

СПОСОБ ОЦЕНКИ УМЕНЬШЕНИЯ СТОИМОСТИ ВОДОРОДА ПРИ ЕГО ПОЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ИЗ ВОДЫ

Владимир АНИСИМОВ

Институт энергетики АНМ

Rezumat: În lucrarea se expune viziune privind procesul de producere a hidrogenului la tensiuni joase aplicate la celula electrochimică. La utilizarea regimului de funcționare a celulei electrochimice cu corodarea anodului este posibil de obținut hidrogen la tensiuni mai joase ca 1,23 V. În această bază s-a efectuat analiza costului de producere a hidrogenului în celule cu corodarea chimică a anodului și prin arderea hidrogenului obținut producerea căldurii. S-a propus metoda de estimare a costului de producere a hidrogenului la tensiune joasă și a costului căldurii obținută din acest hidrogen. S-a stabilit, că chiar pentru aceste condiții (tensiunea celulei electrochimice la nivel de 0,25-0,4 V) costul energiei termice obținută în baza acestei tehnologii depășește costul energiei produse prin arderea gazelor naturale.

Аннотация: В работе представлены результаты исследования вопроса производства водорода способом электролиза на пониженном напряжении. Это возможно при работе электролизера в режиме реагирующего анода и в данном случае выход водорода происходит при напряжении ниже 1,23 В. Был выполнен анализ стоимости производства водорода таким способом и получения из него тепловой энергии. Предложен метод оценки стоимости производства водорода и тепловой энергии. Установлено, что даже при производстве водорода при напряжении на ячейке 0,25-0,4 В получаем. Что стоимость тепла будет выше стоимости тепла из природного газа.

Ключевые слова: Водород, электролиз, энергия, раствор, анод, катод.

Введение.

Разложение воды электролизом на составляющие ее газы (водород и кислород) известно с 1800 г. [1-5]. Этот способ основан на принудительном разрыве связей в молекуле воды в основном за счет электрической энергии. Полученный водород можно использовать: в двигателях для получения механической энергии (и далее – для получения электроэнергии), как сжигаемое топливо для получения тепловой энергии, и – с помощью топливных элементов - для получения электроэнергии с высоким КПД [2]. Высокая стоимость электроэнергии, полученной при использовании этого водорода, является ограничивающим фактором. В то же время вода настолько распространена, что получение из нее водорода как альтернативного химического топлива является важной задачей. Из вышеизложенного следует, что потребность в водороде со временем будет только возрастать, поэтому изучение процессов при электролизе является актуальной проблемой, что и обуславливает необходимость поиска способов получения водорода из воды с уменьшенным расходом электроэнергии.

Известная информация и идеи для решения задачи.

Известно, что уменьшение напряжения электролиза воды возможно в случае использования в этом процессе реагирующего анода [9, 11]. В процессе коррозии металлов в соленой воде происходит реакция вытеснения водорода из молекулы воды – без внешнего источника электропитания. Но этот процесс идет очень медленно. Пропускаемый электрический ток должен ускорить этот процесс до величин, позволяющих практическое использование этого подхода получения водорода. Кроме того, при использовании для анода и катода разных металлов образуется гальваническая пара, напряжение которой (например, при полярности электропитания «плюс» на алюминиевом аноде и «минус» на стальном катоде) складывается с напряжением источника электропитания. Поэтому для достижения той же величины тока электролиза (и соответственно выхода водорода) потребуется меньшее значение напряжения приложенного к электролизору.

Методика исследований.

В процессе экспериментов использовали пластмассовые емкости различной формы, объемом от 0,1 до 0,3 л., и металлические электроды (алюминиевые, стальные, и другие) в виде проволок и

пластин. Реагирующие аноды изготавливались из стали и алюминия в виде пластин толщиной 1 мм, шириной 15 мм, и длиной 80 мм. Расстояние между электродами – 20 мм. В качестве раствора электролита использовался водный раствор соли NaCl. Электролиз проводили при температурах от 15⁰С до 65⁰С. Значение напряжения изменяли плавно с помощью регулируемого делителя напряжения. Напряжение измеряли вольтметром.

Полученные результаты.

Выделение только одного газа – водорода при электролизе водных растворов солей типа NaCl с реагирующим электродом начинается при напряжениях от 0,25 V (анод - из алюминия) до 0,65 V (анод – из стали). Коэффициент выхода по току во всех экспериментах был практически равен 1. При этом отношение величин энергий – электрической при таком электролизе и тепловой энергии полученного водорода - равно отношению напряжений разложения воды (1,23 V – напряжение разрыва молекулы воды электрическим полем) и напряжению электролиза (0,25 – 0,65 V) при котором выделяется водород. При этом энергия полученного водорода в несколько раз больше, чем израсходованная электроэнергия, так как основным источником энергии является химическая реакция между металлом и водой. Величина напряжения электролиза зависит от пары металлов электродов, температуры раствора, концентрации соли, расстояния между электродами, и др.

