

УДК.66.087

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ СО₂

К. Г. Большаков, Д. Г. Кондратьев, В. И. Матренин, А. Т. Овчинников, Б. С. Пospelов,
А. В. Потанин, А. С. Стихин, Е. Г. Шихов, И. В. Щипанов

Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск, Россия

E-mail: dima@ueip.ru

Поступила в редакцию 25.06.09 г.

Рассмотрен электрохимический способ очистки воздуха от углекислого газа при работе электрохимической ячейки в режиме кислородного насоса. Предложен механизм удаления СО₂. Рассмотрено влияние ряда параметров на процесс удаления СО₂. Предложена схема использования модуля очистки воздуха от СО₂ в комплекте с батареей щелочных топливных элементов. Предложен способ декарбонизации щелочного электролита.

Ключевые слова: щелочной водородно-кислородный топливный элемент, электрохимический способ очистки воздуха, декарбонизация

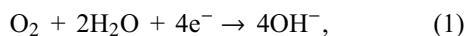
The method for air purification from carbon dioxide gas in operating electrochemical cell at oxygen pump mode is considered. The work suggests a mechanism of CO₂ removal. The effect of a number of parameters to CO₂ removal is discussed. A scheme of module application for air purification from CO₂ completed with Alkaline Fuel Cell Stack (AFCS) is proposed. Provided is a method for alkaline electrolyte decarbonization.

Key words: alkaline hydrogen-oxygen fuel cell, electrochemical technique of air purification, decarbonization

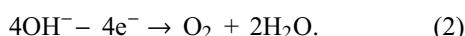
ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было показано, что щелочной водородно-кислородный топливный элемент (ТЭ) может быть использован для очистки воздуха от углекислого газа. Такой способ интересен тем, что в процессе очистки идёт и генерация энергии, т. е. этот метод практически оказывается энергетически беззатратным, но неудобен он тем, что здесь необходимо иметь постоянную продувку водорода, поскольку при работе на воздухе будет идти постоянное выделение СО₂. Постоянная же продувка водорода, учитывая взрывоопасность последнего, вряд ли может быть приемлема во всех случаях, особенно при использовании ТЭ на транспорте.

В настоящей статье рассматривается другой электрохимический способ очистки воздуха от углекислого газа. Этот способ заключается в использовании процессов, протекающих в так называемом «кислородном электрохимическом насосе», когда на электроды в щелочном электролите подаётся напряжение, при этом на катоде кислород будет поглощаться по реакции:



а на аноде выделяться:

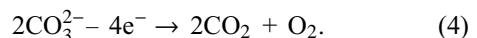


Если же теперь в катодную камеру подать вместо кислорода воздух, то вместе с электрохимической реакцией поглощения кислорода пойдёт реакция карбонизации электролита. Как показано

в работе [1], эта реакция, скорее всего, носит химический характер, поскольку карбонизация имеет место при наличии СО₂ как в водородной камере, так и в кислородной, т. е. процесс карбонизации не зависит от потенциала:



На аноде же в этом случае параллельно с реакцией (2) начнётся выделение СО₂ по реакции:



Поглощение и выделение СО₂ в таких условиях подтверждено экспериментально. Анализ электролита в щелочном топливном элементе после его работы на воздухе показал наличие в нём только КОН и K₂CO₃.

Для повышения эффективности работы очистителя воздуха (декарбонизатора) с точки зрения снижения энергопотребления и уменьшения количества кислорода, потребляемого в катодной камере, необходимо минимизировать на аноде долю реакции (2) при увеличении доли реакции (4).

Следует отметить, что в чистом виде процесс по реакциям (1), (3), (4) провести пока не удалось, т. е. вместе с процессом очистки воздуха от СО₂ всегда присутствовал процесс перекачки кислорода — реакции (1) и (2).

Для дополнительной проверки высказанных предположений были проведены специальные эксперименты по замене в катодной камере воздуха на азот, т. е. таким образом была исключена возможность протекания реакции (1). Все эксперименты, представленные в этой статье, проводились на той

же 6-элементной батареи с матричным электролитом, что и в работе [1], при этом напряжение ограничивалось величиной 7 В, а ток – 2 А. Воздух (а затем азот) подавался в катодную камеру, а по выходе из неё поступал в анодную камеру. Расход воздуха во всех случаях был равен 6 л/мин через весь модуль. Содержание CO_2 в газах контролировалось на выходе из обеих камер с помощью газоанализаторов «Гамма-100». Во избежание выпадения осадков карбонатов в камерах газы перед поступлением в катодную камеру увлажнялись (см. [1]).

