

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Шамухаммедов Ш.Б.¹, Артыкгурбанов М.Х.², Агаева Г.А.³, Гадыров А.⁴

¹Шамухаммедов Шамухаммет Байраммухаммед оглы – научный руководитель, преподаватель,
кафедра физики и электротехники;

²Артыкгурбанов Мейлис Худайбердиевич - преподаватель,
кафедра инженерные сети и коммуникации;

³Агаева Гулиширин Аннамаммедовна - преподаватель,
кафедра начертательная геометрия и инженерной графики

⁴Гадыров Амандурды - преподаватель,
кафедра физики и электротехники,

Факультет коммунальной инфраструктуры и системотехники,
Институт инженерно-технических и транспортных коммуникаций Туркменистана
г. Ашхабат, Туркменистан

Аннотация: результаты проведенного анализа проблем получения водорода электролизом воды позволяют сделать вывод о том, что в области создания электролизеров воды достигнут существенный прогресс, созданы новые типы аппаратов, что открывает перспективы создания водородной инфраструктуры децентрализованного производства водорода и, в частности, сети водородных заправочных станций. К сожалению, экономическая база для создания новых производств водорода методом электролиза в нашей стране пока отсутствует, и для решения этой задачи в ближней перспективе более реально рассматривать создание водородных заправочных станций на основе автономных установок конверсии природного газа.

Ключевые слова: основные понятия, анализ, электролиз, Энтальпия, термодинамический КПД, основные виды электролизеров, уравнение Тафеля, Термонеutralным напряжение.

HYDROGEN PRODUCTION BY WATER ELECTROLYSIS: CURRENT STATE, PROBLEMS AND PROSPECTS

Shamukhamedov Sh.B.¹, Artykgurbanov M.Kh.², Agaeva G.A.³, Gadyrov A.⁴

¹Shamukhamedov Shamukhamed Bayrammukhammad ogy – scientific supervisor, teacher,
DEPARTMENT OF PHYSICS AND ELECTRICAL ENGINEERING;

²Artykgurbanov Meilis Khudaiberdiepovich - Lecturer,
DEPARTMENT OF ENGINEERING NETWORKS AND COMMUNICATIONS;

³Agaeva Gulshirin Annamammedovna - Teacher,
DEPARTMENT OF DESCRIPTIVE GEOMETRY AND ENGINEERING GRAPHICS

⁴Gadyrov Amandurdy - Teacher,
DEPARTMENT OF PHYSICS AND ELECTRICAL ENGINEERING,
FACULTY OF MUNICIPAL INFRASTRUCTURE AND SYSTEM ENGINEERING,
INSTITUTE OF ENGINEERING, TECHNICAL AND TRANSPORT COMMUNICATIONS OF TURKMENISTAN, ASHGABAT,
TURKMENISTAN

Abstract: the results of the analysis of the problems of hydrogen production by water electrolysis allow us to conclude that significant progress has been made in the field of creating water electrolyzers, new types of devices have been created, which opens up prospects for creating a hydrogen infrastructure for decentralized hydrogen production and, in particular, a network of hydrogen filling stations. Unfortunately, the economic basis for the creation of new hydrogen production by electrolysis in our country is not yet available, and to solve this problem in the near future, it is more realistic to consider the creation of hydrogen filling stations based on autonomous natural gas conversion plants.

Keywords: basic concepts, analysis, electrolysis, enthalpy, thermodynamic efficiency, main types of electrolyzers, nickel equation, thermoneutral voltage.

Общие сведения о процессе электролиза воды

Электролиз воды был впервые проведен в 1800 г. английским ученым Вильямом Николсоном, а месяцем позже немецкий ученый Иоганн Риттер повторил эти опыты, причем Риттеру впервые удалось собрать выделяющиеся водород и кислород по отдельности. Но только через сто лет электролиз становится одним из первых промышленных методов получения водорода. В 1927 г. норвежская компания «Norsk Hydro Electrolysers» изготовила первый промышленный образец водно-щелочного электролизера для Завода по производству аммиака. В Норвегии же были построены два крупнейших электролизных завода с 300 электролизерами, производящие более 60 тыс. нм³/ч водорода [1].

В 1833-1834 гг. английский ученый Майкл Фарадей открыл количественные законы электролиза, устанавливающие связь между количеством прошедшего через электролит электричества q , массой m и химической природой веществ, участвующих в процессе: $m = k, q$, где

$k_3 = \frac{M}{nF}$ [кг/Кл = кг/(А×с)] – электрохимический эквивалент.

