



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

*Розвиток наукових засад отримання,
зберігання та використання водню в системах
автономного енергозабезпечення*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ЕЛЕКТРОДНИХ ПАКЕТІВ З РІЗНИМИ РЕЖИМАМИ ЕЛЕКТРОЖИВЛЕННЯ

проект № 2-20
другий етап

Науковий керівник: д-р техн. наук Соловей В.В.

Виконавці : ст.н.с., к.т.н. Зіпунніков М.М., гол. технол. Воробйова І.О.,
гол. інж. Семикін В.М., інж. Голубенко Л.І.

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України



Мета роботи за проектом на другому етапі:

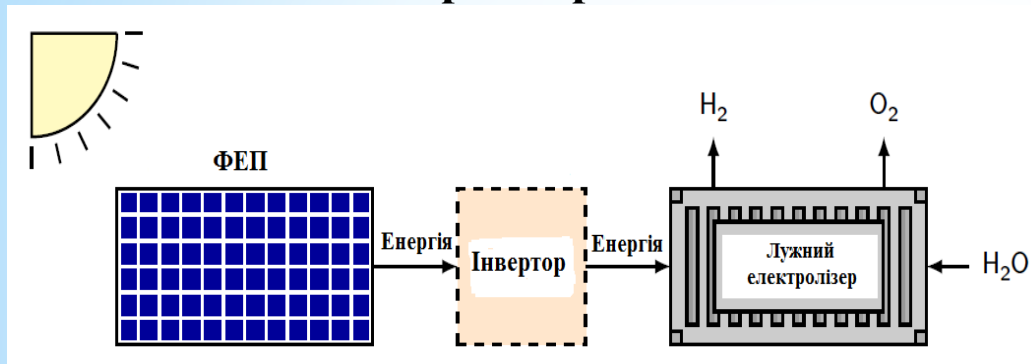
дослідження процесів електролізу з різними режимами електроживлення від фотоелектричного перетворювача при використанні електродних матеріалів зі змінною валентністю.

Задачі 2-го етапу:

