

Высокотемпературная электрохимия: перспективные технологии XXI века

В. А. Хохлов,

директор Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР



В качестве перспективных промышленных технологий ближайшего будущего рассмотрены предложения, основанные на результатах фундаментальных исследований в области высокотемпературной электрохимии. Особое внимание уделено предложениям, связанным с электрохимической энергетикой, которые соответствуют мировым тенденциям энергопотребления и являются привлекательными для государственных и частных инвестиций.

The advanced solutions connected with the basic studies in the field of high-temperature electrochemistry are considered as the prospective manufacture technologies of the nearest future. The special attention is paid to the electrochemical power projects, which correspond to the world tendencies of power consumption and are attractive for the state and private investments.

Учитывая необходимость создания современных высокотехнологичных производств и анализируя тенденции развития электрохимии и ее прикладных аспектов за рубежом [1], можно констатировать, что в первой половине XXI века высокотемпературные электрохимические процессы с использованием расплавленных и твердых электролитов будут играть все возрастающую роль при решении и реализации ряда перспективных практических задач, определяющих технический прогресс:

① **Производство новых материалов** с заданными свойствами для машиностроения, включая авиа- и ракетостроение, электроники, энергетики, синтетической химии и других отраслей промышленности, каталитические аспекты использования твердых и расплавленных электролитов;

② **Электрохимическая энергетика**, связанная с протеканием окислительно-восстановительных реакций в электрохимических системах (первичных источниках тока, аккумуляторах, топливных элементах и электролизерах для получения водорода и реформинга природных топлив) с расплавленными и твердыми электролитами, обеспечивающих прямое и наиболее рациональное превращение химической энергии в электрическую;

③ **Технологии глубокой переработки природного и техногенного сырья** с использованием нетрадиционных (элект-

рохимических) методов, включая подготовку ядерного горючего и переработку радиоактивных отходов.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ) является единственным в России научным учреждением, в течение многих лет проводящим целенаправленные комплексные исследования физико-химических и электрохимических процессов в расплавленных и твердых электролитах. На базе результатов фундаментальных исследований разработаны научные основы ряда перспективных и принципиально новых безопасных для природы и человека технологий переработки природного и техногенного сырья и отходов производства, в частности, способов получения пластифицирующих, износостойчивых и коррозионностойких в агрессивных жидких и газовых средах (при температурах до 1000°С) покрытий различного назначения, металлов заданной чистоты и формы, в том числе тугоплавких (Mo, W, Ir, Re), создания высокотемпературных электрохимических устройств различного назначения на основе расплавленных и твердых электролитов: анализаторов состава газовых сред, в том числе топочных газов и токсичных компонентов выхлопа двигателей внутреннего сгорания; электролизеров для получения кислорода или водорода; топливных элементов малой и средней мощности (0,5–100 кВт), предназначенных

для многолетней автономной работы; малогабаритных резервных источников тока с расплавленным электролитом большой мощности.

Основные технические решения по созданию вышеперечисленных и ряда других технологий и устройств защищены авторскими свидетельствами и патентами. Ряд технологий уже используется на промышленных предприятиях России (борирование метизов, нанесение подмазочных покрытий, получение кальция, изделий из иридия и других благородных металлов и т.д.). Они характеризуются высокой технологичностью, ресурсосбережением, шадящим экологическим воздействием на окружающую природу и человека.

Приведу несколько примеров.

① Технология подготовки поверхности труднодеформируемых материалов для процессов холодной деформации металлов и сплавов глубокой вытяжки, штамповки, многопереходного короткоправочного волочения, производства крепежных изделий методом холодной высадки головок и накатки резьбы повышает производительность труда в 10–25 раз. Коэффициент использования металла увеличивается с 20–50 до 95–98%. Трудоемкость снижается в 8–10 раз.

② Новая энергосберегающая экологически чистая безотходная технология борирования стальных деталей машин и инструмента в расплавленных солях, обеспечивающая увеличение срока службы изделий в 2–4 и более раз.

③ Успешно применяются две промышленные технологии по электролитическому получению платиновых металлов из расплавленных солей: электрорафинирование платиновых металлов и изготовление изделий из платиновых металлов методом гальванопластики. Технология гальванопластического получения бесшовных иридиевых тиглей была освоена двумя предприятиями электронной промышленности. Эти технологии не имеют аналогов в мировой практике получения и аффинажа благородных металлов.

