

УДК 544.6.018.42

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ РОБОТИ І АЛГОРИТМ КЕРУВАННЯ БЕЗМЕМБРАННИМ ЕЛЕКТРОЛІЗЕРОМ ВИСОКОГО ТИСКУ

В. В. Соловей, д-р техн. наук
solovey@ipmach.kharkov.ua

А. Л. Котенко

І. О. Воробйова

А. А. Шевченко

М. М. Зіпунніков, канд. техн. наук

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

Розглянуто технологію циклічного генерування водню та кисню високого тиску, що реалізується в одномодульній і багатомодульній електролізній установці. Наведено принципову схему її роботи для реалізації способу із чотирма послідовно підключеними модулями. Під час циклічної подачі знакозмінних потенціалів на активний і пасивний електроди з одержанням кожного з газів роздільно в часі за одночасного оборотного поглинання іншого активним електродом процес можливо проводити як за одномодульною, так і багатомодульною схемою з послідовним підключенням в електричне коло і виведенням (шунтуванням) з кола окремих модулів або блоків електролізерів без переривання процесу одержання газів з оптимальним регулюванням продуктивності газів за умовами технологічного процесу. Це дозволяє реалізувати роботу електролізної установки з низькими струмовими навантаженнями та знизити ризики виникнення електричних пробойів усередині модулів електролізерів. Описано алгоритм керування чотирьохмодульною електролізною установкою. Визначено оптимальні параметри регулювання продуктивності газів на вимогу умов технологічного процесу. Проведено аналіз циклограми з обмеженням напруги протікання реакції від 0,5 до 1,8 В при генерації водню і кисню. Діапазон робочих температур розробленого процесу електролізу знаходиться в межах від 280 до 423 К, а інтервал тисків становить 0,1–70 МПа. Наведено залежність вольт-амперних характеристик системи живлення електролізера високого тиску від кількості послідовно з'єднаних модулів заданої продуктивності. Оптимальне регулювання продуктивності газів на вимогу умов технологічного процесу або у випадках виведення з електричного кола окремих модулів без переривання процесу генерації газів здійснювалось шляхом керування величиною струму в електричній системі згідно з оберненою пропорційною залежністю від кількості підключених модулів. Розглянуто зовнішній вигляд конструкції електродної збірки з використанням газопоглинаючого електрода. Вказано рекомендації з реалізації роботи електролізної установки з низькими струмовими навантаженнями та зниження ризиків виникнення електричних пробойів усередині модулів електролізерів.

Ключові слова: електролізер, газопоглинаючий електрод, водень, кисень.

Вступ

Пошук альтернативних енергоносіїв є одним з найважливіших завдань сучасності. Основна увага дослідників, як і раніше, прикута до можливості отримання водню з води. Технології отримання водню, що базуються на процесах розкладання води шляхом електролізу, широко застосовуються в різних областях сучасної техніки. Порівняно з іншими методами отримання водню електроліз відрізняється простою технологічної схеми, доступністю вихідної сировини і відносною легкістю обслуговування енергетичних установок. Істотним недоліком електрохімічного методу отримання водню є велика енергоємність процесу розкладання води. Тому дуже актуальною є проблема розробки електрохімічних технологій генерації водню з води з мінімальними витратами електроенергії [1], особливо в світі розширення сфер використання водню як екологічно чистого енергоносія і технологічної сировини.

Мета і постановка задачі дослідження

В Інституті проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України розроблено технологію електрохімічного отримання водню H_2 і кисню O_2 високого тиску [2–9] з використанням газопоглинаючого електрода в безмембранних конструкціях електролізерів. Розроблений електрохімічний метод розкладання води є циклічним, що складається з чергованих у часі процесів виділення водню і кисню (рис. 1).

Діапазон робочих температур розробленого процесу електролізу знаходиться в межах від 280 до 423 К, а інтервал тисків становить 0,1–70 МПа. Основною метою дослідження є розробка алгоритму керування роботою електролізера високого тиску відповідно до кількості підключених модулів.

