

УДК 621.35

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Эркабаева Е.О., Швецов И.А.

Научный руководитель – к.т.н., доцент Качан С.А.

На современном этапе важнейшей задачей является повышение энергоэффективности производства, передачи и использования энергии, а это возможно лишь при условии инновационного развития на основе достижений фундаментальной науки, создания и внедрения новых эффективных, более надежных и долговечных материалов, оборудования и технологий.

Одним из перспективных направлений решения проблем обеспечения электрической энергией потребителей в различных, в том числе и сложных условиях, являются топливные элементы (ТЭ) [1].

Топливные элементы могут применяться для замены элементов питания или аккумуляторов в портативных электронных устройствах, для замены традиционного двигателя внутреннего сгорания (или, по крайней мере, дополнение к нему) в автомобилях; в небольших энергетических установках для обеспечения энергией и теплом жилых домов и, наконец, на мегаваттных электростанциях для крупномасштабного производства электроэнергии.

Общим преимуществом ТЭ перед другими преобразователями энергии является высокая эффективность, отсутствие движущихся, а значит и трущихся частей, тихая работа и практическое отсутствие вредных выбросов в окружающую среду.

Топливные элементы представляют собой устройства для превращения энергии топлива в электрическую энергию и частично в теплоту без использования процесса его сжигания.

Схема топливного элемента показана на рисунке 1.

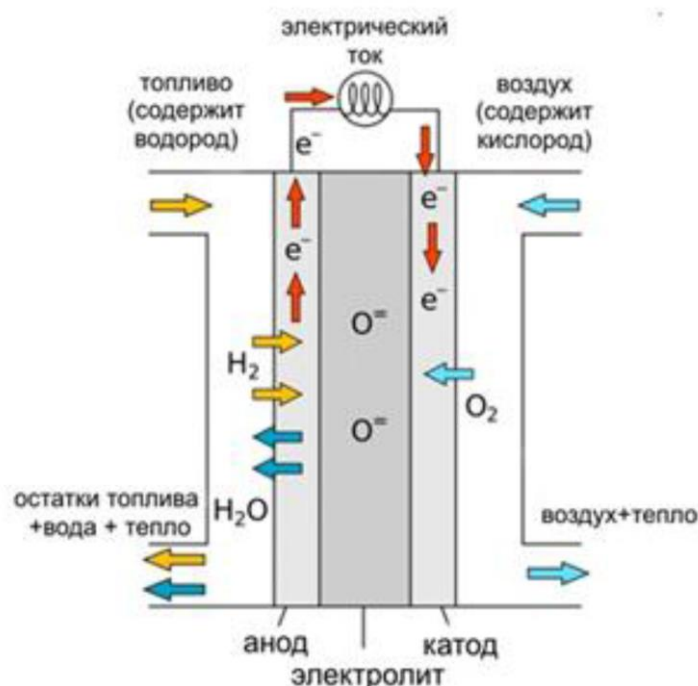


Рисунок 1. Принципиальная схема топливного элемента

С упрощенной точки зрения их можно рассматривать как объединение в одном устройстве батареи (гальванического элемента), служащей для прямого превращения

энергии химической реакции в электрическую энергию и теплового двигателя, нуждающегося в непрерывной подаче топлива и окислителя (воздуха). По этой причине топливные элементы иногда называют электрохимическими генераторами. От электрических аккумуляторов топливные элементы отличаются тем что, они функционируют до тех пор, пока топливо и окислитель поступают из внешнего источника, при этом химический состав электролита в процессе работы не изменяется, то есть топливный элемент не нуждается в перезарядке.

Существуют различные виды топливных элементов, ориентированных на определенное применение и изготавливаемых из соответствующих материалов, однако процесс получения энергии в них идентичен, а различия касаются материалов электродов и электролита (таблица 1) [2].

