

Аннотация

Влияние углеродсодержащего топлива и сероводорода на никель–керметные и стронций–железо–молибденовые аноды твердооксидных топливных элементов

Данная работа посвящена изготовлению и исследованию электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов до и после воздействия углеродсодержащим топливом и сероводородом. Были проведены испытания на двух малоразмерных сборках твердооксидных топливных элементов с разными материалами анодов. Сравнительный анализ импедансных спектров и вольт-амперных характеристик позволил оценить влияние углеродсодержащего топлива и сероводорода на эффективность конверсии метана, реакции парогазового сдвига и взаимодействия с водородом.

СОДЕРЖАНИЕ

Аннотация	2
Введение	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Топливные элементы	6
1.2. Топливный элемент с полимерным электролитом	7
1.3. Щелочной топливный элемент	10
1.4. Твердооксидные топливные элементы	11
1.5. Современные исследования в сфере твeрдооксидных топливных элементов.....	14
Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ	17
2.1. Термодинамический критерий осаждения углерода в ТОТЭ	17
2.2. Предельное содержание сероводорода (H_2S) в составе топлива .	19
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	22
3.1. Постановка научной проблемы	22
3.2. Изготовление образцов	22
3.3. Описание экспериментальной установки	24
3.4. Анализ результатов эксперимента	27
Заключение	37
Список использованных источников	38

Введение

На сегодняшний день особое внимание уделяется автономным и экологичным источникам энергии, в частности твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). Твердооксидный топливный элемент - это электрохимическая ячейка, генерирующая электроэнергию напрямую из химической энергии подаваемого топлива. Отличительной особенностью ТОТЭ является ряд преимуществ, среди которых: экологичность (продуктами реакции являются вода и углекислый газ), способность работать как на водороде, так и на углеводородных топливах (природный газ, спирты, биогаз, газ от газогенератора и т.д.), высокий КПД (45–60%) , а при утилизации высокопотенциальной тепловой энергии в гибридных установках КПД достигает значений 90%). Вследствие независимости эффективности электрохимической реакции от размеров топливных элементов и их количества, модульные установки на их основе могут быть исполнены в широком диапазоне номинальных мощностей и могут найти применение в различных областях жизни.

Одно из ключевых преимуществ ТОТЭ – возможность работы напрямую на углеродсодержащем топливе без дополнительных систем подготовки топлива. Термодинамические пределы на содержание углерода в топливе хорошо известны – отношение O/C должно быть выше определенного порога, зависящего от температуры и давления. Однако добавление продуктов окисления (например водяного пара или CO_2) в топливо снижает КПД и усложняет систему. Вместе с тем особенности кинетики реакций, протекающих на аноде, могут как стимулировать, так и подавлять осаждение углерода, по сравнению с термодинамическими пределами. Кроме того, потенциальное топливо для ТОТЭ зачастую содержит примесь сероводорода, что может привести к осаждению серы на каталитических центрах анода. Хорошо исследовано воздействие H_2S на никель – основное негативное воздействие, в плане применений в анодах ТОТЭ, заключается в подавлении кинетики реакции внутренней паровой конверсии метана. Аналогично с углеродом, известны термодинамически равновесные значения

заполнения поверхности никеля атомами серы при заданном составе топлива. Однако требования к чистоте топлива у ТОТЭ слишком жесткие для применения, например, свалочных газов, без дополнительных систем очистки. Подбор материалов анода может снизить заполненность поверхности и сделать тем самым анод более стойким к воздействию сероводорода. Таким образом, задача поиска новых анодных материалов для ТОТЭ не теряет своей актуальности. В рамках данной работы исследуются две новых конфигурации анодов: никель – керметный анод с добавлением кобальта и слабо исследованный в приложении к ТОТЭ стронций – железо – молибденовый анод.

Глава 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Топливные элементы

Топливный элемент (ТЭ) это устройство, предназначенное для преобразования энергии химической реакции непосредственно в электрическую энергию. ТЭ отличаются от других электрохимических источников энергии: первичных гальванических элементов, называемых батареями, и вторичных гальванических элементов, называемых аккумуляторами или аккумуляторными батареями хранения, во-первых, тем, что они используют для проведения реакций газообразные или жидкие реагенты, а не твердые реагенты (металлы и оксиды металлов); во-вторых, при этом обеспечиваются непрерывная подача реагентов и непрерывное удаление продуктов реакции, так что топливный элемент может работать в течение довольно длительного времени без периодической замены или подзарядки. В качестве топлива могут применяться природные виды топлива (например, природный газ, нефтепродукты) или продукты, получаемые в результате переработки топлива, такие как водород, произведенный при риформинге углеводородного топлива, или синтез-газ, образующийся при обработке угля паром [7, с. 3].

История разработки топливных элементов началась около 200 лет назад, когда Майкл Фарадей ввел понятия «электролит» и «электрод», а также подготовил базу для описания разнообразных электрохимических процессов [4]. В 1839 Уильям Гров впервые провел процесс обратного электролиза [21, 10]. При этом он опирался на собственные исследования и наработки Фридриха Шёнбайна [15]. Вильгельм Освальд внес основной вклад в построение электрохимии как теоретической науки [3]. В начале 20-го века (1902–1913) компания VARTA впервые запатентовала разработки, основанные на топливных элементах.

Для различения топливных элементов можно использовать следующие признаки [7, с. 11]:

1. Тип реагента. В качестве топлива топливные элементы могут использовать водород, метанол, метан, монооксид углерода (CO) и другие органические вещества, а также некоторые неорганические восстановители (например, сероводород H_2S , гидразин N_2H_4). В качестве окислителя топливные элементы могут использовать чистый кислород, кислород воздуха, перекись водорода H_2O_2 и хлор.

2. Тип электролита. Помимо обычных жидких электролитов (т.е. водных растворов кислот, щелочей и солей; расплавленные соли), в топливных элементах часто используются твердые электролиты (например, ионопроводящие органические полимеры, неорганические оксидные соединения). Твердые электролиты снижают опасность утечки жидкости из элемента (что может привести к коррозионному взаимодействию с конструктивными материалами, а также к короткому замыканию из-за контакта частей электролита в разных элементах батареи). Твердые электролиты также служат в качестве разделителей, предотвращая смешивания топлива и окислителя.

3. Рабочая температура. Можно выделить низкотемпературные топливные элементы, которые имеющие рабочую температуру не более $120 - 150^\circ C$; топливные элементы средней температуры – $150 - 250^\circ C$; и высокотемпературные топливные элементы – более $650^\circ C$. К низкотемпературным топливным элементам относятся топливные элементы с протонообменной мембраной, а также большинство щелочных топливных элементов. К среднетемпературным топливным элементам относятся топливные элементы с электролитом из фосфорной кислоты. К высокотемпературным топливным элементам относятся топливные элементы с расплавленными карбонатами и твердооксидные топливные элементы.

Рассмотрим особенности топливных элементов с различными электролитами.

1.2. Топливный элемент с полимерным электролитом

Электролитом в этом топливном элементе является ионообменная мембрана (полимер фторированной сульфокислоты или другой аналогич-

ный полимер), которая является отличным проводником протонов. Единственной жидкостью в этом топливном элементе является вода, поэтому проблемы с коррозией минимальны. Как правило, в качестве анода и катода используются угольные электроды с платиновым электрокатализатором, а также с углеродными или металлическими соединителями.

Управление водой в мембране имеет решающее значение для эффективной работы; топливный элемент должен работать в условиях, когда вода испаряется не быстрее, чем она образуется, поскольку мембрана должна быть увлажнена. Из-за ограничения по рабочей температуры, налагаемого полимером, около $60 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также из-за проблем с водным балансом, используется газ с высоким содержанием H_2 и минимальным содержанием CO или без него. Как для анода, так и для катода полимерных топливных элементов требуется большее количество платиноидов, чем в других типах ТЭ. Требуется интенсивная переработка топлива, так как анод легко загрязняется даже незначительными концентрациями CO , серы и галогенов. Топливные элементы с полимерным электролитом используются для широкого спектра применений, особенно в качестве основного источника питания транспортных средств. Из-за высокого интереса к транспортным средствам на топливных элементах и водороду, инвестиции в топливные элементы с полимерным электролитом за последнее десятилетие значительно превысили инвестиции во все другие типы топливных элементов, вместе взятые. Несмотря на значительное развитие топливных элементов с полимерным электролитом для стационарных применений, многие разработчики в настоящее время сосредоточены на автомобильных и портативных приложениях.

Принцип работы такого типа элемента показан на рис.1 [2].

Рассмотрим достоинства и недостатки топливных элементов с полимерным электролитом [9, с. 28].

К преимуществам можно отнести то, что топливный элемент с полимерным электролитом имеет твердый электролит, который обеспечивает превосходную герметичность. Низкая рабочая температура такого ТЭ

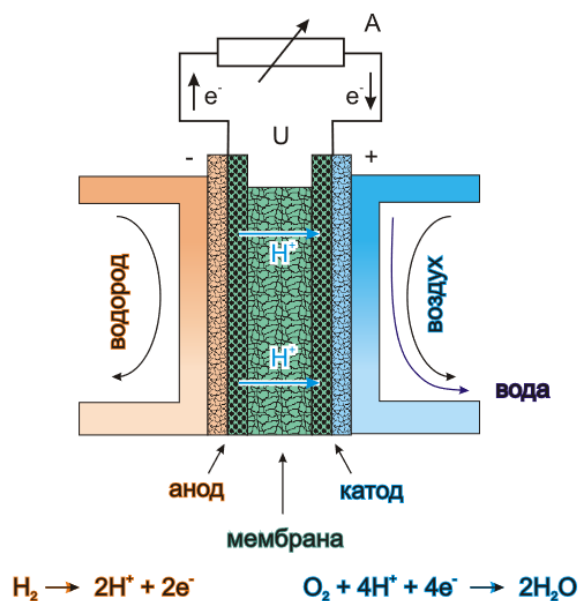


Рис. 1. Принцип работы полимерного элемента

обеспечивает быстрый запуск, а благодаря отсутствию агрессивных компонентов в элементах, использование экзотических материалов, необходимых в других типах топливных элементов, при изготовлении батарей ТЭ не требуется. Результаты испытаний показали, что топливные элементы с полимерным электролитом способны обеспечивать высокую плотность тока - более 2 кВт/л и 2 Вт/см². Такой тип ТЭ особенно подходит для ситуаций, когда в качестве топлива можно использовать чистый водород.