Поставлена задача досягається тим, що в способі роботи електролізної установки для одержання водню та кисню високого тиску шляхом електрохімічного розкладання електроліту під час циклічної подачі знакозмінних потенціалів на активний і пасивний електроди з одержанням кожного з газів роздільно

© В. В. Соловей, А. Л. Котенко, І. О. Воробйова, А. А. Шевченко, М. М. Зіпунніков, 2018

в часі за одночасного оборотного поглинання іншого активним електродом процес можливо проводити як за одномодульною, так і багатомодульною схемою. Послідовне підключення в електричне коло і виведення (шунтування) з кола окремих модулів або блоків електролізерів без переривання процесу одержання газів з оптимальним регулюванням продуктивності газів за умовами технологічного процесу. Величину струму (I) в електроколі підтримують в інтервалах відповідності обернено пропорційної залежності до кількості підключених модулів.

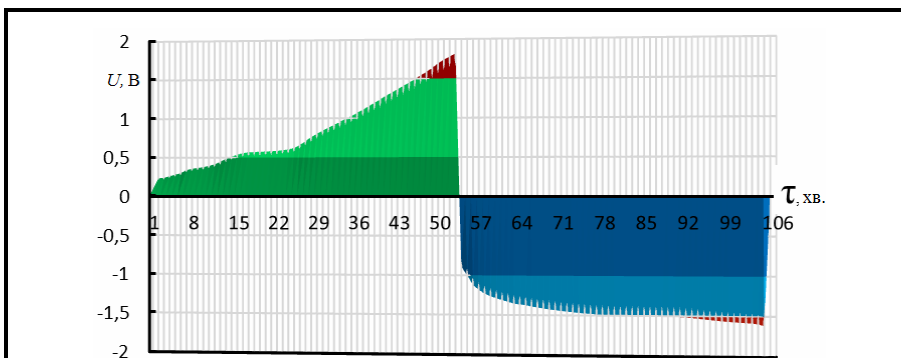


Рис. 1. Циклограма змінення напруги на клемі електрохімічної комірки під час виділення водню та кисню

0–0,5 В – діапазон напруги виділення водню з високою енергетичною ефективністю; 0,5–1,5 В – робочий діапазон напруги виділення водню; 1,5–2,0 В – граничний діапазон напруги виділення водню; 0–(-1,0 В) – діапазон напруги виділення кисню з високою енергетичною ефективністю; (-1,0 В)–(-1,5 В) – робочий діапазон напруги виділення кисню; (-1,5 В)–(-2,0 В) – граничний діапазон напруги виділення кисню

Експериментальні результати

На рис. 2 наведено принципову схему роботи одномодульної і багатомодульної електролізної установки для реалізації способу із чотирма послідовно підключеними модулями.

