

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ПРОДУКТАХ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

© Н.М.Гаманович, В.А.Горбунова, А.И.Ламоткин, Г.И.Новиков

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 12 апреля 2000 г.; после исправления в октябре 2000 г.

Проведено экспериментальное исследование высокотемпературного топливного элемента на газообразных продуктах неполного сгорания технического древесного угля с использованием электродов из платины и из электрокаталитических оксидных материалов, не содержащих благородных металлов.

Ранее опубликованы [1] экспериментальные данные, полученные при испытании высокотемпературного топливного элемента (ВТТЭ), топливом для которого служили газообразные продукты неполного сгорания каменного угля (антрацита). Как известно [2], этот высококачественный уголь не содержит серы, которая может отравлять электроды ВТТЭ. Более низкосортные же каменные угли содержат до 12% серы и не могут служить топливом для ВТТЭ. Кроме того, в ряде регионов СНГ каменного угля мало или он совсем не добывается, зато достаточно велики возможности использования древесного угля. Древесный уголь характеризуется [3] теплотворной способностью 31.4–34.2 мДж·кг⁻¹, влажностью первичной и при хранении на складе от 2–4 до 7–15 мас%, зольностью не более 3 мас%, содержанием летучих соединений (СО, СО₂, СН₄ и др.) не более 20 мас%, пористостью 72 (уголь из березы) и 80 об% (из ели). Важной особенностью состава древесного угля является полное отсутствие серы. Достаточно подробный термодинамический анализ рассматриваемого процесса дан в работе [1].

Экспериментальная часть

Электрохимическое окисление газов (СО и Н₂), выделяющихся при неполном сгорании древесного угля (полученного по технологии, описанной в работе [4]), проводили с использованием ВТТЭ на основе твердого оксидного электролита состава 0.9ZrO₂–0.1Y₂O₃ (YSZ) [1] в интервале температур 770–1170 К.

Топливный элемент, состоящий из одной цилиндрической электрохимической ячейки с общей рабочей поверхностью около 3.0 см², помещали в активную зону горения древесного угля. Воспламенение угля и поддержание температуры проводили с помощью лабораторной электропечи СНОЛ [1].

Топливный электрод (анод) ВТТЭ готовили на основе никель-оксидноциркониевого кермета Ni–YSZ, который получали различными способами. Его

удельный расход составлял около 0.100 кг на 1 м² поверхности электролита. Для нанесения воздушного электрода (катода) применяли два материала (синтезированных терморазложением водных растворов смеси нитратных солей, приготовленных из реактивов квалификации «чистый» и ч.д.а.) на основе манганитов редкоземельных элементов состава La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ и Ln_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.94}Cr_{0.04}Ni_{0.02}O₃ (близкого по составу материалу работы [5]), где Ln – смесь La, Nd, Pr, Ce. Удельный расход катодного материала 0.120 кг·м⁻², причем его слой на электролите был композиционным и включал 10.0 мас% порошка YSZ.

Изготовление топливных электродов (анодов) ВТТЭ проводили следующим образом. Для получения анода № 1 мелкодисперсные карбонильный никель (70 мас%) и шликерную массу YSZ (30 мас%) механически перемешивали и на основе этой смеси готовили электродную пасту (на 10%-ном растворе канифоли в C₂H₅OH). Вжигание этой пасты проводили в потоке гелия технической чистоты при 1550 К в течение 2.5 ч. После нанесения анода проводили вжигание катодного слоя при температуре 1150 К на воздухе в течение 2.5 ч, приводящее одновременно к окислению анодного слоя никеля до оксида NiO_x.

При получении анода № 2 готовили водную суспензию мелкодисперсного порошка YSZ (30 мас%) в растворе нитрата никеля Ni(NO₃)₂·6H₂O (в пересчете на NiO – 70 мас%), которую далее дегидратировали выпариванием и затем прокаливали на воздухе при 870 К. Из полученного порошка готовили электродную пасту, вжигание которой проводили на воздухе при одновременном вжигании в электролит катодного материала в течение 2.5 ч при 1470 К.

