

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Материал подготовил к.т.н. Г.В. Мельник

Топливные элементы (или ячейки) представляют одно из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики. Являясь электрохимическими устройствами, они имеют по сравнению с тепловыми машинами существенные резервы по повышению КПД. Соответственно, они могут иметь очень высокий коэффициент преобразования химической энергии в электрическую. В качестве других преимуществ топливных элементов называют:

- практически полное отсутствие вредных выбросов в атмосферу;
- низкий уровень шума;
- возможность масштабирования, т. е. наращивания агрегатной мощности путем добавления любого количества новых модулей;
- удобство использования в системах когенерации;
- возможность утилизации низкокалорийных топлив, являющихся побочными продуктами других технологий или естественных процессов (например, биогаз).

Обычно в низкотемпературных топливных элементах используются: водород со стороны анода и кислород на стороне катода (водородный элемент), или метанол и кислород воздуха. Топливный элемент (ТЭ) можно представить как гальванический элемент (ГЭ) с возобновляемыми реагентами. Обычный ГЭ содержит твердые реагенты, и, когда электрохимическая реакция прекращается, он должен быть заменен или электрически перезаряжен, чтобы запустить обратную химическую реакцию. Теоретически в нем можно заменить электроды. В ТЭ циркуляция реагентов и продуктов реакции, а следовательно, и сама реакция могут протекать сколь угодно долго — до тех пор, пока не прекратится поступление реагентов.

Области применения топливных элементов разнообразны:

- аварийные источники энергии;
- автономное электроснабжение;
- портативная электроника, мобильные телефоны;
- электромобили;
- авиация, космос (бортовое питание);
- подводные лодки; морской транспорт.

Топливные элементы с протонообменными мембранами (Proton Exchange Membrane Fuel Cells — PEMFC)

Эти ТЭ работают при относительно низких температурах (порядка 80°C). Они допускают

достаточно быстрое управление выходной мощностью в зависимости от нагрузки, что позволяет их использовать, например, на автомобилях, где важна готовность двигателя к быстрому приему нагрузки. По оценке Министерства энергетики США, РЕМФС, по сравнению с другими видами ТЭ, в наибольшей степени подходят для легких автомобилей, для энергоснабжения зданий, а в перспективе — для использования в качестве миниатюрных источников энергии, например, вместо аккумуляторов электронных устройств. Однако РЕМ-элементы чувствительны к наличию примесей в топливе. Типичный мощностной диапазон для них — от 50 Вт до 75 кВт.

На рис. 1 показан пример водородно-кислородного топливного элемента с протонообменной мембраной (или «с полимерным электролитом»).

Протоно-проводящая полимерная мембрана разделяет два электрода — анод и катод. Каждый электрод обычно представляет собой угольную пластину (матрицу) с нанесенным катализатором — платиной, сплавом платиноидов и т. п.

На катализаторе анода молекулярный водород диссоциирует и теряет электроны. Протоны проводятся через мембрану к катоду, но электроны отдаются во внешнюю цепь, так как мембрана не пропускает электроны.

На катализаторе катода молекула кислорода соединяется с электроном (который подводится из внешних коммуникаций) и пришедшим протоном, образуя воду, которая является единственным продуктом реакции (в виде пара и/или жидкости).

Мембрана обеспечивает проводимость ионов, но не электронов. Она может быть полимерной

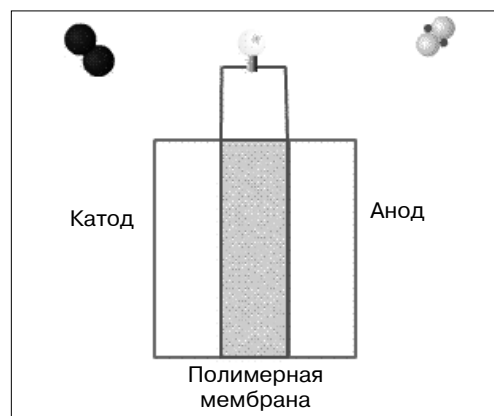


Рис. 1. Схема водородно-кислородного топливного элемента с протонообменной мембраной

(Нафион, полиацетилен и др.) или керамической (оксидной и др.).

В отличие от гальванических или аккумуляторных батарей, топливные элементы не могут хранить электрическую энергию, но для некоторых применений, таких как изолированные электростанции, использующие непостоянные источники энергии (солнце, ветер), они совместно с электролизерами и емкостями для хранения топлива (например, водорода) образуют устройство для хранения энергии. Общий КПД такой установки (преобразование электрической энергии в водород, и обратно в электрическую энергию) равен 30–40 %.