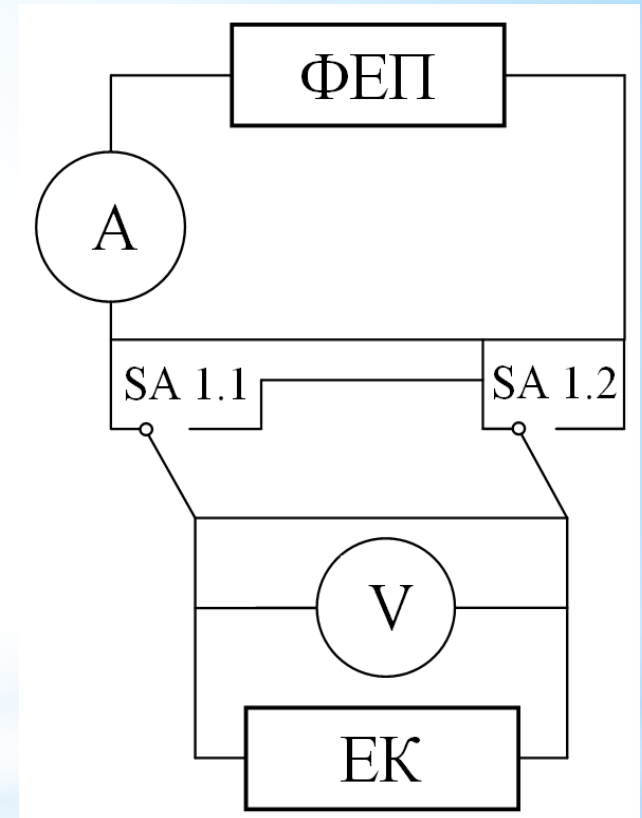
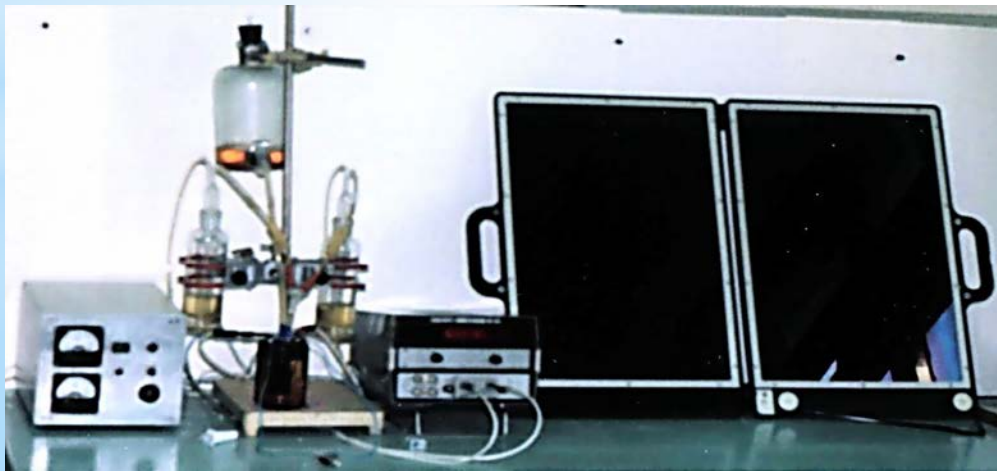
- розробка електрохімічного процесу генерації водню з мінімальними витратами електроенергії, який може бути інтегрований до складу автономних енергетичних комплексів, що використовують відновлювані джерела енергії (сонце);
- експериментально дослідити спроможність роботи електролізної комірки при електроживленні від сонячної панелі з урахуванням сонячної інсоляції;
- провести дослідження з уточнення впливу відстані між електродами на процес генерації водню з використанням електродної пари Pt - Fe_{II};
- розробити метод розрахунку параметрів поповнення живильної води для забезпечення оптимальних концентрацій лугу в електроліті при електролізі.

Схема підключення ФЕП до електролізної комірки

Структурна схема підключення ФЕП до електролізера



Експериментальна лабораторна установка з фотоелектричним перетворювачем



A - амперметр; **V** - вольтметр;
ЕК - електролізна комірка;
SA 1.1, SA 1.2 – тумблери

Експериментальні дослідження сумісної роботи електролізної комірки з ФЕП

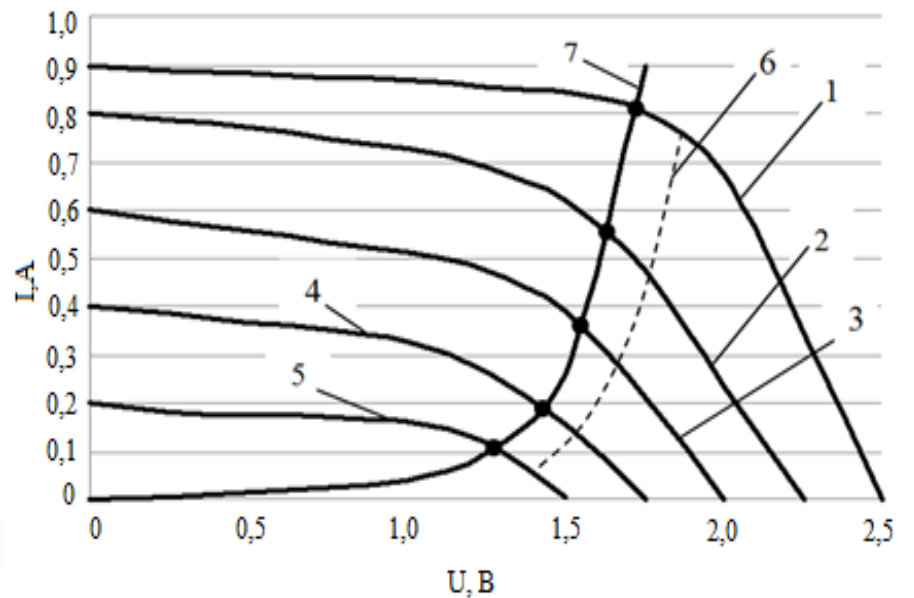
Експериментальна лабораторна установка з ФЕП в реальних природно-кліматичних умовах



