

УДК 621.3

**В. Федорейко, докт. техн. наук; Ю. Петрикович, канд. техн. наук;
А. Пальчик; І. Головко**

*Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка*

ГЕНЕРАЦІЯ ВОДНЮ ДЛЯ СИСТЕМ АВТОНОМНОГО ЕНЕРГОЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

Проведено аналіз технологій генерації водню та розглянуто низку конструктивних рішень електrolізерних пристроїв з метою їх адаптації в системі автономного енергозабезпечення на базі поновлювальних джерел енергії. Запропонована узагальнена технологічна схема генерації та акумуляції електроенергії на базі термоелектричного біполярного електrolізера, здатна за своїми основними функціональними можливостями забезпечувати автономне енергопостачання об'єктів господарювання.

V. Fedoreyko, Yu. Petrykovych, A. Palchyk, I. Golovko

HYDROGEN'S GENERATION FOR INDIVIDUAL ENERGY- PROVIDING SYSTEM

The analysis of hydrogen's generation technologies is conducted and structural types of electrolizers are considered with the purpose of their adaptation to individual energy-providing system by means of the renewing energy sources. The offered generalized technological structure of electric generation and accumulation is capable to provide the individual energy supply of the ménage objects.

Умовні позначення

ΔG – енергія Гіббса;
 E – електродний потенціал реакції;
 z - число електронів, задіяних у електрохімічній рівновазі;
 F - число Фарадея;
 N_A - число Авогадро;
 e – заряд електрона;
 c – концентрація електrolіту
 a – активності речовин, що беруть участь у електрохімічній рівновазі;
 R – універсальна газова стала;
 T – температура;
 E_0 - нормальний електродний потенціал;
 μ_i - електрохімічний потенціал;
 ν_i - стехіометричний коефіцієнт компонента-і в сумарній реакції системи;
 ΔS - зміна ентальпії в повній реакції;
 ΔH - тепловий ефект реакції;
 E_q - ЕРС термонеутральної напруги.

На сьогоднішній день енергозабезпечення автономних споживачів здійснюється за допомогою бензинових та дизельних генераторів [1]. Проте експлуатація таких генераторів призводить до великих витрат на обслуговування машин, забезпечення підвозу пального та технічного персоналу. Крім того, дані машини викидають значну кількість шкідливих речовин в атмосферу і є джерелом шумового забруднення, та і ціна на традиційне паливо з кожним днем росте. Частковим рішенням проблеми є застосування комбінованих дизель-фотоелектричних та дизель-вітрових установок, які дозволяють у значній мірі економити органічне паливо, зменшуючи кількість капітальних затрат.

Альтернативою застосування дизель-бензинових генераторів є системи автономного живлення на базі поновлювальних джерел енергії.

Метою нашої роботи є розробка автономної енергетичної установки, яка здатна забезпечувати 100% енергоспоживання лише із відновлювальних джерел енергії. Основною проблемою альтернативних поновлювальних джерел живлення є мінливість надходження енергії із навколишнього середовища та низька щільність енергетичного потоку. Для сонця середньорічний енергопотік складає декілька сотень ват на метр квадратний, а для вітру – близько сотні ват на метр квадратний. Ці показники в залежності від погодних умов можуть змінюватись у декілька разів. Тому для успішної реалізації проекту енергетично незалежного об'єкту господарювання необхідно забезпечувати, у першу чергу, можливість консервації або акумулювання надлишків енергії у момент її надходження і використання акумульованих надлишків саме тоді, коли надходження енергії із альтернативних джерел недостатнє для забезпечення потреб.

На сьогоднішній день для резервування електричної енергії, як правило, використовують акумуляторні батареї. Проте, такий підхід не є оптимальним, оскільки дані пристрої мають обмежену кількість циклів (заряд-розряд 500-600 циклів), а також характеризуються невеликою енергоємністю при значній масі.

Найперспективнішим методом резервування енергії є перетворення електроенергії у водень із її повторним генеруванням у паливно-комірчаному протоннообмінному стеці. Даний метод може дозволити не лише накопичення енергії на незначний період, але і резервування енергії у теплу пору року з метою використання її у зимовий опалювальний період.

