УДК 338

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ПОСЛЕДНИЕ РАЗРАБОТКИ

Маркеев Д.С., Ростовщикова Д.В., Перминова Л.Г.
Научный руководитель – доцент Перминова Л.Г.
Сибирский федеральный университет
Межинститутская базовая кафедра
«Электрохимический учебно-научно-производственный комплекс»
г. Зеленогорск

Распространенное в настоящее время мнение, что в будущем только водородная энергетика будет в состоянии решить весь комплекс экологических проблем в мире, представляется вполне обоснованным, особенно если учесть тот факт, что запасы органического топлива (прежде всего нефти) ограничены. Поэтому работы в области водородной энергетики ведутся во многих странах мира, в том числе и в России. Особый интерес представляет разработка и создание опытно-промышленного производства энергетических установок на водородных топливных элементах; разработка технологий и создание опытных образцов генераторов водорода различных типов, последним разработкам которых посвящена данная работа.

В России электрохимические генераторы на щелочных топливных элементах, таких как «Волна» и «Фотон» (последний на водородно-кислородном топливном элементе с матричным щелочным электролитом), изготавливаются на Уральском электрохимическом комбинате. Эти генераторы используются как бортовые источники электроэнергии на космических кораблях и не уступают по своим характеристикам лучшим в мире устройствам подобного типа. Для энергоустановок мощностью 1 МВт и более основой должны стать новые батареи топливных элементов мощностью 330 кВт, состоящие из топливных элементов с площадью 700 см^2 и представленные на рис. 1. Рабочая площадь элементов на электрохимическом генераторе «Фотон» составляет 176 см^2 . Электрохимический генератор с такой батареей топливных элементов получил название «Фрегат-2». Он имеет улучшенные электрические характеристики по сравнению с «Фотоном». При соответствующем финансировании электрохимический генератор «Фрегат-2» в течение трех лет с использованием только отечественных исходных материалов может быть запущен в производство.

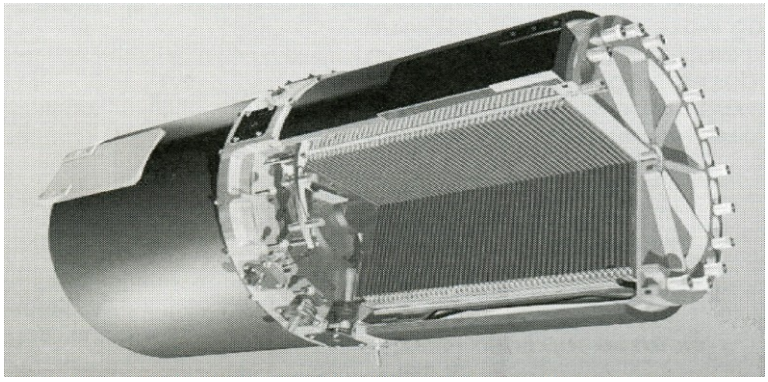

Рис. 1.

Разработка твердополимерных низкотемпературных топливных элементов была начата в конце 1950-х гг. компанией «General Electrik». За это время достигнут большой прогресс. Экологическая чистота, высокая удельная производительность и низкая инерционность делают топливные элементы этого типа весьма перспективными для

транспортных средств (так называемый транспорт с нулевой эмиссией). В настоящее время в Канаде созданы и проходят испытания автобусы на топливных элементах этого типа мощностью до 250 кВт и КПД до 55% с хранением на борту компремированного водорода. Голландская компания Nedstak изготовляет энергоустановки мощностью 100 кВт и КПД до 60%. Энергоустановка представлена на рис.2. Недостатками этих энергоустановок является их высокая стоимость, высокая чувствительность электрокатализаторов к оксиду углерода, присутствующему в конверсионном водороде, высокая чувствительность перфторированной мембраны типа «Нафион» к увлажнению.

Рис. 2.