Перед заменой воздуха на азот содержание CO_2 после катодной камеры составляло 4.6 ppm, а после анодной – 580 ppm, напряжение на модуле было равно 6.2 В, ток – 2 А. Изменение содержания CO_2 в газе, выходящем из анодной камеры, в зависимости от времени показано на рис. 1. Кислород в азоте, поступающем в катодную камеру в пределах чувствительности прибора «Гамма – 100», отсутствовал.

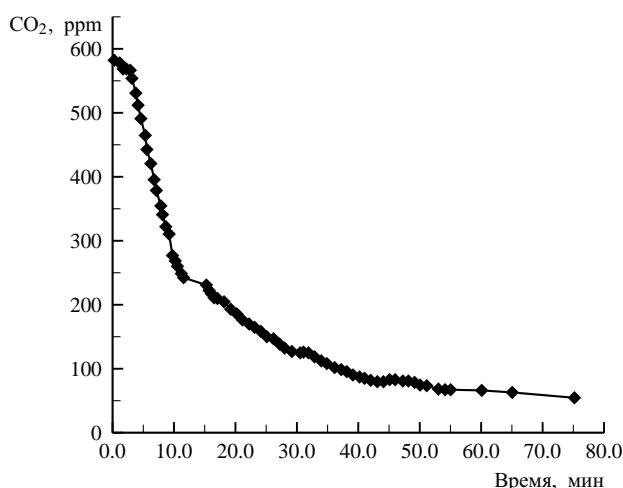


Рис. 1. Изменение содержания CO_2 на выходе из анодной камеры при подаче в катодную камеру азота

Эксперимент продолжался в течение 75 минут. За это время содержание CO_2 в газе, выходящем из анодной камеры, снизилось до 56 ppm; напряжение вначале повысилось до 7.0 В, а затем постепенно понизилось до 6.2 В; ток вначале понизился до 1.2 А, а затем повысился до 2.0 А.

При повторной подаче в катодную камеру воздуха напряжение на батарее установилось на уровне 5.5 В, ток – на уровне 2 А, содержание CO_2 на выходе из анодной камеры поднялось до 400–450 ppm. Содержание CO_2 на выходе из катодной камеры в течение всех экспериментов находилось на уровне 410 ppm.

Когда же в катодную камеру подали чистый кислород (CO_2 отсутствует) напряжение и ток сохранились на прежнем уровне, а содержание CO_2 в газе, выходящем из анодной камеры, хотя и понизилось до 180 ppm, но оставалось достаточно высоким. Повышение тока на модуле до 5.5 А (напряжение повысилось до 7 В) привело к увеличению скорости выхода CO_2 до ~ 850 ppm.

Таким образом, проведённые эксперименты показали, что при подаче вместо воздуха азота, т. е. при исключении реакции (1), процесс декарбонизации электролита и выделения CO_2 начинает затухать. При этом мгновенного прекращения процесса не происходит, по нашему мнению, потому, что в поток азота в катодной камере начинает выделяться адсорбированный на стенках трубопроводов и растворённый в воде увлажнителя кислород. По мере расходования этого кислорода выделение CO_2 снижается. В конце эксперимента ток установился на уровне 2 А (~ 11.4 mA/cm²), а напряжение – на уровне ~ 6 В (1 В – на элемент), что заметно меньше напряжения, необходимого для разложения воды. Причина установления столь высокой величины остаточного тока в настоящее время не ясна. Возможно, это связано с восстановлением и окислением материалов, входящих в состав используемых в экспериментах анодов и катодов. Возобновление выделения CO_2 после подачи в катодную камеру воздуха подтверждает, что в процессе проведения эксперимента с азотом существенной декарбонизации электролита не произошло.

