

НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 621.352.6

Н. М. ГАМАНОВИЧ, Г. И. НОВИКОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ (ВТТЭ)

Топливные элементы на основе высокотемпературных электрохимических ячеек с разделенными газовыми пространствами позволяют использовать в качестве топлива наряду с оксидами углерода и водорода также и углеводороды (в виде природного газа, бензина, спиртов и др.). Рабочая температура ВТТЭ на основе оксида циркония и иттрия составляет 1070—1270 К, поэтому возможно термическое разложение метана [1], при котором частично образуются углерод и водород. Последний в последующем электрохимическом процессе окисляется, однако при неполном окислении углерод в виде сажи осаждается на электроде и выводит его из строя. Чтобы избежать углевыведения к метану обычно добавляют углекислый газ или воду. В результате паровой конверсии метана образуются монооксид углерода и водород, которые и участвуют в электродных процессах, окисляясь электрохимически до диоксида углерода и воды.

В работе [2] приведено технико-экономическое сравнение паровой и термической конверсии метана. Показано, что последний путь является наиболее экономически приемлемым. Этот способ конверсии получил дальнейшую теоретическую и экспериментальную проверку в работе [3]. В ней предложена и реализована на практике методика экспериментального определения составов анодного и катодного газов на входе и выходе электрохимической батареи, работающей в режиме электрохимического конвертера. Установлена зависимость между выходом водорода и средним значением эдс в батарее.

В настоящей статье излагаются результаты изучения процесса окисления природного газа на платиновых, никелевых и хромит-лантановых электродах, а также влияющие изменения давления топливного газа и газа окислителя, подаваемых в анодное и катодное пространство ВТТЭ на величину электрохимических параметров (напряжение, ток).

Исследование проводилось на сконструированной нами установке, работающей в режиме топливного элемента (рисунок). Установка включает высокотемпературный топливный элемент 1, в который входят электронагреватель 7, керамическая батарея 2 и газовый коллектор 6; приборы измерения температур, потенциала, напряжения и тока 3; блок предварительной подготовки топлива 4 и приборы контроля давления газов 5. Измерение температур производилось термомпарой ППР-1.

Керамическая батарея ВТТЭ собиралась из модулей, изготавливаемых последовательным соединением отдельных элементов — электрохимических ячеек [6]. Ячейки состава $0,9 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$ трубчатой формы с уширением конца трубки, длиной 10 мм и толщиной рабочей стенки 0,3—0,5 мм отливались на лабораторной установке для горячего литья под давлением. Приготовление шликера для отливки, сама отливка, предварительный и спекающий обжиг элементов проводились по мето-

дике, изложенной в работе [4]. Изготовленные элементы исследовались на газоплотность и обрабатывались этиловым спиртом перед нанесением электродных покрытий. Платиновые покрытия изготавливались из платинохлористо-водородной кислоты и азотнокислого цирконила с добавлением 10 мас. % шликерной массы по технологии, разработанной в Московском институте им. Курчатова. Хромит-лантановые покрытия синтезировались из азотнокислых солей лантана, хрома, марганца, стронция и циркония. Синтез проводился по методике, изложенной в ра-

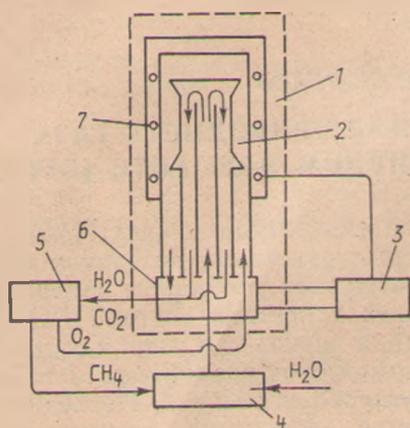


Схема малогабаритной высокотемпературной лабораторной установки на основе твердого электролита $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$: 1 — высокотемпературный элемент; 2 — керамическая батарея; 3 — приборы измерения потенциала, напряжения, тока и температуры; 4 — блок предварительной подготовки топлива; 5 — приборы контроля давления газов; 6 — газовый коллектор; 7 — электронагреватель

боте [5]. Полученный композиционный материал использован в качестве кислородного и топливного электродов. Удельное сопротивление материалов при рабочей температуре 1170 К топливного элемента в среднем получилось равным $7 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Коэффициент термического расширения (КТР) — $9 \cdot 10^{-6}$, что находится в соответствии с КТР керамической ячейки.