Комплекс обладнання для реалізації даного методу складається із генератора водню, акумулятора водню та протоннообмінного паливно-комірчаного стеку. Оскільки найпростішим, з технологічної точки зору, методом зберігання водню є накопичення його у балонах високого тиску, то ККД системи визначатиметься в основному відносно ККД генерації водню та ККД протоннообмінного стеку. Паливні протоннообмінні стеки – високоефективні системи безпосереднього перетворення хімічної енергії палива у електричну з ККД близько 90% (у когенеративних системах)[2]. Проблема генерації водню не має однозначного вирішення, тому доцільно провести аналіз існуючих систем генерації водню із використанням альтернативних джерел живлення з метою оптимізації технологічних процесів під рекреаційні джерела надходження енергії.

Сучасні системи генерації водню в основному базуються на використанні явища електролізу. Широко застосовуються термодинамічні цикли. Фотоелектричні та біологічні методи генерації водню є дуже перспективними, проте поки що дані технології знаходяться на стадії розробки.

Метод одержання водню за допомогою електролізу води [3]. Це один із найвідоміших та найбільш вивчених методів генерації водню. Основною його перевагою є дешевизна сировини: вода одна із найбільш розповсюджених речовин на нашій планеті, а основною характеристикою затрат, з економічної точки зору, є витрати на електроенергію. У виробничих затратах вартість електроенергії на генерацію водню складає 85%, у середньому на генерацію 1м³ газу затрачається 4,5 - 5КВт електроенергії.

Метод електролізу відзначається наступними позитивними характеристиками: високою чистотою вихідного продукту (99,6%-99,99% і більше); простотою технологічного процесу, легкістю автоматизації; можливістю одержання цінних побічних продуктів (важка вода, кисень); можливістю одержання водню безпосередньо під тиском; гнучкістю енергоспоживання; дешевою сировиною; технологічний процес складається із однієї виробничої ступені.

Негативні характеристики даного методу: високі енерговитрати; невелика швидкість процесу.

Електрохімічні процеси, що протікають у електролізерах, характеризуються густиною струму та напругою на електродах. Загалом фізичне представлення процесу має наступний вигляд:

для ЕРС реакції [4]: електродний потенціал реакції E , який відповідає умовам рівноваги, зв'язаний з енергією Гіббса ΔG електрохімічної реакції, що протікає на електроді (електродної реакції)

$$E = \frac{\Delta G}{zF}, \quad (1)$$

$$F = N_A \cdot e. \quad (2)$$

Для металевих електродів:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me}. \quad (3)$$

Оскільки електрод не можна розглядати як однорідну систему, то припускають, що він складається із кількох певних фаз, і на кожній міжфазовій границі може відбуватись якась окрема стадія повної електродної реакції. Тому електродну реакцію розглядають як сумарний заключний процес, що включає в себе певний ряд послідовних стадій.

Якщо замість зміни енергії Гіббса підставити алгебраїчну суму хімічних послідовних потенціалів μ_i всіх компонентів повної реакції, то ЕРС може бути виражена:

$$E = \frac{\Delta G}{zF} = -\frac{1}{zF} \sum \nu_i \mu_i. \quad (4)$$

Залежність ЕРС процесу електролізу від температурної складової [4]:

Продеференціювавши рівняння (1) по температурі, ми отримаємо температурний коефіцієнт ЕРС системи

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{zF}. \quad (5)$$

Зворотнє виділення чи поглинання теплоти у даній електрохімічній системі (комірці) визначається величиною :

$$-T\Delta S = -\Delta H + \Delta G, \quad (6)$$

Якщо $\Delta H < \Delta G$, то ентальпія, вивільнена при реакції, виходить більшою ніж та, яка може бути перетворена у внутрішню роботу, тоді комірка розігрівається. І навпаки, при $\Delta H > \Delta G$ у внутрішню роботу перетворюється більше енергії і комірка охолоджується.