К недостаткам относится узкий диапазон рабочих температур, что затрудняет управление температурой, особенно при очень высоких плотностях тока, и затрудняет использование сбросного тепла для когенерации или в низкотемпературных циклах. Контроль увлажнения является еще одной важной задачей при проектировании топливных элементов с полимерным электролитом, поскольку необходимо держать баланс между обеспечением достаточной гидратации электролита и его затоплением. Кроме того, они весьма чувствительны к отравлению следовыми концентрациями загрязняющих веществ, включая угарный газ (СО), сернистые соединения и аммиак. В какой-то степени некоторые из этих недостатки можно устранить, снизив плотность рабочего тока и увеличив загрузку электрокатализатора, но и то, и другое увеличивает стоимость системы.

При использовании углеводородного топлива требуется очистка получаемого топлива от монооксида водорода, что отрицательно сказывается на размере системы, сложности, эффективности и стоимости системы.

1.3. Щелочной топливный элемент

Электролит, используемый в щелочных топливных элементах (ЩТЭ), представляет собой концентрированный раствор гидроксида калия (KOH) с концентрацией 85 мас.% при работе при высоких температурах ($\sim 250^\circ C$) или менее концентрированный раствор с концентрацией от 35 до 50 мас.% при более низких температурах ($< 120^\circ C$). Электролит содержится в матрице, обычно изготовленной из асбеста, и поэтому могут быть использованы различные электрокаталитические материалы (например, никель, серебро, оксиды металлов, шпинель, благородные металлы и т.д.).

Запас топлива ограничен веществами, которые не вступают в реакцию, за исключением водорода. Монооксид углерода (CO) ядовит и вступает в реакцию с гидроксидом калия с образованием карбоната калия K_2CO_3 , изменяя таким образом состав электролита. Даже незначительные количества углекислого газа (CO_2), присутствующего в воздухе, следует считать потенциально опасными для щелочного элемента, поскольку он может вступать в реакцию с электролитом и изменять его свойства. В общем, водород считается предпочтительным источником топлива для ЩТЭ, хотя, например в топливных элементах прямого окисления углерода используются другие щелочные электролиты.

ЩТЭ был одним из самых ранних типов современных топливных элементов, разработанных в 1960-х годах. В то время ЩТЭ применялся для обеспечения бортового электропитания космического корабля "Аполлон". ЩТЭ добился значительных успехов в области применения в космосе, однако его наземное использование затруднено из-за его чувствительности к углекислому газу CO_2 .

На рис. 2 показан принцип работы щелочного топливного элемента. Цифрами обозначены: 1 – водород, 2 – поток электронов, 3 – нагрузка, 4 – кислород, 5 – катод, 6 – электролит, 7 – анод, 8 – вода, 9 – гидроксид –

ИОНЫ.

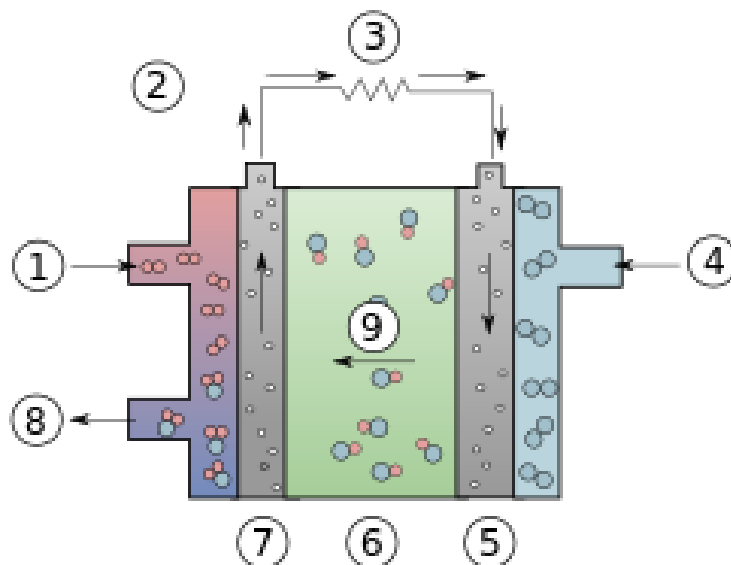


Рис. 2. Принцип работы щелочного элемента

Рассмотрим достоинства и недостатки топливных элементов с щелочным электролитом [9, с. 29].

Преимущества. К желательным характеристикам этого топливного элемента относятся его превосходная работа с водородом H_2 и кислородом O_2 по сравнению с другими потенциальными топливными элементами-кандидатами, благодаря кинетике активных кислородных электродов и гибкости в использовании широкого спектра электрохимических катализаторов.

Недостатки. Чувствительность электролита к углеродсодержащим соединениям приводит к необходимости использования высокоочищенного водорода в качестве топлива. Следовательно, для использования установки риформинга требуется эффективная система удаления CO и CO_2 . Кроме того, если в качестве окислителя используется окружающий воздух, необходимо устранить содержащийся в воздухе CO_2 . Хотя технически это может быть несложно, это существенно влияет на размер и стоимость системы.

1.4. Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) используют твердый

непористый электролит из оксида металла, обычно ZrO_2 , стабилизированный на основе Y_2O_3 , для работы при температурах от 600 до 1000 °С, где ионная проводимость обеспечивается за счет ионов кислорода. Анод обычно представляет собой композиционный материал $Ni - ZrO_2$, в то время как катод может быть выполнен из $LaMnO_3$, легированного Sr . Из-за отсутствия жидкого электролита не возникает проблем с коррозией материала или управлением электролитом. Однако высокая рабочая температура ТОТЭ предъявляет жесткие требования к их материалам. Разработка подходящих недорогих материалов и недорогих методов изготовления керамических конструкций в настоящее время является ключевой технической задачей для технологии ТОТЭ.

ТОТЭ состоит из двух пористых электродов, расположенных вокруг слоя электролита (рис. 3). Воздух направляется вдоль катода, молекулы кислорода адсорбируются вблизи границы катод-электролит, диссоциируют и получив электрон из катода, ионы кислорода мигрируют через электролит к аноду. На другой стороне топливного элемента, где воздух соприкасается с анодом, ионы кислорода реагируют с топливом на границе анод/электролит. Они вступают в каталитическую реакцию, в процессе которой выделяется вода, углекислый газ и электроны. Электроны перемещаются по внешней цепи и вырабатывают электрическую энергию. ТОТЭ могут перерабатывать широкий спектр видов топлива, включая углеводороды. Высокая рабочая температура этих элементов обеспечивает эффективное преобразование энергии и внутренний риформинг. Кроме того, они производят высококачественное сбросное тепло, которое может быть использовано для когенерации или в низкотемпературном цикле. Как системы простого цикла, так и гибридные системы ТОТЭ демонстрируют один из самых высоких КПД среди систем выработки электроэнергии. Это делает их привлекательным вариантом для стационарной выработки электроэнергии мощностью от 2 кВт до 100 МВт.

Рассмотрим достоинства и недостатки ТОТЭ [9, с. 31].

Преимущества: ТОТЭ имеет самую длительную непрерывную исто-

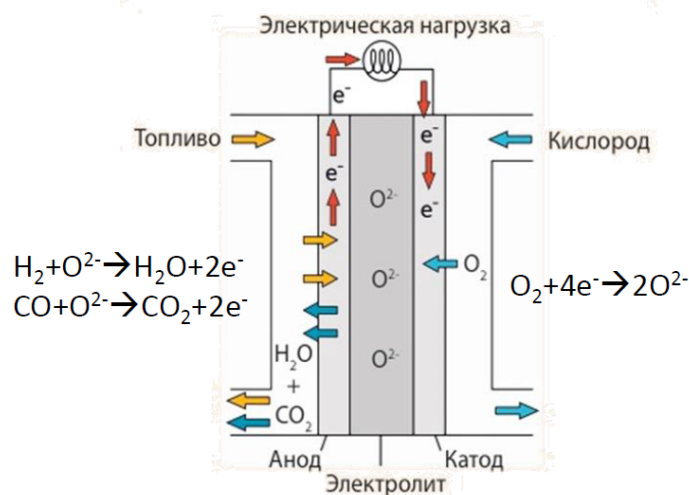


Рис. 3. Принцип работы твердотопливного элемента

рию разработки, начавшуюся в конце 1950-х годов, за несколько лет до появления щелочных топливных элементов (ЩТЭ). Поскольку электролит в ТОТЭ является твердым, ему можно придавать различные формы, такие как трубчатые, плоские или монолитные. Такая прочная керамическая конструкция элементарного элемента и отсутствие внутри мембраны химически активных соединений устраняет любые проблемы с коррозией внутри элемента. Кроме того, твердый электролит позволяет зафиксировать границу раздела трех фаз, избегая перемещения электролита или затопления электродов. Кинетика реакций в ТОТЭ вне конкуренции из-за температур, что позволяет использовать дешевые катализаторы, при этом монооксид углерода (СО) служит непосредственно используемым топливом. Высокая рабочая температура ТОТЭ позволяет использовать большую часть отходящего тепла для когенерации или низкотемпературных циклов с коэффициентом полезного действия от приблизительно 40% (для небольших систем с простым циклом) до более чем 50% (гибридные системы), а потенциальный КПД составляет 60% и более.

К недостаткам ТОТЭ относятся высокая рабочая температура, которая требует согласования материалов по коэффициенту теплового расширения материалов и трудности с герметизацией ячеек. Высокая рабочая температура также накладывает серьезные ограничения на выбор материалов и приводит к усложнению процессов изготовления. Кроме того, кор-

розия металлических компонентов системы, таких как биполярные пластины, в некоторых конструкциях может представлять проблему, ограничивая удельную мощность и влияя на термоциклирование и срок службы системы.

1.5. Современные исследования в сфере твелооксидных топливных элементов

Современные исследования в сфере твелооксидных топливных элементов направлены на изучение стабильности новых материалов всех компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) топливного элемента, транспортных характеристик электролитов, взаимодействие различных материалов МЭБ друг с другом, сохранению герметичности топливных ячеек на протяжении большого периода времени. Другими словами исследования направлены на создание топливного элемента с характеристиками для промышленного использования. Одним из таких промышленных применений может быть утилизация «свалочных газов» на полигонах твердых коммунальных отходов [1].

«Свалочный газ» в основном состоит из метана, углекислого газа, водорода, азота и кислорода, однако, также может содержать серо-, кремний-, хлорсодержащие соединения, высшие углеводороды, наличие которых в топливной смеси негативно сказывается на оборудовании топливных электростанций и может привести к загрязнению окружающей среды [18].

Исследования 7 полигонов ТКО в Великобритании показали наличие около 140 различных органических соединений в составе «свалочного газа» [6]. Поэтому всегда требуется комплексная очистка отходящих газов. Уровень и методы очистки всегда определяются дальнейшим применением получаемых газовых смесей. В то время как с помощью котельно-печного оборудования обычно получают только тепловую энергию, можно рассмотреть некоторые технологии выработки электроэнергии с использованием метаносодержащих газов: ТОТЭ, топливные элементы на расплавленных карбонатах (РКТЭ). Обе эти технологии работают при высоких температурах, что позволяет электрохимически окислять смеси водорода и моноок-

сида углерода, образующиеся внутри батареи топливных элементов или во внешнем топливном конвертере [19, 17, 9, 14, 12].