④ Металлический кальций, получаемый на одном из предприятий Минатома по разработанной в ИВТЭ технологической схеме, отвечает высоким требованиям, предъявляемым к этому металлу атомной промышленностью, и полностью покрывает потребности отрасли.

Однако значительное число разработок пока не востребовано, несмотря на их инвестиционную привлекательность, напрямую связанную со стратегическими интересами и

технологической независимостью России и конкурентоспособностью российских производителей. Часть из них готова к использованию на российских предприятиях, другие требуют доработки и выпуска опытных партий продукции. Более подробную информацию о новых технологических решениях, основанных на использовании полученных в институте результатов исследований расплавленных и твердых электролитов, а также электрохимических процессов, протекающих на их границе с металлами, полупроводниками и газами, их экономической эффективности, можно почерпнуть из специальных сборников [2-7].

Не имея возможности в рамках журнальной статьи детально представить весь пакет научно-технических разработок сотрудников ИВТЭ, хотел бы особо выделить работы, связанные с энергетическими проблемами.

В настоящее время традиционная теплоэнергетика, использующая природное топливо, является основным источником энергии. И хотя ее нынешние позиции в общем энергетическом балансе достаточно устойчивы, все ощутимее стали проявляться связанные с ее использованием и развитием негативные эффекты: тепловое, химическое, радиоактивное загрязнение природной среды, сопровождающиеся катастрофическим уменьшением запасов ископаемого топлива, особенно нефти, газа и угля, зависимостью от опасностей и проблем, связанных с авариями на электростанциях-гигантах, с потерями энергии при ее передаче на большие расстояния. Эти проблемы особенно актуальны для России. В целом из-за несовершенства способов переработки топливных ресурсов в электричество не решена задача рационального расходования ежегодно сжигаемых в мире более 10 млрд тонн условного топлива. Пока правят бал природные невозобновляющиеся источники энергии, приходится думать о путях и способах их рационального использования. Электричество — наиболее совершенная форма энергии, и поэтому в направлении поисков дешевых и эффективных методов его производства и аккумулирования делаются огромные усилия. Одним из наиболее экономичных, ресурсосберегающих, безопасных для природы путей решения этой задачи является высокотемпературная электрохимическая энергетика, обеспечивающая прямое преобразование химической энергии в электрическую. Электрохимический способ преобразования энергии, например, электрохимическое сжигание природного газа (метана, пропана) в топлив-

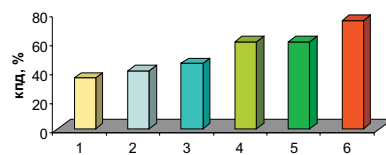
ных элементах, имеет ряд решающих преимуществ перед традиционными методами переработки природных топливных ресурсов, используемыми в «большой» энергетике. Это, например, возможность промышленного производства электрохимических устройств различной мощности от сотен ватт до десятков мегаватт, позволяющая оптимально удовлетворить требования потребителей энергии и повысить надежность энергетических аппаратов. Высокотемпературные электрохимические генераторы на основе топливных элементов с твердыми оксидными и расплавленными карбонатными электролитами могут служить автономными и резервными электростанциями различной мощности и назначения. Особенно заманчиво и выгодно их использование в удаленных районах России, куда линии электропередач от крупных электростанций (ГЭС, ТЭЦ, АЭС) прокладывать либо экономически нецелесообразно из-за больших потерь энергии, либо невозможно из-за природных условий. Более того, мировые тенденции энергопотребления свидетельствуют о все возрастающей роли автономных электростанций на базе топливных элементов в энергоснабжении городов, загородных поселков и домов в качестве самостоятельных и резервных источников электричества, обеспечивающих надежность и бесперебойность работы городских инфраструктур, банков, информационных центров, больниц, аварийных служб, служб спасения и т.п. Их использование существенно снижает масштабы и последствия технических аварий, связанных с превышением ресурса эксплуатации, ошибками обслуживающего персонала, природными катаклизмами и угрозой террористических актов. Более того, в электрохимических устройствах химическая энергия преобразуется в электрическую, минуя промежуточную стадию сжигания органического топлива с получением тепла, а затем электричества. Так как преобразование тепла в работу в этих устройствах отсутствует, их КПД и термодинамически, и практически выше, чем у теплоэнергетических установок. Это видно из диаграммы на рис. 1.