Указанных недостатков лишены высокотемпературные твердополимерные и фосфорно-кислотные топливные элементы. В твердополимерном топливном элементе используется органическая полимерная матрица на основе полибензимидазола, в которую импрегнирована фосфорная кислота. Эти топливные элементы проходят стадию экспериментальной отработки и подтверждения ресурса работоспособности не менее 40 тыс.ч. Фосфорно-кислотные топливные элементы в течение длительного времени производятся в промышленных масштабах. Подтвержденный ресурс их работоспособности составляет свыше 60 тыс.ч. Основной недостаток фосфорно-кислотных топливных элементов – низкая плотность генерируемой мощности.

Наибольшее внимание исследователей и разработчиков во всем мире привлекают сейчас твердооксидные топливные элементы благодаря способности работать с обычным углеводородным топливом и более высокому КПД. Топливные элементы этого типа работают при очень высоких температурах – от 650 до 1000°С. Основным конструкционным материалом для электролита и электродов этих топливных элементов является керамика, созданная на основе ZrO, стабилизированного YO, ScO или CaO. Твердооксидные топливные элементы разрабатывает компания Westinghouse Electric Corporation. Ею созданы топливные элементы трубчатой конструкции, ресурс работы которых составляет 50000ч. На основе топливных элементов этого типа создается компактные и низкозатратные когенерационные энергетические установки как малой мощности (от 1,5 до 250 кВт), так и более мощные (до 100 МВт), работающие на природном газе, который подвергается предварительной конверсии и реально топливом является водород. Конверсия топлива проводится непосредственно в топливном элементе.

В настоящее время разрабатываются портативные источники на топливных элементах (мощность менее 100Вт) для компьютеров, сотовых телефонов и фотоаппаратов.

В петербургском Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН с 2006 г. проводятся исследования по разработке наноструктурных материалов и нанотехноло-

гий с целью создания микрокремниевых топливных элементов с генератором водорода картриджного типа.

Основной проблемой щелочного топливного элемента (ЩТЭ) при работе на неочищенном от $C0_2$ воздухе является карбонизация электролита, которая влечет за собой снижение характеристик и ухудшение работоспособности топливных элементов. Диоксид углерода взаимодействует с КОН согласно следующей реакции:

$$2KOH + C0_2 = K_2O + H_20$$

Как показали эксперименты, электрохимическую очистку воздуха от углекислого газа можно осуществлять по одной из возможных схем. На рис.3 представлена схема очистки воздуха, поступающего в батарею топливных элементов (БТЭ), в электрохимическом декарбонизаторе. Схема опробована и позволяет очищать воздух от углекислого газа до концентраций 20 ч./млн.

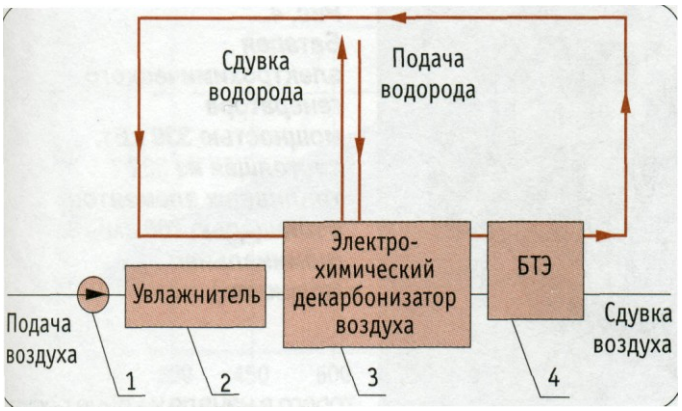

Рис. 3.

Рассматриваются последние разработки по созданию генераторов чистого водорода на основе электролиза. Показана оптимальная работа электролизной установки с наиболее приемлемой реакцией алюминия в водном растворе щелочи:

$$2Al+2NaOH+2H_2O=2AlNaO_2+3H_2$$

Поскольку щелочь растворяет окисную пленку на поверхности алюминия, разогрев реагентов до высокой температуры не требуется, так как бурное выделение водорода происходит уже при температурах, не превышающих 100º С. К тому же освобождается весь водород, содержащийся в исходных реагентах (NaOH и H_2O), а образующийся алюминат натрия остается растворимым в отработанном слабощелочном растворе.