ФЕП – TOPRAY SOLAR:

- струм короткого замикання $I_{кз} = 1,07 \text{ A}$;
- напруга холостого ходу $U_{хх} = 22,4 \text{ В}$;
- загальна площа поверхні $S = 0,288 \text{ м}^2$.

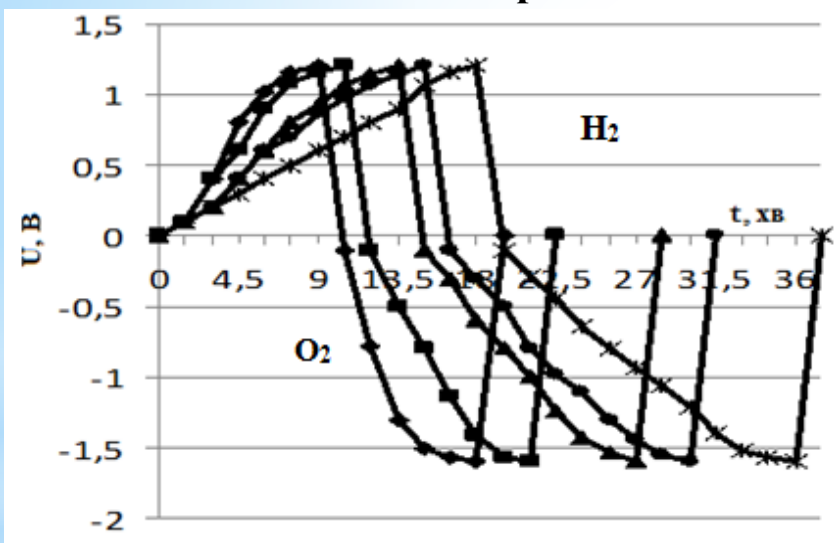
Вольт-амперні характеристики лужного електролізера та ФЕП (при різних рівнях сонячного випромінювання)



- 1 – червень (47,2 кВт·год); 2 – вересень (30,2 кВт·год);
- 3 – березень (26,35 кВт·год); 4 – листопад (10,28 кВт·год);
- 5 – грудень (7,77 кВт·год);
- 6 – максимальна потужність сонячної панелі;
- 7 – вольт-амперна характеристика лужного електролізера

Результати експериментальних досліджень щодо електрохімічної активності електродного пакету в залежності від густини струму

Зміна напруги повного циклу виділення водню і кисню при електролізі з використанням 08X18H10T - Fe_п для різних рівнів сонячної радіації



- ◆ – червень (5,46 кВт·год/(м²·день));
- – вересень (3,49 кВт·год/(м²·день));
- ▲ – березень (3,05 кВт·год/(м²·день));
- – листопад (1,19 кВт·год/(м²·день));
- × – грудень (0,9 кВт·год/(м²·день)).

