

15. KÜTUSEELEMENDID

Kui juhtida elektrit vette, paigutades sinna kaks elektroodi, siis tekib vees keemiline reaktsioon – elektrolüüs, kus ühel elektroodil eraldub vesinik, teisel hapnik. Pöördprotsessi ehk kütuse keemilise energia otse elektrienergiaks muutmise võimaluse avastas vesinik-hapnik-kütuseelemendil 1839. aastal jurist ja amatöörfüüsik William Grove. Vesinik reageerib ühel ja hapnik teisel elektroodil ning tekib elektrivool.

Praktilist kasutust hakkas kütuseelement leidma 1960. aastate keskel USA kosmoselaevade elektrienergia allikana. Alates sellest ajast on kütuseelementide kasutuselevõtt olnud üheks raskeimaks tehniliseks probleemiks. On välja töötatud mitmeid kütuseelemendi tüüpe, kuid esialgu on nad energiaallikana kallid. Siiski on juba kasutusel sadu pooltööstuslikke kütuseelemente. Võtmeküsimuseks on keemia- ja füüsikaalased fundamentaaluuringud uute materjalide, struktuuride ning tehnoloogiliste lahenduste leidmiseks. Kõrge hinna üheks põhjuseks on ka see, et kütuseelemendid pole veel jõudnud seeriatootmisse.

Auru- ja gaasiturbiinides ning sise põlemismootoris muudetakse kütuse keemiline energia algul soojuseks, siis mehaaniliseks ja lõpuks elektrienergiaks. Kütuseelemendis muutub kütuse keemiline energia suhteliselt madalal temperatuuril otse elektrienergiaks.

Kütuseelement (*fuel cell*) on akupatareiga sarnane elektrokeemiline seade, mis genereerib maagaasist või teistest süsivesinikest elektrienergiat. Protsessi kõrvalproduktideks on soojus ja puhas vesi. Enamik kütuseelemente tarbib kütusena vesinikku.

Kütuseelemendil pole liikuvaid osi ja ta võib remondita töötada pikka aega, palju kauem kui turbiin või sise põlemismootor. Kütuseelemendi kasutegur põhimõtteliselt ei sõltu seadme suurusest.

Tarbija vahetus läheduses paiknemise tõttu puuduvad elektrienergia ja soojuse ülekandekaod.

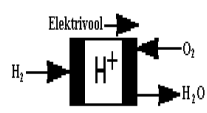
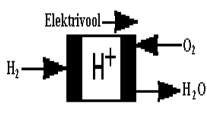
15.1. Vesinik kütusena

Kütuseelement kasutab kütusena puhast vesinikku või vesinikku sisaldavaid aineid (näiteks maagaas, naftaproduktid, metanool).

Kütuseelemendi tööks vajalikku vesinikku võib saada vee elektrolüüsiga või maagaasi lagundamisel (reformimisel). Reformimine toimub veeauruga katalüsaatori juuresolekul. Madaltemperatuurilistel maagaasil töötavatel kütuseelementidel on seetõttu vajalik eraldi seade (aurugeneraator) veeauru tootmiseks. Kütuseelementides toimuvad reaktsioonid ja elektriliste üleminekute skeemid on esitatud tabelis 15.1.

Tabel 15.1

Kütuseelementides toimuvate reaktsioonide koondtabel ja elektrilised üleminekud

Kütuseelemendi tüüp	Anood	Katood	Reformer	Lisareformer	Anood Katood
Fosforhape-elektrolüüdiga PAFC	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$	$CH_4 + H_2O \Rightarrow 3H_2 + CO$ $CH_4 + 2H_2O \Rightarrow 4H_2 + CO_2$	$CO + H_2O \Rightarrow H_2 + CO_2$	
Polümeer-elektrolüüt-membraaniga PEMFC	$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$	$CH_4 + H_2O \Rightarrow 3H_2 + CO$ $CH_4 + 2H_2O \Rightarrow 4H_2 + CO_2$	$CO + H_2O \Rightarrow H_2 + CO_2$	

Tabeli 15.1 järg

Kütuse- elemendi tüüp	Anood	Katood	Reformer	Lisareformer	Anood	Katood
Sula karbonaat- elektrolüüdiga MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \Rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \Rightarrow CO_3^{2-}$				
Tahke oksiid- elektrolüüdiga SOFC	$H_2 + O^{2-} \Rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \Rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \Rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \Rightarrow O^{2-}$				

Kõrgetemperatuurilistes kütuseelementides saab maagaasi kasutada otse, reformimine toimub elemendis, kasutades selleks seal eraldunud soojust.

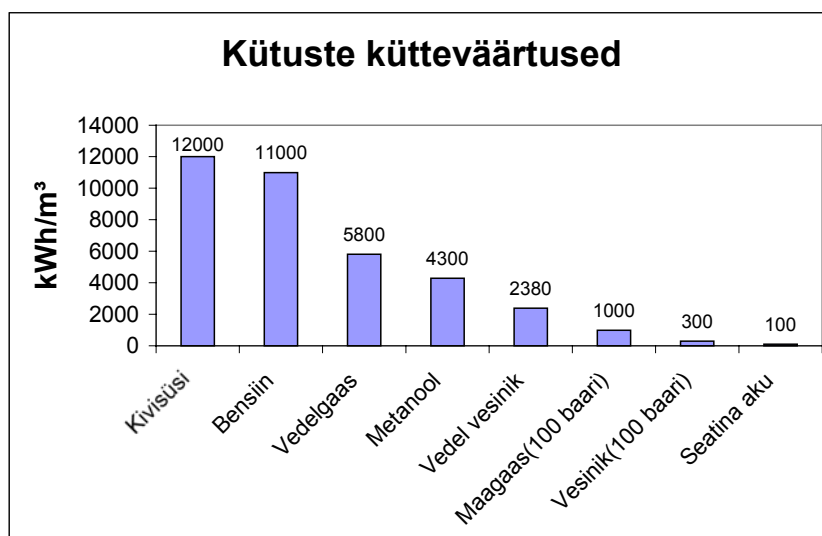
Maagaasist vesiniku tootmisel ja selle kasutamisel kütuseelemendis vabaneb sama palju süsihappegaasi kui tema põletamisel. Igal kütuse põletamisel sõltub emiteeritava süsihappegaasi kogus väljastatava energiaühiku kohta seadme kasutegurist.

