

УДК 544.6.018.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

А. А. Шевченко

shevchenko84@ukr.net

ORCID: 0000-0002-6009-2387

Н. Н. Зипунников, канд. техн. наук

ORCID: 0000-0002-0579-2962

А. Л. Котенко

ORCID: 0000-0003-2715-634X

И. А. Воробьёва

ORCID: 0000-0002-1712-8831

В. М. Семикин

ORCID: 0000-0001-5042-810X

Институт проблем машиностроения
им. А. Н. Подгорного НАН Украины,
61046, Украина, г. Харьков,
ул. Пожарского, 2/10

Высокое давление генерируемых газов (водорода и кислорода) дает возможность повысить эффективность работы электрохимического генератора. Описаны энергетические составляющие процесса разложения жидкого электролита под давлением. Представлены зависимости снижения затрат энергии на ячейке при электролизе воды под давлением при разных температурах. Установлено, что с повышением давления усиливаются процессы деполяризации электродов растворенными газами, однако их количественное значение и влияние на выход по току зависит от конструкции электролизеров, принятой схемы циркуляции электролита и условий проникания растворенного водорода в анодное пространство и кислорода – в катодное. Рост давления электрохимического процесса получения водорода и кислорода сопровождается увеличением их растворимости в электролите, что может сопровождаться процессами деполяризации анода и катода растворенными газами. Переход работы электролизного оборудования от атмосферного давления к давлениям порядка 0,1 – 4,0 МПа наиболее эффективен. Снижение напряжения протекания электрохимических реакций обусловлено процессами деполяризации электродов, растворенными газами, а также снижением газонаполнения вследствие уменьшения размера газовых пузырьков. С ростом давления увеличивается значение электродного потенциала, что должно привести к увеличению напряжения на ячейке, но наблюдается обратное. Это можно объяснить снижением напряжения потерь в процессе электролиза. Проведен сравнительный анализ существующих технологий электролизного получения водорода и кислорода. Для корректного сравнения энергоэффективности безмембранной технологии получения водорода и кислорода высокого давления и существующих промышленных электролизных технологий следует суммировать энергозатраты на электролизное производство водорода промышленным способом и последующее его компримирование.

Ключевые слова: электролизер, водород, кислород, высокое давление.

Введение

Объем генерируемых газов при электрохимическом разложении жидкого электролита по отношению к объёму воды, необходимой для их получения, увеличивается приблизительно в 2000 раз. Проведение электролиза в герметичном сосуде может обеспечить повышение давления генерируемого водорода и кислорода во столько же раз. Эта особенность разложения воды электролизным способом была использована электрохимиками более 140 лет назад для создания электролизеров, работающих под повышенным давлением [1, 2].

В Институте проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины (ИПМаш НАН Украины) разработаны электролизеры модульной конструкции высокого давления для генерации газов [3–6], обеспечивающие возможность получения требуемой производительности путем объединения унифицированных электролизных ячеек. Как показали экспериментальные и лабораторные исследования электрохимического процесса разложения жидкого щелочного электролита (25%-го раствора КОН), использование в качестве материала активных электродов металлов с переменной валентностью снижает энергоёмкость процесса, позволяет исключить необходимость использования ионообменных мембран [7], тем самым повышая надёжность и долговечность работы. Давление генерируемых водорода и кислорода ограничено только прочностными характеристиками элементов конструкции электролизеров высокого давления (ЭВД). Использование газопоглощающих электро-

© А. А. Шевченко, Н. Н. Зипунников, А. Л. Котенко, И. А. Воробьёва, В. М. Семикин, 2019

дов позволяет исключить применение редкоземельных материалов и металлов платиновой группы в качестве катализаторов электролизного процесса [8], что повышает надёжность и снижает стоимость оборудования. Кроме того, экспериментально установлено, что в процессе электролиза с ростом давления наблюдается снижение общего напряжения на ячейке [9, 10].

Цель и постановка задачи исследования

Основной целью исследования является анализ влияния давления генерируемых газов на эффективность работы ЭВД и определение его основных отличительных особенностей в сравнении с электролизерами, работающими под небольшим избыточным давлением до 5,0 МПа. По результатам проведенного анализа нужно разработать методы снижения необратимых потерь и повышения энергоэффективности электрохимического способа циклического получения водорода и кислорода высокого давления. Поставленная цель может быть достигнута путём использования рациональных конструктивных решений, современного программного обеспечения для оптимизации алгоритма работы и температурного режима.