Расплавкарбонатные топливные элементы (Molten Carbonate Fuel Cells — MCFC)

В расплавкарбонатных ТЭ [1] используется смесь солей угольной кислоты на пористой химически инертной матрице. Их рабочая температура — порядка 650 °С. На катод подается двуокись углерода и кислород. В настоящее время известны MCFC, работающие на следующих видах топлив: водород, окись углерода, природный газ, пропан, биогаз, флотский мазут, а также топлива, аналогичные продуктам газификации угля. Был испытан ряд конструкций MCFC мощностью от 10 кВт до 2 МВт, работающих на различных видах топлив и предназначенных, главным образом, для стационарных энергосистем.

Фосфорнокислые топливные элементы (Phosphoric Acid Fuel Cells — PAFC)

Фосфорнокислые топливные элементы (ТЭ) в настоящее время выпускаются в промышленном масштабе. В 19 странах мира на их основе работают сотни установок, которые обслуживают больницы, дома престарелых, офисные здания, школы, электростанции, полигоны для захоронения отходов и очистные сооружения канализации. Электрический КПД фосфорнокислых ТЭ превышает 40 %, при этом около 85 % производимого ими пара используется для выработки тепловой энергии (когенерации), в то время как аналогичный показатель для ТЭЦ (в США) не превышает 35 %. В фосфорнокислых ТЭ в качестве электролита используется фосфорная кислота. Они работают при температурах порядка 230 °С. Важным преимуществом этого типа элементов является их малая чувствительность к наличию примесей в водороде. Например, содержание СО в водороде может достигать до 1,5 %, что расширяет выбор топлива. Если в этом качестве используется бензин, то он должен быть очищен от серы.

Твердооксидные топливные элементы (Solid Oxide Fuel Cells — SOFC)

В твердооксидных ТЭ, работающих при очень высоких (порядка 700–1000 °С) температурах, в

качестве электролита используется плотный непористый керамический композит. Существуют два вида SOFC: в одном из них в качестве основы используется ряд труб длиной около одного метра каждая, в других — сжатый диск, по форме напоминающий крышку кастрюли. Первый вариант в большей степени отработан, и в настоящее время в мире существует несколько фирм, занятых его производством. SOFC в наибольшей степени подходят для стационарных установок, а также в качестве вспомогательных энергоагрегатов транспортных средств, используемых для питания бортовой электроники. В твердооксидных ТЭ отработанные газы могут использоваться в газовой турбине, чтобы повысить коэффициент полезного действия (КПД) установки. КПД такой гибридной установки может достигать 70 %. В этих топливных элементах ионы кислорода проходят через твердый оксид, который используется в качестве электролита, и при высокой температуре реагирует с водородом на аноде. Хотя в твердооксидных ТЭ необходима высокая рабочая температура (что требует специальных керамических материалов), они не нуждаются в таком дорогом катализаторе, как платина (необходимом для ТЭ с протонно-обменной мембраной). Это также означает, что твердооксидные ТЭ не отравляются окисью углерода, к тому же в них могут использоваться разные виды топлива. Твердооксидные ТЭ могут работать на метане, пропане, бутане и биогазе, полученном из биомассы. Разумеется, топливо перед поступлением в ТЭ должно быть очищено от серы, что легко достигается с помощью адсорбентов.

Область применения:

- крупные стационарные установки мощностью 1–2 МВт;
- бытовые стационарные установки мощностью 3–10 кВт;
- установки для бортового питания транспорта (например, автомобильные рефрижераторы) мощностью порядка 5 кВт;
- силовые установки водного транспорта.

Перспективные разработки

Ведутся работы по снижению температуры процесса, которую удалось довести до 500–600 °С.

Компания FuelCell Energy (США) в 2007 году проведет испытания силовой установки на SOFC топливных элементах для морских судов.

В США создан альянс Solid State Energy Conversion (SECA) — объединение промышленных групп, работающих над ускорением коммерциализации SOFC систем для стационарных, транспортных и военных приложений. Альянс работает над программой Coal-Based Systems [2]. Цель программы — строительство чистых угольных электростанций, производящих энергию в водородных

топливных элементах. В качестве топлива водородных топливных элементов будет использоваться угольный сингаз.

Члену альянса — компании General Electric к концу 2006 года удалось снизить стоимость SOFC топливных элементов до \$254 за 1 кВт установленной мощности.