Teine võimalus vesiniku tootmiseks on vee hüdrolyüs. Elektrolüütiliselt tasub vesinikku toota ainult odava elektrienergia – tuule-, hüdro-, päikese-, aga ka tuumaenergia abil. Kuigi viimasel 25 aastal on elektrolüüsiks kasutusele võetud täiesti uued tehnoloogiad, ei ületa elektrolüüsrite kasutegur 80%. Samas on selge, et elektrienergia toodetud vesinik pole kunagi konkurentsivõimeline metaanist (maagaasist) toodetava vesinikuga.

Katsetatakse veel termokeemilise, bioloogilise ja termilise lagundamise meetodite arendamisega. Üheks probleemiks vesinikuenergeetika arendamisel on vesiniku ladustamine tema mahulise (mahuühiku) kütteväärtuse väiksuse tõttu (vt joonis 15.1).

Kütuseelement annab võrreldes teiste meetoditega suhteliselt odava lahenduse energia salvestamiseks (akumuleerimiseks) vesiniku näol. Seega võib kütuseelementide ja elektrolüüsrite kasutuselevõtt nende töökindluse suurenedes ning hinna alanedes mõjutada positiivselt alternatiivsetel energiaallikatel baseeruvat energia tootmist.

Kuigi vesinik on kütuseelemendile kõige sobivam kütus, katsetatakse ka metanooli ja maagaasi.



Joonis 15.1. Kütuste mahuühiku kütteväärtused

15.2. Kütuseelemendi tööpõhimõte

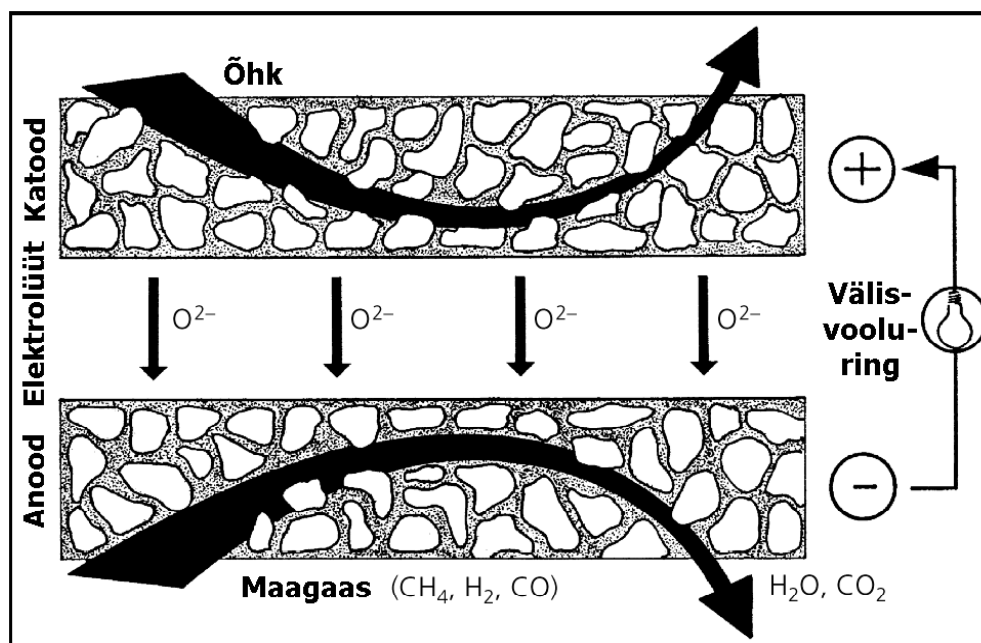
Vesiniku põlemisel peavad vesinik ja hapnik kontakteeruma ning vahetama elektrone. Kütuseelemendis on elektronide vahetus eraldatud aatomite kontaktist. Kahte elementi eraldav elektrolüüt lubab ühte kahest, kas vesiniku või hapniku ioonil läbida elektroodidevaheline vahemik. Reaktsiooniks vajalik elektronide vahetus vesiniku ja hapniku vahel ei toimu mitte läbi elektrolüüdi, vaid välist elektriringi pidi. Tekib alalisvool. Sobiva elektrolüüdi leidmine, mis lubaks liikuda hapniku või vesiniku aatomitel, kuid väldiks elektronide liikumise, on üheks võtmeküsimuseks kütuseelementide väljatöötamisel. Kütuseelemente liigitatakse kasutatava elektrolüüdi järgi. Elektrolüütideks kasutatakse leelist, fosforhapet, vedelaid (ehk sula-) karbonaate, tahkeid oksiide jne. Vastavalt sellele on erinevad ka kütuseelementide töötemperatuurid (80...900 °C).

Kütuseelement koosneb katalüsaatorit (plaatina, nikkel) sisaldavatest poorsetest elektroodidest, mille vahel on elektrolüüt-ioonmembraan. Väga kõrgel temperatuuril töötavatel kütuseelementidel võib katalüsaator ka puududa. Anoodile juhitakse vesinik (või vesinikku sisaldavad ained) ja katoodile hapnik (õhk).

