

Водородная мини-электростанция: первые модели

В.Лешина

Наш журнал уже не раз писал об альтернативной водородной энергетике. И об общем положении дел, и о водородном автомобиле, и о топливном элементе, который потребляет водород, а выдает электрический ток (см. «Химию и жизнь», 2003, № 4; 2004, № 1). Мы опять возвращаемся к этой теме и впредь планируем делать это регулярно. Судя по широкомасштабным исследованиям, которые ведутся почти во всем мире, обратной дороги нет. Несмотря на очевидные трудности и очень высокую стоимость, водород — пока единственная реальная альтернатива углеводородным топливам.

Эту статью мы посвятим разработкам НПО «Квант». Именно там был сделан один из первых в мире водородных автомобилей на топливном элементе с щелочным электролитом. Многолетние исследования не пропали, сейчас уже есть готовый и испытанный коммерческий продукт — автономная установка по тепло- и энергоснабжению, работающая на водороде.



1
Первый мини-электробус

Без истории нет будущего

Первый топливный элемент (ТЭ) продемонстрировал У.Грове в Великобритании в 1839 году, но прошло более 100 лет, прежде чем эти исследования перешли из научной стадии в область технологической проработки.

Пионером исследований топливных элементов в СССР считают О.К.Давтяна, монография которого была практически первой в мире книгой по ТЭ (1947 год). Топливными элементами в СССР начали активно заниматься в конце 50-х годов, во многом благодаря академику А.Н.Фрумкину, сумевшему убедить в перспективности этого направления специалистов и правительственные структуры. Первыми организациями, в которых разрабатывали ТЭ, были Институт электрохимии и Всесоюзный НИИ источников тока (позднее НПО «Квант»). В середине 60-х годов, когда началась реализация космических и оборонных программ, к решению проблемы подключились НПО «Энергия», Уральский электрохимический комбинат, ВНИИ электроугольных изделий. Во многих других институтах по всей России также исследовали отдельные аспекты проблемы и создавали лабораторные установки топливных элементов. В СССР главным образом разрабатывали низкотемпературные ТЭ с жидким щелочным электролитом. Разработки других типов часто ограничивались научными исследованиями и лабораторными ма-

кетами. Координацию всех работ осуществлял Научный совет по топливным элементам АН СССР под руководством А.Н.Фрумкина, в который входили представители всех организаций, занимавшихся этой тематикой. Однако решения совета носили рекомендательный характер, в основном институты руководствовались правительственными постановлениями и собственными программами.

Итак, в НПО «Квант» топливные элементы или электрохимические генераторы на водороде начали разрабатывать почти 50 лет назад. В 1965 году американцы запустили орбитальный космический корабль «Gemini» на элементе с ионообменной мембраной и объявили старт программы «Apollo» — пилотируемые полеты с высадкой астронавтов на Луну. При полете на Луну источником энергии служил водородно-кислородный топливный элемент с жидким щелочным электролитом. Одновременно в СССР начали готовить «наш ответ Чемберлену» и создавать аналогичные системы. Перед НПО «Квант» поставили задачу: в сжатые сроки сделать ТЭ для космоса мощностью в несколько киловатт и с ресурсом до 1000 часов. В результате в конце 60-х годов ученые НПО «Квант» сделали и испытали ТЭ для лунного орбитального корабля. Позже совершенствование ТЭ для космоса оставили за Уральским электрохимическим комбинатом и НПО «Энергия», а НПО «Квант» получило новый правительственный за-

каз — топливный элемент для подводной лодки.

Это была довольно сложная задача. Если для космоса существовали какие-то наработки, то опыта подводного применения ТЭ к этому времени не было ни в нашей стране, ни за рубежом. Кроме того, необходимо было на порядок увеличить ресурс энергоустановки (с ~ 1000 часов до ~ 10 000 часов). Пришлось сначала решать такие проблемы, как создание высокоэффективных электрокатализаторов, подавление коррозионных процессов, оптимизация тепломассообмена и многие другие. В 1989 году впервые в нашей стране и с опережением иностранных проектов ученые НПО «Квант» разработали, изготовили и испытали на подводной лодке топливные элементы мощностью 280 кВт.

