



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85577 (13) C2

(51) МПК (2009)

H01M 14/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ПРЯМОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ТЕПЛОТИ В ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЮ

1

2

(21) а200608722

(22) 04.08.2006

(24) 10.02.2009

(46) 10.02.2009, Бюл.№ 3, 2009 р.

(72) ЛУДАНОВ КОСТЯНТИН ІВАНОВИЧ, UA

(73) ЛУДАНОВ КОСТЯНТИН ІВАНОВИЧ, UA

(56) US 2002/0195349, 2002 RU 2210840, 2002 RU 2188480, 2003 US 5335628, 1994 US 2004/0226599, 2004 Кокарев Л.С. и др. Прямое преобразование энергии и термоядерные энергетические установки. - М.: Атомиздат, 1980.

(57) Спосіб прямого перетворення теплоти в електроенергію, який включає високотемпературний розклад робочого тіла циклу на компоненти (паливо і окислювач) в процесі ендотермічної реакції-дисоціації за рахунок теплоти Q_1 від "теплого джерела-витоку" при максимальній температурі циклу T_1 ; використання як робочого тіла речовин, які в результаті електролізу розкладаються на два компоненти (паливо і окислювач), їх роздільну подачу на електроди паливної комірки; перетворення хімічної енергії компонентів робочого тіла в електроенергію шляхом електрохімічної генерації в процесі екзотермічної реакції-рекомбінації пали-

ва і окислювача в паливній комірці при мінімальній температурі циклу T_2 , відведення теплового ефекта екзотермічної реакції-рекомбінації (тобто відпрацьованого тепла циклу Q_2) від паливної комірки до "теплого джерела-стоку" та повернення робочого тіла від паливної комірки до місця його наступного розкладу циркуляційною помпою, який відрізняється тим, що робоче тіло розкладають на компоненти шляхом проведення його високотемпературного електролізу при максимальній температурі циклу T_1 , високотемпературний електроліз робочого тіла здійснюють за рахунок частини електроенергії, що виробляється в результаті низькотемпературної електрохімічної генерації в паливній комірці, і високопотенційного тепла Q_1 від "теплого джерела-витоку" при максимальній температурі циклу T_1 , робоче тіло догрівають до максимальної температури циклу T_1 на шляху від низькотемпературної паливної комірки до високотемпературного електролізера шляхом регенерації тепла продуктів електролізу у протиточному теплообміннику і частково - високопотенційним теплом від "теплого джерела-витоку" при максимальній температурі циклу T_1 .

Винахід відноситься до галузі теплоенергетики і може бути використаний для прямого перетворення високопотенційної теплоти в електроенергію (в циклі "високотемпературний розклад робочого тіла в електролізері (ЕЛ) + електрохімічна генерація (ЕХГ) шляхом реакції-рекомбінації його компонентів в паливній комірці (ПК)").

Відомий спосіб прямого перетворення теплоти в електроенергію в термоелектричному генераторі (ТЕГ), який включає підведення теплоти Q_1 від "теплого джерела - витоку" при максимальній температурі циклу T_1 до високотемпературного спаю двох різнорідних матеріалів та відведення відробленого тепла Q_1 від низькотемпературного спаю цих же матеріалів - до "теплого джерела - стоку" при мінімальній температурі циклу T_2 , електричний струм, що утворюється в замкнутому електричному колі з цих матеріалів та включеною в його зовнішній ланцюг - навантажкою R , у відповідно-

сті з ефектом Зеебека тече струм I , пропорційний різниці температур циклу: $T_1 - T_2$, який виконує на електричному навантаженні R корисну роботу $A = I \cdot \alpha_{12}(T_1 - T_2)$. Однак цей замкнений термодинамічний цикл, робочим тілом якого є електронний газ, має дуже низьку ефективність, його ККД менше 10%.