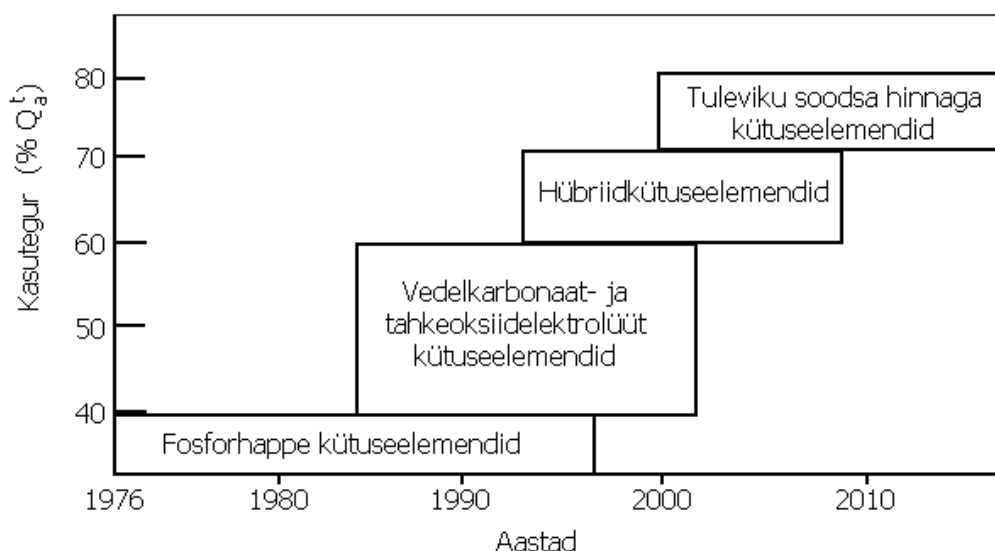
Kütuseelemente jagatakse töötemperatuuri alusel kolme liiki:

- madalatemperatuurilised – kuni 120 °C;
- kesktemperatuurilised – 200...500 °C;
- kõrgetemperatuurilised – 500...1200 °C [15].

Üks kütuseelement genereerib alalisvoolu pingega ~1 V või vähem. Pinge on võrdeline välise koormusega. Pinge-voolu karakteristikud on paremad polümeermembraan- ja tahkeoksiid-elektrolüüdiga kütuseelementidel. Kasutatakse kütuseelemendi patareisid, kus üksikud kütuseelemendid on ühendatud järjestikku. Tüüpiline kütuseelement on umbes 5 mm paksune plaat (on ka silindrilisi kütuseelemente). 400 üksikust kütuseelemendist 230 V pinget andev patareid on kuni 3 meetri paksune (kaasa arvatud ka plaate kinni hoidvad ja üksteise vastu suruvad rakised). Gaase reaktsiooniks sisse- ja ärajuhtivad kanalid kinnitatakse kütuseelemendi külge tihenditega. Peab olema tagatud kanalite elektriline isoleeritus ja soojuspaisumine. Võib olla ka, et gaasid juhitakse sisse ja ära kütuseelemendi sisemiste kanalite kaudu.



Joonis 15.2. Kütuseelemendi tööpõhimõte



Joonis 15.3. Kütuseelementide arengusuunad

Tabel 15.2

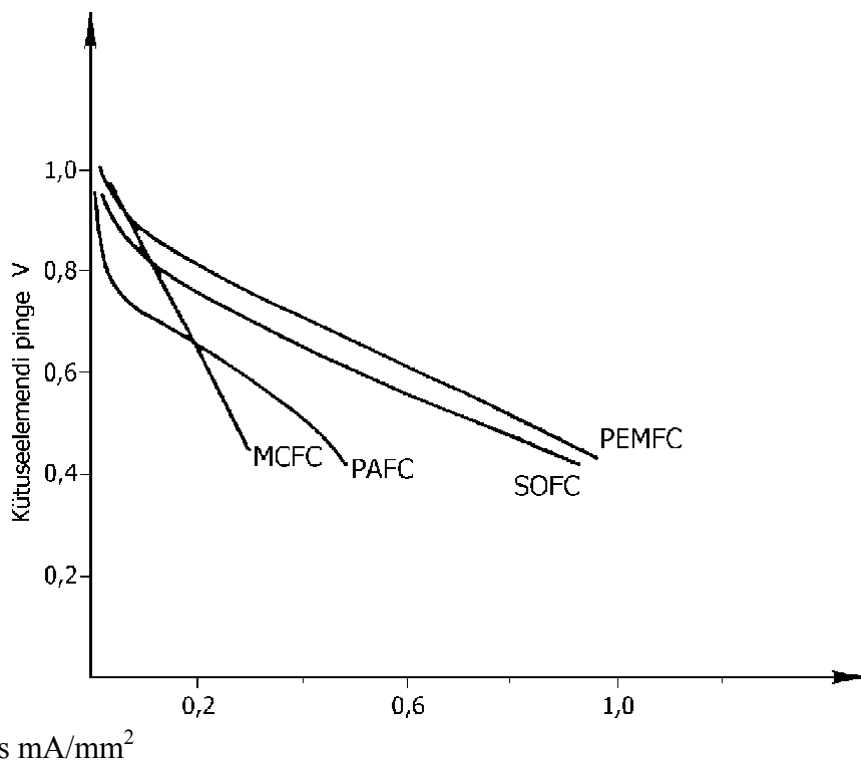
Kütuseelementide põhitüüpide näitarvud ja kasutusvaldkonnad

Tüüp	Töötemperatuur °C	Kütus	Oksüdant	Elektriline kasutegur % teor/prakt	Kasutamine
Leelis-AFC	60...90	H ₂	O ₂	83/60	Kosmos, sõjandus
Polümeer-membraan-PEMFC	80...90	H ₂	O ₂ , õhk	83/60	Väikese võimsusega elektri tootmine (transport)
Fosforhappe-PAFC	160...200	Maagaas H ₂	õhk	80/55	Elektri ja soojuse koostootmine 100 kW _e kuni 1 MW _e
Sulakarbonaat-MCFC	650...700	Maagaas, kivisöegaas	õhk	78/55	Elektri ja soojuse koostootmine Kõrgetemp. soojus kuni 100 kW _e
Tahkeoksiid-SOFC	800...1000	Maagaas, kivisöegaas	õhk	73/60...65	Elektri ja soojuse koostootmine Kõrgetemp. soojus 10...100 kW _e