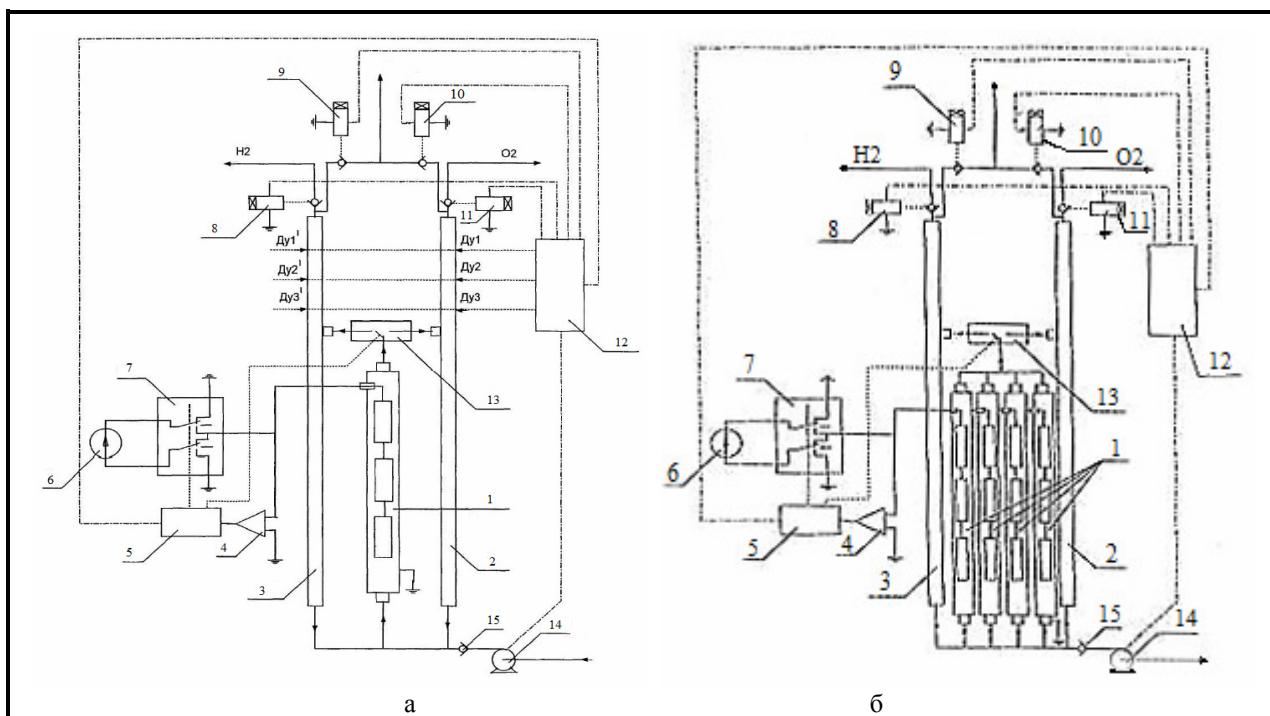


Рис. 2. Принципова схема роботи електролізної установки:

а – одномодульної; б – чотирьохмодульної

1 – електролізний модуль; 2, 3 – кисневий і водневий сепаратори; 4 – компаратор; 5 – таймер; 6 – джерело струму; 7 – перемикач полярності; 8, 11 – водневий і кисневий клапани; 9, 10 – електромагнітні клапани з'єднання з атмосферою; 12 – блок керування; 13 – електромагнітний перемикач газорідних потоків; 14 – живильний насос; 15 – зворотний клапан

Спосіб одержання водню та кисню високого тиску реалізується в одномодульній (рис. 2, а) і чотири-модульній (рис. 2, б) електролізній установці, що містить чотири електролізні секції, кожна з яких включає підключені послідовно в одному блоці установлені вертикально чотири електролізні модулі 1 з пасивними та активними електродами. Секції електролізної установки із блоками модулів з'єднані через перемикач полярності 2 із джерелом струму 3 і через компаратор 4 і таймер 5 із блоком керування 6. Таймер 5 також підключений до перемикача полярності 2 і електромагнітного перемикача 7 газорідних потоків, водневий і кисневий клапани 8, 9 якого з'єднані відповідно з вихідними штуцерами водневого і кисневого сепараторів 10, 11, оснащених датчиками рівня рідини. Сепаратори 10 і 11 з'єднані з блоком послідовно підключених електролізних модулів 1 електролізної установки та живильним насосом 12. Вихідні штуцери сепараторів 10 і 11 через електромагнітні клапани 8 і 9 з'єднані з блоком керування 6 і підключені відповідно до водневої і кисневої газових магістралей споживачів. У системі встановлені клапани 13 і 14, що з'єднують сепаратори 10 і 11 з атмосферою, і зворотний клапан 15 для перекриття лінії подачі рідини.

Робота електролізної установки для одержання водню та кисню високого тиску регулюється блоком керування 6. В момент відкриття зворотного клапана 15 клапани 13 і 14, що з'єднують сепаратори 10 і 11 з атмосферою, відкриті, а клапани 8 і 9 на лініях подачі водню і кисню закриті. Живильним насосом 12 здійснюють подачу в систему електролізної установки робочого розчину електроліту із заповненням модулів до рівня спрацьовування датчиків рівня, за сигналом з яких блок керування 6 відключає живильний насос 12 і закриває зворотний клапан 15.