Поскольку на это направление выделили много денег и потратили немало усилий, естественно было искать и другие, народно-хозяйственные применения щелочным топливным элементам. И здесь результаты оказались обнадеживающими. Кислородно-водородный щелочной топливный элемент трансформировали в воздушно-водородный (применять чистый кислород для наземного транспорта опасно и нецелесообразно) и на его основе сделали электроавтомобиль. Естественно, замена чистого кислорода на воздух потребовала дополнительных разработок, например, надо было создать активный воз-



2
Установка в Геленджике



тареей топливных элементов, то энергии для освещения и обогрева отдельного дома хватит. В пасмурные дни и ночью аккумулятор будет подзаряжаться от водородного топливного элемента (сезонный накопитель). Кроме того, солнечную батарею можно дополнить или заменить ветроэнергетической установкой, тогда систему можно использовать не только на юге. Такая автономная, экологически чистая система была сделана в «Кванте» и успешно работала в Геленджике (рис. 2).

В этой статье мы не будем снова рассказывать о разработках топливных элементов в других институтах, но совершенно понятно, что к концу 80-х годов работы по ТЭ со щелочным электролитом в СССР находились на мировом уровне.

Проблема выбора

Хотя упор делали на топливные элементы на щелочных электролитах, другие их типы — на полимерной ионообменной мембране, твердооксидные и с жидким расплавом карбонатов тоже не были забыты. С наступлением перестройки практически все исследования в нашей стране были надолго приостановлены. За это время иностранные ученые вырвались вперед. Сложилось мнение, что наиболее перспективными являются ТЭ с ионообменной мембраной. Именно в их разработку вкладывают основные деньги. Но ведь будут нужны топливные элементы разного назначения, и в каждом конкретном случае надо посмотреть, какие плюсы топливных элементов того или иного типа перевешивают.

Элемент с полимерной ионообменной мембраной сравнительно прост по своей конструкции и компактен. С одной стороны подается водород, с другой стороны — воздух (рис. 3). Сам элемент состоит из ионообменного полимера, ограниченного электродами. В результате реакций окисления-восстановления на электродах получают электрический ток и побочный продукт реакции — вода. Фирмы, ко-

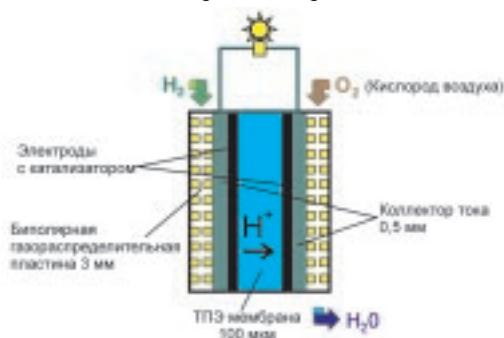
торые выпускают элементы на ионообменных мембранах (например, «Ballard» в Канаде), приводят довольно высокие значения удельной мощности, которую может вырабатывать ТЭ, — несколько сотен мВт/см² поверхности электродов. Но всё не так гладко, иначе все машины уже ездили бы на топливных элементах с ионообменной мембраной. Одна часть проблем связана с тем, что в элементе образуется вода и ее надо обязательно убирать, иначе мембрана заливается и ток вырабатывается существенно хуже. Но и пересушить тоже нельзя — опять же, снизятся характеристики. В элементах с ионообменной мембраной нужно обязательно отводить тепло, особенно при больших плотностях тока. Получается, что сам элемент — маленький, а поддерживающие его работы агрегаты (увлажнители, конденсаторы) — довольно объемные. Кроме того, стоимость ионообменного полимера очень велика (до 1000 \$ /м²), и как ее существенно уменьшить, пока неясно. Общую цену топливного элемента на полимерной мембране увеличивает еще и то, что в нем можно использовать только платиновые катализаторы, стоимость которых довольно высока. И тем не менее, когда речь идет об электромоbile, такие свойства, как вес и компактность, могут оказаться решающими.