Виділення або поглинання теплоти W при роботі комірки :

$$W = \Delta G - \Delta H = -T\Delta S = -zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \quad (7)$$

Якщо використати рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (8)$$

Використавши формули (1) та (5), можна отримати залежність для теплового ефекту

$$\Delta H = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (9)$$

У відношенні із відповідною сумарною реакцією розкладу води:



Для отримання 1 м^3 або 90 грамів водню необхідно затратити 2,394 А·год, теоретично значення ЕРС розкладу води відповідає формулі (1) з врахуванням

складової температури та тиску і відповідає тій частині енергії, яку необхідно підвести у вигляді роботи. Тепловий ефект реакції розщеплення води рівний ΔH і являє собою суму роботи та теплоти, затрачених у процесі. Відповідне цьому тепловому ефекту значення ЕРС комірки рівне

$$E_q = \frac{\Delta H}{zF} . \quad (11)$$

Це ЕРС носить назву термонеутральної напруги. Воно рівне напрузі комірки в гіпотетичному ізобарно-ізотермічному зворотному процесі. При цьому вважається, що відсутній тепломасообмін із зовнішнім середовищем і вся необхідна для реакції енергія (сума теплоти та роботи) підводиться у вигляді електроенергії. Оскільки тепловий ефект розщеплення води ΔH слабо залежить від температури, E_q - можна вважати сталою. Тому при електролізі води з урахуванням теплоти випаровування $E'_q=1,481$ В, а при електролізі водяної пари $E''_q=1,25$ В. Доля роботи, необхідної для розкладу води, по відношенню до повних затрат електроенергії в електрохімічному процесі на теплоту і роботу η рівна $E_T \setminus E_q$. Оскільки E_T для води з ростом температури зменшується, то доля енергії теплоти зростає і при 5000К практично уся енергія, яка необхідна для розщеплення води, іде на теплоту $n \approx 0$.

Проте дані показники є чисто теоретичними, оскільки вода сама по собі не проводить електричного струму. Тому для протікання вищевказаного процесу використовують кислотні і лужні домішки, окрім цього, при проведенні електролізу відбувається поляризація електроліту та ціла низка інших процесів, що збільшують енерговитрати. На зменшення впливу негативних ефектів спрямовані різні схеми та види проведення електролізу.

На сьогоднішній день існують три основних види електролізерів [4]: монополярні, біполярні електролізери та електролізери під тиском. Характеристики електролізерів приведені у табл. 1.

Таблиця 1 - Технічні характеристики електролізерів

| Показники | Монополярні | Біполярні | Електролізери під тиском |
|--|-------------|------------|--------------------------|
| Щільність струму, А\см ² | 0,1-0,2 | 0,2-0,4 | 0,4 |
| Напруга на комірці, В | 2,04-2,14 | 1,87 -2,1 | 1,65 -1,85 |
| Продуктивність, м ³ \год | До 80 000 | До 200 000 | До 25 000 |
| Енергоспоживання, КВт\год · м ³ | 5,0 | 4,3 – 4,6 | 4,5 |
| Температура, К | 350 – 370 | 350 – 370 | 380 |
| Тиск, МПа | 0,01-0,1 | 0,01-0,1 | До 3 |

Монополярні електролізери мають простішу внутрішню будову та не вимагають особливих умов експлуатації. Біполярні електролізери характеризуються вищим ККД, але їх конструкція є складнішою, оскільки виникають проблеми із підведенням води і відведенням продуктів реакції. У першому і в другому випадках для забезпечення більшої електропровідності використовують розчини КОН 300-400г\л [6,4]. Це роблять для того, щоб зменшити омичний опір води і для кращого переносу іонів. У електроліт також додають $K_2Cr_2O_7$ 2-3 г\дм³ - це дозволяє значно зменшити корозію сталевих деталей електролізера.