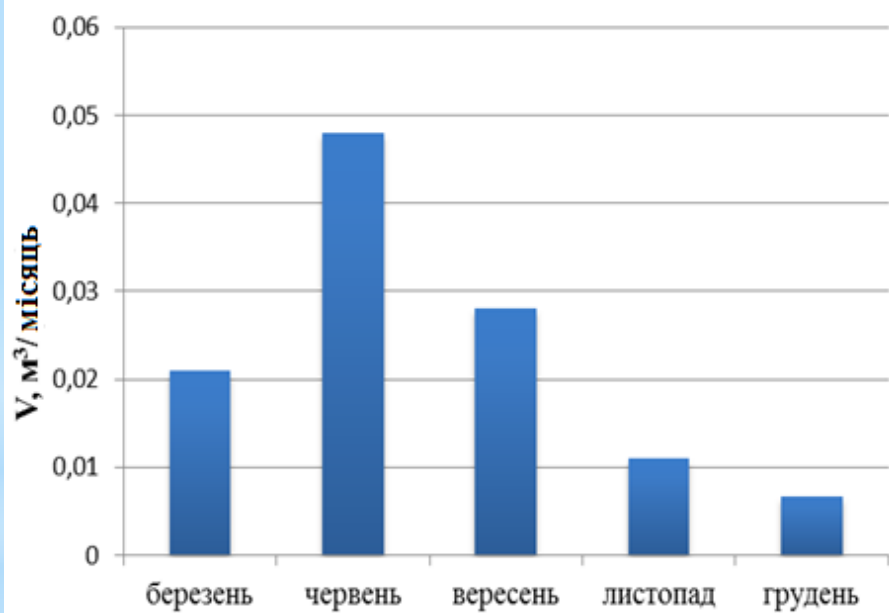
Електрохімічна активність електродного пакету 08X18H10T - Fe_п в залежності від густини струму

Матеріал електродів	Густина струму, А/см ²	Тривалість напівциклу виділення H ₂ , хв	Об'єм виділеного водню, мл	Об'єм виділеного кисню, мл	Маса активного електроду, г
08X18H10T - Fe _п	0,0255	9	30	15,0	13,6
	0,0227	11	27	13,5	
	0,0170	14	24	12,0	
	0,0110	16	22	11,0	
	0,0057	18	16	8,0	

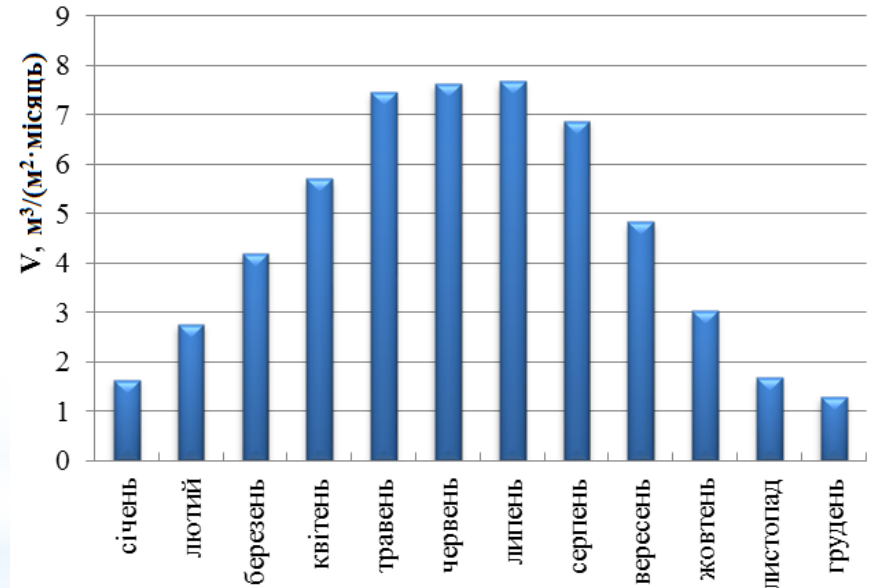
Експерименти проведені при безпосередньому підключенні електролізної комірки до ФЕП – TOPRAY SOLAR

Продуктивність електролізної комірки за воднем з урахуванням сонячної інсоляції

Об'єм водню, що виділяється за місяць електролізною коміркою при електроживленні від ФЕП ($S = 0,288 \text{ м}^2$), для різної пори року (різних рівнів сонячної радіації)



Середньомісячна розрахункова питома продуктивність електролізної комірки за воднем з урахуванням сонячної інсоляції (на 1 м^2 поверхні ФЕП)