Продолжение выделения углекислого газа после замены воздуха на чистый кислород и возрастание скорости этого выделения с увеличением тока, на наш взгляд, дополнительно подтверждает высказанное предположение о том, что процесс выделения CO_2 на аноде электрохимической ячейки из закарбонизованного электролита имеет электрохимический характер и для его протекания необходимо обеспечить электрохимическое потребление O_2 на катоде. Снижение скорости выделения углекислого газа практически в два раза при переходе с воздуха на чистый кислород, по-видимому, связано с прекращением поглощения CO_2 по реакции (3) на катоде и соответственно с повышением доли вклада в анодный электрохимический процесс реакции (2).

В ходе проведённых экспериментов было обнаружено, что степень увлажнения поступающего в катодную камеру воздуха не только предотвращает появление в газовых камерах сухих осадков K_2CO_3 , но и существенным образом влияет на степень очистки воздуха от CO_2 . Полученные результаты представлены на рис. 2.

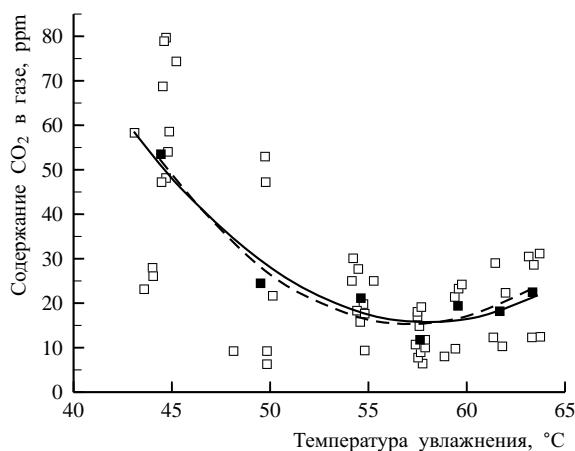


Рис. 2. Зависимость содержания CO_2 в выходящем из катодной полости воздухе от температуры увлажнения: \square — экспериментальные точки, \blacksquare — средние значения по экспериментальным точкам; — линия аппроксимации; - - - полиномиальная линия по средним значениям

Из рисунка видно, что существует некоторый оптимум по температуре увлажнения воздуха, при котором поглощение углекислого газа из воздуха максимально. При снижении увлажнения (уменьшение температуры) поглощение CO_2 заметно ухудшается. Это, по-видимому, связано с тем, что граница электролита в пористом катоде в этом случае сдвигается внутрь пористой среды и контакт молекул CO_2 с KOH затрудняется. При чрезмерном же увлажнении вся пористая поверхность электрода покрывается плёнкой щёлочи, и это приводит к снижению поверхности, участвующей в поглощении углекислого газа.

На степень очистки воздуха от углекислого газа заметно влияют пропускаемый через электрохимическую ячейку ток и концентрация щёлочи, которой заправлена ячейка. Соответствующие экспериментальные зависимости показаны на рис. 3.

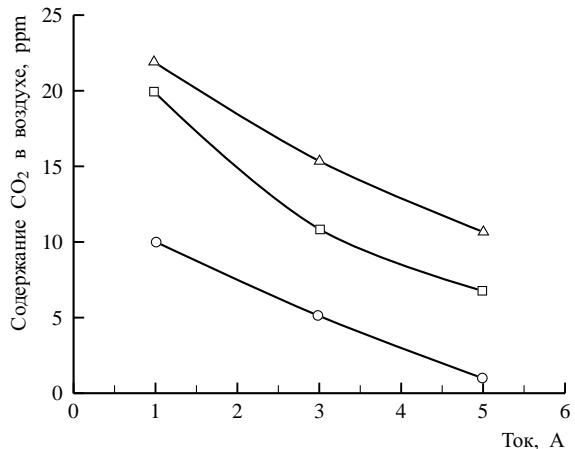


Рис. 3. Зависимость содержания CO_2 в воздухе, выходящем из катодной камеры, от тока нагрузки при различных концентрациях заправочной щёлочи: \circ — 12 моль/л; \square — 7 моль/л; \triangle — 3 моль/л

Увеличение тока повышает количество образующихся по реакции (1) ионов OH^- , ускоряя тем самым реакцию карбонизации. При этом, как уже указывалось выше, увеличивается и скорость выделения CO_2 в анодной камере, что, по-видимому, является естественным, поскольку повышение тока ведёт к повышению скорости доставки ионов CO_3^{2-} к аноду. К сожалению, повышение тока приводит и к увеличению перетекания кислорода из катодной камеры в анодную, снижая тем самым концентрацию кислорода в очищаемом воздухе. Поэтому как с точки зрения уменьшения энергетических затрат, так и с точки зрения снижения нежелательных потерь кислорода, очистку воздуха от углекислого газа надо проводить при минимально возможном токе.