Если сравнивать технологии ТОТЭ и РКТЭ, то первая обеспечивает более высокую толерантность по отношению к некоторым компонентам топлива и примесям. В частности, предел допуска РКТЭ по отношению к СО составляет 0,1 г/л, а у ТОТЭ в среднем больше в десятки раз [9]. Низкотемпературные топливные элементы, такие как топливные элементы с фосфорной кислотой (ФКТЭ), щелочные топливные элементы (ЩТЭ) и топливные элементы с мембраной обмена протонов (МОПТЭ) требуют довольно сложного внешнего топливного процессора для производства H_2 и удаления СО, что приводит к снижению эффективности системы и повышению сложности и стоимости [9, 17, 16].

Вопросы функционирования ТОТЭ с использованием продуктов газификации биомассы были рассмотрены в статье [20] с основным акцентом на анализ допустимого содержания примесей; было отмечено относительно небольшое количество экспериментальных работ с использованием реальных или модельных газовых смесей. Подходы к прямому использованию биогаза в ТОТЭ без предварительного риформинга были рассмотрены в статье [5]. Было отмечено, что наиболее существенное негативное влияние на срок службы ТОТЭ оказывают образование углеродистых отложений и отравление такими примесями, как H_2S , силоксаны и галогениды.

Образование углеродистых отложений (коксование) является серьезной проблемой при эксплуатации ТОТЭ при использовании природного углеводородного топлива. Углеродистые отложения на поверхности никельсодержащих анодных катализаторов значительно снижают их активность. Существуют два механизма осаждения углерода.

Согласно первому механизму, органическая молекула, которая является источником углерода, адсорбируется на поверхности катализатора. При взаимодействии с металлом атомы углерода проникают в металл, а затем испаряются оттуда, образуя волокнистую структуру отложения на поверхности. Этот механизм приводит к сухой точечной коррозии или “на-

пылению” металлов, контактирующих с углеводородами при высоких температурах.

Согласно второму механизму, органические молекулы подвергаются пиролизу в газовой фазе, образуя свободные радикалы, которые полимеризуются в смолистые вещества. Они закупоривают поры анода и, таким образом, препятствуют доступу реагентов к местам реакции. Коксование катализатора особенно заметно при подаче сухих углеводородов в топливные элементы. Одновременная подача пара, смешанного с углеводородами (например, при соотношении H_2O/C , равном 1,2) — наилучший способ борьбы с коксованием. Коксование также можно предотвратить, используя в анодах медь вместо никеля. Поверхность меди практически нечувствительна ко всем явлениям, вызывающим коксование, но медь также недостаточно активна в качестве катализатора электрохимического окисления водорода и монооксида углерода.

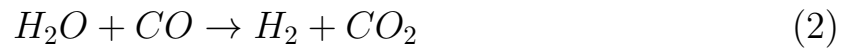
Все природные виды топлива содержат определенное количество соединений серы (сульфидов H_2S). В природном газе это количество относительно невелико (менее 1 частиц на миллион), но в синтез-газе и биогазах, а также в дизельном топливе его может быть от 50 до 300 частиц на миллион. Соединения серы отравляют катализаторы, состоящие из никеля и многих других материалов. В ТОТЭ, работающих при температуре около 900°C , отравление может быть обратимым, но при более низких рабочих температурах катализаторы необратимо отравляются и полностью теряют свою активность. Поэтому в некоторых случаях газы, поступающие в топливный элемент, должны подвергаться десульфурации в специальных установках. Существуют электродные материалы (например, материалы на основе сульфидов), которые нечувствительны к любым соединениям серы, которые могут присутствовать, но их каталитическая активность при окислении водорода относительно низкая.

Глава 2

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

2.1. Термодинамический критерий осаждения углерода в ТОТЭ

При высоких температурах в присутствии катализатора допустимо считать, что состав топливного газа находится в термодинамическом равновесии. Это означает, что реакции паровой конверсии, парогазового сдвига и Будуара находятся в равновесии:



Таким образом, состав газа в равновесии есть функция только давления, температуры и мольной доли водорода, кислорода и углерода.

При активности углерода $a_C > 1$ начинается осаждение углерода. Хотя давление паров углерода в рабочих условиях ТОТЭ исчезающе мало, данное условие является термодинамическим критерием начала конденсации углерода из газообразного состояния, что соответствует превышению давления паров углерода давления насыщенных паров.

Углерод может осаждаться в различных формах— в форме графита, много— и однослойных нанотрубок или сажи. И энергия Гиббса формирования их различна.

При температурах выше 600°C выгоднее осаждаться в виде однослойных нанотрубок (SWCNT) [11].

Система уравнений на равновесный состав:

$$\frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{P_{H_2O}P_{CH_4}} = K_{SMR} \quad (4)$$

$$\frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}} = K_{WGS} \quad (5)$$

$$\frac{a_C P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = K_{BD} \quad (6)$$

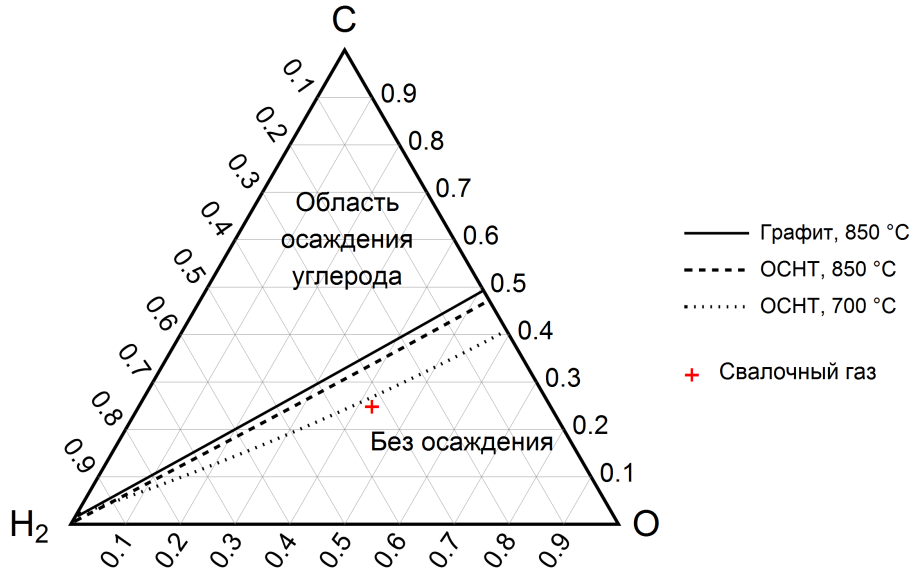


Рис. 4. Тройная диаграмма

$$P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2} = P_{atm} \frac{X_C}{X_{tot}} \quad (7)$$

$$P_{H_2} + P_{H_2O} + 2P_{CH_4} = P_{atm} \frac{X_{H_2}}{X_{tot}} \quad (8)$$

$$P_{CO} + 2P_{CO_2} + P_{H_2O} = P_{atm} \frac{X_O}{X_{tot}} \quad (9)$$

$$X_{H_2} + X_O + X_C = 1 \quad (10)$$

$$X_{tot} = \left(\frac{P_{H_2} + 2P_{CO} + 2P_{H_2O} + 3P_{CO_2} + 3P_{CH_4}}{P_{atm}} \right)^{-1} \quad (11)$$

Здесь K_{SMR} , K_{WGS} , K_{BD} — константы равновесия парового риформинга метана, парогазового сдвига и реакции Будуара соответственно, X_O, X_C, X_{H_2} — мольная доля атомов O, C и молекул H_2 в газовой смеси, X_{tot} — отношение числа молекул в газе к числу атомов/молекул в представлении O, C, H_2 , определяемое формулой

$$X_{tot} = \frac{N_{H_2} + N_{CO} + N_{H_2O} + N_{CO_2} + N_{CH_4}}{N_O + N_C + N_{H_2}} \quad (12)$$

Поэтому на диаграмме (рис.4) приведены три границы.

1) Граница выпадения углерода в виде графита при 850 °C.

2) Граница выпадения SWCNT при 850 °С [11].

3) Граница выпадения SWCNT при 700 °С [11].

Вследствие малоразмерности сборки ее можно считать изотермичной. В полоноразмерных батареях перепад температуры между крайними пластинами может достигать 150 К. Поэтому как границу зауглероживания можно брать условия осаждения SWCNT при 700 °С.

Красным крестом на диаграмме (рис.4) отмечен свалочный следующего состава: $CH_4 : CO_2 : H_2 : N_2 = 2 : 3 : 2 : 10$ при влажности 12.5%. Далее на этом составе будет производиться выдержка образцов для проверки влияния углерода.

2.2. Предельное содержание сероводорода (H_2S) в составе топлива

Наличие H_2S в составе топлива приводит к двум негативным эффектам: снижает скорость конверсии метана и увеличивает сопротивление реакции окисления водорода. Оба эффекта определяются покрытием поверхности никеля серой θ_s .

Скорость парогазового риформинга падает как $(1 - \theta_s)^3$. Сопротивление реакции окисления водорода растет как $1 + (0,538\theta_s - 0,322)$ [8].

Предельная допустимая концентрация H_2S , таким образом, не является резкой границей, характеристики падают плавно с увеличением θ_s .

Будем считать предельной такую концентрацию p_{H_2S} , при которой плотность мощности в рабочей точке падает до 0,1 Вт/см².

При 850 °С в термодинамическом равновесии для составов топлива, характерных для внутреннего риформинга, среди всех соединений серы доминирует H_2S (формулы 13, 14, 15).

$$\frac{X_{H_2S}}{X_{COS}} = 17,2 \frac{X_{H_2O}}{X_{CO_2}} \quad (13)$$

$$\frac{X_{H_2S}}{X_{CH_3S}} = 2250 \frac{X_{H_2}}{X_{CH_4}} \quad (14)$$

$$\frac{X_{H_2S}}{X_{SO_2}} = 7,52 \cdot 10^5 \frac{X_{H_2}^3}{X_{H_2O}^2} \quad (15)$$

Покрытие θ_s определяется отношением $\frac{X_{H_2S}}{X_{H_2}}$:

$$\theta_s = 1,45 - 0,0000953T + 0,0000417T \ln \left(\frac{X_{H_2S}}{X_{H_2}} \right). \quad (16)$$

Вычислим долю X_{H_2S} при которой плотность мощности упадет до $0,1 \text{ Вт/см}^2$ для ряда составов с минимальной долей продуктов окисления при заданной доле метана в сухой топливной смеси (рис.5).