Что касается стационарных энергоустановок, а именно мини-электростанций для освещения и обогрева зданий (то есть для автономного снабжения электроэнергией там, где нет центрального), то выбор скорее может пасть на топливные элементы с щелочным электролитом, которые у нас были отработаны довольно хорошо. Как и элементы с полимерной ионообменной мембраной, топливный элемент на щелочном электролите — это водородный и воздушный электроды, только разделенные не полимером, а щелочью. В принципе щелочной топливный элемент тоже чувствителен к воде, но только если он устроен таким образом, что электролит находится в матрице. А если элек-

душный электрод и придумать, как обеспечить его работу. Первый в мире микроэлектробус представили в Москве в 1982 году на выставке «Электро-82» (рис 1). Более того, на основе этих разработок НПО «Квант» совместно с венгерскими коллегами сделали рабочий проект городского электробуса «Икарус». Но потом началась перестройка.

Нельзя не упомянуть о еще одном проекте НПО «Квант», красивом и на первый взгляд довольно простом. Идея замечательная: в южных широтах на каждый дом ставить автономную систему по преобразованию солнечной энергии в электрическую. Проблема только в том, что в пасмурные дни выработанной энергии не хватает для полноценного круглосуточного обеспечения потребителей. А вот если фотоэлектрическую солнечную батарею дополнить электролизером (в котором в солнечные дни вода разлагается на водород и кислород, которые закачивают в баллоны) и ба-

3
ТЭ на полимерной мембране



Справка

Америка осуществляет две грандиозные программы «Автомобиль без нефти» и «Свобода от топлива». Цель — сделать Америку независимой от импорта нефти. На разработку транспортных средств на водородных элементах правительство США выделило на пять лет 1,7 млрд. долларов и 1,2 млрд. на производство водорода из угля. К этому надо прибавить еще около 1 млрд. долларов в год, поступающие от частных фирм. К 2020 году любой житель США должен иметь возможность купить водородомобиль по той же цене, сколько стоит автомобиль на бензине.

В ближайшие пять лет Евросоюз планирует потратить на научные исследования и разработки в области водородной энергетики 5 млрд. долларов. Президент Еврокомиссии Романо Проди сказал: «Водородная энергетика и топливные элементы — стратегический выбор Европы. В течение

двадцати — тридцати лет они в корне изменят наше общество и характер экономического развития».

Япония на подобные проекты выделила 4 млрд. долларов. Научными исследованиями по водородной энергетике занимаются также в Канаде, Китае, Австралии, Индии.

В России год назад стартовала совместная программа Российской академии наук и ГМК «Норильский никель», в рамках которой частный капитал предполагал выделять до 40 млн. долларов в год на исследования по водородной энергетике. Общая поддержка МНТЦ этого направления в России составила 35 млн. долларов. Государственная поддержка всех программ по водородной энергетике около 80 млн. рублей, хотя в недавно утвержденной РАН основных направлениях исследований на ближайшие пять лет особый акцент сделан именно на водородную энергетику.

Водородная энергетика предполагает, что везде, где сегодня используют нефть и газ, будут применять водород. Получить водород в будущем планируют за счет возобновляемых энергоресурсов, а пока его получают из углеводородных природных топлив. Ключевое устройство экологически чистой энергетике — топливный элемент, который потребляет водород, а выдает электрический ток. Эффективность такого преобразования химической энергии в электрическую в существующих элементах достигает 50–60%. Водородные топливные элементы малой мощности разрабатывают для портативной техники, средней — для автономного освещения и обогрева домов, большой — для автомобилей, автобусов.

тролит циркулирует по замкнутому контуру при помощи насоса, то решаются проблемы не только разбавления электролита, но и отвода тепла. Правда, при этом увеличиваются вес и размеры установки, однако это совершенно не критично, если речь идет о стационарной энергостанции. Более того, в щелочной среде эффективнее работают электроды, на которые подается воздух (кислород воздуха), и раза в три ниже расход электроэнергии на вспомогательные системы. Ну и стоимость щелочных элементов намного меньше, поскольку помимо экономии на мембране можно использовать в качестве катализаторов не платину, а менее дефицитные и дорогие материалы.