15.3. Enamkasutatavate kütuseelementide tüübid

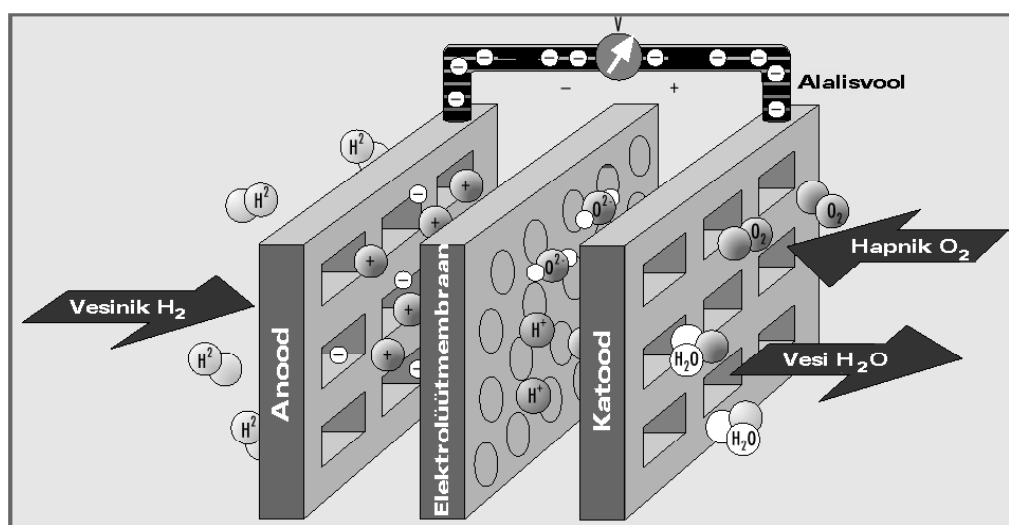
AFC (*alkaline fuel cell*) – leeliselektrolüüdiga kütuseelement. Töötemperatuur 60...90 °C. Elektrolüüdiks on 30% kontsentratsiooniga KOH lahus. Reagentideks on puhas hapnik ja vesinik. Kasutatakse kosmosesõidukites. Vajab ülipuhast vesinikku ja hapnikku.

PEMFC, ka **PEM** (*proton exchange membrane fuel cell*, ka *polymer electrolyte membrane fuel cell*) – prootonivahetusmembraaniga (polümeerelektrolüütmembraaniga) kütuselement. Tahkest polümeerelektrolüüdist õhuke plaat (Nafion®) asetseb kahe peenikesi plaatinaosakesi katalüsaatorina sisaldavate poorsete grafiitelektroodide vahel. Elektroodidele juhitakse hapnik ja vesinik. Maagaas peab olema reformeris eelnevalt vesinikuks muudetud. Töötemperatuur 60...100 °C. Kuna kütuselement ei sisalda agressiivseid aineid, on ta eelistatuim transpordivahendis kasutamiseks.