Обсуждение полученных результатов.

Основной происходящий в растворе электролита NaCl процесс, в целом, описывается общеизвестной химической реакцией коррозии (вытеснения водорода из воды алюминием), которая ускоряется проходящим через раствор электролита электрическим током:



Следует отметить, что процессы, происходящие при электрохимической коррозии, являются сложными, и описаны в специальной литературе [10].

После определения, что наименьшие расходы электроэнергии соответствуют паре металлов алюминий – сталь, была получена зависимость величины плотности тока на катоде (сталь) от напряжения электролиза (при температуре 65⁰С) (смотреть таблицу):

Таблица

Результаты измерений зависимости плотности тока на катоде от напряжения на ячейке

Напряжение электролиза, U (V)	0,25	0,3	0,35	0,375	0,4	0,41
Плотность тока на катоде, b (A/м ²)	24	36	66	84	108	120

На основе экспериментальных данных была предложена аппроксимирующая функция вида $b=4250 \cdot U^4$, которая хорошо совпадает с экспериментальной зависимостью (для интервала напряжений электролиза от 0,25 до 0,4 V). Для уменьшения величины стоимости получаемой тепловой энергии была получена и исследована зависимость стоимости водорода от напряжения электролиза. При этом учитывались только те показатели, которые зависят от напряжения электролиза.

К ним относятся расходы на материал электрода, с которого получают водород и расходы на электроэнергию. Расходы на материал электрода, отнесенные на 1 год, в пределах которого установка используется для отопления, зависят от:

- величины эквивалентного тока, по которой с учетом зависимости плотности тока от напряжения электролиза, определяют требуемую площадь поверхности электрода;

- стоимости материала электрода;

- срока его эксплуатации.

Эта составляющая далее обозначена величиной А.

Расходы на электроэнергию определяются:

- напряжением электролиза,

- величиной эквивалентного тока,

- временем работы источника тепла за год,

- тарифом за электроэнергию .

Эта составляющая далее обозначена величиной В.

Общие расходы определяются суммой величин А и В:

$$C_{\text{общ.}} = A + B = T_0 \cdot I_{\text{э.кв.}} \cdot U \cdot C_1 + (I_{\text{э.кв.}} \cdot C_{\text{м/м}^2}) / (b \cdot T_{\text{э.кп.}}), \quad (2)$$

где :

T_0 - время отопления за год ,

$I_{\text{экв.}}$ - величина эквивалентного тока электролиза, соответствующая требуемой тепловой мощности сжигаемого водорода,

U – напряжение электролиза,

C_1 - тариф за электроэнергию,

$C_{\text{м/м}}^2$ - удельная стоимость материала электрода, лей/м²;

$T_{\text{эксп.}}$ - срок эксплуатации.

Далее исследуем эту функцию $C_{\text{общ}}$ классическим методом на экстремум, (то есть получение ее первой производной и решение уравнения, в котором эта функция равна нулю). Для этого, предварительно, плотность тока заменяется значением ее из аппроксимирующей функции $b = 4250 U^4$, и формулу для $C_{\text{общ}}$ преобразуют к виду удобному для дальнейшей работы:

$$C_{\text{общ.}} = D * U + E/U^4, \text{ где } D = T_0 * I_{\text{экв.}} * C_1, \text{ а } E = (I_{\text{экв.}} * C_{\text{м/м}}^2) / (4250 * T_{\text{эксп.}}) \quad (3)$$

Дифференцирование производим по переменной U :

$dC_{\text{общ.}}/dU = D - 4 E U^{-5}$, и решение уравнения $D - 4 E U^{-5} = 0$ имеет вид:

$$U_{\text{оптим.}} = (4E/D)^{0,2}. \quad (4)$$

Оценочный расчет основных энергетических показателей этого процесса можно производить в следующей последовательности:

1. По величине требуемой тепловой мощности P_T определяют величину требуемой производительности водорода P_B , (на основе справочных данных, что водород, выходящий со скоростью 2г/сек., при сжигании создаст источник тепла мощностью 237 кДж), т.е.