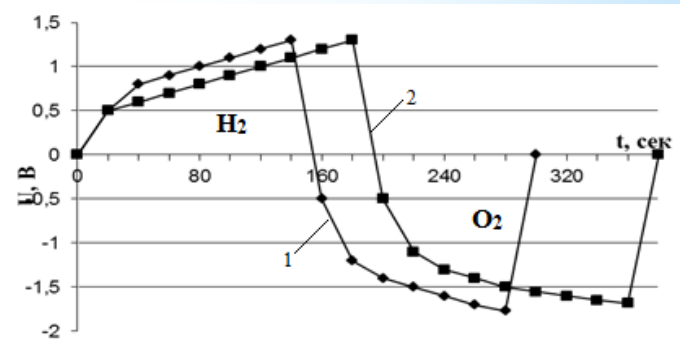


Вплив конструктивних елементів електродного пакету на електрохімічну активність при електролізі води

Електрохімічна активність електродного пакету Pt - Fe_п

Площа активного електрода (Fe _п), см ²	Струм, А	Площа пасивного електрода (Pt), см ²	Густина струму, А/см ²	Об'єм виділеного водню, м ³ /год	Об'єм виділеного кисню, м ³ /год	Витрати електроенергії, кВт·год/м ³
31	0,48	12,57	0,015	0,34×10 ⁻³	0,17×10 ⁻³	3,72
	0,96	12,57	0,030	0,44×10 ⁻³	0,22×10 ⁻³	3,85

Зміна напруги повного циклу виділення водню і кисню при електролізі з використанням катодно-анодної пари Pt - Fe_п



1 – 0,015 А/м²; 2 – 0,03 А/м²

Вплив відстані між електродами на електрохімічні параметри електродного пакету Pt - Fe_п

Площа активного електрода, см ²	Струм, А	Густина струму, А/см ²	Відстань між електродами, мм	Напруга початку газовиділення, В		Зміна стандартної енергії Гіббса, -G, кДж/кг	
				H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
				31	0,47	0,015	2,0
3,0-4,0	0,10	-0,8	1,615×10 ⁶				12,923×10 ⁶
6,0	0,25	-1,1	4,038×10 ⁶				17,769×10 ⁶

Метод розрахунку підтримки визначеного діапазону концентрації лугу в електроліті при електролізі води

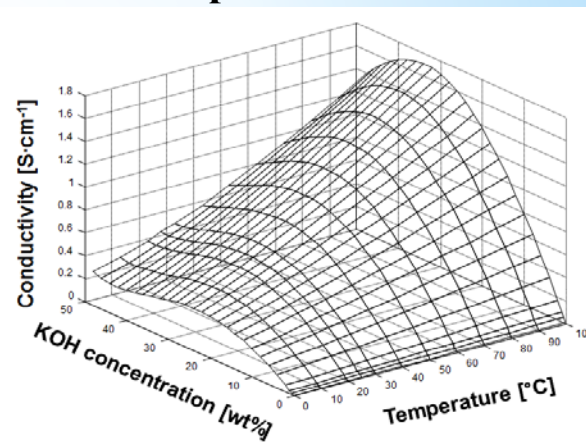
Максимальна питома електропровідність електроліту при концентрації КОН 28 - 33 %.

В процесі електролізу при виробництві водню і кисню витрачається вода, що входить до складу електроліту, а луг, що міститься в розчині, служить тільки для перенесення іонів.