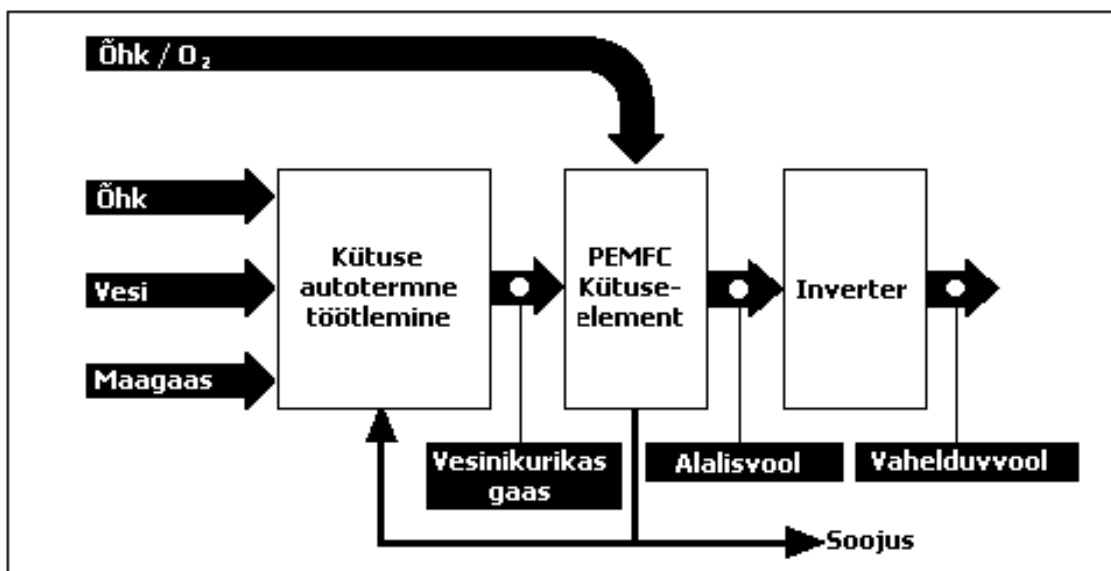


Voolutihedus mA/mm²

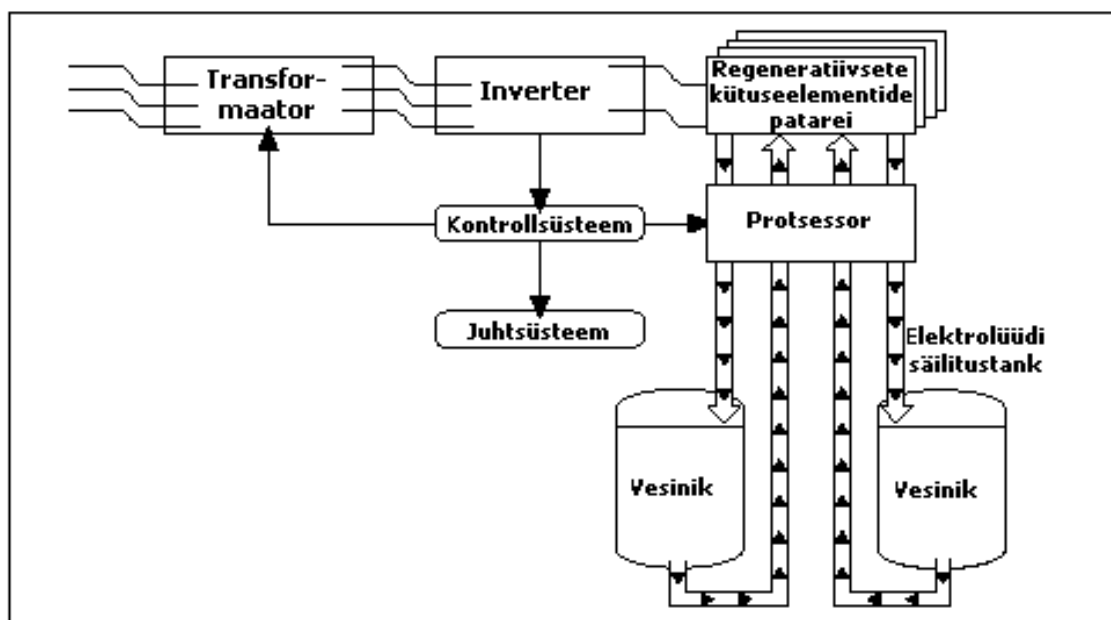
Joonis 15.4. Kütuseelementide elektrilised tunnussuurused