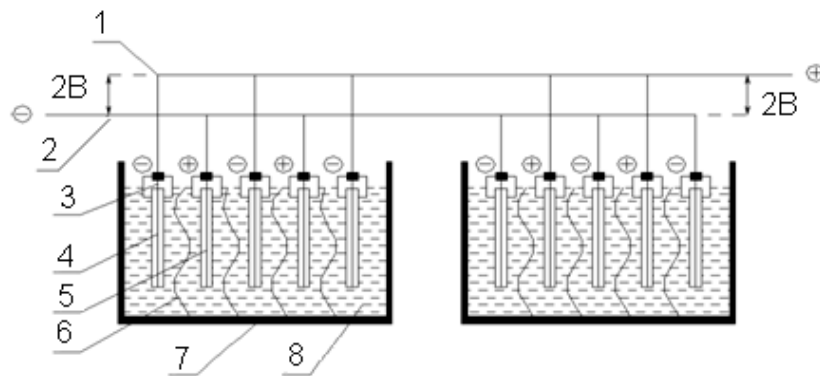


Рисунок 1 – Принципова схема монополярного електролізера:

1 – додатна шина; 2 – від’ємна шина; 3 – контакт; 4 – від’ємний електрод; 5 – додатний електрод;
6 – іонообмінна мембрана; 7 – корпус; 8 – електроліт

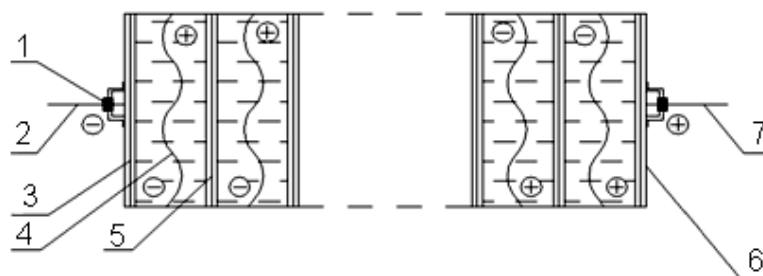


Рисунок 2 – Принципова схема біполярного електролізера:

1 – контакт; 2 – від’ємна шина; 3 – від’ємний електрод; 4 – іонообмінна мембрана;
5 – відносний електрод; 6 – додатний електрод; 7 – додатна шина

Для зменшення втрат енергії у конструкцію електролізера вводять іонообмінну мембрану [5]. Зміст такої мембрани полягає у розмежуванні додатних та від’ємних іонів для зменшення втрат енергії при переносі заряду між катодом та анодом. З цією ж метою використовують електроди з нікелевим покриттям, та спеціальні методи підключення.

Електроліз водяного пару у твердих високополімерних електролітах [6] також є дуже перспективним методом одержання водню. Зміст методу полягає у можливості нанесення на іонообмінну мембрану високополімерного твердого електроліту. Це дозволяє використовувати мембрану товщиною до 0,1 мм, а, отже, дуже близько розмістити електроди і таким чином зменшити омичні втрати. Безсумнівною перевагою є те, що в якості абсорбента можна використовувати тефлон, а головне – немає необхідності додавати лужні та кислотні домішки. Використовуючи дані ефекти, фірма General Electric побудувала електролізер із щільністю струму $1-2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$, що є на порядок вище, ніж в існуючих аналогів. Окрім цього, термін експлуатації мембран даної фірми становить 40 000 год, тобто вдвічі більше за аналогічні полімерні мембрани. Такі результати завдячуються тим, що електролізер працює на твердих високополімерних електролітах типу фторованих сульфокислот. Товщина мембрани складає 0,25-0,5мм і у ній відсутні вільні кислоти, отже, їх розподіл завжди рівномірний. Заряд у мембрані переноситься за допомогою рухомості гідратованих іонів водню, які рухаються через електроліт, переходячи від однієї групи сульфокислот до іншої.

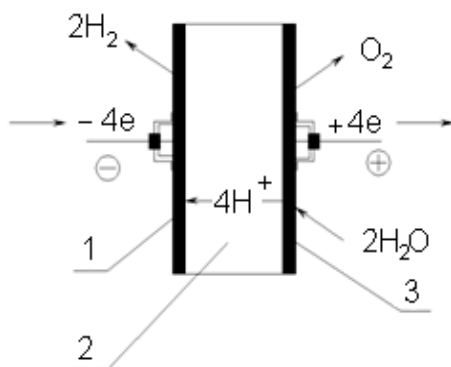


Рисунок 3 – Схема електролізера з використанням високополімерної мембрани:
1 – катод; 2 – полімерна мембрана; 3 – анод

