



О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ СНИЖЕНИЯ ЗАТРАТ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОРОДА

Берзан В.П., Анисимов В.К.

Институт Энергетики Академии наук Молдовы

Ул. Академическая ,5, МД 2028, Кишинэу

Республика Молдова

Тел.(0 3732) 73.53.84, e-mail: berzan@cc.acad.md

Аннотация. *Исследованы процессы выделения водорода в водном растворе различных солей натрия и щелочей и в их смесях. Экспериментально установлено, что при рассмотренных условиях электролиза затраты электроэнергии составили 6 МДж/м³ выхода водорода. При учете стоимости расхода материала электрода из железа удельная стоимость получения водорода оценивается в 0,28 \$/м³. Это примерно на 40% меньше, чем стоимость затрат на электрическую энергию современных электролизеров с твердополимерными электролитами.*

Abstract. *Processes of allocation of hydrogen in a water solution of various salts of sodium and alkalis and in their mixes are investigated. It is experimentally established, that under the considered conditions electrolyze expenses of the electric energy have made 6 MJ/m³ of an output of hydrogen. At the account of cost of the charge of a material of an electrode from iron specific cost of reception of hydrogen is estimated in 0,28 \$/m³. It approximately on 40 % is less, than cost of expenses for electric energy modern water electrolyzer using solid polymer electrolyte.*

1. Введение

Наличие собственных или доступность энергоресурсов является необходимым условием обеспечения энергетической безопасности для любой страны. Традиционное органическое топливо распределено неравномерно и является достоянием немногих стран. С этой точки зрения проблема поиска и освоения альтернативных источников энергии является актуальной для большинства стран мира. В качестве возможного решения этой проблемы рассматривается включение в энергобаланс потенциала возобновляемых источников: прямой солнечной радиации, кинетической энергии ветровых потоков, биомассы, энергии прибрежных волн, энергии геотермальных источников и низкопотенциального тепла от технологических процессов итп. Это направление характеризуется как «чистая энергетика».

В качестве чистого топлива рассматривается и водород. В обозримом будущем водород рассматривается как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель [1], и что он будет претендовать на роль одного из основных

источников энергии. В принципе, водород доступен для всех стран мира и это его основное отличие от традиционного органического топлива, владельцами которого являются очень ограниченный круг стран.

Технологии получения водорода на основе разложения воды [2-4], безуглераживания органических веществ, в том числе из биотоплива (этанола) [6-8] широко применяются сегодня в промышленности и являются общедоступными с технической точки зрения для всех [2-5]. Использование в качестве первичного сырья воды для получения относительно дешевого водородного топлива является заманчивой идеей. Основная проблема водородной энергетики состоит в уровне энергетических затрат требуемых для получения этого чистого топлива, поскольку при обратном преобразовании (прямое химическое сжигание или соединение в топливном элементе) получаемая энергия (тепловая или электрическая) не покрывает энергозатраты на получение водородного топлива.

Добывать водород из воды достаточно дорого, и например, поэтому в США 95% водорода добывают из природного газа [9].

Для успешного и экономически обоснованного развития водородной энергетики необходимо решить следующие задачи:

- Снижение затрат энергии на производство водорода в качестве топлива.
- Хранение, транспортировка, распределение водорода.
- Извлечение и использование водорода.

Научно-исследовательские работы в Республике Молдова по получению водорода проводятся также коллективом под руководством академика В.Канцера [10], использующие для получения водорода и кислорода эффект разложения воды под действием солнечного света в присутствии фотокатализаторов на основе окислов полупроводниковых материалов.

2. Формулировка задачи

Для энергетики проблема водорода сводится к аккумулярованию водородного сырья в часы провала в графике нагрузки в энергосистеме и/или

производство водорода на базе энергии возобновляемых источников.

Использование воды в качестве первичного сырья для получения относительно дешевого водородного топлива является заманчивой идеей. Технология электролиза воды в разных модификациях известных технико-технологических установках остается по сути одной и той же базовой технологией. Следует отметить, что даже для самых современных технологий около 60% стоимости произведенного водорода приходится на стоимость электроэнергии [3]. В водно-щелочных растворах (КОН) процессы электролиза протекают при напряжении на ванне 2,1-2,3 В и плотностях тока не менее 0,4 А/см² с потреблением 4-4,5 кВт час электроэнергии на 1 куб метр произведенного водорода [3] (14,4-16,2 J/см³). Использование высокотемпературных электролизеров (800-1000⁰С) с керамическим электролитом ZrO₂ снижает энергопотребление до 3,2-3,3 кВт час/м³ (11,5-11,9 J/см³), а у электролизеров с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) при плотностях тока 1 А/см² этот показатель составляет 3,7-3,9 кВт час/м³ (13,3-14 J/см³) [3].