Схема химического реактора для получения водорода изображена на рис.4.

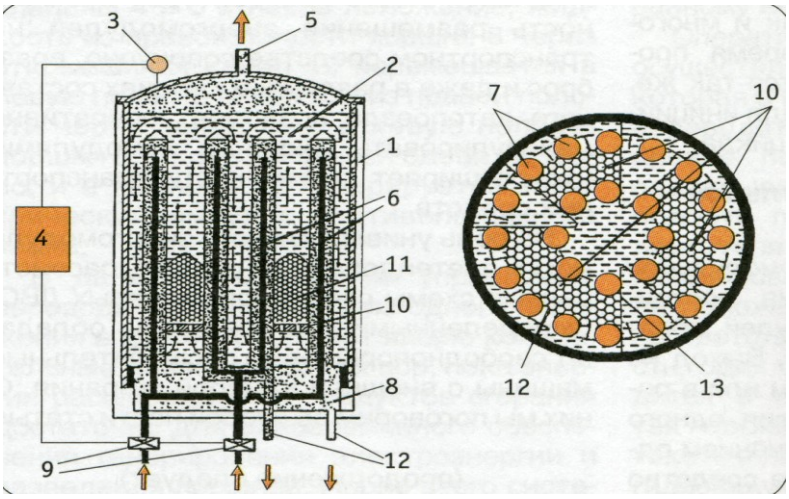

Рис. 4.

1 – цилиндрический корпус; 2 – жидкий реагент; 3 – датчик температуры; 4 – блок управления; 5 – штуцер отвода газообразного продукта реакции; 6 – трубчатый теплообменник; 7 – трубка теплообменника; 8 – коллектор; 9 – клапаны подачи; 10 – кольцевая решетка-колосник; 11 – гранулы твердого реагента; 12 и 13 – вставки.

В настоящее время ведутся работы по созданию микрореакторов (топливных процессоров) для получения водорода. На рис.5 представлен компактный топливный процессор для получения водородсодержащего газа с низким содержанием монооксида углерода.

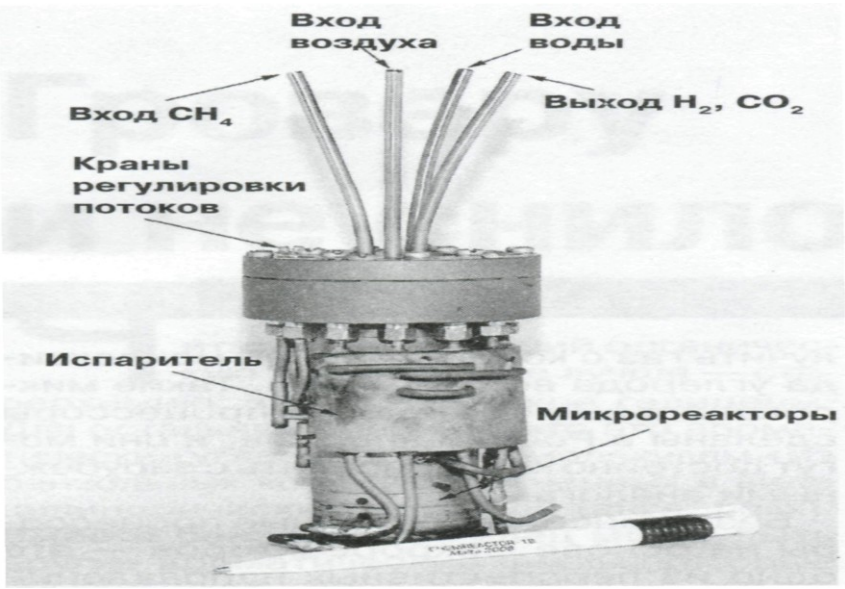

Рис. 5.

Годовой объем мирового рынка водородных технологий и топливных элементов, по оценке экспертов, к середине третьего десятилетия нынешнего века может составить порядка одного триллиона долларов и превысит годовой объем информационных технологий.