Joonis 15.5. PEM-tüüpi kütuseelemendi tööõhimõte

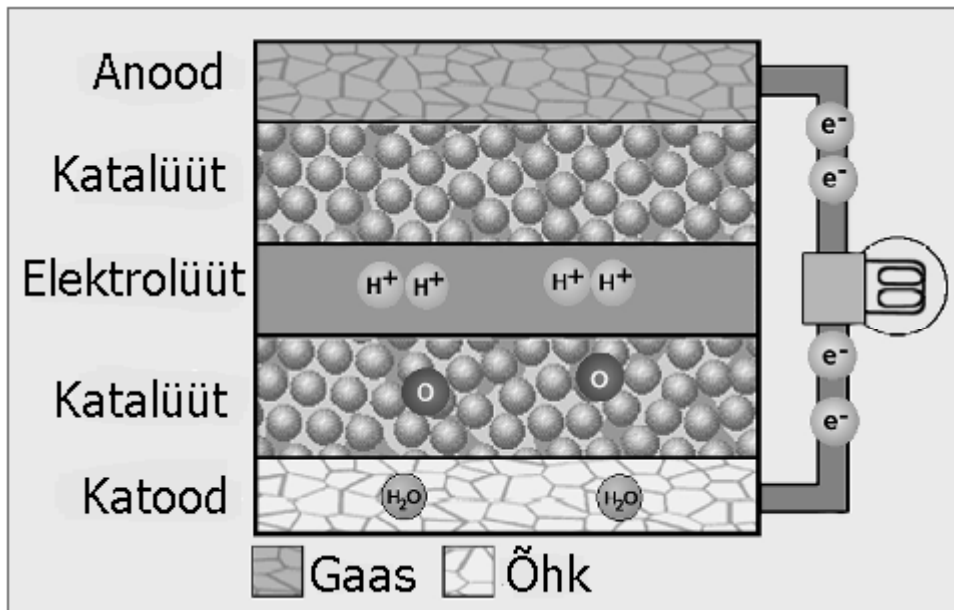


Joonis 15.6. PEM-tüüpi kütuseelementidega energiaseade

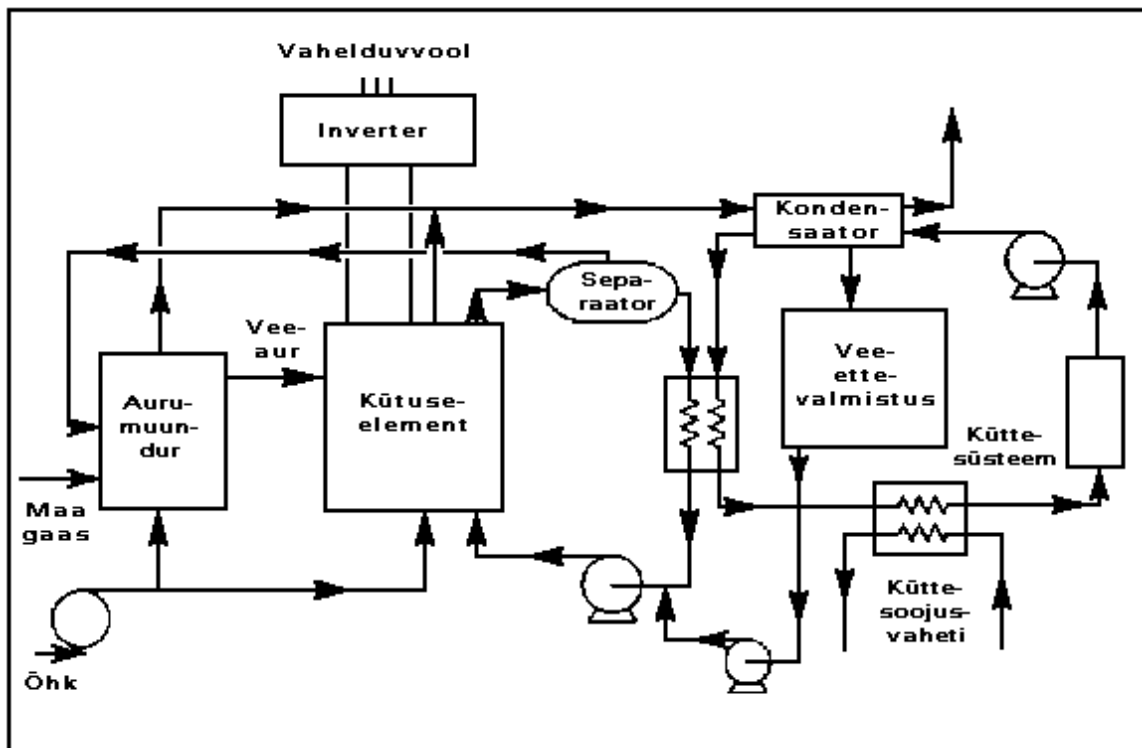


Joonis 15.7. Regeneratsiooniskeemil töötav PEM-kütuseelement

PAFC (*phosphoric acid fuel cell*) – fosforhape(H_3PO_4)-elektrolüüdiga kütuseelement. Vesinikku toodetakse maagaasist või metanoolist väljaspool kütuselementi asetsevas reformeris. Oksüdeerijaks on õhk. Praegusel ajal on see kõige enam arendatud tehnoloogia statsionaarsetes seadmetes kasutamiseks. Euroopas, Ameerika Ühendriikides ja Jaapanis on kasutusel 11...25 MW demonstratsiooniseadmed. Kuni 200 °C töötemperatuuri tõttu on sobiv kasutada elektrienergia ja soojuste koostootmiseks.

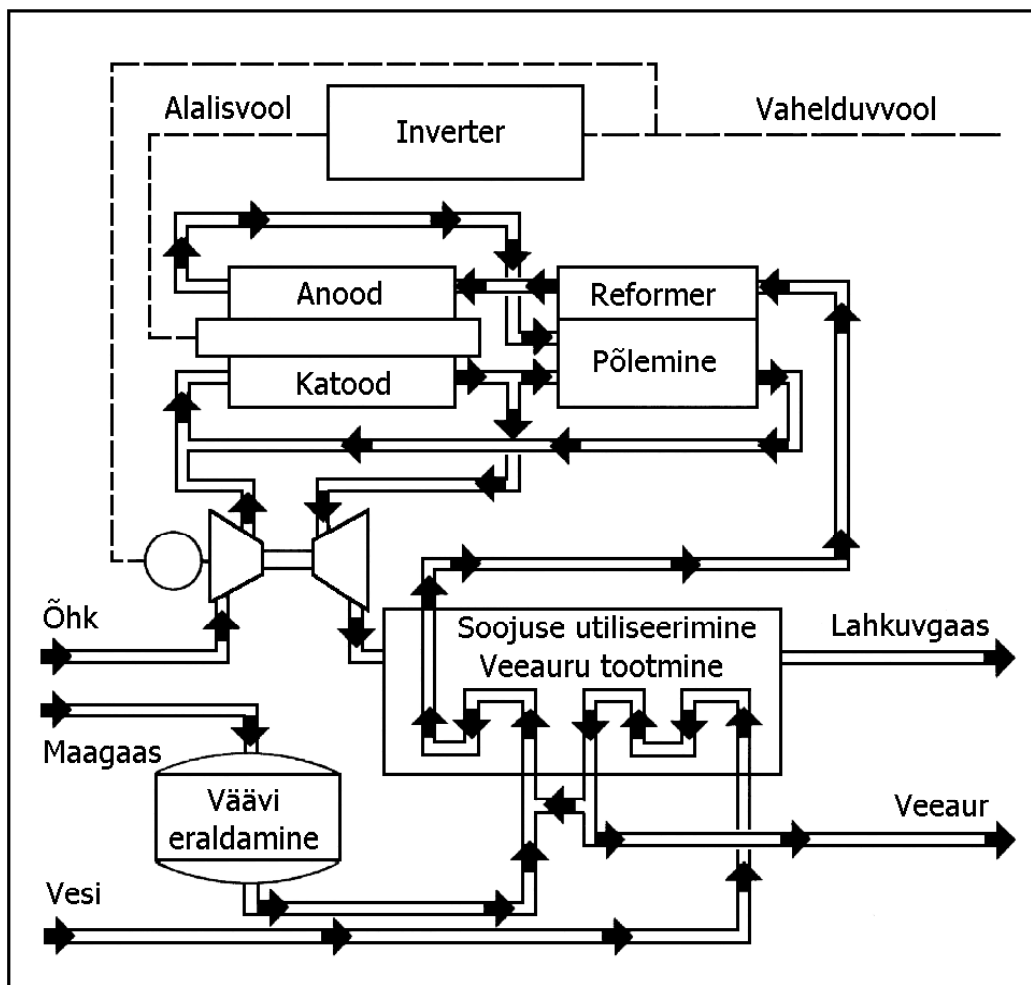


Joonis 15.8. PAFC-tüüpi kütuseelemendi tööpõhimõte



Joonis 15.9. Fosforhappe-elektrolüüdiga kütuseelemente kasutav energiaseade

MCFC (*molten carbonate fuel cell*) – sulakarbonaat-elektrolüüdiga kütuseelement. Elektrolüüdiks on eutektiline segu 68% Li_2CO_3 ja 32% K_2CO_3 , mis töötemperatuuril 650...800 °C on vedelas olekus. Kütuseks on gaaside H_2 , CO ja CO_2 segu, mis saadakse maagaasi või ka kivisöögaasi reformimisel. Ei ole vaja kasutada kallist katalüsaatorit. Kõrge töötemperatuuri tõttu on võimalik kütuseelemendisene kütuse reformimine. Seega kasutab kütuseelement osaliselt ka ise vabanevat soojust. Kütuseelement on sobiv elektri ja soojuste koostootmiseks.