Для осуществления герметизации соединительных швов между отдельными элементами и элементов с газоподводами нами синтезирован высокотемпературный клей состава 70 мас. % талька и 30 мас. % оксида бария. Температура синтеза клея 1770 К, склеивания — 1450, размягчения — 1300 К. Кроме герметизации соединительных швов клей служит электроизоляционным материалом и обеспечивает механическую прочность. КТР клея и керамики близки между собой.

Электрохимическое исследование процесса окисления природного газа проводилось на единичных элементах модулей с платиновыми, никелевыми и хромит-лантановыми электродами. С целью предотвращения углевыведения на топливных электродах топливный газ разбавлялся паром 10%-ного насыщенного водного раствора этилового спирта при температуре 363 К. Избыточное давление смеси в анодное пространство составляло 0,15—0,30 атм. В качестве окислителя использовался кислород воздуха или баллонный кислород под давлением 0,2—0,4 атм.

В табл. 1 приведены результаты электрохимического окисления природного газа на различных электродах. Как видно из результатов, величины потенциала, напряжения и тока, полученные на хромит-лантановом электроде, сравнимы со значениями, полученными на марганитовом и никелевом электродах. Однако хромит-лантановый электрод устойчив в окислительной и восстановительной средах и в отличие от марганитового и никелевого электродов может использоваться в качестве кислородного и топливного электродов, что позволяет упростить процесс вжигания электродов и устранить возможность выхода из строя электрода в процессе длительной эксплуатации ВТТЭ.

Зависимость электрохимических величин (напряжения и тока) топливного элемента от изменения давления топливного газа и окислителя, подаваемых в анодное и катодное пространство ВТТЭ, изучалась на

платиновом и хромит-лантановом электродах при температуре 770—1170 К (табл. 2). С повышением давления топливного газа наблюдается некоторое повышение значений напряжения и тока при одном и том же нагрузочном сопротивлении. Увеличение давления кислорода по отношению к давлению топливного газа не приводит к увеличению этих значений. При неоднократном повторении опытов получаемые величины напряжения и тока не изменяются. При изменении величины нагрузоч-

Таблица 1. Результаты измерений потенциала, напряжения и тока на оксидных и никелевом электродах при 1170 К

Электрод	E, В	Под нагрузкой		
		V, В	I, мА	R, Ом
LaCrO ₃ (Sr, Zr, Mn)	1,100	0,775	23	522
La _{0,4} Sr _{0,6} MnO ₃	1,275	0,850	24	522
Никель	1,190	0,980	25	522

Таблица 2. Результаты измерений напряжения и тока на платиновом и хромит-лантановом электродах при 1170 К

P _{O₂}	P _{CH₄}	Платиновый электрод			Хромит-лантановый электрод		
		V, В	I, мА	R, Ом	V, В	I, мА	R, Ом
0,20	0,15	1,02	0,47	2200	0,76	0,60	500
0,20	0,20	1,05	0,48	2200	0,97	1,16	500
0,20	0,30	1,15	0,52	2200	1,02	1,18	500
0,40	0,30	1,07	0,50	2200	0,90	1,05	500

ного сопротивления (1000—15000 Ом) напряжение колеблется в пределах 0,9—1,15 В.

Результаты наших исследований позволяют сделать вывод о том, что созданный на основе оксида циркония и иттрия с хромит-лантановыми электродами ВТТЭ, использующий в качестве топлива природный газ, может применяться в виде источника напряжения малой мощности. Повышение мощности ВТТЭ возможно достигнуть путем замены в составе твердого электролита оксида иттрия на оксид скандия в качестве стабилизирующей добавки.

Summary

Laboratory installation was designed for investigation of high-temperature fuel element (HTFE). Fuel mixture composition for HTFE consisting of natural gas and saturated vapour of 10% water solution of ethyl alcohol was developed. The conclusion concerning the possibility of using HTFE, consisting of zirconium oxide and yttria with chromic-lanthanum fuel and oxygen electrodes, as a voltage source of low-power was drawn.

Литература

1. Коровин Н. В., Волощенко Г. Н., Смирнов В. Н. // Электрохимия. 1984. Т. 20, вып. 9. С. 1258—1260.
2. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П. // Химическая промышленность. 1980. № 11. С. 58—63.
3. Чиркун И. Э. Получение водорода методом высокотемпературной электрохимической конверсии метана: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1990.
4. Новиков Г. И., Чиркун И. Э., Гаманович Н. М. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 41—43.
5. Гаманович Н. М., Чиркун И. Э., Новиков Г. И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. № 5—6. С. 3—5.
6. Перфильев М. В., Демян А. К., Кузин Б. Л., Липинин А. С. Высокотемпературный электролиз газов. М., 1988.