$$P_B = P_T \cdot 2 / 237 \text{ (г/сек.)}.$$

2. По полученной величине P_B на основе закона Фарадея определяют величину эквивалентного тока $I_{\text{экв}}$ через электролизер, соответствующего такому выходу водорода т.е.

$$I_{\text{экв}} = 96500(\text{А}\cdot\text{сек}/\text{г}) \cdot P_B \text{ (г/сек.)}.$$

3. По значению $I_{\text{экв}}$ и плотности тока на катоде в 50 А/м² определяют требуемую площадь катода

$$S \text{ в м}^2, \text{ т.е. } S = I_{\text{экв}} / 50.$$

4. Затем необходимо проверить соответствие вольт-амперной характеристики электролизера с заданной производительностью по водороду аппроксимирующей функции b (зависимость плотности тока b через электролизер от напряжения электролиза U) для определения оптимального значения напряжения на электролизере. Для этого необходимо снять характеристику $b = f(U)$, и затем, подобрать коэффициенты аппроксимирующей функции $b = F \cdot U^n$, а величину оптимального напряжения электролиза U определяют по формуле :

$$U_{\text{оптим}} = [n * C_{\text{м/м}}^2 / (F * T_{\text{эксп.}} * T_0 * C_1)]^{1/(n+1)} \quad (5)$$

где:

F и n – значения коэффициентов аппроксимирующей функции $b = F \cdot U^n$;

$C_{\text{м/м}}^2$ – удельная стоимость материала электрода;

T_0 - за год время отопления (в часах) за год;

$T_{\text{эксп.}}$ - срок эксплуатации электролизера, лет;

C_1 - тариф за электроэнергию (в леях за кВт-час).

Анализ стоимости тепловой энергии произведенной сжиганием полученного указанным способом водорода, показал, что эта тепловая энергия имеет более высокую стоимость, чем произведенная сжиганием природного газа. Самый большой вклад в конечную стоимость тепловой энергии вносят электроэнергия и материал расходного (реагирующего) электрода.

Выводы.

1. Можно получать водород из воды электролизом с использованием химической энергии реагирующего анода. При этом выделяется только один газ – водород. Металл анода переходит в нерастворимое соединение гидрата окиси.
2. Энергия полученного водорода может в несколько раз превосходить затраченную электроэнергию, так как основным источником энергии является химическая реакция между металлом и водой.
3. В настоящее время стоимость тепла от природного газа меньше, чем от водорода, полученного электролизом, поэтому работу над уменьшением стоимости получаемого водорода следует продолжить.

Литература:

1. ЯКИМЕНКО Л. М., МОДЫЛЕВСКАЯ И. Д., ТКАЧЕК З. А. *Электролиз воды*. «Химия», М., 1970 г., 263 с.
2. АНТРОПОВ Л.И. *Теоретическая электрохимия*. «Высшая школа», М., 1984 г., издание 4-е, 519 с.
3. АНТРОПОВ Л.И. *Теоретическая электрохимия*. «Высшая школа», М., 1965 г., 512 с.
4. БАГОЦКИЙ В.С. *Основы электрохимии*. М., «Химия», 1988, 400 с.
5. *Прикладная электрохимия*. Под ред. проф. ФЕДОТЪЕВА. «Гос. Нии издат. Химической литературы». Л., 1962г., 639 с.
6. ВЕНИКОВ В., ПУТЯТИН Е.В. *Введение в специальность*. Электроэнергетика. «Высшая школа», М., 1988 г., 239 с.
7. *Справочник по ядерной физике*. Пер. с англ., под ред. АРЦИМОВИЧА Л. А. «Госиздат физ-мат. литературы», М., 1963 г., 632 с.
8. International patent WO/2009/125444. *Method and apparatus for carrying out nickel and hydrogen exothermal reactions*. Andrea Rossi. Date publication 15.10.2009
9. ФЕТТЕР К. *Электрохимическая кинетика*. Пер. с немецкого под ред. Колотыркина Я. М. М., «ХИМИЯ» 1967г., 856 с.
10. ЛЕВИН А.И.. *Теоретические основы электрохимии*. М., Госнииздат литературы по черной и цветной металлургии. 1963 г., 430 с.
11. БЕРЗАН В., АНИСИМОВ В. О физико-химических процессах при электролитическом разложении воды. Журнал «Problemele energetică regionale», №1, 2006 г. с. 78 -87.
12. Cerere de brevet de invenție de scurtă durată s 2012 0097 din 2012.07.04. *Metodă electrică de obținere a energiei termice pentru sistemele de încălzire cu apă.*/ Postolati V., Berzan V., Anisimov V., Bîcova E., Oreștean O., Mihailiuc A.