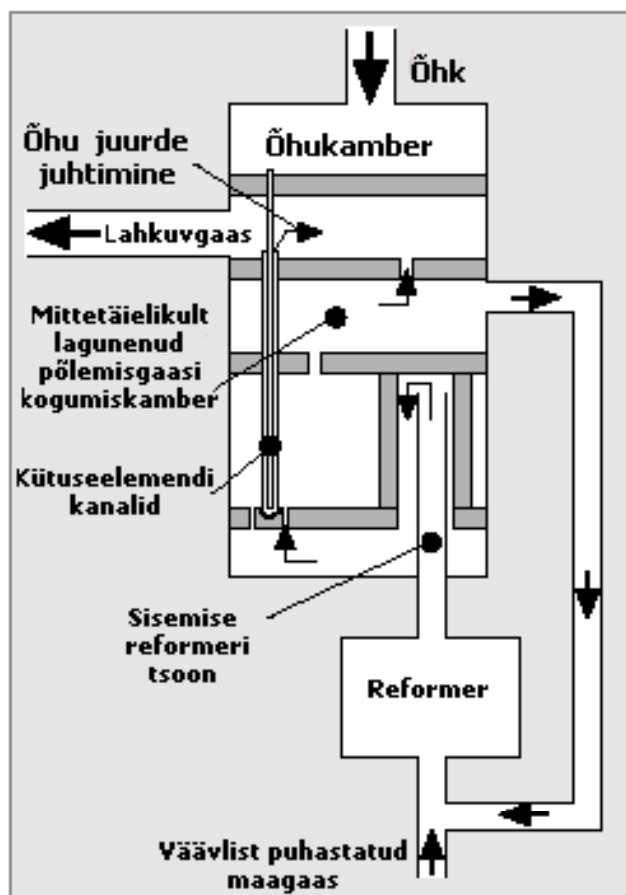


Joonis 15.10. Vedelkarbonaat-elektrolüüdiga kütuseelementidega energiaseade

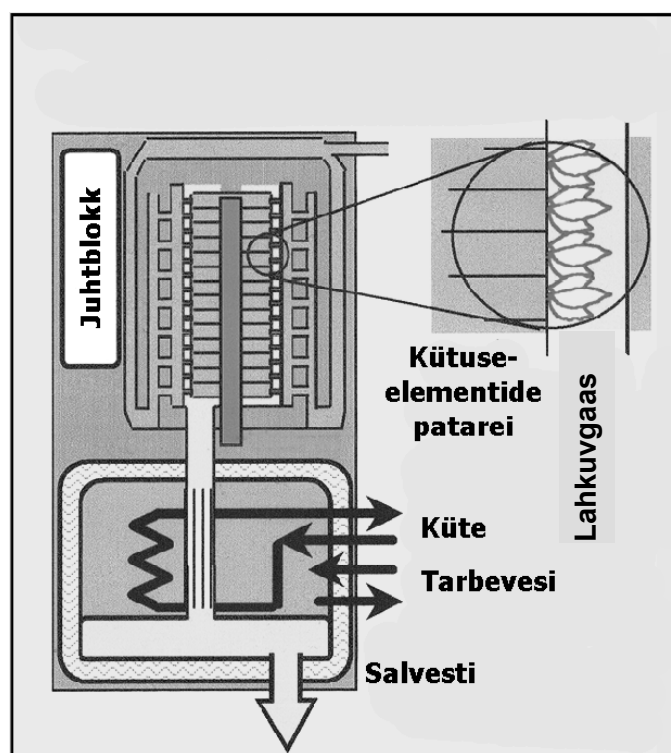
SOFC (*solid oxide fuel cell*) tahkeoksiid-elektrolüüdiga kütuseelement. Elektrolüüdiks on tahke keraamiline materjal – ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid ($Y_2O_3-ZrO_2$). Kütuseks kasutatakse H_2 ja CO segu, mis saadakse hüdrosüsiidide kütuseelemendi välise reformimisega. Head tehnilised näitajad (võimsustihedus,ioonjuhtivus) on saavutatud kõrgetel temperatuuridel (800...900 °C). Kõrged temperatuurid välistavad odavate konstruktsioonimaterjalide (roostevaba teras) kasutamise. Kogu konstruktsioon peab olema valmistatud kalleid keraamilisi materjale kasutades. Kõrgel temperatuuril on piiratud termiliste tsüklite arv. Kütuselement on kasutatav suure võimsusega (mitukümmend megavatti) energeetilise seadmena. Süsteemist saab kõrgetemperatuurilist jääsoojust, mida võib kasutada elektrienergia tootmiseks gaasi- või aurutsüklis või ka soojusvarustuseks.

SOFC kasutegur on võrreldes konkureerivate tehnoloogiatega elektritootmisel ka parim, koostootmisel mõnevõrra parem. Ta on efektiivne väga laias koormusvahemikus (15...100%). Siin suudab temaga võistelda ainult sisepõlemismootor.

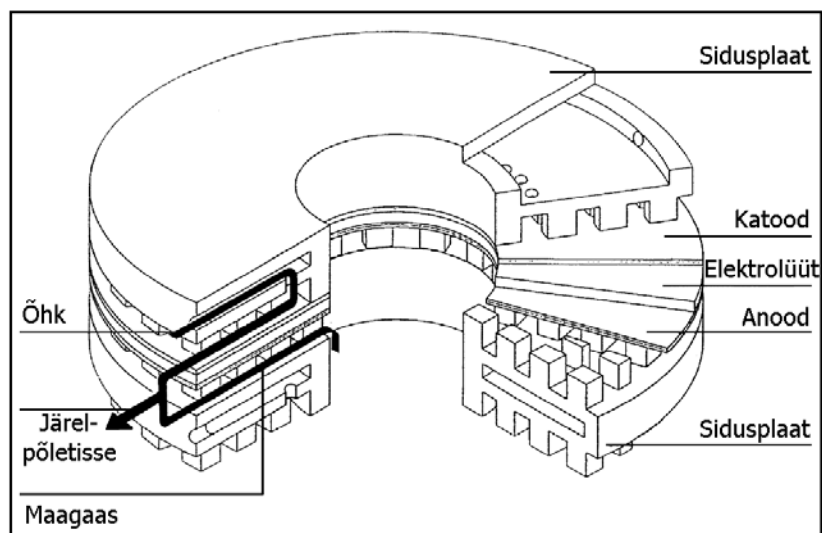
Kõrgetemperatuuriliste kütuseelementide puuduseks on see, et konstruktsioonimaterjalidena ei saa kasutada roostevaba terast, vaid tuleb kasutada keraamilisi materjale. Sobivate, paljudele termilistele tsüklitele vastupidavate keraamiliste materjalide väljatöötamine on ka üheks probleemiks kütuseelementide töökindluse tõstmisel.