Химические реакции в ТЭ идут на пористых электродах, водород поступает на анод топливного элемента, где его атомы разлагаются на электроны и протоны, электроны поступают во внешнюю цепь, создавая электрический ток. Протоны, в свою очередь, проходят сквозь протонообменную мембрану на катодную сторону, где с ними соединяется кислород и электроны из внешней электрической цепи с образованием воды. Побочными продуктами реакции, таким образом, являются тепло и водяной пар.

Таблица 1 – Характеристики топливных элементов

Тип ТЭ	ТПТЭ (Твердо-полимерные)	ЩТЭ (Щелочные)	ФКТЭ (Фосфорно-кислотные)	КРТЭ (Карбонатно-расплавные)	ТОТЭ (Твердооксидные)
Температура С°	80 – 100	65 – 250	150 – 220	600 – 1000	600 – 1000
Материал: <i>анода</i>	Pt/C, Pt-Ru/C	Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C	Pt/C, Pt-Ru/C	Ni-Al, Ni-Cr	Ni, NiO
<i>катода</i>	Pt/C	Ni (Pt)	Pt/C, Pt-WO ₃ /C	LiFeO ₂	LaSrMnO ₃
<i>электролита</i>	Полимерная мембрана (иономер)	КОН/NaOH на носителе	H ₃ PO ₄ на носителе	LiKCO ₃ , LiNaCO ₃ на носителе	ZrO ₂ , CeO ₂ , Y ₂ O ₃
Диапазон мощностей	0,01÷100кВт	~ 100кВт	~ 100кВт	≥ 1 МВт	≥ 1 МВт
Ресурс, ч	до 2·10 ⁴	до 1·10 ⁴	до 5·10 ⁴	до 2·10 ⁴	до 6·10 ⁴

Рассмотрим более подробно **твердооксидные топливные элементы** – наиболее перспективный тип источников энергии данного вида [2]. Преимущества твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в том, что они не нуждаются в дорогом катализаторе (платине) и могут работать на многих видах топлива.

На рисунке 2 показана эффективность применения различных топливных элементов в широком диапазоне мощностей от кВт до ГВт [2].