Таким чином, у кожному з підключених у послідовне електричне коло секціях електролізних модулів відбувається електрохімічне розкладання за циклічної подачі знакозмінного потенціалу на активні і пасивні електроди. Це забезпечує можливість здійснення розподільного в часі почергового генерування одного з газів на пасивному електроді з одночасним оборотним поглинанням іншого активним електродом. Процес генерації газів протікає з послідовними водневим і кисневим напівциклами.

Під час проведення водневого циклу таймер 5 переводить перемикач потоку 2 у положення з'єднання водневого сепаратора 10 із секціями електролізних модулів 1, а перемикач полярності 7 – у положення відповідного виділення водню. На пасивні електроди модулів 1 подається від'ємний потенціал, і вони стають катодами, а на активні – позитивний потенціал, і вони стають анодами. За такої умови на катодах виділяється водень, що надходить через перемикач потоку 2 у водневий сепаратор 10 і далі через відкритий електромагнітний клапан 8 у водневу лінію споживачеві. Водночас виділений на анодах кисень поглинається і хімічно зв'язується з активною масою активних електродів. Виділення водню триває, доки не окислиться вся активна маса електродів. Водневий цикл супроводжується ростом напруги на електродах, що контролюється компаратором 4 і підтримується у межах 0,3–0,5 В. У разі досягнення напругою величини відповідної витрати електрохімічної ємності активного електрода (0,5 В) компаратор 4, через таймер 5, переводить перемикач полярності 2 у знеструмлений стан на час дегазації електроліту для знеструмлення електродів і повної дегазації з електроліту від залишків генерованого у попередньому циклі газу. Перемикач потоку 2 залишається у стані підключення секцій електролізера 1 до водневого сепаратора 10. Після закінчення часу дегазації таймер 5 переводить перемикач потоків 7 у положення підключення секцій електролізера до кисневого сепаратора 6, перекидає перемикач полярності 2 на протилежну полярність, що відповідає наступному кисневому циклу. За такої умови на пасивні електроди комірки 1 подається позитивний потенціал, а на активні – від'ємний. Пасивні електроди стають анодами, і на них відбувається виділення кисню, що через перемикач потоків 2 направляється в кисневий сепаратор 11 і далі через відкритий електромагнітний клапан 9 у кисневу лінію споживачеві. Водночас на активному електроді модулів відбувається регенерація (відновлення) окисненої активної маси. Процес виділення кисню відбувається за напруги на електродах від 1,4 до 1,5 В і триває до закінчення електрохімічної регенерації активної маси. За такої умови пов'язаний із блоком керування 6 компаратор 4, досягнувши величини 1,4 В через таймер 5 переводить перемикач полярності 2 в знеструмлений стан на час дегазації, протягом якого перемикач потоків 7 залишається в контрольованому положенні кисневого циклу. Далі процес зміни циклів триває в такому ж порядку.

Водночас величину струму (I) в електроколі підтримують в інтервалах відповідності обернено пропорційній залежності до кількості підключених модулів [10, 11].

Як активна маса газопоглинаючих електродів використано метали зі змінною валентністю заданої структури (рис. 3).

Ємність реакційної камери кожного з модулів електролізера заповнювали 20%-м розчином їдкого калію у воді до густини 1,21 мг/л. Циклічний процес розподільного в часі генерування газів здійснювався автоматично регулюванням системи керування, з дотриманням режимних параметрів під час безперервної роботи установки. Установка включала джерело постійного струму 2,5 кВт·год., електронний перемикач полярності електродного потенціалу, електронний компаратор контролю робочого діапазону напруг на електродах, електронний таймер контролю часу дегазації, блок керування і контролю, пристрої та механізми дотримання штатних режимів роботи установки.

Робочий тиск генерованих газів становить 0,1–15 МПа, який визначається характеристиками міцності корпусу модуля і газорідинних магістралей електролізера (рис. 4).

Густина стабілізованої сили струму становить 200,0 А/м². Оптимальні питомі витрати електроенергії у водневому напівциклі складають 0,88 кВт·год/м³, а в кисневому напівциклі 3,28 кВт·год/м³. Загальна питома витрата електроенергії для одержання газів не перевищує 4,16 кВт·год/м³. Виділені під високим тиском газу накопичувались у ресиверах.