Joonis 15.11. Õhu, maagaasi ja põlemisproduktide liikumise põhimõtteline skeem kütuseelemendis SOFC



Joonis 15.12. Tootmiseks ette valmistatud kütuseelemendi SOFC skeem

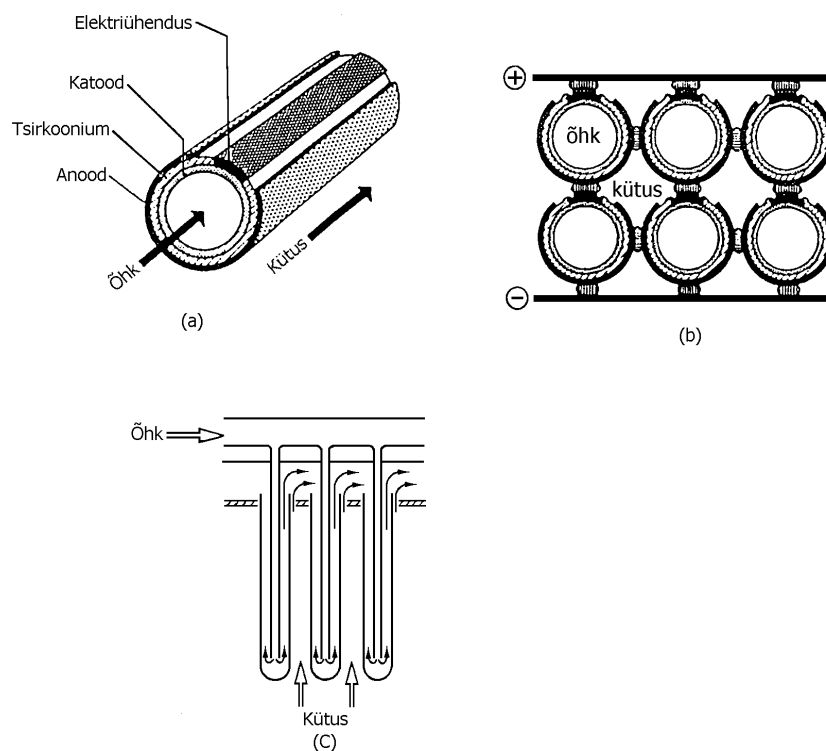


Joonis 15.13. Eelmisel joonisel (15.12) kujutatud jõuploki ühe kihi skeem

Kasutusel on ka torukujulise ehitusega kütuseelemendid.

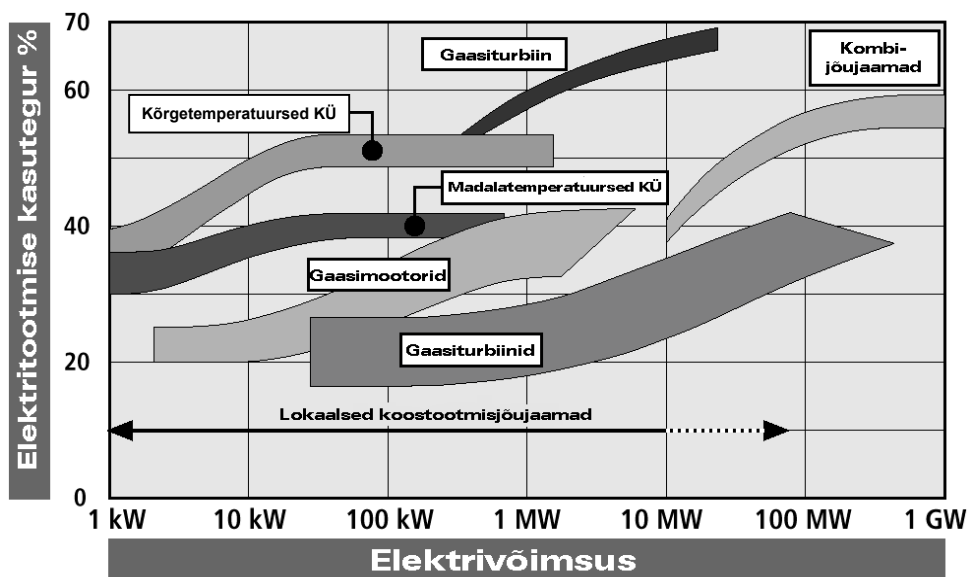
Kuna vastavalt kütuseelemendi kasuteguri suurusele eraldub suur osa energiast soojusena, peab kütuseelementi jahutama. Jahutusagens – vesi, õli või gaas – voolab patareis olevates jahutusplaatides. Kõrgetemperatuurilisi kütuseelemente jahutatakse õhuga ja kütuse reformimise (muundamise) endotermiliste reaktsioonidega. Vabanevat soojust kasutatakse soojusvarustuseks.

Ollakse arvamusel, et lähema viie aasta jooksul hakkab kütuseelement jõudma tavatarbijateni statsionaarsetes süsteemides (s.t hoonete elektri- ja soojusvarustus) ja kaasaskantavates seadmetes (videokaamerad, sülearvutid jms). Autotööstuses võtab areng ilmselt rohkem aega. Elektriautode laia levikut ei oodata enne 10–15 aasta möödumist. Lisaks tehnilistele probleemidele takistab kiiremat arengut ka vesinikuvarustuse infrastruktuuri puudumine.



Joonis 15.14. Torukujulise ehitusega kütuseelemendi skeem

USA energeetikaministeeriumi prognoosi kohaselt toimib 2025. aastal 10% USA energeetikast vesiniku baasil.



Joonis 15.15. Maagaasil töötavate eritüübiliste jõuseadmete elektritootmise kasutegurid