Вроде бы по внешним признакам щелочной элемент ничуть не хуже элемента на ионообменной мембране и гораздо дешевле. Почему же все стали заниматься мембранными элементами? Главной проблемой щелочных ТЭ всегда была карбонизация электролита. В космосе и на подводной лодке об этом можно не задумываться — элементы работают на чистом водороде и кислороде. Но как только на Земле вместо чистого кислорода начинают использовать кислород воздуха, то даже 0,04 % об CO_2 хватает, чтобы в электролите довольно быстро образовались карбонаты (K_2CO_3). Соответственно тут же уменьшается концентрация OH^- ионов, а значит, падает электропроводность,

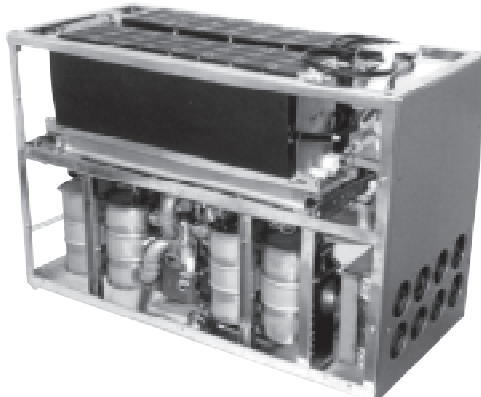
увеличивается вязкость и т. д. Все это снижает ресурс и время работы. Однако не так давно решение было найдено.

Рабочий вариант

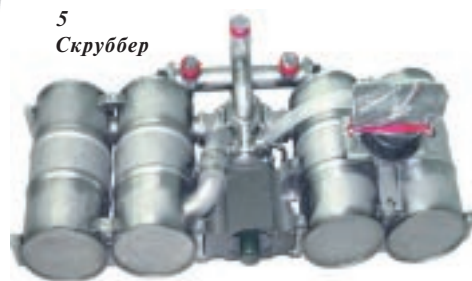
Чтобы уменьшить карбонизацию электролита в щелочных элементах, воздух, подаваемый на электрод, предварительно чистят от CO_2 (его должно остаться 0,001–0,003 % об). Причем в разной литературе данные о предельно допустимой концентрации CO_2 могут различаться в пять раз. Раньше в системах очистки воздуха ученые использовали гидроокиси щелочных металлов (LiOH , KOH , NaOH) и, чтобы увеличить поверхность взаимодействия этих щелочей с потоком воздуха, пропитывали пластины и гранулы из инертного материала их растворами. Конечно, такие сорбенты довольно быстро забиваются и требуют или постоянной регене-

рации, или замены. До тех пор, пока ученые не придумали, как эффективно восстанавливать или использовать поглотители CO_2 , о широкомасштабном применении щелочных топливных элементов говорить не приходилось.

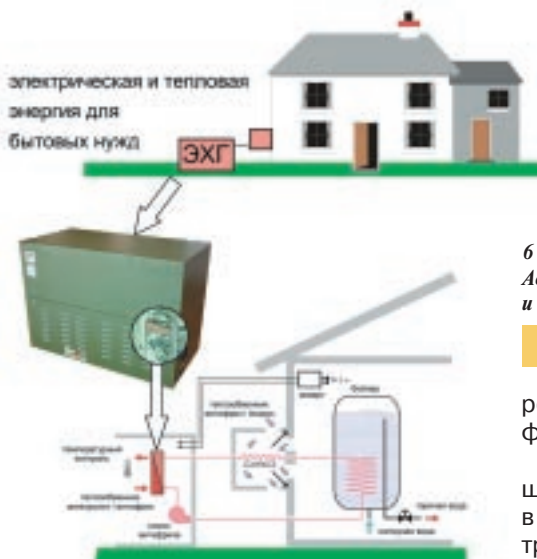
Несколько лет назад группа ученых, которая много лет занималась исследованием топливных элементов в НПО «Квант», вошла в состав российской частной компании «Индепендент Пауэр Текнолоджис» («IPT»). В 2003 году компания представила результат своей работы — щелочной генератор «Каскад» (рис. 4) с принципиально новой системой очистки воздуха от CO_2 . Очистка воздуха производится в регенеративном скруббере (рис. 5), который состоит из двух одинаковых частей — пока в одной воздух очищается от углекислого газа, в другой с «забившегося» сорбента удаляется углекислый газ. Направление потоков воздуха в скруббере периодически изменяется, обеспечивая непрерыв-



4
ТЭ «Каскад» на щелочном электролите



5
Скруббер



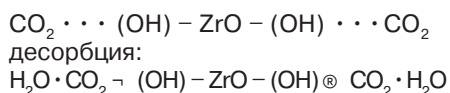
6 Автономная электрическая и тепловая энергия



