajući između elektroda poroznu vodljivu membranu. Krajem devetnaestog stoljeća uvode naziv gorivni članak-fuel cell. Na istraživanju gorivnih članaka radili su mnogi elektrokemičari. Tek 1932. godine F. T. Bacon smišlja tehnički upotrebljiva rješenja. Sredinom pedesetih godina proizvode se prvi gorivni članci za pogon malih električnih uređaja, a sredinom šezdesetih godina započela je uporaba gorivnih članaka u svemirskim letjelicama.

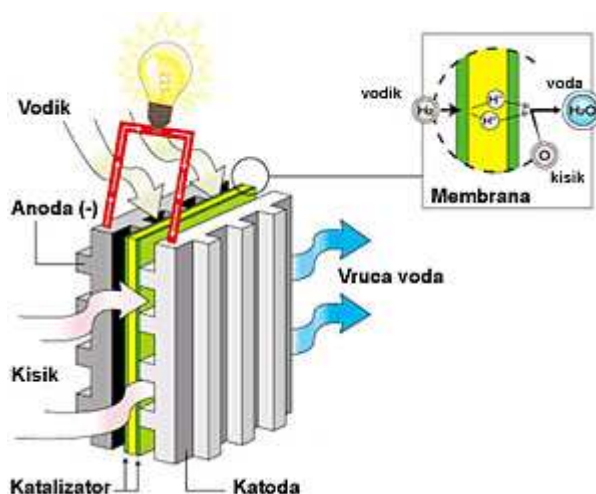
U gorivnom članku elektroliza vode protječe u obrnutom smjeru. Od vodika i kisika, uz oslobađanje topline, nastaju elektricitet i voda. No, budući da se pomoću strujnog generatora, kojeg je izumio Werner von Siemens, električni učinak mogao proizvoditi mnogo jednostavnije, Groveovo se otkriće nije uspjelo nametnuti. Gorivni su članci tek nakon 2. svjetskog rata nanovo otkriveni, i bili su korišteni isključivo za posebne namjene, prije svega u svemirskim putovanjima i na vojnim područjima. Ipak, troškovi proizvodnje su, zbog malog broja komada koji su se proizvodili, te zbog uporabno vrlo specifičnih načina konstruiranja, bili vrlo visoki.

Glomaznost, te vrlo visoka cijena, uostalom kao i svega u svemirskoj tehnologiji, na Zemljinoj je površini limitirala njihovu uporabu na svega nekoliko egzotičnih primjena. Nove tehnologije ukazuju na jeftinija i učinkovitija rješenja, te najavljuju da njihovo vrijeme tek dolazi. Smanjenjem dimenzija povećala se mogućnost i za pogon automobila. Kao i u baterijama, električna struja se u gorivnim člancima proizvodi kemijskim reakcijama, te se za razliku od baterija mogu gotovo neograničeno mnogo puta ponovno napuniti.

Tek posljednjih godina su se počeli razvijati sustavi gorivnih članaka podobnih za izradu većih serija. Ovaj su proces osobito potaknuli budući kalifornijski kriteriji glede automobilskih ispušnih plinova. Uskoro bi se na tržištu trebala naći i prva serijski proizvedena osobna motorna vozila s pogonom na gorivne članke. No, u tu svrhu je potrebno razviti proizvodne metode koje će omogućiti da cijene agregata budu tržišno prihvatljive. Tako se u automobilskoj industriji govori o 50 do 100 \$ po kW. Ovaj razvitak, međutim, omogućava cijene koje će gorivne članke učiniti atraktivnim i zaostala korisnička područja. U tijeku razvoja, kao i na tržištu, nalazi se više vrsta gorivnih članaka.

Kako radi gorivni članak?

Gorivni se članak sastoji od anode (negativne elektrode koja odbija elektrone), elektrolitne membrane u sredini i katode (pozitivne elektrode koja privlači elektrone). Kako gorivno bogato vodikom dospijeva na anodu članka, pokrov od platine na anodi pomaže odvajanje plina na protone (vodikovi ioni) i elektrone. Elektrolit omogućuje prolaz protona prema katodi gorivnog članka, ali služi kao barijera kemijskim reaktantima. Elektroni ne mogu proći kroz ovu membranu te se tako stvara električna struja u jednom smjeru. Kada kisik iz zraka dođe na katodu gorivnog članka, stvaraju se čista voda i toplina kao popratni produkti. Elektrolit koji inducira elektrokemijsku reakciju u gorivnom članku može biti sastavljen od tekućeg ili čvrstog medija. Pojedini članci mogu se kombinirati u seriju čime se mijenjaju ukupni napon i struja. Prema elektrolitima razlikuju se i tipovi gorivnih članaka.