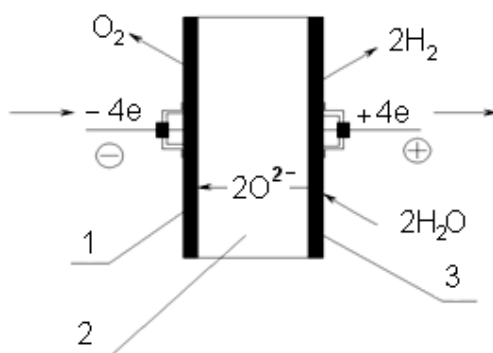


Рисунок 4 – Схема електролізера з твердим каталізатором та електролітом з фторованих сульфокислот:
1 – катод; 2 – тверда пориста мембрана; 3 – анод

Електроліз під тиском із використанням пористих електродів [6] є наслідком удосконалення попередньої технології. Завдяки високій площі поверхні пористого нікелевого електрода, покритого платиновим каталізатором, газовідвідні канали розміщені на протилежних сторонах електролізера, що суттєво зменшує поляризаційні ефекти. Кожна комірка такого приладу складається із двох пористих електродів, розділених між собою тонкою азбестовою матрицею, електролітом слугує 25% розчин КОН. Через електроди підводиться електроліт і виводяться продукти реакції (рис. 5).

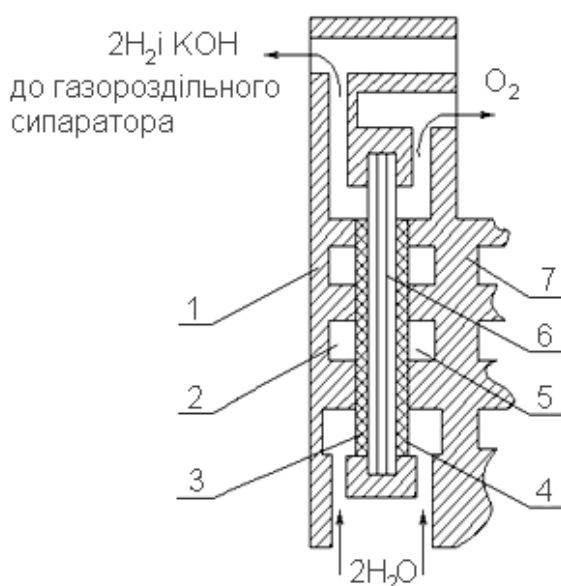


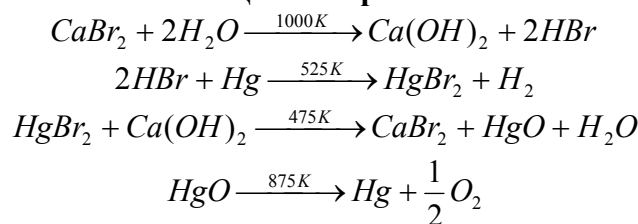
Рисунок 5 – Схема комірки Ellis-Chalmres із пористими електродами:
1 – катод; 2 – анод; 3 – пустка для водню; 4 – пустка для кисню; 5 – азбестова матриця;
6 – днище; 7 – біполярна перемичка

Таблиця 2 - Характеристики комірки Ellis-Chalmres з пористими електродами

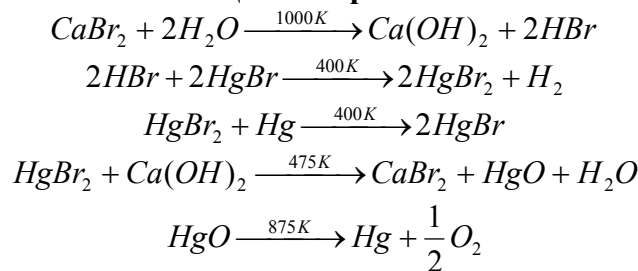
| | | |
|------------------|------------------|--------------------|
| Щільність струму | A/cm^2 | Від 0,9-1,8 до 3,5 |
| Енергоспоживання | кВт\год на m^3 | 4,1-4,5 |
| Температура | С | 150-350 |
| Тиск | МПа | 3- 21 |