M [кг/моль] – молярная масса вещества, выделившегося на электроде;

n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции;

$F = 96485,3$ Кл/моль – постоянная Фарадея. Зная величину тока I и время его протекания t , можно рассчитать теоретическое (максимальное) количество полученного водорода (или кислорода) при электролизе воды:

$$V_{теор} = \frac{Itk_3}{\rho}$$

Где $V_{теор}$ – теоретический объем выделившегося газа, м³; I – сила тока, А; t – время, с; ρ – плотность газа, кг/м³. Важной характеристикой электролизера является выход по току, который характеризует эффективность преобразования электрической энергии в химическую и представляет собой отношение реально произведенного объема газа к теоретическому, которое должно было бы выделяться в соответствии с законами Фарадея:

$$\eta_T = \frac{V_{реал}}{V_{теор}}$$

где $V_{реал}$ – количество газа, выделившегося в процессе электролиза (производительность электролизера), м³.

Причиной отклонения от теоретических значений являются расход электроэнергии на электролиз примесей обратная реакция образования воды из водорода и кислорода и т.п. С точки зрения термодинамики максимальный (то есть при 100%-ном выходе по току) КПД электролизера – это отношение теплоты сгорания произведенного водорода к изменению энергии Гиббса в процессе электролиза (электрической энергии, необходимой для электролиза): $\eta = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{E_{ТН}}{E}$ где $E_{ТН}$ – термонеutralное напряжение; E – равновесное напряжение электролизной ячейки (противо ЭДС), равное $\frac{\Delta G}{nF}$ для реакции $2H_2O = O_2 + 2H_2$.

Термонеutralным напряжением называется напряжение, необходимое для электрохимического разложения воды при постоянной температуре без теплообмена с внешней средой: $E_{ТН} = \frac{\Delta G}{nF}$ Таким образом, при термонеutralном напряжении ($\approx 1,48$ В при температуре ниже 100°C) разложение воды происходит только за счет подводимой электрической энергии, без выделения или поглощения теплоты. При напряжениях выше термонеutralного процесс электролиза является экзотермическим, то есть идет с выделением теплоты. Значение E (ЭДС), как и изменение энергии Гиббса, зависит от температуры, парциальных давлений реагентов и/или активности (концентрации) воды, а также ряда менее существенных факторов. Для электролиза воды:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

где E_0 – стандартное значение равновесной разности потенциалов (равное 1,229 В при 25°C, если вода находится в жидкой фазе), зависящее от температуры; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура; P_{H_2} ; P_{O_2} ; и P_{H_2O} – парциальные давления продуктов реакции и реагента (если вода находится в жидкой фазе, то ее активность принимается за 1).

При обратимом протекании химической реакции в изотермических условиях:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad \Delta G_T^0 = nFE^0$$

При нормальных условиях для электролиза воды в жидкой фазе $\Delta G^0 = 237,23$ кДж/моль (2,94 кВт·ч/м³ водорода); $\Delta H^0 = 285,83$ кДж/моль (3,54 кВт·ч/м³ водорода); $\Delta S^0 = 163,09$ кДж/моль; если используются пары воды, то учет изменения энергии при испарении дает $\Delta G^0 = 228,61$ кДж/моль (2,84 кВт·ч/м³), $\Delta H^0 = 241,81$ кДж/моль (или 3,00 кВт·ч/м³ и $\Delta S^0 = 44,32$ кДж/моль).

Энтальпия процесса разложения воды мало зависит от температуры, а положительное значение изменения энтропии ведет к уменьшению энергии Гиббса и уменьшению ЭДС, то есть термодинамический КПД растет с температурой (таблица и рис. 1).

Равновесные термодинамические процессы протекают с бесконечно малыми скоростями, то есть при напряжении на электролизной ячейке, равной E , практическое производство водорода невозможно. Для проведения процесса электролиза с заметной скоростью требуется соответствующее смещение потенциалов электродов от равновесия, и напряжение на ячейке растет по сравнению с величиной E : увеличивается на перенапряжение катодной (выделение водорода) (η_k) и анодной (выделение кислорода) (η_a) реакций. Кроме того, в системе возникают омические (IR) потери, связанные с сопротивлением электролита и электронных проводников при прохождении тока. В связи с этим напряжение на ячейке электролизера (U) отличается от равновесного значения (E): $U = E + \eta_k + \eta_a + IR$ Значения η_k и η_a в первом приближении связаны с плотностью тока уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \ln i,$$

где $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ $b = 2,303 \frac{RT}{\alpha n F}$ где α – коэффициент переноса, приблизительно равный 0,5.