Vrste gorivnih članaka

Alkalni gorivni članci (AFC) najstariji su tip članaka. Najčešće upotrebljavani elektrolit je kalij-hidroksid. Zamišljeni su u devetnaestom stoljeću i korišteni u američkom svemirskom programu od šezdesetih godina prošlog stoljeća npr. za dobivanje električne energije i vode u svemirskom brodu Apollo. Vrlo su podložni zagađenju te stoga zahtijevaju čisti vodik i kisik. Glavna prepreka komercijalnoj upotrebi ovih gorivnih članaka je relativno velika potrebna količina platine, kao katalizatora, što uzrokuje visoke troškove. Moguće je postići iskoristivost do 80%, ako se otpadna toplina koristi za zagrijavanje vode.

Gorivni članci na osnovi fosfatne kiseline (PAFC) smatraju se tehnologijom "prve generacije". Ovi članci rade pri temperaturi od oko 200°C i postižu do 45%

efikasnosti. Nema dovoljno topline za proizvodnju pare, ali se iskoristivost može povećati iskorištenjem otpadne topline za zagrijavanje vode. Cijena ovih gorivnih članaka je 2500 do 4000 \$ po kW.

Gorivni članci s rastaljenim karbonatima kao elektrolitom (MCFC – molten carbonate fuel cell) se nazivaju gorivnim člancima "druge generacije". Elektrolit je najčešće mješavina Li_2CO_3 i K_2CO_3 . MCFC tehnologija. Radne temperature ovih članaka su oko 650°C . Zbog visokih radnih temperatura imaju veću efikasnost te postižu gotovo 60 % - tnu efikasnost. Potrebna je visoka radna temperatura da bi se postigla zadovoljavajuća vodljivost elektrolita i iskoristivost naglo pada smanjenjem temperature. Ostali gorivni članci koje rade pri visokim temperaturama, a još se uvijek razvijaju su gorivni članci s čvrstim oksidima kao elektrolitom (SOFC -solid oxide fuel cell). SOFC radi na temperaturi od 1000 do 1100°C , ima sličnu efikasnost kao MCFC, a radi se i na njegovoj komercijalizaciji. Zbog visoke radne temperature nisu potrebni skupi katalizatori. Iskoristivost ovog tipa gorivnih članaka je relativno loša zbog slabe vodljivosti elektrolita, no provode se istraživanja u cilju povećanja iskoristivosti procesa pretvorbe kemijske u električnu energiju u ovakvim gorivnim člancima. Ukupna iskoristivost se može povećati iskorištenjem otpadne topline za proizvodnju pare. Predviđaju se iskoristivosti preko 60 %.

U pogledu proizvodnje u velikim serijama najdalje su odmakli gorivni članci s polimernom membranom kao elektrolitom (Proton Exchange Membrane - PEM), koji svoju primjenu nalaze u automobilske industriji.

Gorivni članci s polimernom membranom kao elektrolitom (PEMFC)

Intenzivno se radi na istraživanju minijaturnih gorivnih članaka s polimernom membranom kao elektrolitom za mobilnu primjenu. Poseban tehnički problem bio je načiniti kruti elektrolit koji sadrži pokretne vodikove ione - protone. To je uspješno riješila kanadska tvrtka Ballard Power System koja je ra tzv. gorivni članak s polimernom membranom kao elektrolitom (proton-exchange membrane - PEM). Tanka membrana od polimera, zvanog nafion, koja u gorivnom članku služi kao elektrolit ima mogućnost propuštanja kationa, a elektrone ne propušta.

Napon jednog sklopa anoda-membrana-katoda je oko 0,7 V s gustoćom struje od 0,5 do 1 A/cm². Za dobivanje većih snaga spaja se više sklopova anoda-membrana-katoda u serijsku vezu. Gorivo je vodik, a kao oksidans se može koristiti čisti kisik ili kisik iz zraka. Ova vrsta gorivnih članaka nije osjetljiva na prisutnost CO_2 u struji vodika, što omogućuje uporabu vodika dobivenog na mjestu uporabe iz metanola ili benzina, uz uklanjanje CO. Iskoristivost je do 60 %. Katalizator na elektrodama je platina.