Разработка компоновочной схемы электролизера высокого давления

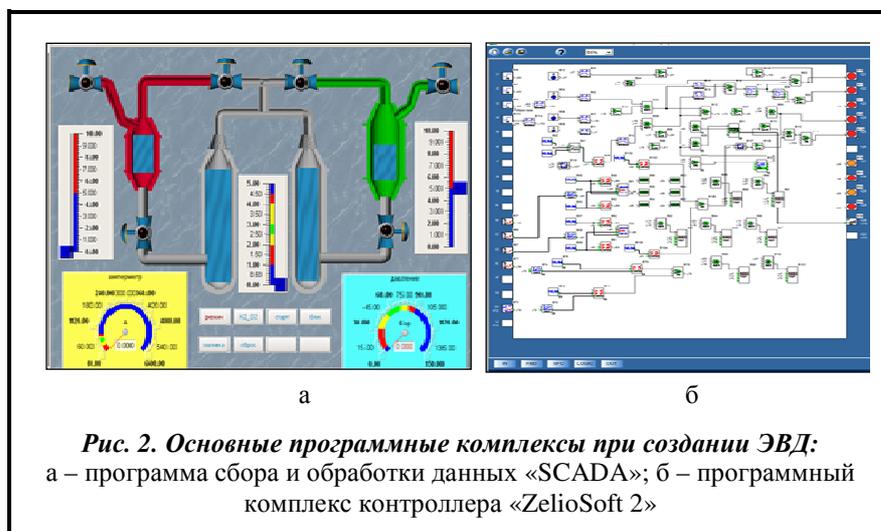
В отделе водородной энергетики ИПМаш НАН Украины разработан ряд ЭВД генерируемых газов. На рис. 1 представлена схема размещения основных конструктивных элементов: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – водородный сепаратор; 3 – кислородный сепаратор; 4 – технологический бак хранения H_2O ; 5 – электромеханический переключатель газожидкостного потока.

Конструкция электролизера, реализующая предложенную технологию, включает в себя электролизный блок, систему разделения газожидкостных потоков, электронный блок управления и контроля режимов работы электролизной установки, блок питания. Последовательное электрическое соединение электролизных ячеек позволяет снизить линейный ток, что существенно уменьшает расход меди в шинах подвода питания к электролизеру.

Мониторинг основных параметров ЭВД осуществлялся с помощью диспетчерской программы сбора и обработки данных «SCADA», а управление электролизером – с помощью программного комплекса контролера «ZelioSoft 2» (рис. 2).



Особенность современных интегрированных электрохимических производственных комплексов заключается в сочетании возможностей управления реальным процессом по принципу «здесь и сейчас», что позволило дистанционно проводить фиксацию измеряемых параметров с высокой точностью и обеспечить управление ЭВД на аппаратном уровне, тем самым была достигнута надежная эксплуатация оборудования и обеспечена безопасность исследования.



Энергетические составляющие процесса разложения жидкого электролита под давлением

Снижение напряжения протекания электрохимических реакций можно объяснить процессами деполяризации электродов, растворенными газами и снижением газонаполнения электролита вследствие уменьшения размера газовых пузырьков. Увеличение плотности тока приводит к увеличению газонаполнения, и для его снижения необходимо обеспечить принудительную циркуляцию электролита.

На рис. 3 представлены графики изменения напряжения от давления и плотности тока.

Из рисунка следует, что наиболее существенное снижение напряжения наблюдается в рамках повышения давления до 4,0 МПа. При дальнейшем повышении давления изменение напряжения становится незначительным. Это наглядно проявляется при различных плотностях тока.

В настоящее время широко используются электролизеры фильтр-прессного типа с рабочим давлением от 0,05–2,6 МПа, чего недостаточно для компактного буферного хранения и использования водорода. Для эксплуатации водородных заправочных станций давление водорода должно быть 35,0–70,0 МПа [12]. Для дальнейшего повышения давления до указанной величины используется низкоэффективная компрессорная техника, которая требует дополнительных энергозатрат. Ниже приведены затраты энергии на адиабатическое сжатие водорода при разных значениях температуры.