Найбільш близьким по суті та результату до способу, який заявляється, є спосіб прямого перетворення теплоти в електроенергію в "регенеративній" паливній комірці (ПК), який включає термічний розклад робочого тіла LiH на суміш двох компонентів (літій Li та водень H_2) в "регенераторі палива" за рахунок підведеного до нього високопотенційного тепла Q_1 при максимальній температурі циклу $T_1 = 850^\circ C$ та її сепарацію, перетворення хімічної енергії отриманих компонентів (Li та H_2) шляхом ЕХГ в електроенергію на ПК при мінімальній температурі циклу $T_2 = 450-570^\circ C$ з подаль-

(13) C2

(11) 85577

(19) UA

шим відводом від нього відробленого тепла Q_2 та поверненням LiH від ПК до "регенератора палива" циркуляційною помпою [див. Кокорев Л.С. Прямое преобразование энергии. М.: Атомизд., 1980, с. 116].

Головним недоліком способу-прототипа є низька ефективність процесу прямого енергоперетворення, що визначається недостатньо високою температурою термічного розкладу LiH, який здійснюється при $T_1=850^\circ\text{C}$, і не досить низькою температурою електрохімічної генерації (ЕХГ): $T_2=450-570^\circ\text{C}$, що викликає низький ККД перетворення теплоти в електроенергію (ККД Карно для цього рівня температур T_1 та T_2 - нижче ніж 25-35 %).

Крім того, значним недоліком даного способу є необхідність додаткового поділу (сепарації) продуктів термічного розкладу LiH (суміші Li та H_2) на складові (Li, H_2 і LiH) перед реакцією - рекомбінацією Li та H_2 в ПК.

В основу винаходу поставлена задача підвищення ефективності способу прямого перетворення високопотенційного тепла в електроенергію, в якому проведенням розкладу робочого тіла на компоненти при максимальній температурі циклу T_1 шляхом його високотемпературного електролізу; використанням в якості робочого тіла циклу - речовин, які в результаті електролізу розкладаються на два компоненти: паливо і окислювач (крім LiH це $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$, $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ та ін.), причому на компоненти, похідна по T від різниці рівноважних електродних потенціалів яких - від'ємна:

$$(\partial \Delta \varphi_0 / \partial T)_p < 0 \quad (\text{у } \text{H}_2\text{O}$$

$$(\partial \Delta \varphi_0 / \partial T)_p = -0,312 \cdot 10^{-3} \quad (\text{В/К}), \quad \text{у } \text{CO}_2$$

$$(\partial \Delta \varphi_0 / \partial T)_p = -0,442 \cdot 10^{-3} \quad (\text{В/К та ін.});$$

живленням високотемпературного електролізу робочого тіла - за рахунок електроенергії, що виробляється в результаті низькотемпературного ЕХГ (реакції-рекомбінації палива і окислювача в ПК), і високопотенційного тепла Q_1 від "теплого джерела - витоку" при максимальній температурі циклу T_1 ; догрівом робочого тіла до максимальної температури циклу T_1 на шляху від низькотемпературної ПК до високотемпературного ЕЛ (та відповідне охолодження його продуктів до мінімальної температури циклу T_2) - шляхом регенерації тепла продуктів електролізу (палива і окислювача) у протиточному теплообміннику (з розвинутою поверхнею теплопередачі) і частково - високопотенційним теплом від "теплого джерела - витоку" при температурі T_1 ; відводом теплового ефекту екзотермічної реакції-рекомбінації компонентів робочого тіла (палива і окислювача) в ПК (відпрацьованого тепла циклу Q_2) в навколишнє середовище (T_0) при мінімальній температурі циклу $T_2 \rightarrow T_0$. - забезпечується значне підвищення ефективності способу енергоперетворення.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в способі прямого перетворення високопотенційного тепла в електроенергію (у тепловому циклі "високотемпературний розклад робочого тіла + реакція-рекомбінація в ПК - продуктів його розкла-