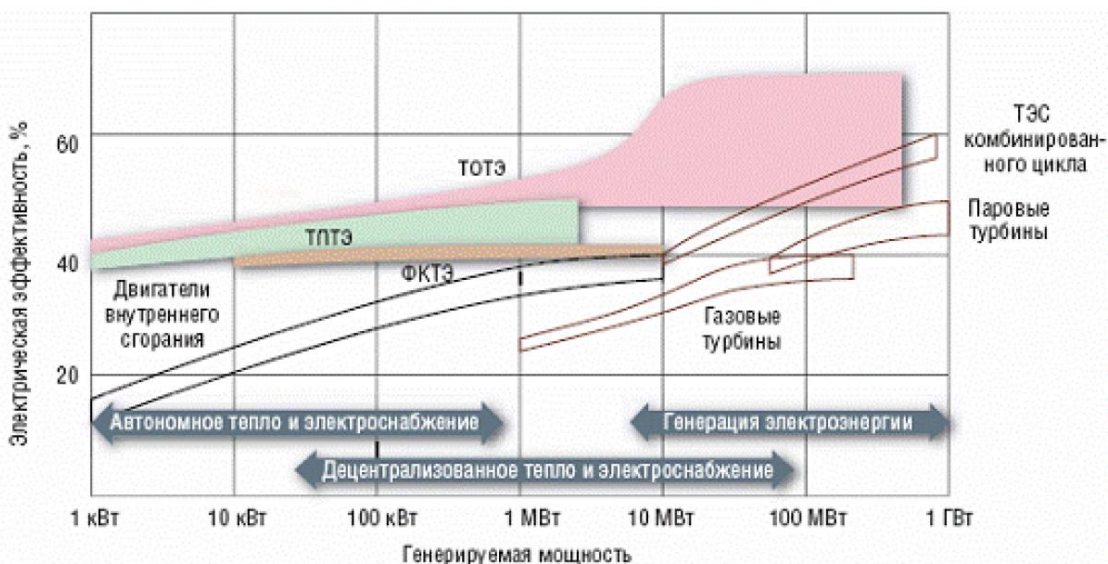


Рисунок 2. Области применения различных типов топливных элементов

На рисунке видно, что ТОТЭ целесообразно использовать в крупных (10-100 МВт) гибридных энергоустановках на природном газе и продуктах газификации угля с эффективностью 60-70%, в том числе с возможностью улавливания CO₂, поскольку более высокая температура работы ТОТЭ позволяет утилизировать высокопотенциальное тепло в газотурбинном цикле с большей эффективностью. Кроме того, перспективно их использования в установках для децентрализованного энергоснабжения широкого диапазона мощностей.

На рисунке 3 показаны преимущества процесса получения электроэнергии с использованием ТОТЭ по таким параметрам как КПД, качество топлива, экологичность, уровень шума [2].

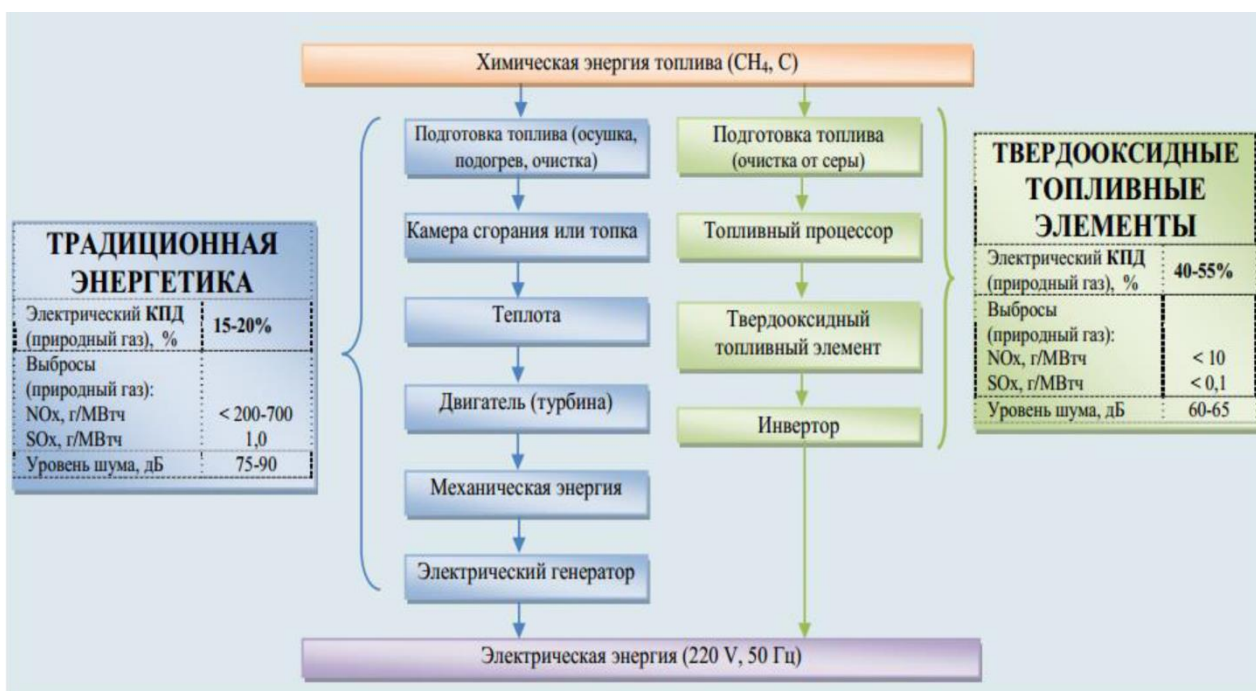


Рисунок 3. Преобразование энергии топлива в электрическую энергию с применением ТОТЭ

ТОТЭ имеют гораздо больший теоретический КПД, чем традиционные технологии преобразования энергии, КПД которых ограничен КПД цикла Отто, Тринклера или Карно. При этом, если предельный КПД электрохимических генераторов на кислород-ионных

электролитах достигает 60%, то с применением протонных электролитов можно получить и 80%.