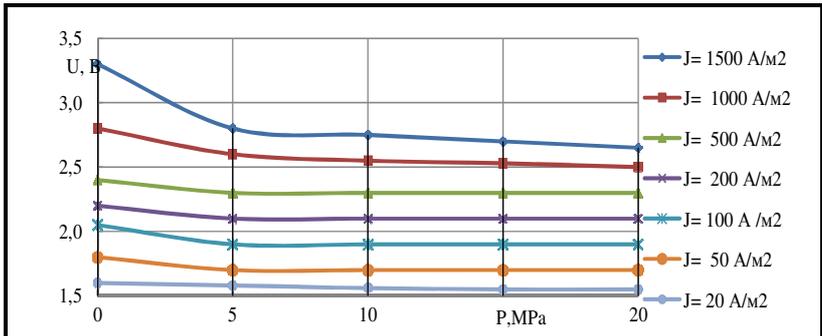


Рис. 3. Зависимость напряжения на электролизере от давления и плотности тока [11]

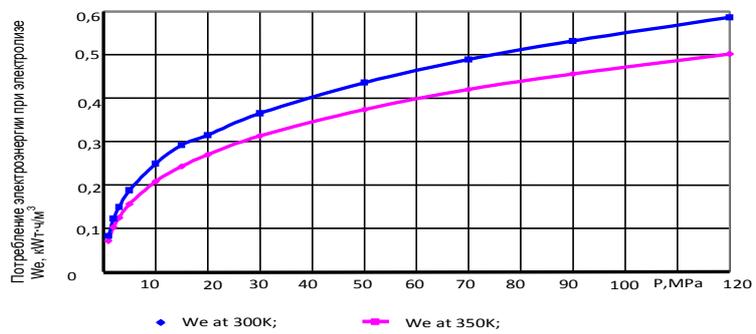


Рис. 4. Затраты энергии на адиабатическое сжатие водорода при разных значениях температуры

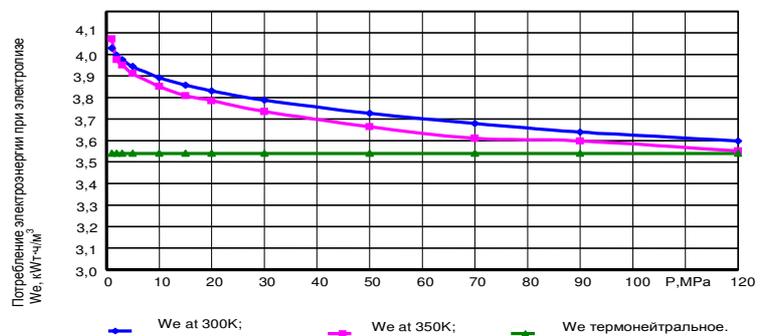


Рис. 5. Зависимость снижения затрат энергии от давления на электролизной ячейке

P, МПа	1	2	3	5	10	15	20	30	50	70	90	120
<i>T</i> =300 К												
W_e , кВт·ч/м ³	0,071	0,103	0,125	0,156	0,208	0,243	0,270	0,313	0,374	0,420	0,460	0,502
<i>T</i> =350 К												
	0,083	0,123	0,149	0,188	0,249	0,292	0,315	0,365	0,436	0,489	0,532	0,586

На рис. 4 представлены графики адиабатического сжатия водорода при разных температурах.

С учетом КПД газовых компрессоров от 20 до 50% экономия электроэнергии на сжатие 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода при электролизе жидкого электролита, под давлением и с учетом разных температур, составляет величину от 0,5 до 1,0 кВт·ч/м³.

Повышение давления электролизного процесса позволило расширить диапазон рабочих температур. На рис. 5 представлены графики снижения затрат энергии на ячейке при электрохимическом разложении воды под давлением при разных температурах.

Как видно из рисунка, для реализации преимуществ электролиза под давлением целесообразно работать при температуре от 350 К.

Определение закономерностей изменения напряжения на ячейке с ростом давления изучалось многими исследователями [13, 14].

Теоретическое напряжение разложения возрастает с ростом давления. Согласно уравнению Нернста, обратимый электродный потенциал в зависимости от давления [11]

– для водородного электрода

$$e_{0H_2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H^+}^2},$$

– для кислородного электрода

$$e_{0O_2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O^-}^2}.$$

При изменении давления газов от P_1 до P_2 значение обратимого электродного потенциала должно измениться на

– для катода

$$\Delta e_{0H_2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1},$$

– для анода

$$\Delta e_{0O_2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Изменение теоретического напряжения разложения воды в зависимости от давления приведено ниже [11]

$$\Delta E_0 = \Delta e_{0O_2} - \Delta e_{0H_2} = \frac{3}{4} \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

где ΔE_0 – электродный потенциал, В; Δe_{0H_2} – обратимый электродный потенциал для водородного электрода, В; Δe_{0O_2} – обратимый электродный потенциал для кислородного электрода, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485,33 Кл·моль⁻¹; n – число электронов, участвующих в процессе; P_1, P_2 – начальное и конечное значение давление газа, МПа.