ТЕХНОЛОГИИ

ность очистки. Сорбент — это гранулированный оксид-гидроксид циркония $ZrO(OH)_2$, на котором после адсорбции CO_2 образуются поверхностные карбонаты. Чтобы после этого удалить CO_2 из сорбента, достаточно продуть его нагретым влажным воздухом, выходящим из батареи топливных элементов. Карбонаты гидролизуются, и CO_2 с потоком воздуха уходит в атмосферу. Такой скруббер может непрерывно работать 5000 часов.

Механизм сорбции CO_2 на поверхности оксида-гидроксида циркония отличается от его сорбции на щелочных сорбентах:



Связь CO_2 с гидроксильной группой циркония (обозначена тремя точками) — слабая, легко рвется при повышении температуры и в присутствии сильного полярного акцептора (например, воды). Собственно, для

регенерации необходимы только два фактора — температура и влажность.

С таким очистителем топливный щелочной элемент выглядит совсем в другом свете. «Каскад» — это электрохимический генератор мощностью 6 кВт, который надежно и эффективно работает при низких температурах и готов к массовому производству. Можно, конечно, посетовать, что лучшие умы ушли в частную компанию «ИРТ» из старейшего НПО «Квант». Но иначе не было бы готового продукта, в доведение «до ума» которого «ИРТ» вложила 1 миллион долларов США. Впрочем, компания продолжает тесно сотрудничать не только с НПО «Квант», но и с РКК «Энергия». Генератор уехал в Бельгию на «полевые испытания» и уже больше года работает безотказно.

Что можно себе позволить, имея генератор электричества на 6кВт? Довольно многое. Этой мощности хватит, чтобы автономно обеспечить электричеством и теплом дом или небольшую промышленную установку. Сейчас около 80 компаний в мире разрабатывают как раз такие генераторы мощностью 0,5–10 кВт. Около 2000 пробных установок уже работают (большая их часть находится в США, Японии и Европе). Системы установлены в жилых домах, их исполь-

зуют для резервного и непрерывного энергоснабжения в промышленных и удаленных районах. За последние полтора года число таких действующих установок увеличилось почти в четыре раза. Ожидается, что после испытаний подобные станции появятся на рынке уже в 2005–2006 году и их производство будет быстро расти. На сегодня общая проблема зарубежных установок автономного энергоснабжения — не только стоимость, но и срок службы. Большая их часть сделана на основе топливных элементов с ионообменными мембранами (85%), остальные — на твердом окисном электролите (10%), и щелочном электролите (5%).

У нас же есть готовый продукт, даже собран его более совершенный вариант «Пульсар-6» (рис.6). Последний электрохимический генератор решает уже две задачи — вырабатывает электроэнергию и дает тепло. По замыслу создателей-ученых, адресат нашей установки находится в Европе. Именно туда, если удастся наладить массовое производство, они планируют продавать экологически чистые электрохимические генераторы на водороде.



Автономная Норвегия



Десять домов в Норвегии, автономно обеспеченных энергией и теплом на базе возобновляемых источников

1 июля 2004 года в маленьком городке Утсире на западе Норвегии заработал проект, который когда-то пытались реализовать ученые НПО «Квант»: десять домов, полностью автономно обеспеченных энергией и теплом на базе возобновляемых источников — ветряных электростанций и водородных генераторов. В Утсире случаются ураганные ветры и штормы, а бывает и полное затишье, поэтому одного ветра недостаточно, чтобы норвежские жители не замерзли. Система работает так: когда ветряные турбины крутятся хорошо, электричества они вырабатывают гораздо

больше, чем нужно жителям. Тогда избыток энергии можно потратить на то, чтобы электролизом получить из воды водород. Его сжимают и хранят, пока не наступит затишье (или же ветер будет слишком силен). В этот момент начинают работать топливные элементы. Автор этого проекта — концерн «Гидро», второй по размеру в Норвегии. Вся энергия, которую вырабатывают предприятия концерна, — возобновляемая, и большую ее часть дают 20 гидроэлектростанций. Их партнер — немецкий концерн, специализирующийся на ветряных электростанциях.