ТОТЭ значительно более устойчив к загрязнениям топлива и универсален по отношению к типам используемых горючих газов по сравнению с другими типами топливных элементов.

Большим преимуществом энергоустановок на ТОТЭ является то, что исходным топливом для них может служить все, что угодно: природный газ, метан, бутан, пропан, бензин, дизельное топливо, уголь, спирты, а также древесина, торф, стружка, отходы сельхозпроизводства. В топливном процессоре это сырье подвергается конверсии, то есть газификации. В результате образуется водородсодержащий горючий газ, который и подается в батарею генератора.

Преимуществом топливных элементов является также их экологическая чистота, так как продуктом сгорания в них является обычная вода. Выбросы в атмосферу загрязняющих веществ при эксплуатации топливных элементов настолько низки, что в некоторых районах США для их эксплуатации не требуется специального разрешения от государственных органов, контролирующих качество воздушной среды.

Модульность конструкции, позволяет варьировать производительность ЭХГ. Мощность топливных элементов может быть увеличена простым добавлением отдельных блоков, при этом КПД не меняется, то есть большие установки столь же эффективны, как и малые. Эти обстоятельства позволяют очень гибко подбирать состав оборудования в соответствии с пожеланиями заказчика и в конечном итоге приводят к снижению затрат на оборудование.

Основными трудностями технологий ТОТЭ в настоящее время являются высокая стоимость и низкий ресурс батарей топливных элементов. На решении этих проблем в настоящее время сосредоточены большие исследовательские усилия по всему миру, направленные на совершенствование производства наноструктур электродно-электролитной сборки и разработку наиболее рациональных конструкций ТОТЭ. Кроме государственных организаций, исследования поддерживают крупные производители энергооборудования (Siemens, General Electric, Mitsubishi, и др.) [2].

Странами-лидерами в этих работах являются США, Евросоюз и Япония. В каждой из этих стран есть система мощной государственной поддержки этих исследований: SECA в США; Real-SOFC, Flame-SOFC, LargeSOFC и др. в ЕС, NEDO в Японии. В США при поддержке правительства сформировался альянс Solid State Energy Conversion Alliance (SECA) для реализации программы, которая включала проекты, разрабатываемые конкурирующими промышленными командами. Сейчас работы находятся на этапе коммерциализации, где предлагается оборудование на ТОТЭ [2].

Delphi представили маленькие компактные (2,5 л, 9 кг) генераторы на ТОТЭ, которые могут быть использованы для различных транспортных средств или малоэтажных построек. Компания FuelCellEnergy сосредоточена на силовых установках на ТОТЭ для морских судов. Siemens имеет широкий ряд генераторов на ТОТЭ. Это установки от 5 кВт до 300 кВт (гибрид с газовой турбиной). Есть наработки и у фирмы Acumentrics. Кроме того, ТОТЭ разрабатывают и готовят к коммерциализации более сотни компаний Европы, Азии, Австралии, Канады и т.д. С экономической и социальной точек зрения развивающийся рынок топливных элементов является одним из самых динамичных и потенциально позволит обеспечить решение многих социальных проблем. По оценкам Pricewaterhouse Coopers, глобальный спрос на все виды топливных элементов достигнет 2,5 трлн. долл. к 2021 году. В России перспективный спрос на энергоустановки на основе ТОТЭ оценивается в крайне широких пределах, от 7 до 160 ГВт [2].

Выделим три основных направления использования ТОТЭ [2].

1. *Гибридные энергоустановки, полученные объединением высокотемпературных топливных элементов и газотурбинной установки или парогазовой установки.*

Большая часть электроэнергии сейчас вырабатывается путём преобразования части тепла, получаемого при сжигании ископаемых видов топлива – угля, природного газа, нефтепродуктов. Получается не очень эффективно и порой не очень экологично. Между тем использование гибридных электростанций с топливными элементами способны и повысить КПД, и улучшить экологические параметры, и значительно сэкономить топливо.