Щелочные топливные элементы (Alkaline Fuel Cells)

Щелочные ТЭ уже с середины 1960-х годов применяются NASA в космических аппаратах. Так, на «Аполлоне» они использовались для выработки электроэнергии и получения питьевой воды. Щелочные ТЭ работают при температуре порядка 70 °С, а в качестве электролита в них применяется едкий калий. Щелочные ТЭ весьма чувствительны к углеродным загрязнениям, поэтому в них подаются только чистые водород и кислород. Они являются самыми эффективными из всех топливных элементов; коэффициент полезного действия в них доходит до 70 %.

Прямые метанольные топливные элементы (Direct Methanol Fuel Cells — DMFC)

В DMFC, как и в PEMFC, в качестве электролита используется полимерная мембрана. Однако, в отличие от PEMFC, в DMFC анодный катализатор сам извлекает водород из жидкого метанола, устраняя тем самым необходимость в применении топливного преобразователя. Типичный диапазон рабочих температур — от 50 до 90 °С при КПД порядка 40 %. Низкая рабочая температура делает этот вид ТЭ особенно перспективным для применения в мобильных устройствах, таких, как сотовые телефоны и ноутбуки. При повышении температуры КПД ТЭ растет. Ведется разработка опытных образцов DMFC для питания электроники военного назначения в полевых условиях. Этот тип ТЭ в настоящее время наиболее распространен.

Поскольку метанол поступает в топливный элемент напрямую, каталитический реформинг (разложение метанола) не нужен; хранить метанол гораздо проще, чем водород, поскольку нет необходимости поддерживать высокое давление, так как метанол является жидкостью. Энергетическая емкость (количество энергии в данном объеме) у метанола выше, чем в таком же объеме сильно сжатого водорода. В продуктах реакции DMFC полностью отсутствуют CO, NO_x, SO_x, а количество двуокиси углерода вдвое меньше, чем у ДВС аналогичной мощности. Пластины DMFC могут быть выполнены из неметаллических материалов, значительно более дешевых [3].

Работа топливных элементов этого типа основана на реакции окисления метанола на катализаторе в двуокись углерода. Вода поглощается на аноде и выделяется на катоде. Протоны (H⁺) проходят через протонообменную мембрану к ка-

тоду, где они реагируют с кислородом и образуют воду. Электроны проходят через внешнюю цепь от анода к катоду, снабжая энергией внешнюю нагрузку. В существующих образцах DMFC достигнута удельная плотность энергосъема порядка 300–500 мВт на квадратный сантиметр поверхности.

Реакции:

На аноде: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

На катоде: $1,5\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Общая для топливного элемента: $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Во всем мире работают более 2500 стационарных установок с DMFC, используемых в качестве источников основного или резервного питания таких объектов, как больницы, школы, аэропорты, электростанции и т. п.

В настоящее время ведутся работы по адаптации DMFC топливных элементов для применения:

- в транспортных приложениях, например, для бортового питания;
- в мобильных приложениях (сотовые телефоны, ноутбуки);
- в коттеджном строительстве;
- в транспортных средствах (легковые автомобили, автобусы, мотоциклы, катера и яхты).

Регенеративные топливные элементы (Regenerative Fuel Cells)

Регенеративные ТЭ представляют интерес для возможного использования в замкнутых энергосистемах.

Их действие основано на электролизе воды за счет солнечной энергии, в результате которого образуются водород и кислород. Оба газа подаются в топливный элемент, где вырабатываются электричество, тепло и вода. Затем вода снова поступает в электролизер, после чего цикл повторяется. Исследованиями регенеративных ТЭ занимается ряд организаций в разных странах мира, включая NASA.

Воздушно-цинковые топливные элементы — Zinc-Air Fuel Cells (ZAFC)

Типичный воздушно-цинковый ТЭ содержит газодиффузионный электрод (GDE), цинковый анод, отделенный электролитом, и механический сепаратор. GDE представляет собой проницаемую мембрану, пропускающую атмосферный кислород. Кислород в нем превращается в воду и гидроксильные ионы, которые, проходя через электролит, попадают на цинковый анод. Вступая в реакцию с цинком, они образуют окись цинка. Эта реакция создает разность потенциалов; последовательное соединение ряда элементов ZAFC позволяет их использовать в качестве источника электроэнергии. С точки зрения электрохимии этот процесс очень напоминает то, что происходит в PEM, однако технология

перезарядки топливом здесь принципиально иная. В ZAFС имеются цинковый «топливный бак» и охладитель цинка, где «тихо» происходит автоматическая регенерация топлива. Указанные элементы образуют замкнутую систему, где при смешивании цинка с кислородом в присутствии электролита генерируется электричество (как и в случае PEMFC), в результате чего образуется окись цинка. Когда все топливо выработано, система подключается к сети, и начинается обратный процесс, ведущий к повторному образованию гранул чистого цинка. Главное заключается в том, что этот обратный процесс занимает не более 5 минут, поэтому перерыв в питании на время перезарядки батареи не является критичным. Главное преимущество воздушно-цинковой технологии по сравнению с другими гальваническими источниками — высокая удельная энергия, которая является ключевым фактором, определяющим отношение длительности работы батареи к ее весу.