Термодинамічні хімічні цикли добування водню [6,4]. Даний метод добування водню використовується як альтернатива електролізу. Його суть полягає у послідовних хімічних перетвореннях речовини при зовнішньому підведенні теплової енергії та води. Результатами реакції є виділення водню, кисню та скидної теплоти. Дана технологія поєднує чистий термохімічний та комбінований методи, у яких на певних стадіях використовується електроліз. У методі використовується енергія тепла і велика кількість технологічних процесів, що є її недоліком. Розгляд термодинамічних хімічних циклів добування водню обумовлений високими кількісними показниками кінцевого продукту на виході. Розвиток технології передбачає підвищення ефективності за рахунок зменшення кількості циклів та використання таких неорганічних речовин, які б забезпечили організацію менш теплоємких технологічних стадій. Найвідоміші термохімічні цикли Марк-1 та Марк-5 характеризуються високим ККД (близько 50%) і простотою розкладу на компоненти та складові. Недоліком цих методів є присутність у реакції ртуті, хоча у циклі Марк-5 вона може бути замінена на мідь.

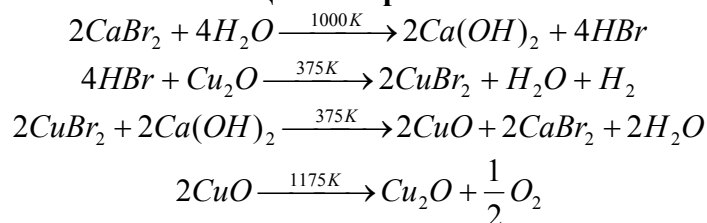
Цикл Марк-1



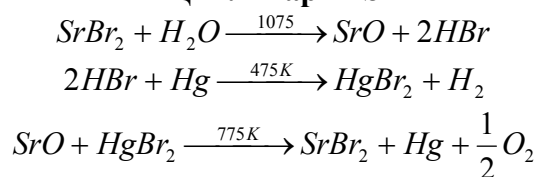
Цикл Марк-1В



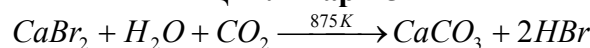
Цикл Марк-1С

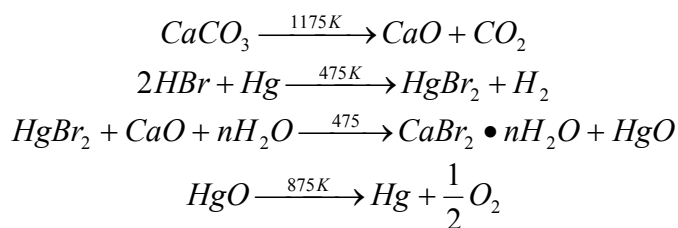


Цикл Марк-1S

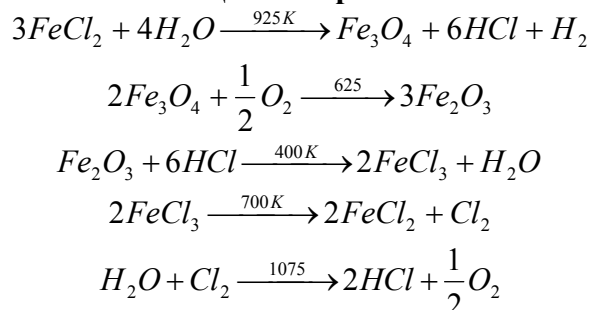


Цикл Марк-5

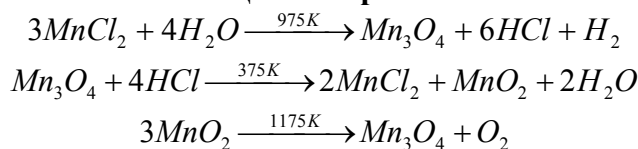




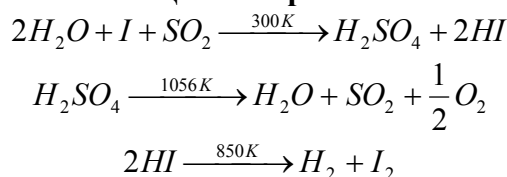
Цикл Марк-7



Цикл Марк-8



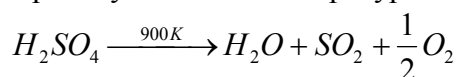
Цикл Марк-16



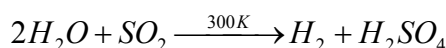