Подставляя в это выражение числовые значения $R=8,316$ В·к (вольт кулон) и переходя к десятичным логарифмам, получим

$$\Delta E = 0.00015T \lg \frac{P_2}{P_1}.$$

Анализ промышленных образцов и перспективных разработок электрохимических генераторов водорода

В современных технологических схемах широко используются электролизеры фильтр-прессного типа с такими техническими характеристиками:

- диапазон рабочих давлений от 0,05 до 2,6 МПа;
- рабочая температура от 333 до 353 К;
- плотности тока 1200–2500 А/м².

При этом энергозатраты зависят от температуры процесса, давления генерируемых газов, материала электродов, конструкции электролизера и изменяются в пределах от 4,3 до 5,8 кВт·ч на производство 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода [15–19].

Перспективным направлением в развития электролизной техники является использование конструкции электролизеров с протонообменными мембранами (РЕМ), что даёт возможность работать под сравнительно высоким давлением до 1,0–5,0 МПа [20–22].

Безмембранная технология (с газопоглощающим электродом) даёт возможность снизить энергозатраты на 10–15%, по сравнению с существующими промышленными аналогами. Для генерации 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода потребляется 3,9–4,0 кВт·ч. Диапазон рабочего давления – от 1,0 до 70,0 МПа [23–26].

На рис. 6 представлены характеристики существующих и перспективных электролизеров: 1 – современные промышленные электролизеры: ФВ, СЭУ (Россия), Weuder Model, DeNora (Италия), Norsk (Норвегия), StuartImet (Бельгия), Teledyne (США), Loncza, Demag (ФРГ) (293 – 363 К; 0,1–3,0 МПа); 2 – перспективные щелочные электролизеры (363 – 413 К; 0,1–7,0 МПа): Hamilton Sundstrand (США), Proton Energy Systems Inc (США), Н-tec (ФРГ), РИЦ «Курчатовский институт» (Россия); 3 – электролизеры с твердополимерным электролитом (423 К; 0,1 МПа): Matsushita Electric Works Ltd, Fuji Electric Co Ltd (Япония), Norwegian University of Science and Technology (Норвегия), David Systems and Technology (Испания); 4 – высокотемпературные электролизеры (1373 К; 0,1 МПа): General Electric Co (США), BrownBoveri (Швейцария); 5 – электролизер с газопоглощающим электродом (353–423 К; 1,0–20,0 МПа), ИПМаш НАН Украины (Украина).

Из рис. 6 видно, что электролизер с газопоглощающим электродом (позиция 5), разработанный в отделе водородной энергетики ИПМаш НАН Украины, по энергоэффективности находится на уровне электролизеров с твердополимерным электролитом (позиция 3) и высокотемпературными электролизерами (позиция 4).

Для корректного сравнения энергоэффективности безмембранной технологии получения водорода и кислорода высокого давления и существующих промышленных электролизных

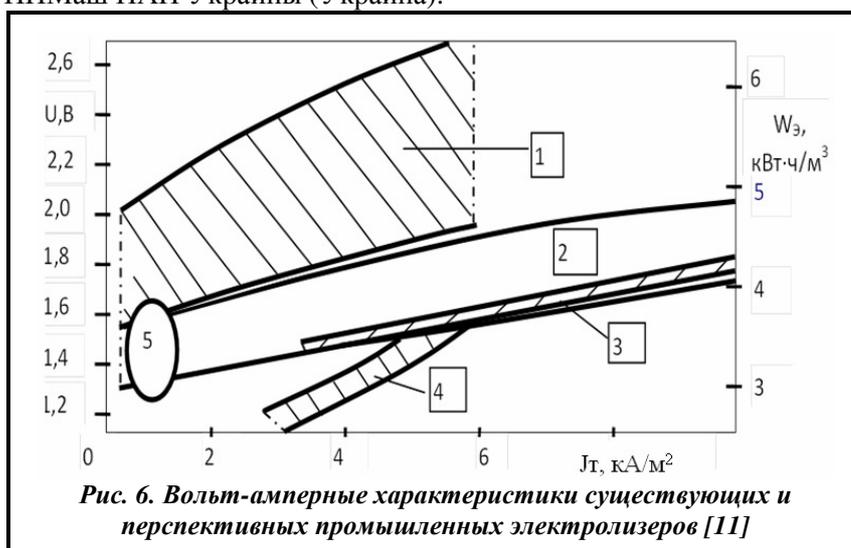


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики существующих и перспективных промышленных электролизеров [11]

технологий следует суммировать энергозатраты на электролизное производство водорода промышленным способом с последующим его компримированием.