Рабочий керметный электрод Ni–YSZ формировали в результате восстановления фазы оксида никеля в NiO_x–YSZ-слое топливными газами (СО, Н₂), выделяющимися при неполном сгорании древесного угля в процессе работы электрохимического ВТТЭ. Процесс восстановления Ni из NiO_x способствует созда-

нию необходимой для работы элемента пористости анодного материала, а достаточно равномерное распределение дисперсных частиц YSZ в анодном кермете препятствует собирательной рекристаллизации частиц никеля за счет спекания [6] и этим обеспечивает длительную электрохимическую активность топливного электрода в условиях ВТТЭ.

В качестве токосъемов применяли платиновую проволоку толщиной 0.5 мм. Окислителем служил кислород воздуха, подаваемого в катодное пространство со скоростью $1.80 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$. Для получения сравнительных характеристик ВТТЭ проводили электрохимическое окисление газов, образующихся при неполном сгорании древесного угля, на элементе, в котором анодом и катодом были платиновые слои.

Результаты измерений разности потенциалов, напряжения и силы тока в исследованном ВТТЭ представлены в таблице. Как видно, наименьшие значения разности потенциалов в ВТТЭ получены на платиновых электродах, что можно объяснить достаточно высокой поляризуемостью платиновых электродов и их униполярной проводимостью [7]. Наимен-

Результаты измерения разности потенциалов E , напряжения U и силы тока I для ВТТЭ с различными электродами

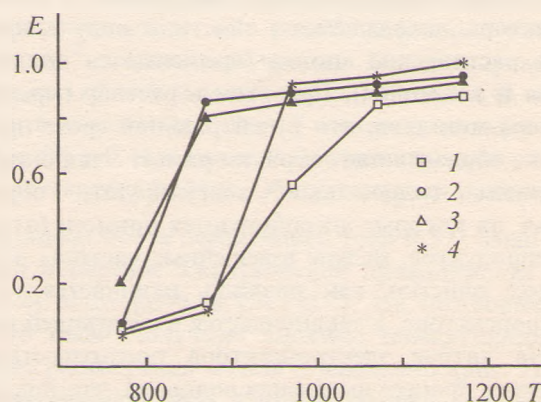
Нагрузочное сопротивление $R = 1.0 \text{ кОм}$

№ элек- трода	Тип электрода ВТТЭ	T, К	E	U	I, мА
			В		
1	Анод – платина. катод – платина	770	0.025	0.016	0.003
		870	0.127	0.10	0.01
		970	0.56	0.45	0.48
		1070	0.85	0.64	0.65
		1170	0.88	0.67	0.70
2	Анод – кермет № 1, катод – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	770	0.05	0.04	0.05
		870	0.86	0.60	0.68
		970	0.89	0.68	0.70
		1070	0.925	0.71	0.73
		1170	0.95	0.72	0.76
3	Анод – кермет № 1, катод – $\text{Ln}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\times$ $\times\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$	770	0.20	0.18	0.18
		870	0.80	0.66	0.65
		970	0.86	0.66	0.70
		1070	0.89	0.68	0.71
		1170	0.94	0.72	0.75
4	Анод – кермет № 2, катод – $\text{Ln}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\times$ $\times\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$	770	0.01	0.006	–
		870	0.10	0.09	0.10
		970	0.92	0.70	0.73
		1070	0.95	0.73	0.76
		1170	1.00	0.76	0.80

лучшие значения электрохимических параметров работающего ВТТЭ на газовых продуктах неполного сгорания древесного угля ($E=1.0 \text{ В}$, $U=0.76 \text{ В}$, $I=0.80 \text{ мА}$) получены при использовании керметного анода № 2 и катода состава $\text{Ln}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$, что, очевидно, связано с высокой электрохимической активностью этих электродов (в том числе вызванной большой кислородопроницаемостью перовскитной структуры катодного материала и каталитической активностью анодного никеля в процессе окисления CO до CO_2), которую предполагается рассмотреть в дальнейшем. В целом данный вариант ВТТЭ на продуктах сгорания древесного угля на уступает по основным параметрам аналогичному элементу на газах сгорания антрацита [1].

Следует отметить, что способы приготовления никель-диоксидноциркониевого анодного материала и режимы его вжигания в поверхность YSZ-электролита также оказывают влияние на численные значения электрохимических параметров.