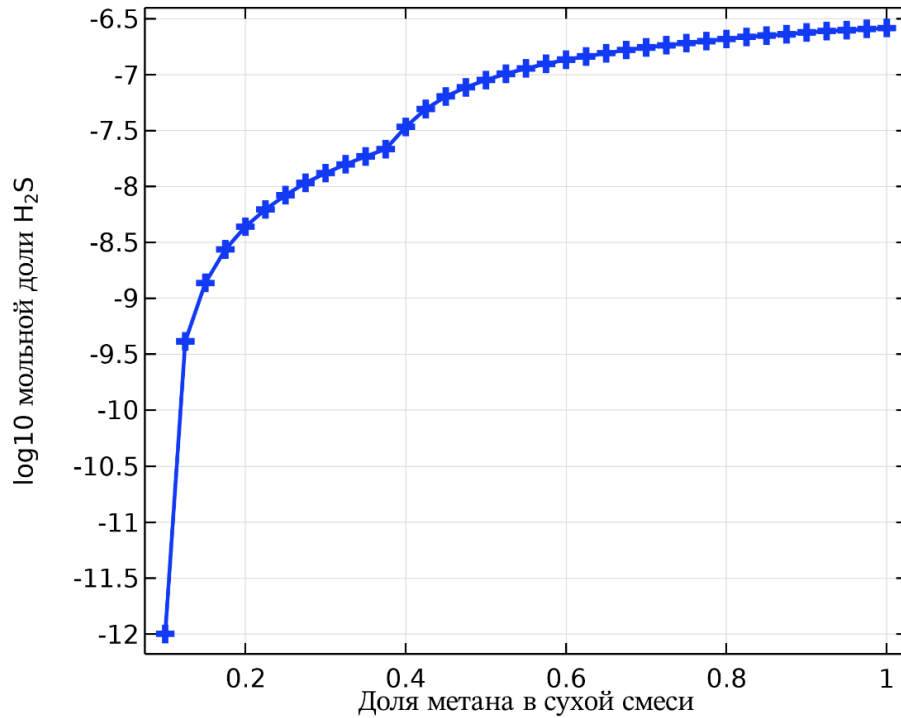


Рис. 5. Мольная доля H_2S в составе топлива, при которой по достижении равновесия поверхности с газовой фазой плотность мощности упадет до $0,1 \text{ Вт/см}^2$

Из графика следует, что в приближении термодинамического равновесия никель-керметный анод требует дополнительной системы очистки метанового топлива уже при содержании H_2S более $0,01-0,1 \text{ ppm}$.

Покрытие θ_s может достигать равновесного значения на больших временах. Полная емкость монослоя серы ($\theta_s = 1$) оценивается разными исследователями в диапазоне $8 - 12 \cdot 10^{14} \text{ атом/см}^2$ [13].

Таким образом, для потока метана 50 Нмл/мин при содержании H_2S 1 млн^{-1} время полного насыщения анода МЭБ, разработанных в ИФТТ РАН, площадью 81 см^2 можно оценить в 50 часов.

Также следует отметить важность диффузии водорода против потока топлива для устойчивости ТЭ к H_2S . Если бы диффузии водорода не было, то сколь угодно малые концентрации H_2S приводили бы к полной деградации анода, т.к. в отсутствие водорода θ_s согласно формуле (16) стремится к предельному значению.

В ряде работ обнаружено [8], что сера также снижает и скорость реакции парогазового сдвига, что может дополнительно снизить характеристики ТЭ при высоком содержании CO_2 в топливе.

Глава 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

3.1. Постановка научной проблемы

Задача данной работы состоит в оценке применимости никель – керметного и стронций – железо – молибденового анодов для использования углеродсодержащего топлива с примесью сероводорода и разбивается на ряд подзадач:

- 1) Изготовление МЭБ с новыми анодами и малоразмерных сборок ТОТЭ на их основе
- 2) Характеризация МЭБ на водородном топливе в качестве точки отсчета для сравнения с углеродсодержащим топливом
- 3) Оценка влияния наличия углерода в топливе на ВАХ и импедансные спектры
- 4) Оценка влияния сероводорода на ВАХ, импедансные спектры и кинетику паровой конверсии метана и парогазовой конверсии.

3.2. Изготовление образцов

В данной работе исследуется только состояние анодов ТОТЭ, поэтому процессы производства других компонентов МЭБ в данной работе не представлены, так как не проводились автором работы. Анод одной из исследуемых сборок изготавливался из порошка составом $SrFe_{0,7}Mo_{0,3}O_3$. Данный порошок перетирался в шаровой мельнице планетарного типа Fritsch PULVERISETTE 5 classic line вместе с керамическим бисером (95мол.% ZrO_2 + 5мол.% Y_2O_3) размером 10мм на вращении 400 об/мин. После помола происходило изготовление паст: смешивался порошок и органическое связующее Heraeus V006A, в качестве растворителя использовался трипенеол коммерческий 4% от общей массы. Перемешивание происходило в двучасном миксере ARE-250 2 раза на 800 об/мин в течение 25 минут и 2 раза на 1500 об/мин в течение 15 минут. Далее паста наносилась на электрод. Само

нанесение происходило в условиях чистого помещения на аппарате EKRA Screen Printing E2 (Германия). Метод заключается в выдавливании органической пасты с порошком через сетку с определенным шагом ячеек. Для создания функционального слоя необходимой толщины, процедура нанесения повторялась 2 раза, а затем полученный образец отжигался при температуре 1100 °С. Итоговый результат изготовления образца представлен на (рис. 6). Сборка с описанным выше анодным материалом в дальнейшем будет именоваться Сборка 1.

В качестве материала для анода другой сборки была взята смесь NiO , GDC и добавка Co в размере 4мол.% от массы смеси. Оборудование используемое при производстве этой сборки идентично оборудованию, используемого при изготовлении Сборки 1. Порошок перетирался вместе с керамическим бисером (95мол.% ZrO_2 + 5мол.% Y_2O_3) размером 10мм на вращении 400 об/мин, просушивался и обжигался на 500 °С в течение 2 часов. Паста изготавливалась с добавлением трипенеола и этилцеллюлозы, затем перемешивалась 1 раз 15 минут на частоте 1500 об/мин и 8 раз на 800 об/мин в течение 25 минут. Готовая паста наносилась на образец в 2 слоя и затем отжигалась при 1300 °С. Данный образец далее будет именоваться Сборка 2.

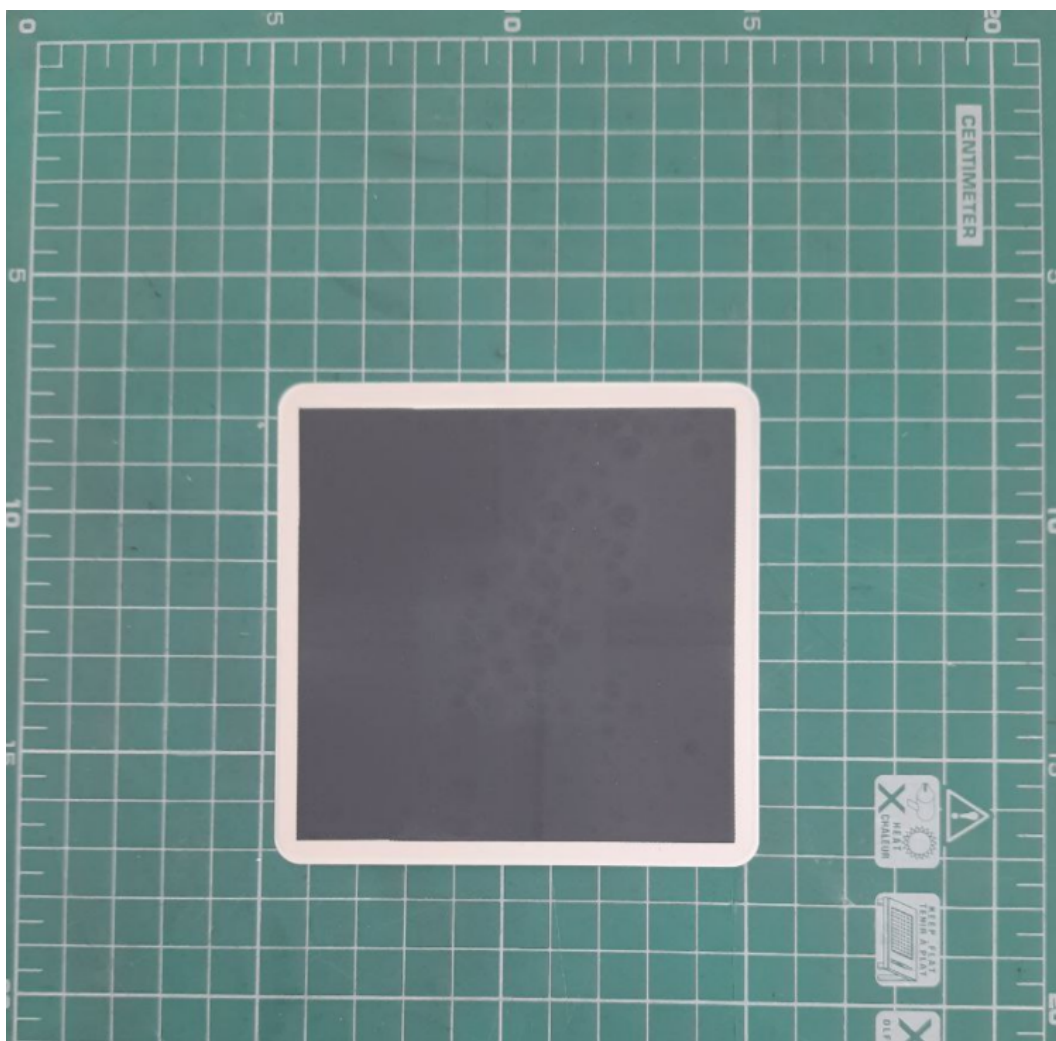


Рис. 6. Топливный элемент

3.3. Описание экспериментальной установки

В лаборатории спектроскопии дефектных структур (ИФТТ РАН) был разработан измерительный газово–температурный стенд (рис. 7), позволяющий проводить исследования эволюции внутреннего сопротивления ТОТЭ в процессе работы, в режиме электрогенерации. В состав стенда входят четыре основные части: горячая зона, блок подачи топлива, увлажнитель и измерительная часть.

Структурная схема измерительного стенда представлена на рис. 8

Горячая зона представлена электрической печью типа «книжка» с системой управления и контроля температуры на основе датчиков серии «Термодат» производителя ООО НПП «Системы контроля».