Повышение заправочной концентрации электролита, как видно из рис. 3, также увеличивает степень очистки воздуха от CO_2 . Однако при более высокой концентрации электролита необходимо более жёстко поддерживать температуру увлажнения воздуха, поступающего в катодную камеру, так как при недостаточном увлажнении в газовых камерах возможно образование осадков, а при переувлажнении — вытекание электролита из ТЭ.

Общее время работы модуля-очистителя в режиме очистки воздуха от CO_2 составило более 1000 ч, и в течение всего этого времени при поддержании оптимальных условий увлажнения модуль обеспечивал надёжную очистку воздуха от CO_2 . На рис. 4 представлен один из этапов работы очистителя, заправленного щёлочью с концентрацией 7 моль/л.

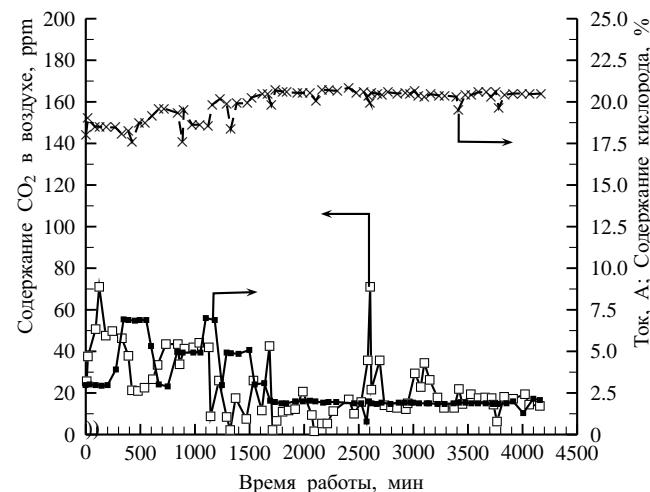


Рис. 4. Изменение содержания CO_2 и кислорода в воздухе, выходящем из катодных камер батареи во времени: \square — содержание CO_2 на выходе; \blacksquare — ток; \times — содержание кислорода в воздухе на выходе

Принципиальная схема работы батареи щелочных ТЭ с использованием описанного выше способа очистки воздуха от CO_2 показана на рис. 5.

Воздух, подаваемый в батарею щелочных топливных элементов 3 насыщаясь парами воды в увлажнителе 1, проходит через катодную полость электрохимического модуля 2, где CO_2 взаимодействует со щелочным электролитом. При этом образуется карбонат калия, который растворяется в электролите, а воздух очищается от углекислого газа. Далее воздух, очищенный от CO_2 , поступает в катодные камеры батареи топливных элементов 3. Выходящий из батареи воздух, обеднённый по кислороду, подаётся в анодную полость электрохимического модуля 2, где сдувает с анодов электрохимически выделившийся диоксид углерода в атмосферу. В качестве анодного газа в батарее топливных элементов 3 используется водород. В батарее водород насыщается парами воды и далее поступает во влагоотделитель 4, где вода конденсируется. Насос 5 обеспечивает циркуляцию водорода в замкнутом контуре «батарея — влагоотделитель». Вода из влагоотделителя 4 подаётся в увлажнитель 1.

В случае если вся вода, нарабатываемая батареей ТЭ, удаляется с помощью воздуха, влагоотделитель должен быть переставлен на воздушную линию и вода из него подаваться в увлажнитель.

Рассмотренный способ очистки воздуха от CO_2 может применяться для обеспечения непрерывной длительной устойчивой работы водородо-воздушных ТЭ со щелочным электролитом в течение сотен и даже тысяч часов.