На рисунке приведены зависимости разности потенциалов ВТТЭ от температуры его нагрева. Видно, что ВТТЭ с платиновыми электродами плавно переходит в оптимальный температурный режим эксплуатации и достигает наибольшего значения разности потенциалов 0.88 В при 1170 К . Для ВТТЭ с Ni-YSZ-керметным анодом и манганитным катодом характерен более быстрый рост потенциала, напряжения и силы тока при температуре $870\text{--}970 \text{ К}$ с выходом почти на максимальные эксплуатационные параметры. Этот скачок параметров связан, по-видимому, в первую очередь с химическим восстановлением NiO_x при $870\text{--}970 \text{ К}$ до электрохимически активного металлического состояния в анодном кермете.



Зависимость разности потенциалов E (В) для ВТТЭ, работающего на продуктах неполного сгорания древесного угля, от температуры T (К).

1–4 – номера электродов ВТТЭ в таблице.

Выводы

1. Установлено, что высокотемпературный топливный элемент, работающий на газообразных продуктах неполного сгорания технического древесного угля, не уступает по электрохимическим параметрам аналогичному элементу на газах сгорания антрацита и может быть рекомендован для практических целей.

2. Лучшие значения высокотемпературного топливного элемента на данном топливе ($E=1.0$, $U=0.76$ В; $I=0.80$ мА) при скорости подачи воздушного окислителя $1.80 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ получены при использовании керметного Ni-YSX-анода № 2 и катода из материала $\text{Ln}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ в режиме работы с температурой 1070–1170 К.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований РБ (грант № Х98-006).

Список литературы

- [1] Новиков Г.И., Гаманович Н.М. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 2. С. 334–335.
- [2] Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 328 с.
- [3] Корякин В.И. Термическое разложение древесины. М.: Гослесбумиздат, 1962. 294 с.
- [4] Ламоткин А.И., Процевич А.А., Гуринов Б.А. // Лес. экология и ресурсы: Сб. тр. МНТК. Минск, 1998. С. 279–281.
- [5] Mori M. // Proc. 2nd Int. Fuel Cell Conf. Tokyo, 5–8.02. 1996. Tokyo, 1996. P. 10–12.
- [6] Fukui T., Ohara S., Mukai K. // Electrochem. a. Solid-State Lett. 1998. V. 1. N 3. P. 120–122.
- [7] Пальгуев С.В., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 197 с.

Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 2

УДК 669.14:620.198

РАСЧЕТ СИЛЫ ТОКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОРЕАКТОРА С КОМБИНИРОВАННЫМИ АНОДАМИ

© Т.Н.Останина, В.М.Рудой, Н.И.Останин, Е.И.Кошелева

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 16 февраля 2000 г.; после исправления в мае 2000 г.

Предложен метод расчета потенциалов анодов, выполненных из разных металлов, общего напряжения на электроореакторе и распределения тока между разнородными анодами. Сопоставлены результаты расчета и параметры работы реального реактора.

Одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод является электрокоагуляция [1]. В электроореакторе, находящемся в очистном модуле, происходит растворение анодов (применяются аноды из железа и алюминия). При этом в раствор переходят катионы металлов, что в нейтральной среде приводит к образованию нерастворимых гидроксидов. Молекулы гидроксидов коагулируют, образуя хлопья, на которые адсорбируются примеси (отходы нефтепродуктов, мелкие взвешенные частицы и др.). Процесс очистки, как правило, начинается уже в электроореакторе, а заканчивается в следующей камере. На катоде электроореактора преимущественно протекает процесс выделения водорода, что повышает степень очистки в результате выноса коагулирующих частиц пузырьками газа. Основной проблемой при эксплуатации электроореактора является пассивация анодов. Пассивная пленка резко замедляет процесс образования катионов металлов, потенциал

анода смещается в область положительных значений и начинается процесс выделения кислорода. При выборе технологических условий работы электроореактора необходимо, чтобы потенциал анода был более отрицательным, чем потенциал начала пассивации соответствующего металла. Расчет потенциала осложняется при использовании анодов из разных металлов (железных и алюминиевых), так как неизвестно распределение тока между ними.

В настоящей работе предложен метод расчета потенциалов анодов из разных металлов и распределения тока в электроореакторе с комбинированными анодами.

Напряжение на электролизере U определяется [2] разностью потенциалов анода E_a и катода E_k , омическим падением напряжения в электролите ($\Delta U_{эл}$), падением напряжения в теле электрода ($\Delta U_{т.э.}$) и в контактах ($\Delta U_{конт}$).