Очевидно, что весьма перспективными являются гибридные энергоустановки, сочетающие газовые турбины низкого давления с высокотемпературными топливными элементами (РКТЭ или ТОТЭ). Высокие температуры выходящих из топливных элементов газов создают реальные предпосылки для существенного повышения (до 80%) коэффициента полезного действия таких теплоэнергетических устройств.

Комплексное изучение структуры и физико-химических свойств расплавленных солевых, твердых кислород-, протон- и катионпроводящих электролитов, ионно-электронных жидкостей, строения и электрохимических свойств межфазных границ электролитов с металлами, сложными оксидами нестехиометрического состава и электроактивными газами заложило научные основы моделирования и разработки высокотемпературных энергетических устройств различного назначения.

На базе полученных экспериментальных результатов в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН разрабатываются:

- топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ);
- твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с кислород- и протонпроводящими электролитами;
- высокотемпературные электролизеры (ВЭ) для разложения воды, которые в сочетании с топливными элементами представляют значительный интерес для решения проблем водородной энергетики;
- высокотемпературные твердооксидные конвертеры (ВТОК) для получения водорода путем электрохимической конверсии горючих газов;
- резервные (разогреваемые) химические источники тока (РХИТ) с высокими удельными значениями энергии и мощности;
- высокотемпературные литиевые аккумуляторы (ВЛА);
- электрохимические сенсорные устройства (ЭС) для анализа состава газовых сред, позволяющие повысить эффективность сжигания природного топлива в теплоэнергетических и металлургических аппаратах.



- 1 — дизельгенератор;
 2 — фосфорнокислый топливный элемент;
 3 — газовая турбина;
 4 — топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ);
 5 — топливный элемент с твердым оксидным электролитом (ТОТЭ);
 6 — гибридная газотурбинная установка с высокотемпературными топливными элементами (РКТЭ или ТОТЭ)

Рис. 1. Коэффициент полезного действия различных способов преобразования химической энергии природного топлива в электрическую

Базовыми составными частями всех этих электрохимических устройств являются металлические или полупроводниковые электроды (катод и анод), ионный проводник-электролит и различные вспомогательные компоненты конструкции, которые в совокупности обеспечивают надежную и длительную работу устройства. Высокие температуры (400–1000° С), при которых наиболее эффективно реализуются преимущества электрохимических процессов, вместе с тем, создают определенные трудности при выборе подходящих, совместимых друг с другом материалов. Поэтому значительные усилия исследователей и разработчиков устройств направлены на решение материаловедческих проблем. Разработанная программа целенаправленного поиска подходящих материалов, предложены и реализованы в макетных образцах оригинальные принципы конструирования высокотемпературных устройств, которые могут служить основой для их серийного производства на предприятиях, ориентированных на выпуск этой наукоемкой продукции.

В основе работы всех упомянутых выше устройств лежат окислительно-восстановительные реакции на межфазных границах электронных проводников с ионными проводниками (электролитами), в результате которых происходит прямое преобразование химической энергии в электрическую (РКТЭ, ТОТЭ, РХИТ, ВЛА), либо разложение находящихся в воздухе паров воды (ВЭ), природного или синтетического органического топлива (ВТОК) с получением водорода, либо появление электрического сигнала, величина которого зависит от концентрации исходных конечных продуктов электрохимической реакции (ЭС).

Высокотемпературные топливные элементы

В качестве примера на рис. 2 показан принцип работы топливного элемента с твердым оксидным электролитом (ТОЭ). Он представляет собой электрохимическую ячейку:

(кислород воздуха) катод |
твердый электролит |
анод (газообразное топливо),

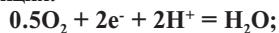
то есть состоит из двух электродов (анода и катода), разделенных электролитом. При пропускании над анодом газообразного топлива, а над катодом окислителя (воздуха) в результате электрохимических реакций от катода происходит переход кислорода из газовой фазы в электролит в виде ионов O^{2-} , а на аноде их взаимодействие с топливом и образование продуктов реакции: паров воды (H_2O) и углекислого

газа (CO_2). Как можно видеть из рисунка, практически единственным продуктом электрохимического сжигания подготовленного (конвертированного) органического топлива является перегретый водяной пар. Протекающие на электродах реакции при замыкании внешней цепи поддерживаются потоком электронов, то есть сопровождаются выделением электричества.