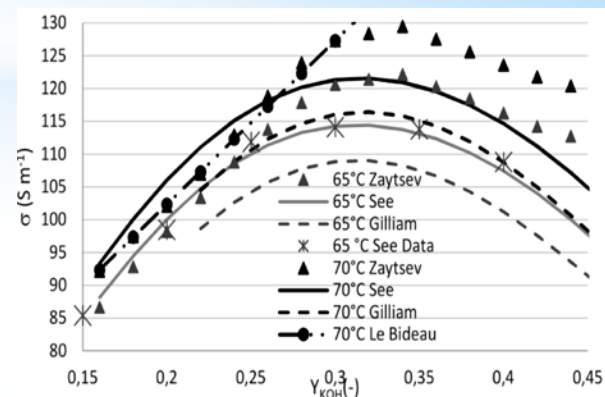
Після витрачання частини води з електроліту її періодично доливають. Поповнення витраченої води здійснюється по досягненню граничного мінімального об'єму електроліту.

При періодичному дозованому поповненні води, що витрачається з електроліту, процес електролізу відбувається за змінної концентрації лугу в електроліті. Це призводить до зміни питомої електропровідності електроліту та впливає на енерговитрати при виробництві водню і кисню.

Питома електропровідність водних розчинів КОН



Залежність питомої електропровідності водних розчинів КОН від концентрації лугу



Метод розрахунку підтримки визначеного діапазону концентрації лугу в електроліті при електролізі води

Маса води в складі електроліту

$$m_B = m_{BT} + m_{BV}$$

де m_{BT} – маса технологічної частини води в складі електроліту;

m_{BV} – маса витратної частини води в складі електроліту.

При розчиненні КОН у воді об'єм електроліту дорівнює об'єму води

$$V_{eL} = V_{BT} + V_{BV}$$

Маса витратної частини води в складі електроліту при заданому діапазоні зміни концентрації лугу

$$m_{BV} = m_{BT} \cdot K_{\Delta C}$$

де $K_{\Delta C} = \frac{1 + \frac{C_{\max}}{1 - C_{\max}} - \frac{1}{1 - C_{\min}}}{\frac{1}{1 - C_{\min}} - 1}$ – коефіцієнт, що враховує зміну концентрації лугу в електроліті;

C_{\min} – концентрація КОН в електроліті в початковий момент після доливання води;

C_{\max} – концентрація КОН в електроліті після вироблення всієї витратної частини води.

Об'єм електроліту

$$V_{eL} = V_{BT} (1 + K_{\Delta C})$$

Час вироблення витратної частини води в складі електроліту при електролізі

$$\tau_{BV} = \frac{m_{BV}}{P_{H_2} \cdot \gamma_{\text{витр}}}$$

де P_{H_2} – продуктивність електролізера за воднем;

$\gamma_{\text{витр}}$ – витрата живильної води для отримання $1 \text{ м}^3 \text{ H}_2$

Експлуатаційні параметри електроліту в розроблених ІПМаш НАН України електролізерах

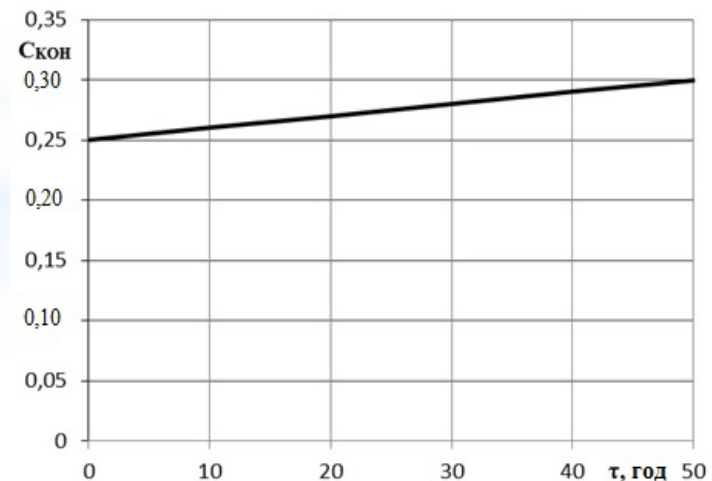
Електролізер	P_{H_2} , М ³ /ГОД	$V_{ел}$, Л	$m_{вт}$, КГ	$m_{вв}$, КГ	C_{min}	C_{max}	$\gamma_{витр}$, КГ/М ³	$\tau_{вв}$, ГОД
ЕВТ 1,0-150	1,0	182,6	142,0	40,6	0,25	0,30	0,82	49,5
ЕВТ 0,5-150	0,5	91,3	71,0	20,3				49,5
ЕВТ 0,02-150	0,02	12,9	10,0	2,9				176,8