Таким образом, увеличение температуры электролиза ведет к увеличению КПД за счет уменьшения E и η , а также снижению сопротивления электролита. Отсюда: $U = E + IR + (a_a + b_a + lni) + (a_k + b_k lni)$ то есть отличие U от E растет с плотностью тока (рис. 1).

Таблица 1. Равновесные разности потенциалов (противоЭДС) и термодинамический КПД реакции электролиза воды при различных температурах и атмосферном давлении.

t, °C	25	90	800	1000
E, В	1,229	1,176	0,978	0,920
η_{td}	1,205	1,251	1,316	1,407

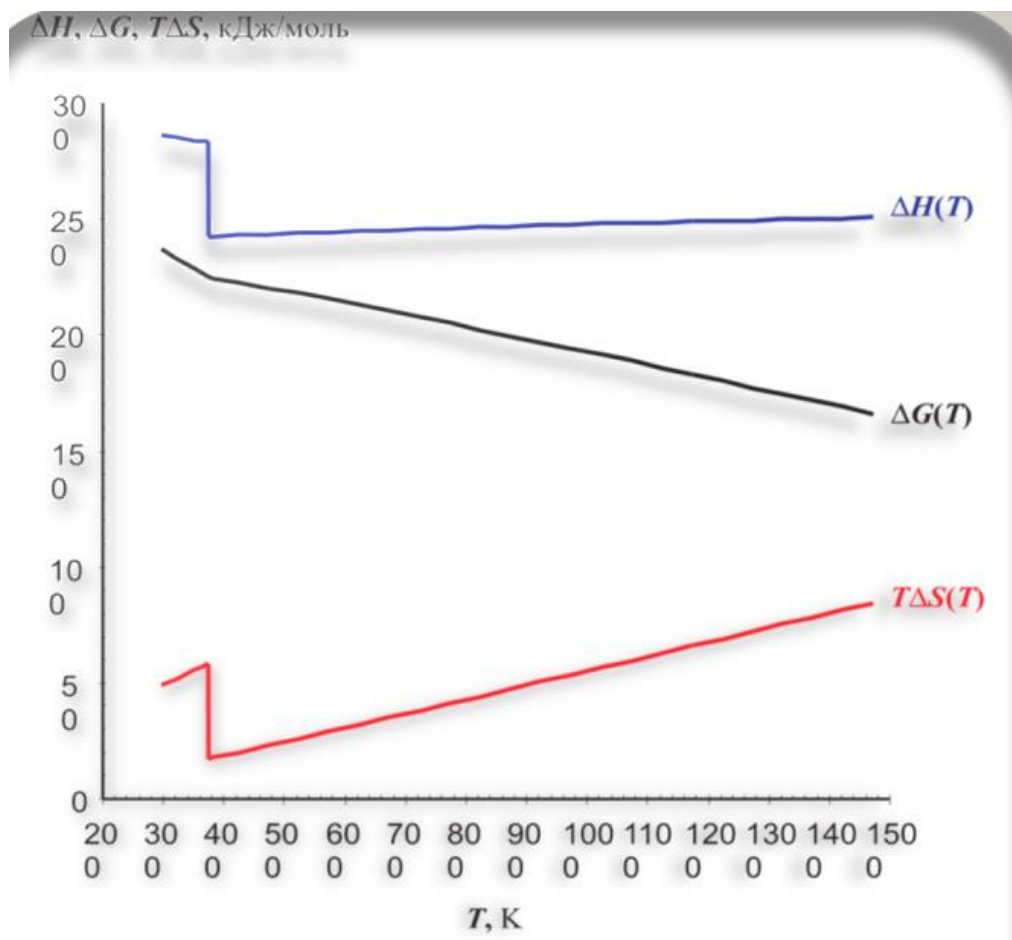


Рис. 1. Зависимость изменения термодинамических параметров процесса электролиза воды от температуры.

Реальный КПД электролиза (с учетом выхода по току) равен $\eta_T = \frac{U}{E_{TH}}$

Так как для электролиза воды требуется постоянный ток, то значение КПД должно также учитывать КПД выпрямителя. В качестве характеристики электролизера воды на практике используется величина удельных затрат электроэнергии (W) на производство 1 м^3 водорода при нормальных условиях (выход по энергии) с размерностью $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Удельные энергозатраты определяются уравнением: $W = \frac{IUt}{V_{\text{реальн}}}$ где I – сила тока, А; U – напряжение электролизера, В; t – время, ч; $V_{\text{реальн}}$ – объем произведенного газа, м^3 .