Prednosti gorivnih članaka s polimernom membranom su niska radna temperatura koja omogućuje mobilnu upotrebu, u odnosu na druge gorivne članke ima relativno veliku snagu po jedinici volumena i moguća je izvedba regenerativnog sustava s membranskim elektrolizerom koji upotrebljava istu tehnologiju.

Nedostaci gorivnih članaka s polimernom membranom se ogledaju u nedovoljnoj količini topline za izdvajanje vodika iz metanola ili benzina, osjetljivosti na prisutnost CO i sumpora u struji vodika, a potrebno je ovlaživati struju vodika radi povećanja trajnosti membrane.

Redefinicija vozila - na putu prema budućnosti bez ispuštanja štetnih plinova

Posljednjih godina napravljeno je više prototipova vozila gorivnim člancima s polimernom membranom kao elektrolitom. Neki od proizvođača su DaimlerChrysler, Toyota, Mazda, Renault, General Motors (Opel), Peugeot. Mnoge kompanije koje se bave istraživanjem i razvojem gorivnih članaka razvijaju i sustave s gorivnim člancima s polimernom membranom kao elektrolitom za opskrbu zgrada električnom energijom, a jedan od takvih proizvođača je i Vaillant.

Od svih alternativnih izvora pogona, vozila s gorivnim člancima pružaju najbolju perspektivu, i mnogi ih smatraju pogonom za vozila 21. stoljeća. Gorivni članci su visoko učinkoviti, tihi, nemaju rotirajućih dijelova, pri radu ne stvaraju buku, niti zagađuju okoliš. Otpadni produkt procesa stvaranja energije je voda, pa se iz ispušnog sustava jedino ispušta voda.

Premda u Münchenskoj zračnoj luci svoju primjenu nalazi NECAR (New Electric Car - sada pod imenom F-Cell), temeljen na Mercedes-Benzovoj A klasi, zbog još uvijek većih dimenzija spremnika, ova tehnologija za sada svoju stvarnu primjenu nalazi samo u autobusima za prijevoz putnika u gradskom prometu. Tako je DaimlerChrysler u svibnju 2003. isporučio Madridu prvih 30 gradskih autobusa. Ovakvi autobusi se danas nalaze i u Stuttgartu na redovnim gradskim linijama, a nekoliko ih ima i u Mannheimu.

Glavna poteškoća pri uporabi gorivnih članaka u automobilima jest sigurno skladištenje vodika.

Mogućnosti pohranjivanja vodika u vozilu

Iako se vodik može komprimirati u spremniku, postoji bojazan da bi u slučaju neke nezgode moglo doći do eksplozije komprimiranog plina. Naime, još je uvijek, barem u SAD-u, živo kolektivno sjećanje na katastrofu njemačkog cepelina Hindenburg iznad mjesta Lakehurst u državi New Jersey, iako se dogodila daleke 1937. godine. Tada je u eksploziji vodika, koji je kao plin lakši od zraka držao cepelin u zraku, poginulo 36 ljudi.

Mogućnosti pohranjivanja vodika u vozilu su različite:

- čisti vodik (pohranjen kao komprimirani plin),
- metanol (pohranjen kao tekućina) iz koje se dobiva vodik,
- benzin (pohranjen kao tekućina s vrlo malim udjelom sumpora).

Svaki način pohranjivanja ima svojih prednosti, čisti vodik ne zahtijeva uporabu reformera, no zahtijeva razvoj čitave infrastrukture. U slučaju da se kao izvor vodika koristi recimo metanol ili benzin, moguće bi bilo koristiti postojeću mrežu benzinskih

postaja. Međutim u tom slučaju uglavnom je potrebno koristiti reformer, što zahtjeva dodatni prostor u vozilu.

Uz sigurnosne probleme, problem je i to što proizvođači automobila moraju relativno brzo donijeti stratešku, ali poslovno iznimno rizičnu odluku o tome koje će gorivo u nešto daljoj budućnosti zamijeniti benzin i naftu. Teško je pak očekivati da će to proteći bez otpora naftnih kompanija koje se neće olako odreći profita, ali i geostrateškog pa i političkog utjecaja kakav danas imaju. Možda je upravo to razlog što su automobilske industrije onih zemalja, koje nemaju niti jake naftne kompanije niti vlastita nalazišta nafte, najviše napredovale u razvoju gorivnih članaka.