Выводы

Анализ основных отличительных особенностей работы ЭВД в сравнении с электролизерами, работающими под небольшим избыточным давлением, показал:

1. Причиной уменьшения потерь напряжения в электролите с ростом давления может быть:
 - снижение газонаполнения (уменьшение размера газовых пузырьков) электролита;
 - увеличение рабочей температуры (снижение омического сопротивления электролита за счет увеличения электрохимической активности);
 - снижение напряжения в процессе электролиза.
2. Снижение энергозатрат при производстве водорода на 10–15% по сравнению с существующими аналогами (удельное энергопотребление составляет 3,8–4,1 кВт·ч при генерации 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода);

3. Отсутствие разделительных мембран обеспечивает генерацию газов с давлением, которое ограничено лишь прочностью конструкции корпусных элементов, что повышает надежность и безопасность эксплуатации системы;

4. Электрохимическое разложение жидкого электролита под высоким давлением сопряжено с увеличением размеров элементов конструкции с целью обеспечения их прочностных характеристик, что приводит к возрастанию металлоёмкости в целом.

Работы выполнены за счет средств бюджетной программы «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (КПКВК 6541230).

Литература

1. Пфлейдерер Г. Электролиз воды. Л.: Химтеорет, 1935. 202 с.
2. Zdansky A. Weltkonferenz Jugoslavien- Bundesrepublik Deutschland, XL Teiltagung, Abt. B. 5, Bericht 3, Belgrad, 1957.
3. Соловей В. В., Зипунников Н. Н., Шевченко А. А. Исследование эффективности электродных материалов в электролизных системах с отдельным циклом генерации газов. *Пробл. машиностроения*. 2015. Т. 18. № 1. С. 72–76.
4. Пристрій для генерації водню високого тиску: пат. 103681 Україна: МПК C25B 1/12, C25B 1/03. № a201115332; заявл. 26.12.2011; опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21. 4 с.
5. Solovey V. V., Kozak L. P., Shevchenko A. A., Zipunnikov M. M., Campbell R., Seamon F. Hydrogen technology of energy storage making use of wind power potential. *J. Mech. Eng.* 2017. Vol. 20. No. 1. P. 62–68. <https://doi.org/10.15407/pmach2017.01.062>.
6. Solovey V. V., Kotenko A. L., Vorobiova I. O., Shevchenko A. A., Zipunnikov M. M. Basic operation principles and control algorithm for a high-pressure membrane-less electrolyser. *J. Mech. Eng.* 2018. Vol. 21. No. 4. P. 57–63. <https://doi.org/10.15407/pmach2018.04.057>.
7. Solovey V. V., Khiem N. T., Zipunnikov M. M., Shevchenko A. A. Improvement of the membrane-less electrolysis technology for hydrogen and oxygen generation. *French-Ukrainian J. Chemistry*. 2018. Vol. 6. No. 2. P. 73–79. <https://doi.org/10.17721/fujcV6I2P73-79>.
8. Solovey V. V., Zipunnikov M. M., Shevchenko A. A., Vorobjova I. O., Kotenko A. L. Energy effective membrane-less technology for high pressure hydrogen electro-chemical generation. *French-Ukrainian J. Chemistry*. 2018. Vol. 6. No. 1. P. 151–156. <https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P151-156>.
9. Сухотин А. М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
10. Федотьев Н. П. Прикладная электрохимия. Л.: Химия, 1967. 624 с.
11. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачик З. А. Электролиз воды. М.: Химия, 1970. 264 с.
12. Sharma S., Ghoshal S. K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. Vol. 43. P. 1151–1158. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.093>
13. Томилов А. П. Прикладная электрохимия: учебник. М.: Химия, 1984. 520 с.
14. Якименко Л. М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия, 1981. 280 с.
15. Henning G. Langas. Large scale hydrogen production. Renewable Energy and Hydrogen Export. Trondheim, Norway. March 24 th. 2015. 20 p.
16. Электролизеры / ОАО «Уралхиммаш» [Электронный ресурс]. URL: <http://ekb.ru/catalog/elektrolizery/> (дата обращения 20.08.2019).
17. Mate Barisic. Alkalische Elektrolyse in der Industriellen Anwendung. Wind to Gas – Speicherlösung Elektrolyse, VDI, IHK Gießen. Friedberg. 26 November 2012. 18 p.
18. TELEDYNE TITAN™ EC-500. [Электронный ресурс]. URL: http://www.teledyne.com/products/Hydrogen%20Oxygen%20Generation%20Systems/Product%20Files/TESEI_Brochure_TITAN_EC_Series_English_2013.pdf (дата обращения 20.08.2019).
19. HySTAT™ – A Energy Station. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.drivehq.com/file/df.aspx/isGallerytrue/shareID452352/fileID27809605?1=1> (дата обращения 20.08.2019).
20. Wasserstoffprojekt Flughafen München. Gesellschaft für Hochleistungselektrolyse – GHW. [Электронный ресурс]. URL: https://www.linde-gas.de/de/images/argemuc_projektbeschreibung_tcm565-71308.pdf (дата обращения 20.08.2019).
21. Smart Hydrogen Station (SHS). [Электронный ресурс]. URL: <https://global.honda/innovation/FuelCell/smart-hydrogen-station-engineer-talk.html> (дата обращения 20.08.2019).
22. HOGEN © H Series Technical Specifications. [Электронный ресурс]. URL: <https://diamondlite.com/wp-content/uploads/2017/05/H-Serie-Englisch-1.pdf> (дата обращения 20.08.2019).