Блок подачи топлива была создана на основе регуляторов газовых по-



Рис. 7. Экспериментальная установка

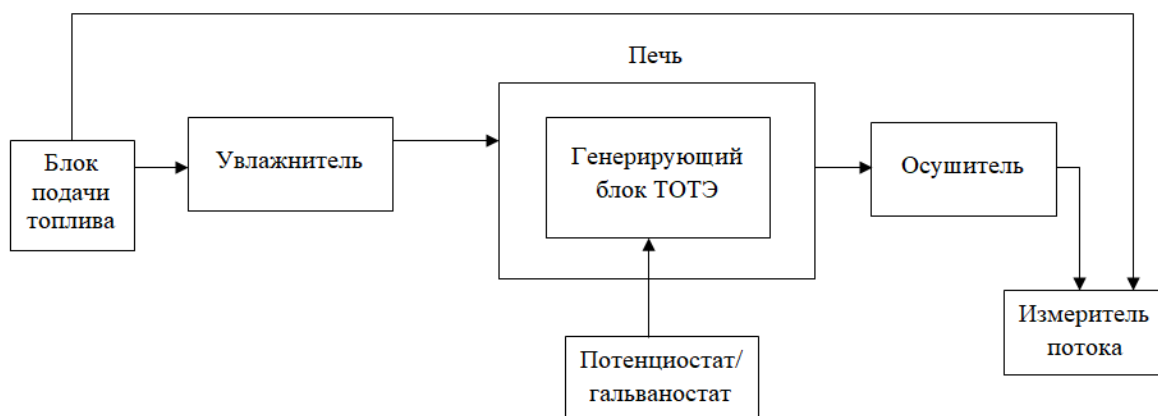


Рис. 8. Структурная схема экспериментальной установки

токов фирмы «Bronkhorst». В составе системы представлены шесть регуляторов газовых потоков: для азота(топливный тракт), водорода, монооксида углерода, углекислого газа, метана и сероводорода, управление которыми ведется через компьютер с помощью специализированного программного обеспечения от производителя. Также была проложена система газораспределительных каналов, подающая газы в экспериментальную сборку.

В качестве увлажнителя использовался мембранный увлажнитель

фирмы «Fideris» (Канада). Данный прибор необходим для подачи водяного пара в горячую зону для создания условий протекания реакций паровой конверсии метана и парогазового сдвига.

Измерительный приборный стенд состоит из измерителя расхода газа «Метка» от компании «НЕОСИБ» для регистрации потока газа на выходе из установки для оценки протекающих внутри ТОТЭ процессов и производительности сборки по реакции на различных газах, потенциостата–гальваностата фирмы «Gamry Instruments», предназначенного для измерения ВАХ и импедансных спектров для получения информации о герметичности сборки, изменения резистивных и диффузионных характеристик.

Готовая сборка помещалась на площадку в горячую зону, к ней подводились через катодные и анодные несущие элементы газонесущие каналы, а при помощи системы передачи сдвигающего усилия производится закрепление и фиксация сборки в горячей зоне. Через контактные концевые пластины подключались токонесущие кабели, а потенциальные концы отходили от биполярных и концевых пластин таким образом, который позволял регистрировать напряжение как на каждом МЭБе по отдельности, так и на всем генерирующем блоке ТОТЭ в целом.

Во время проведения эксперимента с помощью блока подачи топлива регулировался поток и состав газовой смеси. Затем смесь попадала в горячую зону и по газовым каналам распределялась внутри сборки из двух топливных элементов, где происходили реакции окисления монооксида углерода до диоксида углерода, водорода до воды, и метана вследствие чего получался электрический ток. Потенциостат-гальваностат, подключенный через выведенные из горячей зоны контакты измерял напряжение и сопротивление как на отдельном топливном элементе, так и на всей сборке вместе. По данным с потенциостата–гальваностата строились и записывались ВАХ и импедансные спектры сборки ТОТЭ.

После выхода из горячей зоны газовая смесь осушалась и анализировалась по составу и объему для оценки эффективности протекания реакций прямого и обратного парогазового сдвига и паровой конверсии метана.

3.4. Анализ результатов эксперимента

В данном разделе, все приведенные величины берутся при нормальных условиях. Перед тем, как изучать влияние углеродсодержащего топлива и сероводорода были измерены электрохимические характеристики исследуемых сборок при выходе на температурный режим работы. Данные измерения нужны для последующих сравнений и оценки изменений электрохимических параметров сборки.

ВАХ сборки 1 измерялись при влажности перед обмером окисленной сборки – 24%, влажность при обмере 12%, поток водорода 0,4 л/мин, условия измерений восстановленной сборки – влажность перед обмером 4,2%, влажность при обмере 12

Из вида графиков (рис. 10) можно судить, что анод может окисляться и восстанавливаться при влажности водорода около 20%, а также, что в окисленном состоянии сопротивление в разы ниже, чем в восстановленном. В восстановленном состоянии ВАХ сильно зависит от скорости изменения тока, что говорит об окислении анода в ходе измерения ВАХ.

ВАХ сборки 2 измерялись сразу после выхода на температурный режим в 850 °С и после стабилизации. Стабилизация сборки 2 проходила в течение двух суток при плотности подаваемого тока 0,333 А/см². Вольт-амперные характеристики (рис. 11) и импедансные спектры снимались при (рис. 12) температуре 850 °С, потоке водорода H_2 250 мл/мин на один МЭБ и влажности подаваемого газа 26% и скорости изменения тока 1 А/с

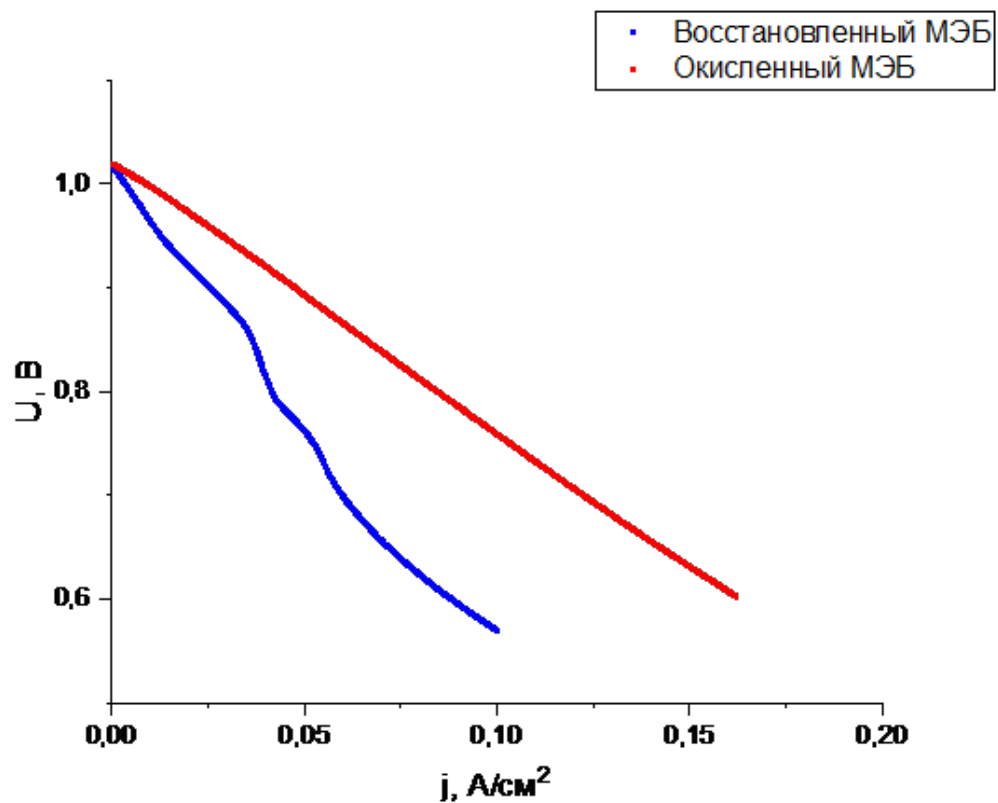


Рис. 9. Вольтамперная характеристика сборки 1

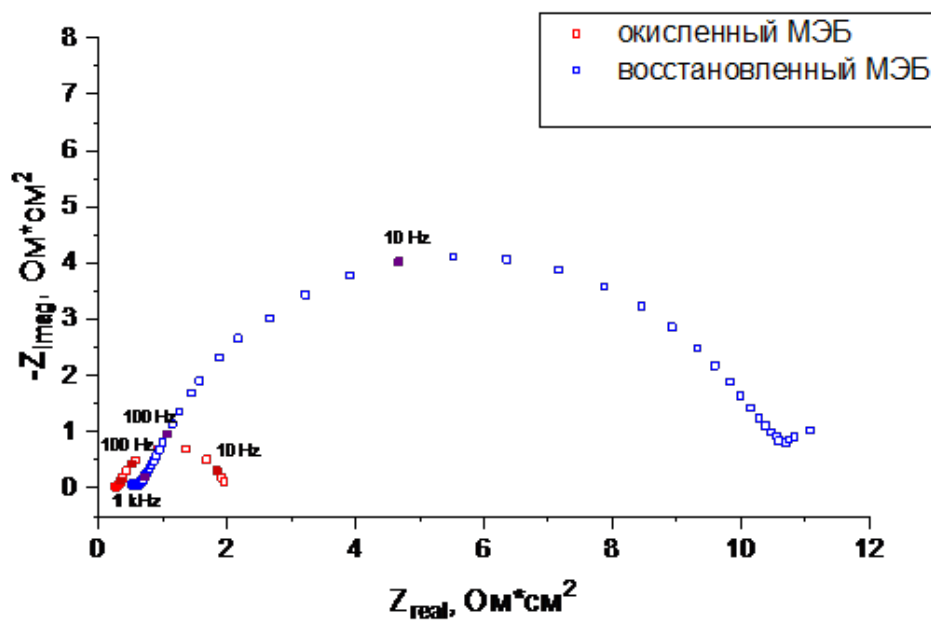


Рис. 10. Импедансный спектр сборки 1

Из графиков импедансных спектров (рис. 12) следует, что отсечка увеличилась на 15,1%, а вклад анодного сопротивления увеличился на 57.7%