$$K_{\Delta C} = 0,286$$

Зміна концентрації КОН в ЕВТ 1,0-150 та ЕВТ 0,5-150 під час вироблення витратної частини води за умови сталої продуктивності електролізерів за воднем P_{H_2}

Поточна концентрація КОН в електроліті під час вироблення витратної частини води при електролізі

$$C_i = \frac{1}{\frac{m_{вт}}{(m_{вт} + \tau_i \cdot P_{H_2} \cdot \gamma_{витр}) \cdot \left(\frac{1}{1 - C_{min}} - 1\right)} + 1}$$



Висновки

- розроблені в ІПМаш НАН України електролізери нечутливі до якості електроживлення, що компенсує волатильність електрогенерації ФЕП тобто нерегулярний первинний потік сонячної радіації та дає змогу підвищити ефективність використання відновлювальних джерел енергії;
- експериментально встановлено, що при безпосередньому підключенні сонячна панель повністю забезпечує електроживленням роботу електролізної комірки у всьому діапазоні зміни сонячної інсоляції. Важливою складовою надійної та ефективної роботи геліоводневих енергоустановок є узгодження роботи ФЕП і системи генерації газів;
- експериментально визначено, що при генерації водню з використанням електродної пари Pt - Fe_n оптимальна відстань між електродами знаходиться в інтервалі від 3 мм до 4 мм, яка відповідає мінімальній початковій напрузі виділення водню 0,1 В і кисню –0,8 В;
- розроблено метод розрахунку параметрів поповнення живильної води, що дозволяє:
 - зменшити енерговитрати при електролізі, забезпечуючи оптимальний діапазон зміни питомої електропровідності електроліту шляхом вибору граничних значень концентрації лугу в електроліті за рахунок оптимізації режимів подачі води до електролізної комірки;
 - аналізувати ефективність застосовуваних електролітів за змінної концентрації лугу з урахуванням питомої електропровідності електроліту.

ПУБЛІКАЦІЇ 2020 р.

1. В.В. Соловей, М.М. Зіпунніков, А.А. Шевченко, А.Л. Котенко. ХХVІІІ міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», Харків, 28-30 жовтня 2020 року. – Харків.: НТУ «ХП», Ч.5 - 2020. – С. 278.
2. В.В. Соловей, Н.В. Внукова, М.М. Зіпунніков. Міжнародна наукова конференція молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля», Одеса, 1-3 червня 2020 року. С. 150-152.
3. В.В. Соловей, Н.Н. Зипунников, А.А. Шевченко. Сб. докл. межд. науч-техн. конф. «Казахстан-Холод 2020» 4-5 березня 2020 року. С. 106-110.
4. V.V. Solovey , M.M.Zipunnikov , V.B. Poda , I.O. Vorobjova. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2020, №4, pp. 148-156.
5. В.В. Соловей, М.М. Зіпунніков, І.О. Воробйова, В.М. Семикін. Дослідження процесів та удосконалення конструктивних і технологічних параметрів електролізних систем високого тиску для геліоводневих автономних установок енергозабезпечення // **Водень і паливні комірки в системах автономного енергозабезпечення**. Тез. доповід. – Київ: грудень 2020.



**Інститут проблем
машинобудування
ім. А.М. Підгорного
НАН України**

Дякуємо за увагу

**A. Podgorny Institute
of Mechanical
Engineering Problems,
NASU,
2/10 Pozharsky St.,
Kharkiv, 61046,
Ukraine**

Thank you for attention