Анодная реакция:



Катодная реакция:



Суммарная реакция:

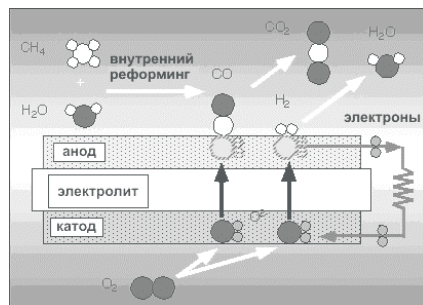


Рис. 2. Принципиальная схема топливного элемента

Для практического использования топливные элементы (РКТЭ и ТОТЭ) собираются в батареи различной мощности от сотен ватт до десятков мегаватт, в зависимости от требований потребителя. Эти батареи являются «сердцем» электрохимических генераторов (ЭХГ) и электрохимических энергетических установок (ЭУ), которые, собственно говоря, и являются конечным продуктом (товаром) высокотемпературной электрохимической энергетики, основанной на использовании топливных элементов. ЭХГ и ЭУ — довольно сложные аппараты, включающие, кроме электрохимических батарей, вспомогательное оборудование. Последнее состоит из теплообменников, каталитического или электрокаталитического конвертора топлива (природного газа, продуктов газификации угля или органических отходов промышленности и жизнедеятельности человека), дожигателя неизрасходованного топлива (или системы регенерации топлива — отделения водорода от продуктов сгорания), компрессоров для подачи компонентов окислителя (воздуха), автоматики, поддерживающей нужный температурный режим и согласующей потребляемую мощность с подачей топлива и составляющих окислителя, в зависимости от мощности топливных элементов, вида топлива, специфических требований различных

потребителей электрической и тепловой энергии и т.д. Вспомогательные (периферийные) устройства могут иметь разные инженерные решения, и их стоимость меняется в широких пределах. Для энергоустановок киловаттного класса стоимость периферийных устройств составляет 60–80% и более от общей стоимости установок, для мегаваттного класса затраты на вспомогательное оборудование будет меньше 50% общей стоимости электростанции.

Следует отметить, что для высокотемпературных топливных элементов, работающих на легких углеводородах (метане, пропане), можно отказаться от внешнего конвертора как отдельного устройства. Преобразование топлива происходит непосредственно в батарее топливных элементов, что позволяет сбалансировать тепло, выделяемое при экзотермической реакции окисления водорода и потребляемое при эндотермической реакции риформинга метана, а также значительно упрощает и удешевляет энергетическую установку. Как правило, основным продуктом конверсии упомянутых видов органического топлива, кроме водорода («горючего» топливной ячейки) является углекислый газ, не оказывающий отрицательного воздействия на окружающую среду.

Высокотемпературные электролизеры, в которых внешний электрический ток используется для разложения паров воды на водород и кислород электрохимическим способом, в сочетании с топливными элементами представляют значительный интерес для решения проблем водородной энергетики. Условно эти электролизеры по принципу своей работы можно назвать топливными элементами наоборот. В них электрический ток потребляется для получения наиболее энергоемкого топлива — чистого водорода. Как пример, представим себе комплексную энергетическую установку, включающую атомную (или какую-либо иную) электростанцию, высокотемпературные электролизеры с твердым оксидным электролитом и высокотемпературные генераторы (ЭХГ) на основе топливных элементов (рис. 3).

При снижении потребления электроэнергии, вырабатываемой на «большой» базовой электростанции, в частности, в ночное время, «избыток» электричества поступает в электролизеры, где в результате суммарной электрохимической реакции разложения воды: $H_2O = H_2 + 0.5O_2$ выделяется чистый водород, который собирается в специальные емкости. Он может быть использован в любых целях, но,



Рис. 3. Принципиальная схема комплексной энергетической установки

прежде всего, как питание топливных элементов для выработки дополнительной энергии и тепла в дневное время, когда потребление электроэнергии существенно возрастает, в том числе для снятия «пиковых нагрузок».