Для всех щелочных электролизеров характерно возрастание напряжения электролиза, а это приводит к росту энергозатрат и необходимости периодического отключения установок для деполяризации электродов [10]. Снижение напряжения электролиза на 70-80 мВ считается удовлетворительным технологическим результатом [3]. Кроме большого расхода электроэнергии на конечную высокую стоимость водорода влияет и цена мембраны электролизеров с ТПЭ (порядка 200\$/м²) [3].

При электролизе необходимо расщепить молекулу воды на ионы и обеспечить восстановление этих ионов до атомов водорода и/или кислорода. Теоретическое напряжение разложения составляет для водорода 1,23 В и соответствует минимальным энергетическим затратам при разложении воды. Использование катализаторов позволяет снизить перенапряжения на ячейки электролизера, а следовательно влиять и на энергетические характеристики установки. Например, в рамках Японской программы WE-NET 5 электролиз проводился при рабочем напряжении 1,54 В на ячейки с твердым полимерным электролитом при плотности 1 А/см² [3].

На основе рассмотренных данных можно предположить, что существенным моментом для рассматриваемой проблемы является многостадийный процесс получения водорода, который включает образование положительных ионов водорода в воде и их последующее восстановление до электрически нейтральных атомов. Присутствие катализатора позволяет снизить напряжение восстановления ионов водорода до атомов, а следовательно, снизить и энергозатраты. Разрыв связей в молекуле воды может произойти под действием различных сил: кулоновских,

механических [4], теплового воздействия, облучения ячейки электролизера потоками света и потоками заряженных частиц.

Для восстановления иона водорода до атома требуется вполне определенный заряд на количество, которого мы не можем влиять. Мы можем влиять только на условия при которых происходит это восстановление. Одним из признаков характеризующие эти условия является рабочее напряжение ячейки электролизера при которой ведется процесс, причем, по сути, это напряжение определяет и удельный расход энергии технологического процесса. Следует отметить, что на это напряжение влияет температура и давление в рабочей зоне ячейки и при их повышении это напряжение снижается [3]. Но поддержание повышенных значений этих параметров требует дополнительного расхода энергии, что также влияет на конечную стоимость получаемого водорода.

Задача данной работы состояла в определении условий, при которых обеспечивается снижение рабочего напряжения на ячейке электролизера и оценка удельной стоимости водорода получаемого при электролизе воды.

3. Методика исследования

Вольтамперная характеристика (ВАХ) ячейки электролизера является нелинейной [3,11], причем в качестве рабочей используется ветвь при больших плотностях тока. Приращение напряжения на этом участке является практически линейной функцией плотности тока через ячейку и происходящие процессы в ячейке хорошо изучены. Процессы на начальном участке ВАХ слабо изучены, поскольку в этих режимах не выделяется водород или интенсивность выделения является пренебрежимо мало и не представляет производственного интереса. Исходя из концепции многостадийности процесса получения водорода в ячейке исследовались особенности протекания электролиза с выделением молекулярных газов на электродах при различных составах растворов - водно-щелочные (NaOH, КОН) и водно-солевых (NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, CuSO₄ итп) как при пропускании тока от внешнего источника питания через эти растворы, так и в отсутствии питания от добавочного источника. Электроды ячейки изготавливались из меди, железа, алюминия, цинка, олова или их сплавов, в том числе и угольных электродов. Исследовались процессы при различных составах водного раствора ячейки электролизера в область малых плотностей тока и комбинациях электродов. Электроды отличались как по геометрии и по соотношению поверхностей, так и по материалу изготовления.

При эксперименте стремились получить выделение одного газа, причем пузырьки газа чтобы имели наименьший диаметр при отрыве от электрода.

Измерение полученного газа проводилось по методу газового колокола при давлении газа внутри колокола равного атмосферному давлению.

Расчет энергозатрат на получение водорода проводился по значениям измеренных значений тока и напряжения на ячейки электролизера за время получения измеренного объема газа. Стоимость получения водорода оценивалась исходя из текущей цены на расходные материалы и электроэнергии.