На рисунке 4 показан принцип действия гибридной установки.

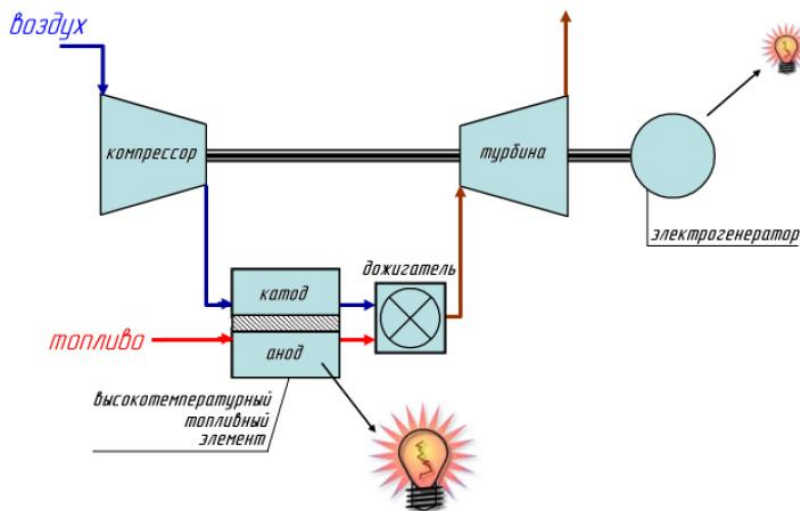


Рисунок 4. Принцип действия гибридной установки с ТОТЭ

В гибридной энергоустановке теплота отработавших газов топливного элемента используется в цикле газотурбинной или парогазовой установок. Более высокая температура работы ТОТЭ позволяет утилизировать высокопотенциальное тепло в газотурбинном цикле с большей эффективностью.

Известно, что тепловые электростанции рассчитаны на равномерную сезонную и суточную нагрузки, что в реальности неосуществимо и ведет к энергопотерям и сокращению срока службы электростанций. Добавляя в цепь производства энергии такой электростанции ТОТЭ, получаем электрическую энергию в результате работы топливного элемента, а кроме того, горячие продукты реакции возвращаются на турбину, увеличивая тем самым её производительность.

В перспективе рассматривается вопрос применения ТЭ с атомными реакторами в единый силовой агрегат. Технологии ТЭ обеспечивают накопление топливных газов и их использование при оптимизации глобальных энергетических систем с несогласованными временами пикового производства и потребления электроэнергии.

Практически на всех атомных энергоблоках мира по рекомендации МАГАТЭ уже 10 лет как установлены, пассивные системы защиты – рекомбинаторы водорода, устроенные по принципу ТЭ. Система состоит и алюминиевых стержней, покрытых мелкокристаллической платиной (катализатор). Как только пары водорода попадают в трубки рекомбинатора, они мгновенно соединяются с молекулами кислорода воздуха с образованием воды. В результате окисления идет нагрев кожуха, где находятся трубки и циркуляция воздуха в них усиливается и таким образом получается система с положительной обратной связью, чем больше водорода, тем больше циркуляция, тем больше его система рекомбинирует. На Фукусиме этой системы не было, а энергоблоки были разрушены в результате взрыва водорода.

2. Использование ТОТЭ в качестве источников энергии в распределенной энергетике.

ТОТЭ могут встраиваться не только в текущие системы энергоснабжения на основе ископаемых видов топлива, но и систем, на основе возобновляемых, экологически чистых газообразных и жидких топлив.

Дальнейшее увеличение эффективности может быть достигнуто при их использовании в сочетании с газовыми турбинами в системах когенерации электричества и тепловой энергии.