23. Соловей В. В., Шевченко А. А., Воробьева И. А. Повышение эффективности процесса генерации водорода в электролизерах с газопоглощающим электродом. *Вестн. Харьков. нац. автомоб.-дор. ун-та*. 2009. Вып. 43. С. 69–73.
24. Струмоввід для електрохімічного генератора високого тиску: пат. 119090 Україна: МПК51, Н01В 17/26; Н01В 7/00. № а 2017 07264; заявл. 10.07.2017; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 8. 6 с.
25. Шевченко А. А. Использование ЭЛАЭЛов в автономных энергоустановках, характеризующихся неравномерностью энергопоступления. *Авиац.-косм. техника и технология*. 1999. №. 13. С. 111–116.
26. Русанов А. В., Соловей В. В., Зіпунніков М. М., Шевченко А. А. Термогазодинаміка фізико-енергетичних процесів в альтернативних технологіях: в 3-х т. Т. 1. Термогазодинаміка фізико-енергетичних процесів в водневих технологіях / під заг. ред. А. В. Русанова. К.: Наук. думка, 2018. 337 с.

Поступила в редакцію 17.09.2019

Дослідження впливу режимних параметрів на ефективність роботи електролізера високого тиску

А. А. Шевченко, М. М. Зіпунніков, А. Л. Котенко, І. О. Воробйова, В. М. Семикін

Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України,
61046, Україна, м. Харків, вул. Пожарського, 2/10

Високий тиск газів, що генеруються (водню і кисню), дає можливість підвищити ефективність роботи електрохімічного генератора. Описано енергетичні складові процесу розкладання рідкого електроліту під тиском. Наведені залежності зниження витрат енергії на комірці під час електролізу води під тиском за різних температур. Встановлено, що з підвищенням тиску посилюються процеси деполяризації електродів розчиненими газами, проте їх кількісне значення і вплив на вихід за струмом залежить від конструкції електролізерів, прийнятої схеми циркуляції електроліту та умов проникнення розчиненого водню в анодний простір і кисню – в катодний. Зростання тиску електрохімічного процесу отримання водню і кисню супроводжується збільшенням їх розчинності в електроліті, що може супроводжуватися процесами деполяризації анода і катода розчиненими газами. Перехід роботи електролізного обладнання від атмосферного тиску до тисків близько 0,1–4,0 МПа найбільш ефективний. Зниження напруги протікання електрохімічних реакцій обумовлено процесами деполяризації електродів, розчиненими газами, а також зниженням газонаповнення внаслідок зменшення розміру газових бульбашок. З ростом тиску збільшується значення електродного потенціалу, що має призвести до збільшення напруги на комірці, але спостерігається протилежне. Це можна пояснити зниженням напруги втрат в процесі електролізу. Проведено порівняльний аналіз існуючих технологій електролізного одержання водню та кисню. Для коректного порівняння енергоефективності безмембранної технології отримання водню та кисню високого тиску та існуючих промислових електролізних технологій слід підсумувати енерговитрати на електролізне виробництво водню промисловим способом і наступне його компримування.

Ключові слова: електролізер, водень, кисень, високий тиск.