4. Анализ результатов

На основе литературных данных усредненное значение расхода электроэнергии для получения 1 м³ водорода составляет около 18 МДж. При цене электроэнергии 22,2 · 10⁻⁹ \$/Дж стоимость 1 м³ составляет около 0,4 \$ и основная задача состоит в снижении энергозатрат при получении водорода.

4.1. Использование электрохимического потенциала материалов электродов для получения водорода

Выполненные экспериментальные исследования показали, что при использовании в ячейки электродов из разных материалов (алюминий, железо, медь, цинк, олово, свинец, уголь) можно получить гальванические элементы, которые вырабатывают электрический ток. При замыкании этих электродов через низкоомную нагрузку получается водород и электрическая энергия. Например, пара электродов Fe-Zn в водном растворе NaOH при рабочей площади электродов около 0,5 см² и R_н = 10 Ом обеспечивает протекание в цепи тока силой 7-8 мА при напряжении 50-70 мВ. Выход водород пропорционален току в цепи.

Для пары электродов Al-Fe в том же растворе NaOH и при коротком замыкании электродов выход водорода происходит с обоих электродов. Плотность тока на поверхностях короткозамкнутых электродов составляла около 20 мА/см². Следует отметить, что в данном растворе выход водорода с электрода из алюминия имеет место и без замыкания электродов ячейки за счет реакции Al со щелочью. При этом расходуется сам электрод. Отметим, что хотя такие ячейки позволяют получать водород без расхода электроэнергии, но высокая стоимость самих расходных материалов не позволяет получить водород дешевле 0,4 \$/м³.

4.2. Электролиз при питании ячейки от внешнего источника электроэнергии

Изменение тока ячейки электролизера с раствором NaCl и электродами из железа в зависимости от приложенного напряжения и температуры раствора

U, В	0,50	0,55	0,60	0,65	0,675	0,70	0,725
$I_{t=28}^0, C, mA$	-	-	7,5	15,0	19,0	22,0	30,0
$I_{t=48}^0, C, mA$	-	7,5	14,0	19,0	23,0	29,0	35,0
$I_{t=58}^0, C, mA$	5,0	10,0	16,0	24,0	30,0	37,5	43,0

Следует отметить, что и при повышении температуры в ячейки выходит один газ-водород и его объем пропорционален току через ячейку. Другой газ хлор в данном случае не выделяется.

При использовании менее химически активных материалов (олово, свинец) в папе с электродом из железа водород выделяется на электроде из железа начиная с напряжений 0,3 В в водном растворе NaOH и при напряжении около 0,8 В в растворе NaCl. Преимущество такой ячейки состоит в том, что выделяется только один газ водород, и материалы для изготовления ячейки являются очень доступными и сравнительно дешевыми. Но и в этом случае стоимость получаемого водорода составляет около 0,4 \$/м³. Выделение водорода в растворах некоторых солей и их смесях (NaCl, Na₂SO₄) происходило при напряжениях около 1 В и выделялся при этом только один газ. Добавка в такие растворы щелочей приводило к уменьшению тока через ячейку более чем на порядок и прекращению процесса выделения водорода. Раствор из смесей солей NaCl и NaNO₃ показал высокую электропроводность, но при этом не происходит выделение водорода.

Анализ затрат при определении получении водорода в ячейки с раствором NaCl и электродами из железа при питании от внешнего источника энергии показал, что средний расход электроэнергии составил 6 МДж/м³ или в стоимостном выражении – 0,135 \$/м². Следует отметить, что в такой ячейки электрод из железа расходуется и при учете общих затрат следует учесть и стоимость расходного материала электрода. Поскольку в качестве железа можно использовать и лом черных металлов, то при оценке вклада в стоимость расходного материала электрода исходили из цены 66 \$/т для лома черных металлов. По данным измерений расхода материала при электролизе оценили среднее значение валентности используемого материала, и эта величина была равна 2,3. С учетом этого фактора (средняя валентность железа 2,3 и молярный вес 56 г/моль) оценено, что доля расходного железа в стоимость водорода полученного таким способом составляет около 0,143 \$/м², а общие затраты – 0,28 \$/м².

4.3. Влияние температуры

Повышение температуры раствора соли NaCl в ячейки приводит к росту тока, а следовательно, к росту выхода водорода. В табл.1 приведены данные об изменении тока через раствор ячейки при разных его температурах.