Недоліком даної системи є наявність технологічних стадій, які, за визначенням, є складними у практичній реалізації і застосовуються лише у лабораторних умовах. На противагу, методи електролізу є простішими у плані організації технологічного процесу, але їх недоліком є низька ефективність і висока енергоємність. Тому логічно об'єднати ці два методи для застосування переваг кожного із них у тих ланках технологічного процесу, де вони можуть принести максимальну віддачу.

Класичним прикладом такого комбінованого циклу є цикл Марк-11 [6] – сірчаноокислий гібридний цикл, що був розроблений фірмою «Вестінгауз». Він поділяється на високотемпературний етап із ΔG близьким до нуля, що вимагає лише затрат тепла, і низькотемпературний етап із $\Delta G < 0$, що реалізується за допомогою електролізу

Перша стадія даного процесу є високотемпературною ендотермічною реакцією



Друга стадія проходить при відносно низькій температурі електролітичної реакції



На заключній стадії циклу при 300К напруга, достатня для проходження електролізу, складає 0,17В у той час, як в процесі прямого електролізу мінімальна теоретична напруга для розпаду молекули води складає 1,23В.

На основі проведеного аналізу основних технологічних методів одержання водню можна стверджувати, що у системі автономного енергозабезпечення на базі відновлювальних джерел енергії найбільш перспективним методом резервування енергії у вигляді водню повинен бути комбінований термоелектричний метод. З урахуванням природи надходження енергії із рекреативних джерел термоелектричний метод доцільно побудувати наступним чином. У ясну погоду сонячну радіацію

ефективно використовувати, фокусуючи її за допомогою параболічного дзеркала на термо-оптичний реактор, для розкладу сірчаної кислоти у термоелектричному циклі. Сонячна панель в даній конструктивній схемі здатна себе забезпечити сама достатньою кількістю сонячної радіації. У похмуру погоду параболічне дзеркало не здатне забезпечувати роботу термо-оптичного реактора, проте здатне забезпечити роботу фотоелектричної панелі з більшою ефективністю.