Испытания ZAFС в электромобилях показали, что эти элементы обеспечивают наибольший пробег транспортного средства между дозаправками по сравнению с другими видами батарей равного веса. Кроме того, цинк является достаточно распространенным в природе элементом, чем обусловлена относительно низкая стоимость ZAFС и воздушно-цинковых батарей. Поэтому диапазон потенциальных применений воздушно-цинковой технологии достаточно широк, начиная от электромобилей и бытовой электроники и кончая системами оружия. В частности, на ее основе калифорнийская фирма Powerzinc разработала ряд изделий различного назначения, находящихся на стадии промышленного внедрения.

Протонные керамические топливные элементы — Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFC)

Это сравнительно новый тип топливного элемента, в основе которого лежит керамический электролит, обладающий высокой протонной проводимостью при высоких температурах. Подобно расплавкарбонатным и твердооксидным топливным элементам, PCFC работает при высокой температуре (порядка 700 °С), обладая в то же время всеми преимуществами высокой протонной проводимости, свойственными полимер-электролитическим и фосфорноокислым топливным элементам PAFC. Высокая рабочая температура является необходимым условием достижения высокого электрического КПД при использовании углеводородных топлив. Работая при высокой температуре, PAFC обеспечивает электрохимическое окисление ископаемого топлива непосредственно на аноде. Это устраняет необходимость дорогостоящего реформера в качестве

промежуточной ступени процесса получения водорода. Поверхность анода абсорбирует молекулы газообразного углеводородного топлива в присутствии водяного пара, при этом происходит интенсивное отделение атомов водорода, которые поглощаются электролитом, образуя двуокись углерода в качестве основного продукта реакции. Кроме того, поскольку в PCFC используется твердый электролит, им не угрожает высыхание мембраны, как в PEMFC, или утечка жидкости, как в PAFC. Большую работу по исследованию PCFC проводит фирма CoorsTek.

Установки с топливными элементами

В СССР первые публикации о топливных элементах появились в 1941 году.

Глубокие исследования начались в 60-х годах. РКК «Энергия» (с 1966 года) разрабатывала PAFC элементы для советской лунной программы. С 1987 по 2005 годы «Энергия» произвела порядка 100 топливных элементов, которые наработали суммарно около 80 000 часов.

Во время работ над программой «Буран» исследовались щелочные AFC элементы. На «Буране» были установлены ТЭ мощностью по 10 кВт.

В 70–80 годы ПО «Квант» совместно с рижским автобусным заводом РАФ разрабатывали щелочные элементы для автобусов. Прототип автобуса на топливных элементах был изготовлен в 1982 году.

В начале 1980-х годов в ОКБ Н.Д. Кузнецова (г. Самара) были разработаны авиационные двигатели, предназначенные для пассажирских самолетов Туполева. Эти двигатели, работающие на водороде, прошли стендовые и летные испытания. В силу ряда обстоятельств работы по водородным авиадвигателям Кузнецова не были доведены до широкого применения в транспортной и пассажирской авиации. К настоящему времени сохранились несколько законсервированных работоспособных водородных авиадвигателей на складах СНТК им. Кузнецова в г. Самаре [4].

В 1989 году в Институте высокотемпературной электрохимии (Екатеринбург) была построена первая SOFC установка мощностью 1 кВт.

В настоящее время Российская Инновационная Компания «Новые энергетические проекты» в рамках комплексной программы «Водородная энергетика и топливные элементы» (при участии американской фирмы «Adfero») работает над созданием энергоустановок с ТЭ различных типов [5, 6].