Для корректного сравнения эффективности различных электролизеров (батарей электролизных ячеек) в значение удельных энергозатрат (как и в КПД) не включают затраты на работу вспомогательных систем, водоподготовку и т.п.

Основные виды электролизеров

Среди различных типов электролизеров наибольшее распространение получили водно-щелочные электролизеры, электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) и твердооксидные электролизеры, основные характеристики которых представлены на рис. 2.

Как следует из данных рис. 2, КПД электролизеров может достигать 1, а плотности тока – 1 А/см² и более, что для электрохимических систем весьма велико.

Особенности основных типов электролизеров рассмотрены ниже.

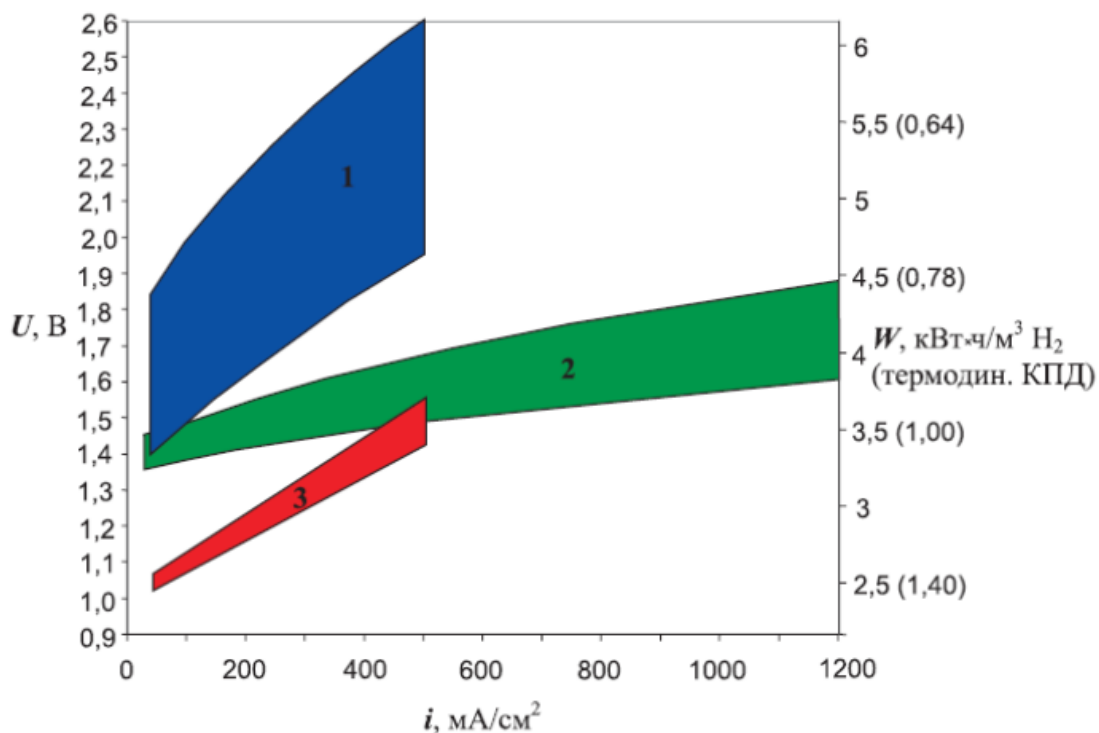


Рис. 2. Зависимость напряжения на ячейке (U), удельных энергозатрат (W) и термодинамического КПД от плотности тока для электролизеров различных типов.

Список литературы/ References

1. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.hydro.com/en/>, www.hydroelectrolysers.com/ (дата обращения: 18.10.2022).
2. *Lymberopoulos N.* «Hydrogen production from renewables» Report on RES2H2.
3. *Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Терентьев А.А., Рыжиков А.В.* Отечественные электролизеры – необходимая составляющая водородной энергетики России – Труды Международного симпозиума по водородной энергетике. Москва, 1-2 ноября 2005 г. - М.: Издательство МЭИ, 2005. С. 156-162.
4. *Yamaguchi M., Horiguchi M., Nakanori T.* «Development of Large-Scale Water Electrolyzer Using Solid Polymer Electrolyte in WE-NET» Proceedings of the 13 th World Hydrogen Energy Conference (Beijing, China, June 12-15, 2000), vol. 1. P. 274-281.