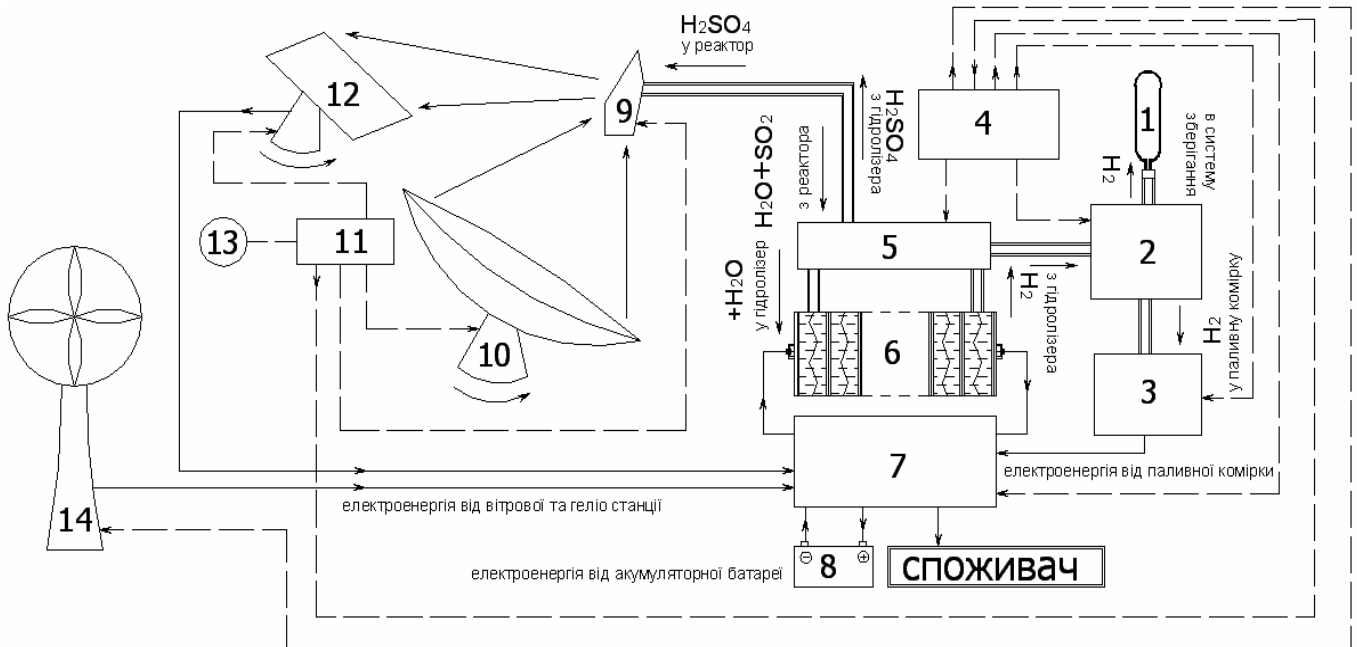


Рисунок 6 – Принципова схема системи автономного живлення на базі поновлювальних джерел енергії:
 1-армований композитним матеріалом балон; 2-система фільтрування та розподілу водню;
 3-паливна комірка; 4-блок контролю; 5-блок розподілу сірчаної кислоти та води; 6-біполярний електролізер;
 7-система стабілізації та розподілу електроенергії; 8-аккумуляторні батареї;
 9-фототермічний реактор із блоком розподілом сонячної радіації; 10-параболічне дзеркало із системою повороту;
 11-блок контролю розподілу сонячної радіації; 12-фотоелектрична панель;
 13-датчик освітленості; 14-вітрогенератор

Електроенергію, отриману із рекреативних джерел живлення, доцільно стабілізувати та постачати споживачу, а її надлишок використовувати на протікання електролізу у біполярному електролізері для отримання та консервування водню. Коли надходження електроенергії від геліо та вітро установки не достатнє для забезпечення потреб споживача паливна комірка буде виробляти необхідну потужність використовуючи законсервованій водень. Принципова схема системи представлена на рис.6. На нашу думку, саме оптимізація даного технологічного процесу генерації водню на базі альтернативних джерел енергії повинна дати можливість побудувати ефективну автономну систему енергозабезпечення.

Планується розробити модель розглядуваної системи для дослідження її функціонування при різних погодно-кліматичних умовах, навантаженні чи зміні інших параметрів. Це дасть можливість оптимізувати режими роботи та характеристики складових системи, підібрати конкретний об'єкт господарювання тощо.

Висновок. На основі проведених досліджень запропонована узагальнена технологічна схема генерації та акумуляції електроенергії на базі термоелектричного біполярного електролізера, здатна за своїми основними функціональними можливостями забезпечувати автономне енергопостачання об'єктів господарювання. Розроблена модель дозволяє сформулювати індивідуальні підходи та інваріантні технологічні схеми енергозабезпечення об'єкта господарювання в залежності від їх функціонально-технологічних характеристик та різноманіття погодно-кліматичних умов.

Література

1. Попель О., Прошкина И. Солнечная Россия // В мире науки, 2005. - № 1. - С. 14–18.
2. Sossina M. Haile Fuel cell materials and components// Department of Materials Seines and of Chemical Engineering California Institute of Technology, 2003. – Vol.1, №1. – P.2.-14.
3. Родина А.А. Получение, применение и анализ водорода высокой степени чистоты. - М.: Министерство цветной металлургии СССР. Научно-исследовательский институт, 1669. – 54с.
4. Гамбург Д.Ю. Водород: свойства, получение, хранение, транспортировка и применение. - М.: Химия, 1989. – 672 с.
5. Корьга Иржи. Ионы, электроны, мембраны. - М.: Мир, 1983. – 283 с.
6. Шпильрайн Э. Э. Введение в водородную энергетику. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.

Одержано 15.09.2008 р.