Необходимо отметить, что технологии ТОТЭ могут быть легко адаптированы для обеспечения обратимости электрохимических процессов, т.е. электролиза водяного пара и диоксида углерода в режиме накопления (пик производства системы) и генерации электроэнергии в пиковом режиме потребления системы.

Действительно, в некоторых типах топливных элементов процесс может быть обращен – приложив к электродам напряжение, можно разложить воду на водород и кислород, которые могут быть собраны на электродах. Если прекратить зарядку элемента и подключить к нему нагрузку, такой регенеративный топливный элемент сразу начнет работать в своем нормальном режиме.

Это позволяет применение ТОТЭ в сочетании с другими типами возобновляемых источников энергии, в частности ветряными генераторами и солнечными батареями.

Топливные элементы можно размещать непосредственно в здании, при этом снижаются потери при транспортировке энергии, а тепло, образующееся в результате реакции, можно использовать для теплоснабжения или горячего водоснабжения здания.

Автономные источники тепло- и электроснабжения могут быть очень выгодны в отдаленных районах и в регионах, для которых характерна нехватка электроэнергии и ее высокая стоимость, но в то же время имеются запасы водородосодержащего сырья (нефти, природного газа).

3. Снижение рабочей температуры ТОТЭ при сохранении всех преимуществ, обусловленных высокой температурой их работы.

В последнее время существует мировой тренд на понижение рабочей температуры ТОТЭ вплоть до 500°C.

Твердоокисные топливные элементы с рабочим диапазоном температур 500-700°C получили название среднетемпературные (СТ) ТОТЭ, которые ориентированы на локальное использование в переносных устройствах, автомобилях (в качестве основного или вспомогательного двигателя) и на обеспечение теплом и электроэнергией отдельных помещений.

Понижение рабочей температуры при использовании среднетемпературных ТОТЭ существенно расширяет возможный круг используемых материалов для изготовления различных компонентов. С понижением температуры делается возможным быстрый запуск и выключение ТОТЭ, что принципиально важно для использования в автомобилях.

Понижение рабочей температуры ТОТЭ значительно уменьшает коррозию металлических и деградацию керамических компонентов, существенно повышает срок службы топливного элемента, что в конечном итоге, позволяет добиться существенного удешевления стоимости производимой электроэнергии. Именно высокая стоимость производимой ТОТЭ электроэнергии является основным фактором, ограничивающим широкое коммерческое распространение этих устройств.

Важно отметить, что среднетемпературные ТОТЭ, в отличие от низкотемпературных топливных элементов, допускают использование в качестве топлива природных углеводородов, которые в процессе, так называемого, внутреннего реформинга превращаются в монооксид углерода и водород непосредственно внутри топливного элемента. Это обстоятельство делает среднетемпературные ТОТЭ особенно привлекательными в отсутствие развитой водородной инфраструктуры.

Основным направлением разработок, позволяющим понизить рабочую температуру ТОТЭ без понижения эффективности, является научно обоснованный выбор материалов электролита с достаточно высокой кислород-ионной проводимостью при пониженной температуре и электродов (катода и анода) с приемлемыми эксплуатационными характеристиками.

В заключение отметим, что в последние годы наметился существенный прогресс в коммерциализации технологий ТОТЭ, проявившийся в появлении на рынках коммерческих

ЭХГ в разных диапазонах мощности. Развитие технологий ТОТЭ связано, в первую очередь, с возможностью внедрения экологически чистых и более эффективных систем генерации электроэнергии. Решение проблем снижения стоимости и увеличения ресурса работы осуществляется за счет совершенствования материалов и технологий производства ТОТЭ.

Рассматриваются направления расширения ареала ТОТЭ, для их использования в различных областях: от миниатюризированных ТОТЭ малой мощности для применения в электронной технике до стрессо-устойчивых батарей ТОТЭ для транспорта и спецприменений.

Литература

1. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 280 с.
2. Твердооксидные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы развития и коммерциализации. Аналитический обзор. / ФГБНУ «НИИ – Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы». М.: 2015.