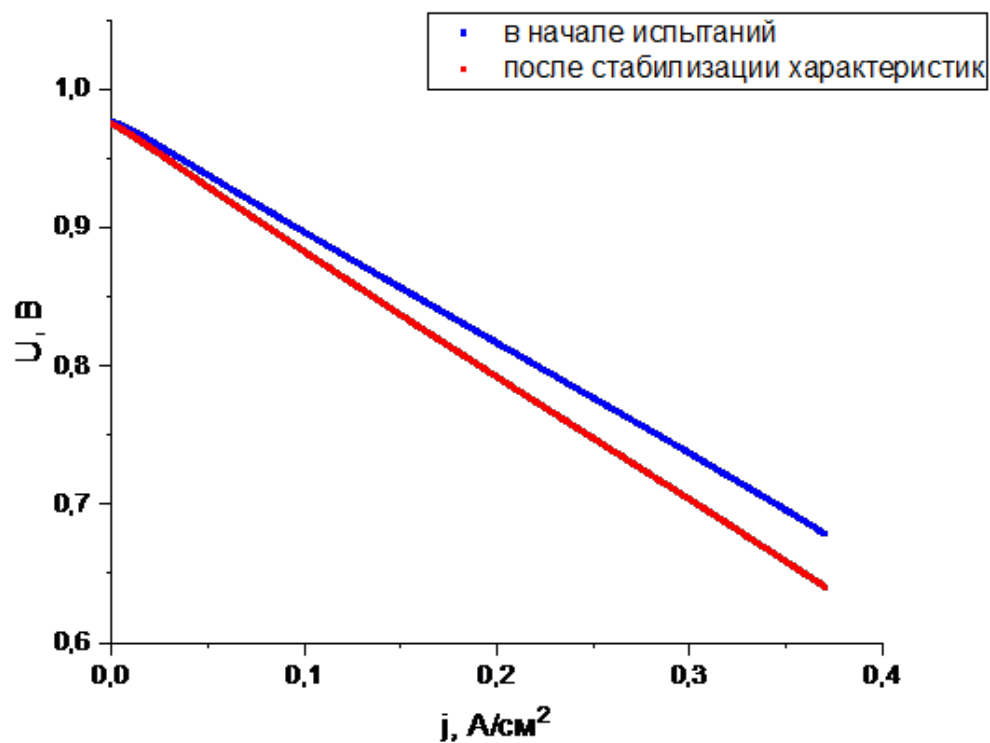


Рис. 11. Вольт-амперная характеристика сборки 2

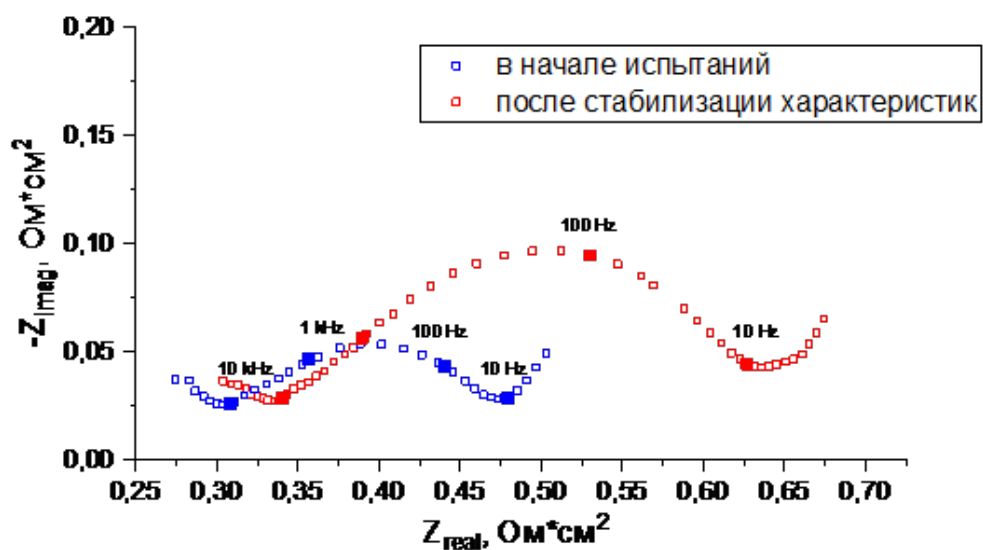


Рис. 12. Импедансный спектр сборки 2

Далее были произведены измерения на водороде, угарном газе и свалочном газе для оценки производительности сборки на разных газовых смесях. Составы газовых смесей при проведении эксперимента представлены в таблице 1.1.

Таблица 1. 1

№	H_2 , мл	N_2 , мл	CO , мл	CO_2 , мл	CH_4 , мл	воздух, л	влажность, °С
1	500	750	0	0	0	5	50
2	0	0	500	150	0	5	50
3	200	975	0	60	75	5	50

Смесь 1 соответствует исследованию сборки на водороде, 2 – на угарном газе, 3 – на свалочном газе.

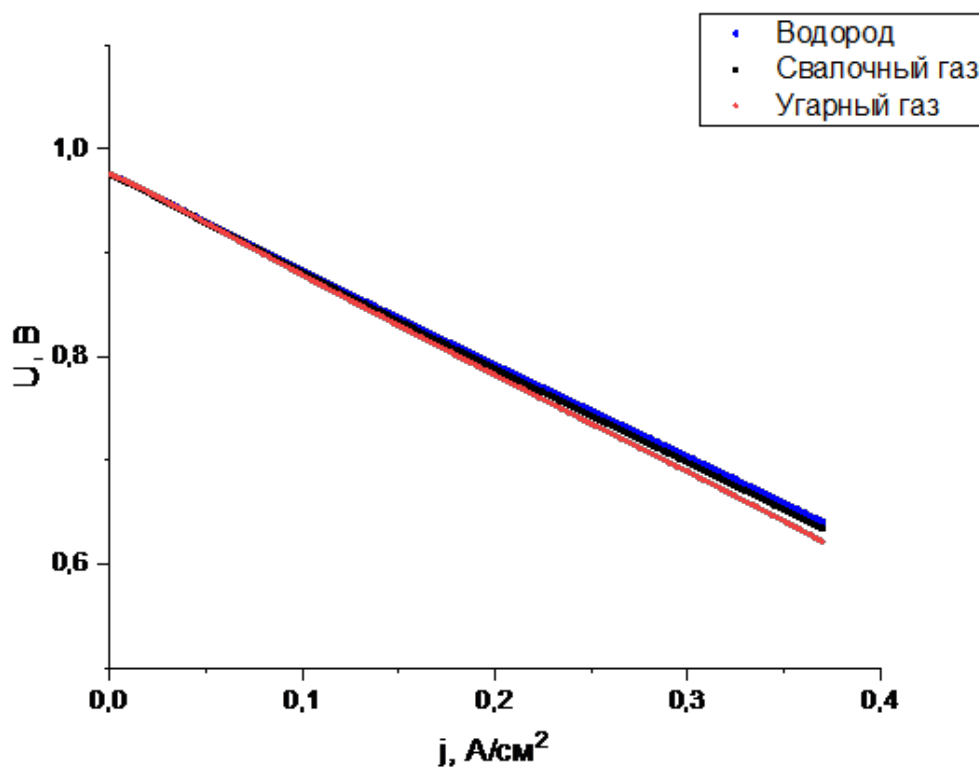


Рис. 13. Вольт-амперная характеристика сборки 2

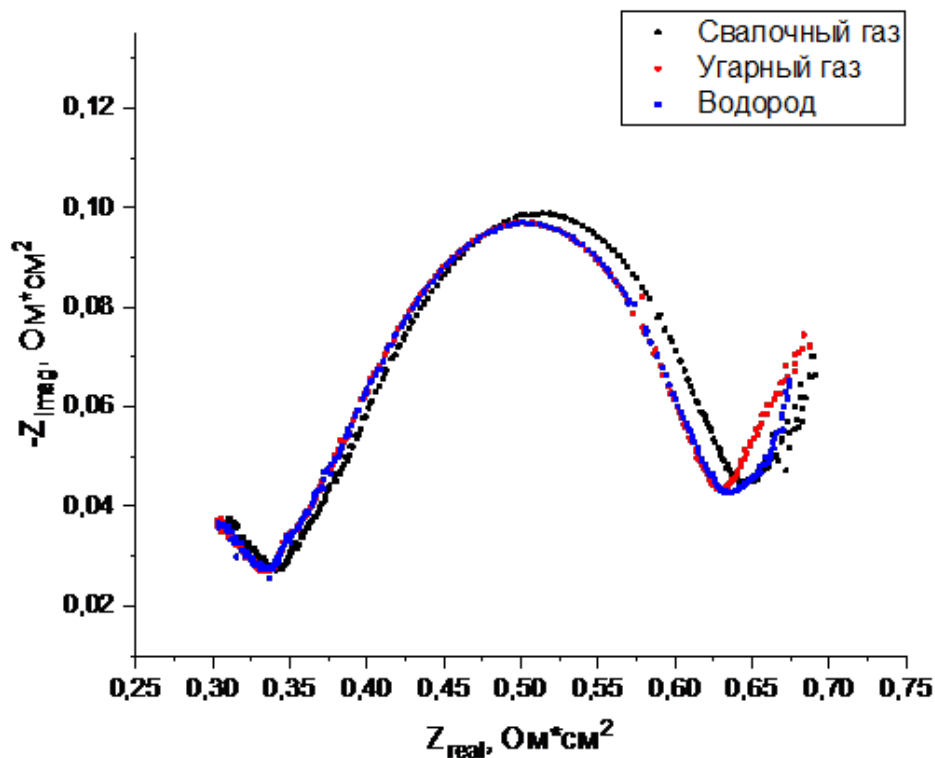


Рис. 14. Импедансный спектр сборки 2

По вольт-амперным характеристикам можно сказать (рис. 13), что сопротивление реакции окисления угарного газа выше, чем на водороде. Характеристики сборки на свалочном газе хуже, чем на водороде, но лучше, чем на угарном газе. Из вида импедансных спектров (рис. 14) можно говорить, что на свалочном газе сборка захлажена за счет эндотермического эффекта паровой конверсии метана, так как сдвинута отсечка.

Далее исследовалось влияние сероводорода на характеристики рассматриваемыхборок. Для этого измерялись импедансные спектры сборки 2 на разных составах топлива после отравления сероводородом H_2S и после очистки. Используемые для изучения влияния сероводорода составы газовых смесей представлены в таблицах 2.2 и 3.3.