Таблица 1

Следовательно, подбором режима по току и напряжению, состава раствора и температуры можно влиять на интенсивность выделения водорода и на его удельную стоимость при производстве.

4.4. Особенности ВАХ

Исследование ВАХ в области низких плотностей тока выявили и некоторые их особенности в рассматриваемых растворах и используемых электродах. В растворе NaOH в

ячейке с электродами Fe-Cu ВАХ имеет участок с уменьшением тока при повышении напряжения на ячейке (табл.2, рис.1). Похожее явление наблюдалось и при электродах из одинакового материала, но в другом водном растворе.

Таблица 2

Вольтамперная характеристика ячейки с раствором NaOH и электродами Fe-Cu

U, B	0,85	0,90	0,95	1,0	1,1	1,15	1,37	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
I, mA	0,3	0,6	0,9	2,0	9,0	10,0	0,1	0,2	0,4	0,6	2,0	4,0	6,0	9,0

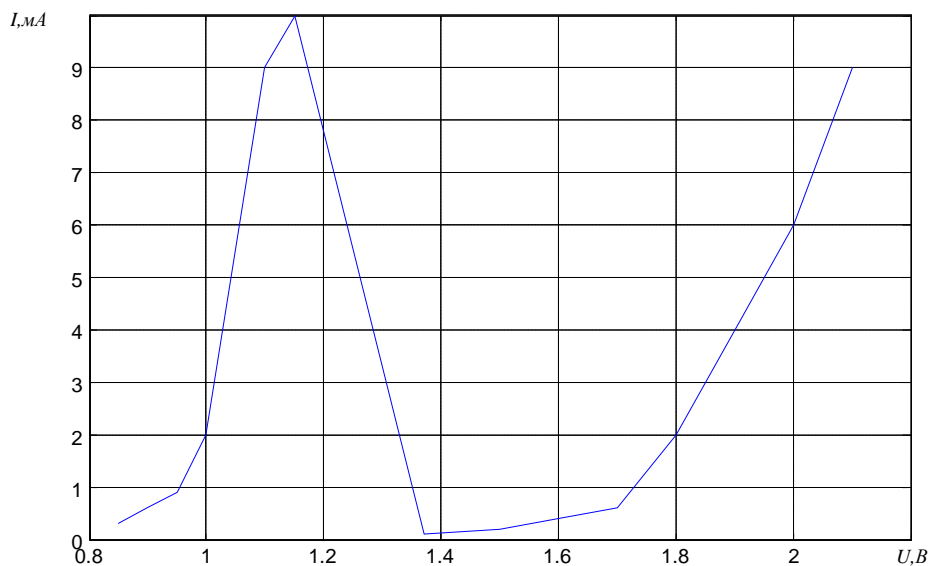


Рис.1 Зависимость тока в растворе NaOH и электродами Fe-Cu от приложенного напряжения в режиме выделения одного газа -водорода

До напряжений на ячейке 1,1 В выделение водорода идет с расходом медного электрода, а после прохождения минимума тока (при напряжении 1,37 В) не обнаружен расход медного электрода, но сам процесс выделения водорода происходит при больших затратах электроэнергии.

В табл.3 и на рис.2 приведена ВАХ для ячейке, в которой не выделяется газ при повышении напряжения и росте тока.

Аномальность ВАХ могут существенно повлиять на выход водорода, требуемые затраты электроэнергии, а следовательно и на его стоимость.

Таблица 3

Вольтамперная характеристика ячейки с раствором NaCl + NaNO₃ с электродами из железа Fe

U, B	0,70	0,80	0,90	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
I, mA	5,0	10,0	35,0	75,0	120,0	156,0	195,0	240,0	270,0	320,0	360,0

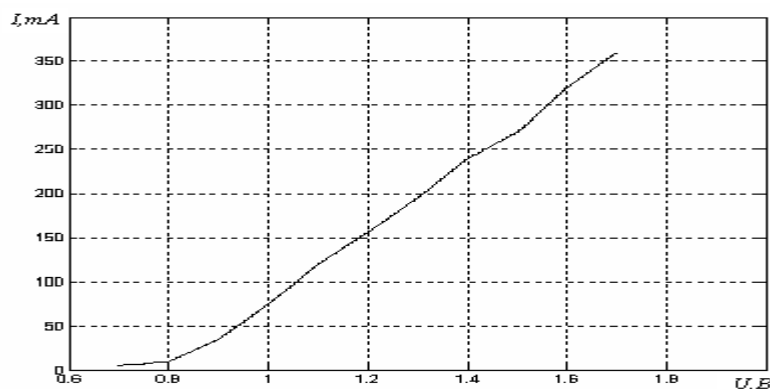


Рис.2. ВАХ ячейки с раствором NaCl + NaNO₃ с электродами из железа Fe без выделения водорода