Поскольку содержание CO_2 в воздухе невелико (300400 ppm), энергетические затраты на проведение такой очистки также не будут чрезмерными. Наши предварительные оценки по результатам проведённых экспериментов с учётом сопровождающего процесс очистки перетекания кислорода показывают, что энергетические затраты на этот процесс не будут превышать 4 % от полной электрохимической мощности батареи топливных элементов.

Опыт работы с электрохимическим генератором «Фотон» показал, что даже при работе на сравнительно чистых с технической точки зрения водороде и кислороде (по ГОСТ 302280 и ГОСТ 358378 соответственно) в электролите накапливается карбонат калия. В работе [2] показано, что через 5000 ч функционирования $\sim 40\%$ КОН перешло в K_2CO_3 . При этом напряжение каждого ТЭ при плотности тока 220 mA/cm^2 в среднем понизилось на ~ 130 мВ. Оказалось, что 75 % этих потерь можно вернуть путём замены закарбонизованного электролита на чистый. Таким образом, при работе со щелочными ТЭ опасность карбонизации электролита есть практически всегда, и поэтому

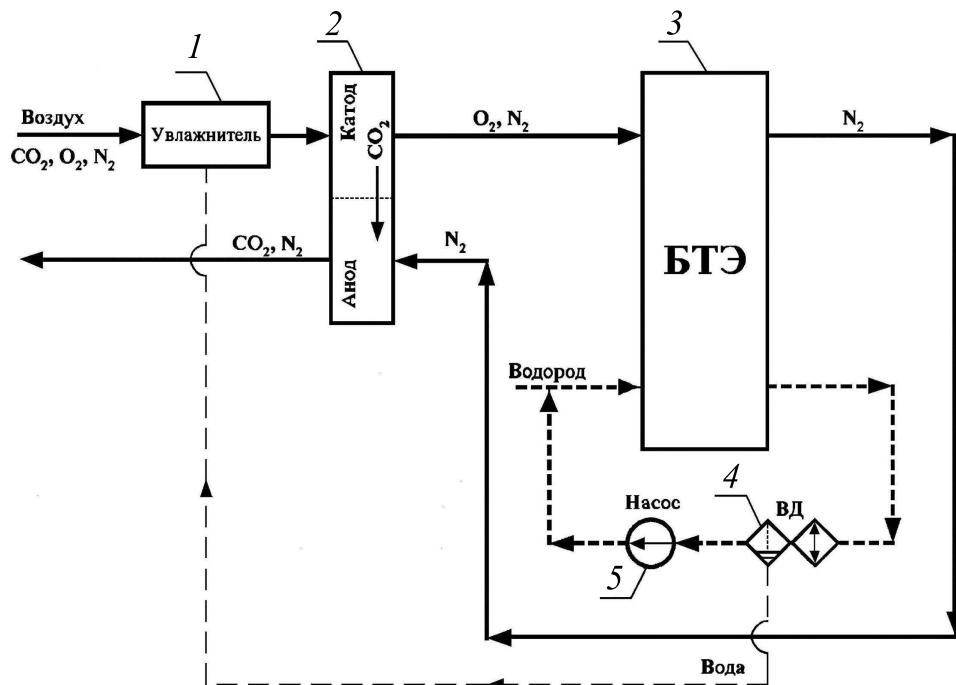


Рис. 5. Схема функционирования батареи щелочных топливных элементов с электрохимическим модулем очистки воздуха от CO_2

необходим метод периодической очистки батареи щелочных ТЭ от карбонатов калия. Один из таких методов прямо вытекает из результатов экспериментов, описанных в этой работе. Для проведения декарбонизации необходимо в кислородные камеры подать кислород, а водородные камеры продувать любым инертным газом, например азотом. При подаче на электроды соответствующего напряжения на катоде (кислородном электроде) начнётся поглощение кислорода по реакции (1), а на аноде (водородном электроде) — выделение CO₂ по реакции

(4), причём такая очистка щёлочи от карбонатов может проводиться на батарее как с циркулирующим, так и с матричным электролитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев Д. Г., Матренин В. И., Овчинников А. Т., Поступов Б. С., Потанин А. В., Стихин А. С., Шихов Е. Г., Щипанов И. В. // Электрохим. энергетика. 2009. Т.9, № 2, С.110–112.
2. Доклад на Первом Всероссийском семинаре по топливным элементам. Обнинск, 2003.