Электрохимические сенсорные устройства

Прямо связаны с проблемами рационального расходования топливных ресурсов электрохимические сенсорные устройства для анализа состава газовых сред, позволяющие повысить эффективность сжигания природного топлива в теплоэнергетических и металлургических аппаратах. Их работа основана на регистрации электрического сигнала, показывающего, какова концентрация кислорода или продуктов горения органического топлива (природного газа, солярки, угля и др.) в отходящих газах теплоэнергетического агрегата. В сочетании с периферийными устройствами они позволяют обеспечить экономию и полноту сгорания топлива. Особенно эффективно использование электрохимических сенсоров в городских котельных, где в настоящее время практически не обращается внимания не только на рациональное расходование все более дорожающего топлива, но также на громадный ущерб здоровью городских жителей, обусловленный выбросом в атмосферу большого количества вредных веществ, включая монооксид углерода (угарный газ).

Главное направление исследований, проводимых в ИВТЭ УрО РАН в настоящее время, связано с поиском и разработкой технологий получения новых электролитов, электродов, сепараторов, коннекторов и клеев из неблагородных материалов, а также с усовершенствованием конструкций высокотемпературных устройств (топливных элементов, конверторов, электролизеров), позволяющих удешевить их изготовление, уменьшить температуру электрохимического процесса, чтобы повысить время бесперебойной работы (ресурс) аппаратов, и в результате снизить стоимость вырабатываемой с их помощью энергии. Конечная цель — изготовление и испытание макетных образцов и передача оптимальных разработок промышленности для серийного производства. Нужно с сожалением заметить, что пока в России существуют лишь единичные предприятия, способные производить эту наукоемкую продукцию.

В настоящее время в экономически развитых странах мира (США, Японии, Германии, других странах ЕЭС, Китае) приняты и реализуются национальные и международные программы по разработке теплоэнергетических установок на основе высокотемпературных топливных элементов с твердыми и расплавленными электролитами. В этих странах создаются промышленные предприятия, специализирующиеся на выпуске компонентов топливных элементов и вспомогательного оборудования. Несмотря на еще высокую, но постоянно снижающуюся стоимость электроэнергии, вырабатываемой на установках с высокотемпературными топливными элементами (2–5 тыс. долл. США за 1 кВт установленной мощности), вводятся демонстрационные электростанции различной мощности (от 25 кВт до 2–х мВт), на которых отрабатываются технологические приемы промышленного изготовления новых, более дешевых и долговечных материалов и оптимальные конструкторские решения для энергетики будущего. По прогнозам, сделанным

американскими специалистами (U.S. Coast Guard, 1999), потребность в энергоустановках с топливными элементами будет постоянно возрастать, причем высокотемпературные устройства (РКТЭ и ТОТЭ) благодаря более высокому коэффициенту полезного действия и полноте использования природного органического топлива будут преобладать среди перспективных источников электрической энергии.

Все сказанное выше приводит к обоснованному заключению, что мировые тенденции энергопотребления, проблемы защиты среды обитания и здоровья человека, необходимость рационального использования природных топливных ресурсов, обеспечение энергетической независимости России, широкий рынок сбыта и возможности российского наукоемкого промышленного потенциала остро ставят вопрос о необходимости разработки и производства новых наиболее экономичных, ресурсосберегающих, безопасных для природы энергетических устройств — высокотемпературных электрохимических источников тока с расплавленными и твердыми электролитами.

В России как частный, так и региональный секторы экономики открывают большие возможности для практического использования и рынка топливных элементов. Например, могли бы быть весьма перспективными стационарные силовые установки в удаленных местах Севера и Востока России. Что касается научного и производственного потенциала, то Россия имеет уникальные достижения в области разработки топливных элементов [8], достаточно подготовленную, но не ориентированную на их выпуск промышленную базу. Однако приходится констатировать, что в своем отечестве эти возможности мы не используем в достаточной мере, обрекая себя не только на отставание в перспективной области энергетики, но в будущем ставим себя в зависимость от мировой экономической и политической конъюнктуры.

Литература

1. Электрохимия: Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет. / Под. ред. Г. Блума и Ф. Гутмана: Пер. с англ. М., Химия, 1982. 368 с.
2. Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР). Перечень. Вып. 1. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 62 с.
3. Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР). Перечень. Вып. 3. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 151 с.
4. Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР). Перечень. Вып. 4. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 72 с.
5. Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР). Перечень. Вып. 5. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 90 с.
6. Важнейшие законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР). Перечень. Вып. 6. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 108 с.
7. Инновационная палитра Уральского федерального округа. Законченные научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы. Екатеринбург: УФО, 2001. 222 с.
8. Fuel Cells in Russia: An Assessment of the Market and Potential, PNN Lab. (USA), 2001, 92 pp.