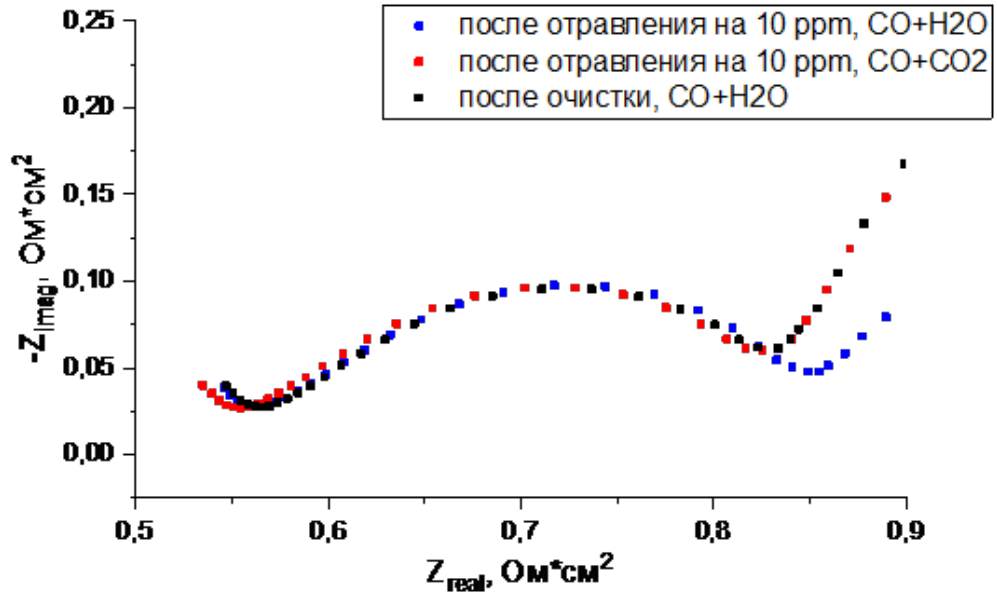


Рис. 15. Импедансный спектр сборки 2 на CO

Таблица 2. 2

№	H_2 , мл	N_2 , мл	CO , мл	CO_2 , мл	CH_4 , мл	воздух, л	влажность, °C
1	0	450	500	0	0	5	50
2	0	0	500	450	0	5	50
3	0	450	500	0	0	5	50

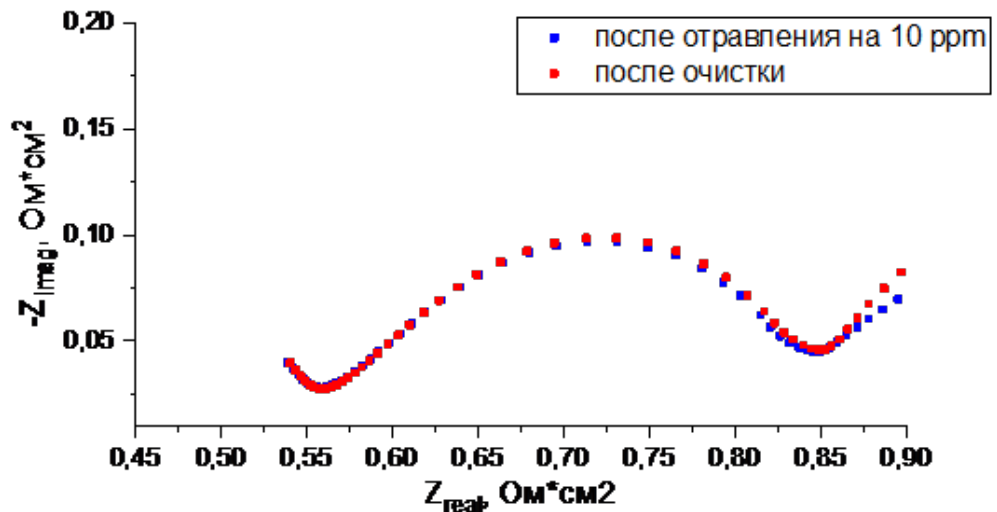


Рис. 16. Импедансный спектр сборки 2 на H_2

Исходя из данных с (рис. 15) и (рис. 16) можно судить, что сера не изменяет анодное сопротивление сборки, но после очистки увеличилась от-

Таблица 3. 3

№	H_2 , мл	N_2 , мл	CO , мл	CO_2 , мл	CH_4 , мл	воздух, л	влажность, °С
1	500	450	0	0	0	5	50
2	500	450	0	0	0	5	50

сечка сопротивления реакции на угарном газе из чего следует, что сероводород практически не влияет на способность данного топливного элемента использовать CO и H_2 в качестве топлива.

Из графиков (рис. 18) и (рис. 17) можно сказать как сероводород влияет на характеристики сборки 1. Измерения ВАХ проводились при потоке водорода 200 мл на МЭБ и влажности 12,5% на чистом аноде и 200 мл на МЭБ, потоке метана 25 мл/МЭБ, влажности 12,5

Разница в НРЦ у двух графиков на (рис. 18) объясняется добавкой метана во втором измерении и согласуется с данными по кинетики конверсии метана, которые будут представлены далее. Параллельный ход ВАХ говорит о том, что способность к окислению водорода не подвержена влиянию даже таких больших концентраций H_2S .

Вид импедансных спектров на (рис. 17) показывает что сопротивление реакции окисления водорода практически не растет под воздействием серы.

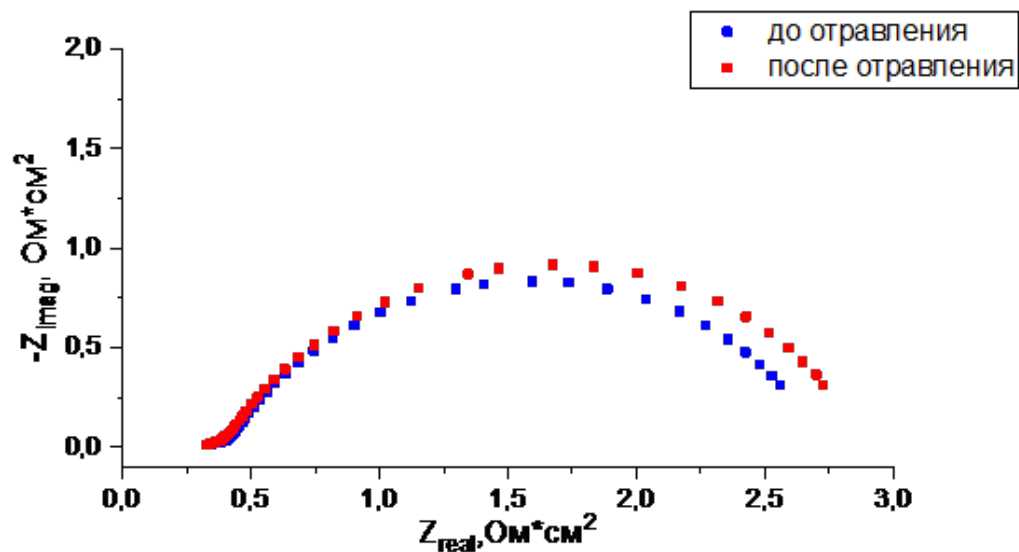


Рис. 17. Импедансный спектр сборки 1

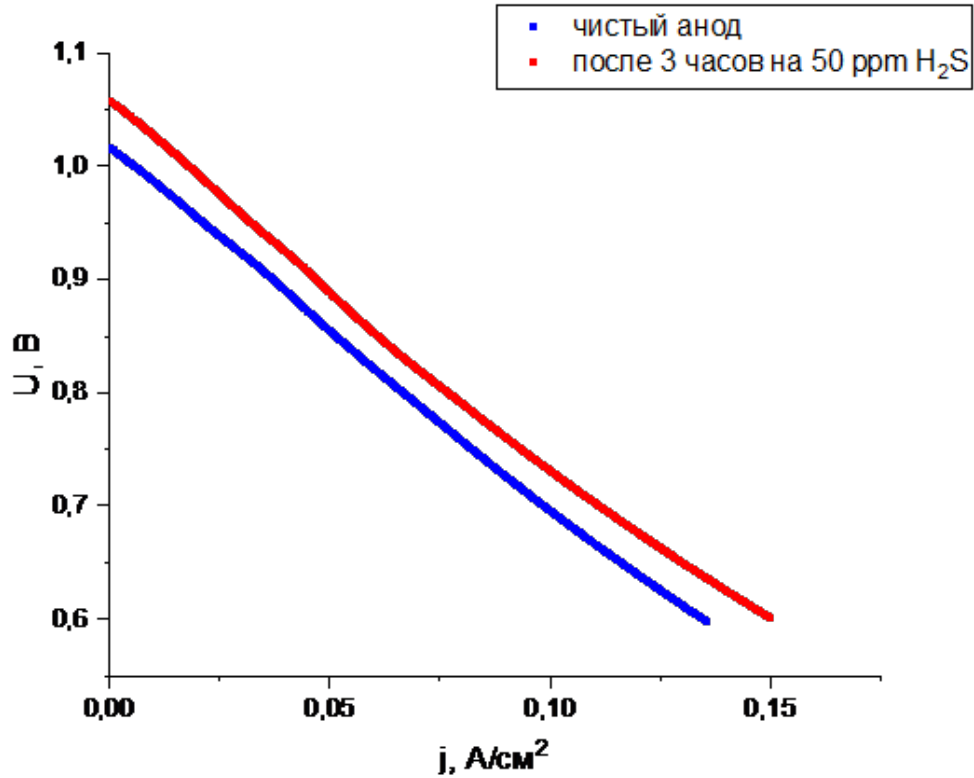


Рис. 18. Вольт-амперная характеристика сборки 1

Оценка влияния серы на конверсию метана оценивалась исходя одномерной модели ТОТЭ по формуле из [22]

$$R_{\text{конв}} = K_{\text{конв}} \left(\frac{k_2 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} \left[1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{K_{\text{SMR}} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right]}{P_{\text{H}_2\text{O}} + b_2 P_{\text{H}_2}^2 + b_3 P_{\text{H}_2}^3} \right) \quad (17)$$

$$k_2 = \frac{3 \cdot 10^{13}}{T^3} e^{\frac{-141287}{RT}} \quad (18)$$

$$b_2 = \frac{8.12 \cdot 10^3}{T^3} e^{\frac{81789}{RT}} \quad (19)$$

$$b_3 = \frac{1.82 \cdot 10^7}{T^{6.5}} e^{\frac{195673}{RT}}. \quad (20)$$

Поток осушенного газа на выходе считывался измерителем расхода газа, с помощью уравнения (17) и одномерной модели ТОТЭ находился коэффициент конверсии $K_{\text{конв}}$, при котором поток сухого газа совпадет с измеренным. Горизонтальная погрешность связана с тем, что в ходе конверсии поток газа растет и мольная доля H₂S падает. Вертикальная — с тем, что

реакция пароголового сдвига продолжается в выходных трубах до температур от 850 до 750, что искажает величину потока сухого газа в большую сторону.