5. Выводы

1. Подбором состава электролита ячейки и режима электролиза можно снизить расход электроэнергии при получении водорода электролизом воды при атмосферном давлении и температуре окружающей в растворах NaCl. Экспериментально установлено, что при данном методе затраты электроэнергии составили 6 МДж/м³, а с учетом стоимости расхода материала электрода из железа удельная стоимость получения водорода оценивается в 0,28 \$/м³. Это примерно на 40% меньше, чем стоимость затрат на электрическую энергию современных электролизеров с твердополимерными электролитами.

2. Получение водорода возможно без сопутствующего выхода кислорода, повышает безопасность технологического процесса, так как решается таким образом, проблема разделения двух газов образующих взрывоопасную смесь в рабочем объеме ячейки.

Литература

1. *Тьерри Алло*. Водородная энергетика в Западной Европе./ http://esco-ecosys.narod.ru/2003_5/art65.htm [Электронный журнал энергосервисной компании "Экологические системы", № 5, май 2003]
2. Хромов В.Н., Семешин А.,Л., Родичев А.Ю., Барабан В.В., Вернов В.В., Абашеев Н.Г. Состояние и перспективы развития электролизеров в России и за рубежом для получения водородно-кислородного пламени при газопламенной обработке материалов.
3. Установки с раздельным получением водорода и кислорода. /Журнал депонированных рукописей, №2, 2003 // <http://www4.mte.ru/www/toim/nsf/763af9bffa1555fac3256865004e3d5>
4. Морозов Ю.В., Подледнев В.М., Фатеев В.Н., Порембский В.И., Григорьев С.А. Электролизеры с твердым полимерным электролитом для разложения воды. / Журнал депонированных рукописей, №9, 2002 // <http://www4.mte.ru/www/toim/nsf/>

5. 4.Электроводородный генератор (ЭГВ)./ <http://ikar.udm.ru/sb18-2htm>
6. 5.Мойкин Н.А., Апуневич О.А.Портативные плазменно-водяные аппараты "Алплаз"/ *Журнал "Технологическое оборудование и материалы"* №7 июль, 1998
7. Bellonnia's vision for the hydrogen society./http://www.bellonnia.no/data/f/0/35/79/3_9811_3
8. *Renewable Hydrogen Forum Report* / http://www.ases.org/hydrogen_forum03/Forum_report_c9_24_03.pdf
9. Водород против нефти./<http://www.n-t.org/tp/ie/vn.htm>
10. Canțer V., Munteanu S., Volodina G-, Graiucov V- Descompunerea directă a apei sub acțiunea luminii vizibile (solare) cu ajutorul catalizatorului din oxizi de semiconductori- Catalog oficial- Expoziție Internațională Specializată INFOINVENT-2003, 5-8 noiembrie 2003, Chișinău. Chișinău : AGEPI, 2003 . –p.35
11. Электролиз воды. М: Химия., 1970 г.



Берзан В.П. в 1971 получил квалификацию инженера –электромеханика после окончания Энергетического факультета Технического Университета Молдовы. В 1990 защитил в Техническом Государственном Университете из Санкт-Петербурга кандидатскую диссертацию по специальности 05.09.02 « Электроизоляционная и кабельная техника». а в 1999 докторскую в Специализированном Ученом Совете при Институте Энергетике АН Молдовы по специальности 05.14.02 по теме «Перехдные электромагнитные процессы в неоднородных многопроводных линиях». Автор более 130 научных работ по диагностике электрорадиоэлементов и изоляции энергетического оборудования, численных методов расчета переходных процессов, ветроэнергетики. Автор 4-х монографий и 10 авторских свидетельств и патентов на изобретения.



Анисимов В.К. Окончил Одесский институт связи в 1972г. В 1985 защитил диссертацию «Повышение быстродействия и точности систем определения источников акустической эмиссии» на соискании ученой степени к.т.н. в Московском институте интроскопии. С 2004 г. Работает ведущим научным сотрудником в Институте Энергетики АН Молдовы. Автор 13 научных публикаций и 61 авторского свидетельства на изобретении.