Интересно проследить тенденции выпуска стационарных установок с ТЭ большой мощности (согласно принятой в США классификации, к ним относятся агрегаты мощностью более

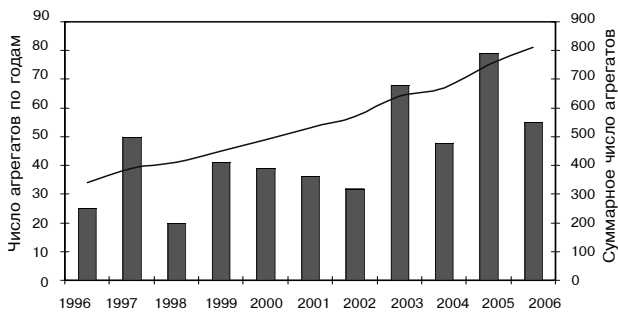


Рис. 2. Численность агрегатов

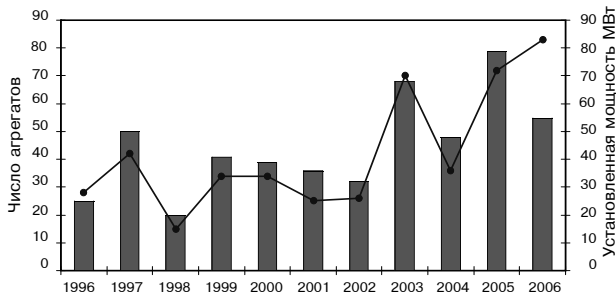


Рис. 3. Численность агрегатов и установленная мощность по годам

10 кВт) [7].

Как видим, (см. рис. 2, 3) ввод новых установок по годам происходит достаточно неравномерно. Однако их общая численность неуклонно растет. При этом растет единичная мощность. Так, в 2005 году было введено около 80 установок общей мощностью порядка 16 МВт, и хотя на следующий год их число снизилось примерно до 50 единиц, но общая мощность возросла и составила более 18 МВт.

Из графика (см. рис.4) видна тенденция к выравниванию относительных долей рынка, занимаемых различными технологиями. Хотя общее преобладание MCFC все еще значительно за счет деятельности компании «FuelCell Energy», однако существенно увеличилась доля PAFC, и, что интересно, — SOFC. Доля PEMFC сохраняется на стабильном уровне порядка 13 %.

В рамках программы US SECA интенсивно ведутся работы по созданию сверхмощных SOFC-установок (мощностью свыше 100 МВт). Пока это макеты и опытные образцы различной степени готовности. В промышленной эксплуатации находятся считанные единицы подобных изделий.

Одной из наиболее заметных тенденций за последние годы является гибридизация. Под этим

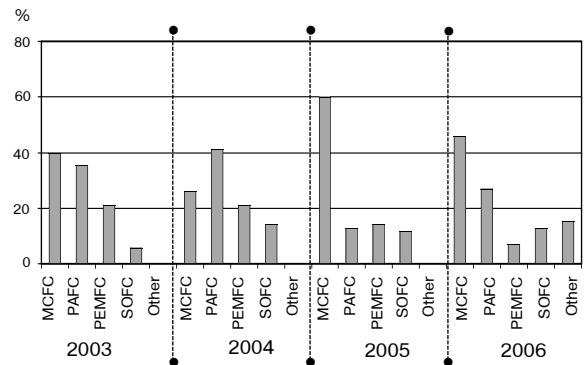


Рис. 4. Распределение топливных элементов по видам

подразумевается совместная работа модульного агрегата на ТЭ с газовой турбиной. Дальше других в этой области продвинулись компании «FuelCell Energy» (MCFC), «GE Energy» (SOFC), «Rolls Royce» (SOFC) и «Siemens Westinghouse» (SOFC).

Известно, что гибридная установка отличается более высоким общим КПД, лучшей утилизацией тепла и относительно меньшими эксплуатационными расходами в течение срока службы.

Уже сейчас более 25 % всех установок являются гибридными, и, судя по всему, этот процент будет повышаться.

Источники

1. Fuel Cells 2000. The Online Fuel Cell Information Resource. <http://www.fuelcells.org/basics/types.html>
2. Строительство чистых угольных электростанций в США. <http://www.ncpc.uz/ru/news/obj1164099509.html>
3. DTI Energy Inc. Uses of DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) technology <http://www.dtienergy.com/DMFCuses.html>
4. Топливный элемент. История исследований в России. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%BE%D0%5>
5. Новые энергетические проекты. <http://www.nic-per.ru/>
6. Plug Power to collaborate in Russian fuel cell market. <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/IndustryInformation/IndustryInformationExternal/NewsDisplayArticle\0,1602,8345,00.html>
7. Fuel Cell Today 2006 Worldwide Survey. <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/IndustryInformation/IndustryInformationExternal/Reports/DisplayReport/0,1620,1148,00.html?Category=Survey>