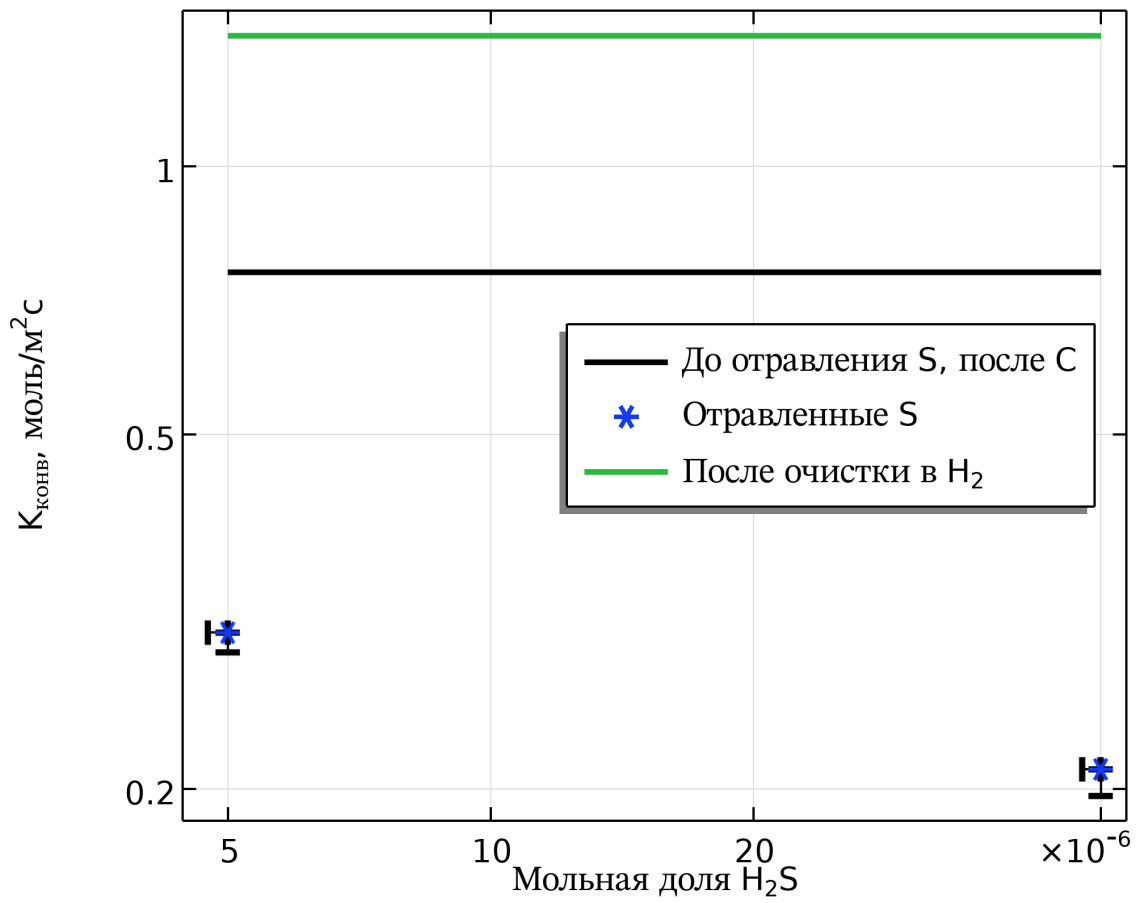


Рис. 19. Конверсия метана сборки 1

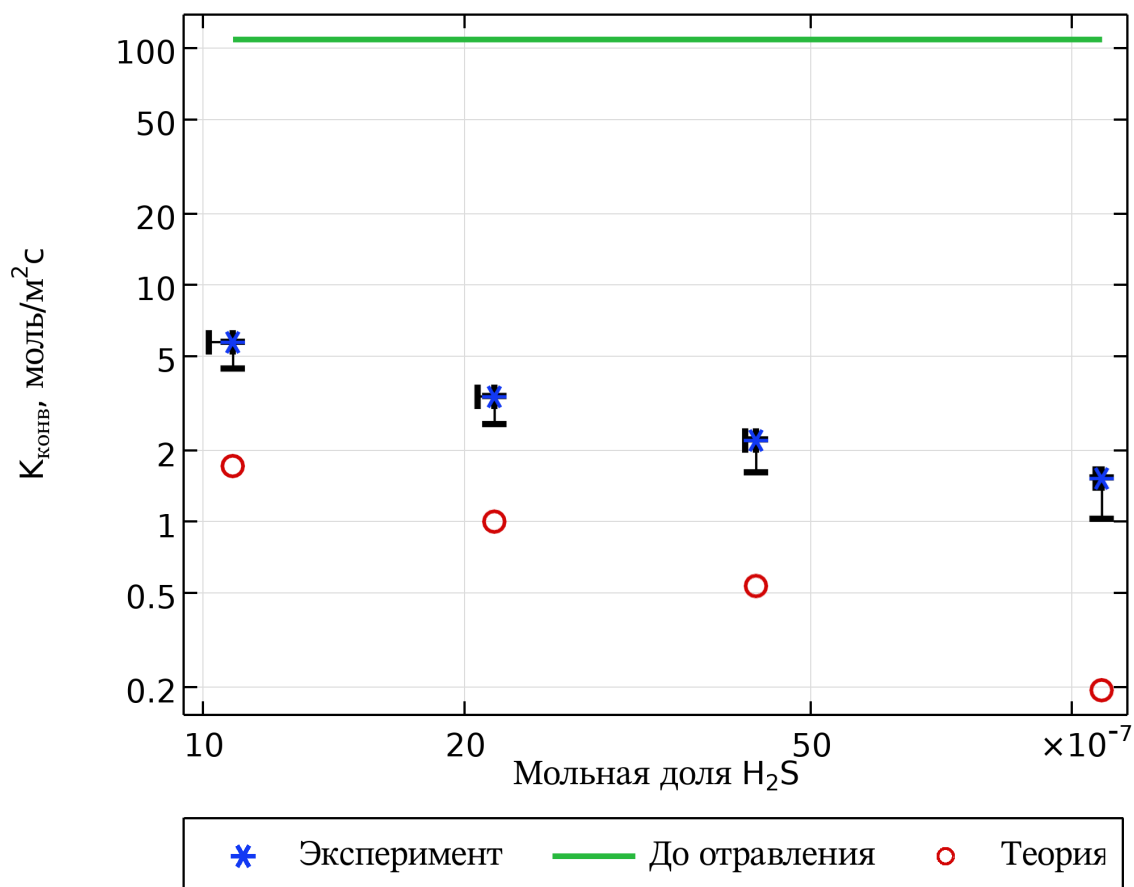


Рис. 20. Конверсия метана сборки 2

По графикам можно судить, что сера значительно ухудшает способность ГОТЭ к конверсии метана. Вместе с тем измерение потока сухого газа на смесях $CO + H_2O$ не показало измеримого снижения кинетики парогазовой конверсии после воздействия H_2S .

Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1) Были изготовлены образцы ТОТЭ с двумя разными материалами анодов для проведения исследований

2) Измерены электрохимические характеристики исследуемых образцов

3) Оценено влияние углеродсодержащего топлива на образцы. Выявлено отсутствие влияния на эффективность конверсии метана. Сопротивление реакции окисления на угарном газе и свалочном газе выше, чем сопротивление на водороде. Используемые в работе составы газов с содержанием углерода и полученные на них результаты согласуются с теоретической моделью осаждения углерода

4) Оценено влияние на сероводорода на образцы. После длительного воздействия сероводорода на образцы, сопротивление реакции окисления водорода и монооксида углерода растет незначительно. Однако длительное воздействие сероводорода значительно ухудшает способность топливных элементов к конверсии метана.

Список использованных источников

1. Агарков Д.А., Бредихин С.И., Киселева С.В., Матвеев Д.В., Самойлов А.В., Тарасенко А.Б., Федотов Ю.С., Ципис Е.В. Перспективы применения твердооксидных топливных элементов для утилизации свалочного газа полигонов твердых коммунальных отходов России // Теплоэнергетика. — 2023.— № 1. — С.87–94.
2. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. — М.: Физический факультет МГУ, 2014. — 72 с.
3. Соловьёв Ю. И. Родный Н. И. Вильгельм Оствальд. — М.: Наука, 1969.
4. Фарадей Майкл. Избранные работы по электричеству / М. Фарадей; пер. под ред. с биогр. очерком и примеч. З. А. Цейтлина. — М.—Л.: Гос. объедин. науч.- техн. изд-во. Ред. техн.—теорет. лит., 1939. — 304 с.
5. Abdelkareem MA, Tanveer WH, Sayed ET, El Haj Assad M, Allagui A, Cha SW. On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev.* 2019; 101:361–75.
6. Allen MR, Braithwaite A, Hills CC. Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environ Sci Technol.* 1997; 31(4):1054–61.
7. Bagotsky V. *Fuel Cells: Problems and Solutions.* Wiley. 2012. 496 p.
8. Bogild Hansen, J. and Rostrup-Nielsen, J., Sulfur poisoning on Ni catalyst and anodes, *Handbook of Fuel Cells/John Wiley & Sons, Ltd., 2010, P. 3287*

9. Fuel Cell Handbook. Morgantown, West Virginia: EG&G Technical Services, Inc. 2004. 427 p.
10. Grove W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. Philosophical Magazine. Series 3. № 14. 1839. pp. 127-130.
11. Jaworski Z., Zakrzewska B., Pianko-Oprych P. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous C-H-O mixtures Updating for nanotubes // Reviews in Chemical Engineering. 2017; 33(3): 217–235.
12. Jiang SP, Wang X. Fuel cells: advances and challenges. In: Kharton VV, editor. Handbook of solid state electrochemistry: volume 2: electrodes, interfaces and ceramic membranes. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
13. McCarty G., Wise H. Thermodynamics of sulfur chemisorption on metals. I. Aluminasupported nickel // Journal of Chemical Physics, 1980, V. 72 P. 6332–6337.
14. Mogensen M, Kammer K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. Annu Rev Mater Res 2003; 33:321–31.
15. Schoenbein C.F. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. Philosophical Magazine. Series 3. № 14. 1839. pp. 43-45.
16. Spiegel RJ, Trocciola JC, Preston JL. Test results for fuel–cell operation on landfill gas. Energy 1997; 22(8):777–86.
17. Steele BCH. Running on natural gas. Nature. 1999; 400(6745):619–21.
18. Tsipis E.V., Agarkov D.A, Borisov Yu.A., Kiseleva S.V., Tarasenko A.B., Bredikhin S.I., Kharton V.V. Waste gas utilization potential for solid oxide fuel cells: a brief review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. № 188. 2023.
19. Tsipis EV, Kharton VV. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects. J Solid State Electrochem. 2011; 15:1007–40.

20. Ud Din Z, Zainal ZA. Biomass integrated gasification–SOFC systems: technology overview. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016; 53:1356–76.
21. Wilson J.M., Wilson J, Wilson W. William Robert Grove: The Lawyer Who Invented the Fuel Cell. Metolius Ltd, 2000.
22. Хоменко А.А., Апельбаум Л.О., Шуб Ф.С., Снаговский С., Темкин М.И. Кинетика реакции метана с водяным паром и обратной реакции гидрирования окиси углерода на поверхности никеля //Кинетика и катализ, 1971, Т. 12. С. 423 – 429.