Для підвищення продуктивності електролізера можливе збільшення послідовно з'єднаних електролізних модулів з пропорційним зростанням газів, що виділяються, і зниженням теплових втрат. Оптимальне регулювання продуктивності газів на вимогу умов технологічного процесу або у випадках виведення з електричного кола окремих модулів без переривання процесу генерації газів здійснювалось шляхом керування величиною струму в електричній системі згідно з обернено пропорційною залежністю від кількості підключених модулів.

На рис. 5 подано залежність струмових навантажень у системі живлення електролізера високого тиску від кількості послідовно з'єднаних модулів заданої продуктивності з робочою густиною струму.

Для одержання відповідних об'ємів: водню 1 м³ і кисню 0,5 м³ за одномодульною схемою максимальні значення струмів становлять 2,5 кА, а за чотирьохмодульною – знижується у 4 рази до 0,63 кА. Це дозволяє реалізувати роботу електролізної установки з низькими струмовими навантаженнями та знизити ризики виникнення електричних пробів усередині модулів електролізерів.

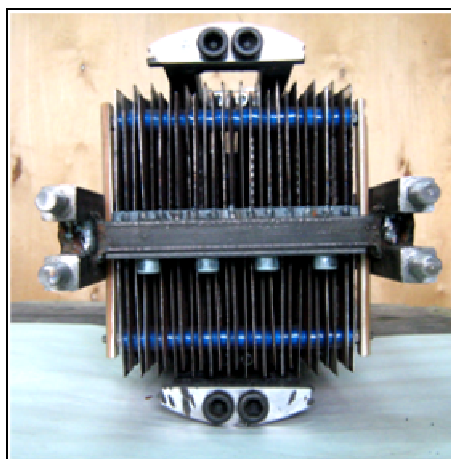


Рис. 3. Конструкція електродної збірки з використанням газопоглинаючого електрода

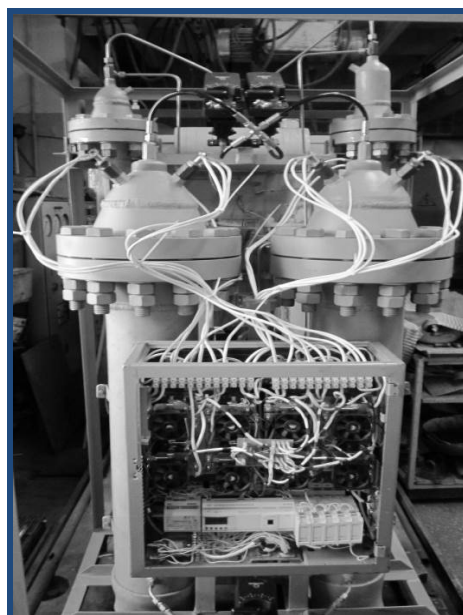


Рис. 4. Конструкція електролізера високого тиску з розміщеними основними елементами (15,0 МПа)

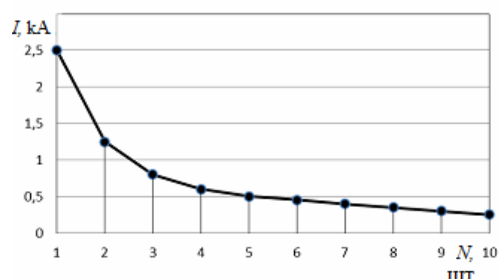


Рис. 5. Залежність струмових навантажень у системі живлення електролізера високого тиску від кількості послідовно з'єднаних модулів заданої продуктивності

Висновки

1. Під час виконання електролізної установки за багатомодульною схемою на підключених послідовно розміщених в секціях модулів забезпечується висока продуктивність за кількістю виділених газів з невисокими питомими енерговитратами на кисневому (до 3,28 кВт·ч/м³) та водневому (до 0,88 кВт·ч/м³) напівциклах.