U posljednjih nekoliko godina japanska Toyota i njemački DaimlerChrysler su već predstavili svoja pokazna vozila na gorivne članke. Toyota je riješila problem uskladištenja vodika tako što je vodik "usklađila" u obliku hidrida. No, da i DaimlerChrysler misli dugoročno i ozbiljno svjedoči njegova suradnja s tvrtkom Ballard, u koju je uložio sumu od 450 milijuna dolara, postavši tako vlasnikom 25 postotaka cijele tvrtke. Naime, kako se za Ballardovu tehnologiju interesiraju i drugi, poimence General Motors, Honda, Nissan, Volkswagen i Volvo, DaimlerChrysler ih je učinkovito preduhitrio. Toyota i DaimlerChrysler također istražuju i tehniku proizvodnje vodika razgradnjom metanola.

Tekućine za rashladne sustave gorivnih članaka

Gledajući u budućnost, vozila možda neće više biti pogonjena konvencionalnim motorima s unutrašnjim izgaranjem na benzinska ili dizelska goriva, barem ne u tolikom broju kao danas. Broj vozila pogonjenih gorivnim člancima će po nekim predviđanjima značajno porasti, a moguće je da za takva vozila neće niti trebati tekuća rashladna sredstva. Kakva je onda budućnost, gledajući dugoročno, industrije rashladnih tekućina postojećih tehnologija koje su namijenjene motorima s unutrašnjim izgaranjem?

Budućnost industrije rashladnih tekućina s antikorozijskim djelovanjem, popularno zvanih antifrizom, zasigurno je određena zahtjevima zaštite okoliša. Gotovo svi proizvođači diljem svijeta danas rade na tehnologiji gorivnih članaka i pokušavaju stvoriti vozilo koje će koristiti vodik bilo u tekućem ili plinovitom obliku. Sve je više sajmov automobila u svijetu koji pokazuju različite izvedbe vozila. Od najmodernijih konstrukcija motora s unutrašnjim izgaranjem do vozila s hibridnim pogonom koja kombiniraju klasičnu izvedbu motora s unutrašnjim izgaranjem zajedno s električnim pogonom. Međutim, pravi put ide zasigurno u smjeru razvoja tehnologije gorivnih članaka i njihove primjene.

Mnogi proizvođači rashladnih tekućina rade zajedno s proizvođačima vozila na razvoju tekućina za rashladne sustave vozila s gorivnim člancima. Bez obzira što se ne koristi motor s unutrašnjim izgaranjem, postoje komponente koje je neophodno hladiti. No, zahtjevi za kvalitetom ovih tekućina su značajno drukčiji od onih za rashladne sustave konvencionalnih motora.

Zbog sigurnosnih razloga osnovni zahtjev je da tekućine za rashladne sustave gorivnih članaka ne smiju provoditi struju. Tekućine smiju imati najveću dopuštenu vodljivost od 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ovaj zahtjev ispunjava i demineralizirana voda, međutim kao i konvencionalne rashladne tekućine moraju zadovoljiti i ostale zahtjeve poput, recimo, zahtjeva za zaštitom od smrzavanja, korozije i sl. Primjerice njemački koncern BASF AG, aktivno radi s DaimlerChryslerom iz Stuttgarta na razvoju rashladnih tekućina za primjenu u vozilima s gorivnim člancima. BASF svoju tehnologiju temelji na tekućinama na osnovi alkilen glikola (ili derivata) sa sadržajem peteročlanih heterocikličkih spojeva (određenih derivata azola) koji imaju dva ili tri atoma dušika, ali najviše jedan atom sumpora, te aromatski ili zasićeni šesteročlani anilinski prsten.

Mercedesovi autobusi s gorivnim člancima koji su u pogonu u Stuttgartu i u Mannheimu, koriste BASF-ovu tehnologiju rashladnih tekućina. Premda postoji velika propaganda oko uporabe gorivnih članaka u osobnim vozilima (NECAR), BASF smatra da široka praktična primjena osobnih vozila s gorivnim člancima još uvijek nije moguća.

Priredio Bruno Novina