2. У кожному електролізному модулі відбувається електрохімічне розкладання за циклічної подачі знакозмінного потенціалу на активні і пасивні електроди, що забезпечує можливість здійснення роздільного в часі почергового генерування одного з газів на пасивному електроді з одночасним хімічним перетворенням іншого активним електродом.

3. За чотирихмодульною схемою підключення запропонованого способу максимальне значення струму знижується у 4 рази з 2,5 до 0,63 кА для виробництва 1 м³ водню та 0,5 м³ кисню, що дозволяє реалізувати роботу електролізної установки з низькими струмовими навантаженнями і виключити електричні пробої усередині модулів електролізера.

Література

1. Соловей В. В., Жиров А. С., Шевченко А. А. Влияние режимных факторов на эффективность электролизера высокого давления. *Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования*: сб. науч. тр. Харьков, 2003. С. 250–254.
2. Соловей В. В., Шевченко А. А., Воробьева И. А., Семикин В. М., Коверсун С. А. Повышение эффективности процесса генерации водорода в электролизерах с газопоглощающим электродом. *Вестн. Харьков. нац. авто-моб.-дор. ун-та*. 2008. № 43. С. 69–72. <https://cyberleninka.ru/article/n/povyshenie-effektivnosti-protssesa-generatsii-vodoroda-v-elektrolizerah-s-gazopogloschayuschim-elektrodom>
3. Шевченко А. А. Использование ЭЛЭЛов в автономных энергоустановках, характеризующихся неравномерностью энергопоступления. *Авиац.-косм.техника и технология*: сб. науч. тр. Харьков: Харьков. аэрокосм. ун-т “ХАИ”. 1999. Вып. 13. С. 111–116.
4. Соловей В. В., Зипунников Н. Н., Шевченко А. А. Исследование эффективности электродных материалов в электролизных системах с отдельным циклом генерации газов. *Проблемы машиностроения*. 2015. Т.18. № 1. С. 72–76. <http://journals.uran.ua/jme/article/view/46689>
5. Solovey V., Kozak L., Shevchenko A., Zipunnikov M., Campbell R., Seamon F. Hydrogen technology of energy storage making use of wind power potential. *Проблемы машиностроения*. 2017. Т.20. № 1. С. 62 –68. <http://journals.uran.ua/jme/article/view/96745>
6. Воробьева И. А., Шевченко А. А., Зипунников Н. Н. Эксергетический анализ электрохимических систем генерации водорода высокого давления. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XXVI міжнар. наук.-практ. конф. (Харків, 16–18 травня 2018 р.)*. Х., 2018. Ч.2. С. 232. http://www.kpi.kharkov.ua/archive/MicroCAD/2018/S11/microcad18_53.pdf
7. Воробьева И. А., Шевченко А. А., Зипунников Н. Н., Котенко А. Л. Использование ветроэнергетических комплексов в инфраструктуре водородной энергетики. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XXVI міжнар. наук.-практ. конф. (Харків, 16–18 травня 2018 р.)*. Х., 2018. Ч.2. С. 330. http://www.kpi.kharkov.ua/archive/MicroCAD/2018/S11/microcad18_151.pdf
8. Solovey V., Zipunnikov N., Shevchenko A., Vorobjova I., Kotenko A. Energy Effective Membrane-less Technology for High Pressure Hydrogen Electro-chemical Generation. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 6. № 1. P. 151–156. <http://www.kyivtoulouse.univ.kiev.ua/journal/index.php/fruajc/article/view/201>
9. Бухкало С. І., Зипунников М. М., Котенко А. Л. Особливості процесів отримання водню з води / *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: матеріали XXV міжнар. наук.-практ. конф. (Харків, 17–19 травня 2017 р.)*. Х., 2017. Ч.3. С. 28. http://www.kpi.kharkov.ua/archive/MicroCAD/2017/S13/tez_mic_17_III_1_28.pdf
10. Якименко Л. М., Модылевская И. Д., Ткачек З. А. Электролиз воды. М.: Химия, 1970. 264 с.
11. Прикладная электрохимия (под ред. А. Л. Ротиняна): 3-е изд. М.: Химия. 1974. 536 с.

Надійшла до редакції 16.08.2018