ду"), який включає високотемпературний розклад робочого тіла на компоненти в процесі ендотермічної реакції-дисоціації за рахунок теплоти Q_1 від теплового джерела-витоку при максимальній температурі циклу T_1 ; їх роздільну подачу на електрооди ПК; перетворення хімічної енергії компонентів робочого тіла (палива і окислювача) - на ПК в електроенергію в процесі екзотермічної реакції - рекомбінації (в процесі ЕХГ) при мінімальній температурі циклу T_2 , відведення теплового ефекту Q_2 екзотермічної реакції-рекомбінації від ПК шляхом його охолодження та повернення робочого тіла від ПК до "регенератора палива" - циркуляційною помпою у відповідності до винаходу, робоче тіло розкладається на компоненти при максимальній температурі циклу T_1 шляхом проведення високотемпературного електролізу в якості робочого тіла використовуються речовини, які в результаті електролізу розкладаються на два компоненти: паливо і окислювач (крім LiH це $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$, $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ та ін.), причому на такі компоненти, похідна по $T(K)$ від різниці рівноважних електродних потенціалів яких - від'ємна: $(\partial \Delta \varphi_0 / \partial T)_p < 0$

$$(\text{у } \text{H}_2\text{O } (\partial \Delta \varphi_0 / \partial T)_p = -0,312 \cdot 10^{-3} \quad (\text{В/К}), \text{ у } \text{CO}_2$$

$$(\partial \Delta \varphi_0 / \partial T)_p = -0,442 \cdot 10^{-3} \quad (\text{В/К та ін.});$$

високотемпературний електроліз робочого тіла живиться - за рахунок електроенергії, що виробляється в результаті низькотемпературного ЕХГ (реакції-рекомбінації палива і окислювача - в ПК) і високопотенційного тепла Q_1 від "теплого джерела - витоку" при максимальній температурі циклу T_1 , робоче тіло догрівається до максимальної температури циклу T_1 на шляху від низькотемпературної ПК до високотемпературного ЕЛ - шляхом регенерації тепла продуктів електролізу (палива і окислювача) у протиточному теплообміннику (з розвинутою поверхнею теплопередачі) і частково - високопотенційним теплом від "теплого джерела - витоку" при температурі T_1 теплового ефекту екзотермічної реакції-рекомбінації компонентів робочого тіла (палива і окислювача) в ПК (відпрацьованого тепла циклу Q_2) відводиться в навколишнє середовище при мінімальній температурі циклу $T_2 \rightarrow T_0$.

Такий спосіб прямого перетворення тепла в електроенергію (в тепловому циклі "високотемпературний електроліз + низькотемпературна електрохімічна генерація") забезпечує підвищення ефективності перетворення енергії в циклі, оскільки в ньому виключається самий низькоєфективний процес - термічний розклад робочого тіла на компоненти за рахунок високопотенційного тепла Q_1 (в "регенераторі палива") від теплового джерела при максимальній температурі циклу T_1 : замість нього використовується дуже ефективний процес - високотемпературний електроліз робочого тіла на компоненти, які отримуються роздільно і не потребують сепарації суміші. Більш того, в способі передбачається ще й регенерація тепла продуктів електролізу - для підігріву робочого тіла, яке рухається від ПК їм на зустріч - до електролізу.

Не виявлено відомих технічних рішень, яким аналогічні або еквівалентні відмінні ознаки придали б такі ж властивості.

Пропозиція пояснюється наступним.

Ендотермічна реакція електролізу, тобто розкладу робочого тіла (LiH , H_2O , CO_2 та ін.) на два компоненти (паливо і окислювач) характеризується зміною вільної енергії Гіббса ΔG (ΔG визначає напругу електролізу), яке має наступний вигляд:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ де } \Delta H > 0 \text{ та } \Delta S > 0.$$

Таким чином, при підвищенні температури $T(K)$ процесу величина ΔG зменшується ($\Delta G \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 2,5$ тис.°C для H_2O , і при $t \rightarrow 2,0$ тис.°C для CO_2), В цих умовах напруга, яка необхідна для здійснення високотемпературного ($1000^\circ \pm 300^\circ\text{C}$) електролізу, наприклад, водяної пари ($0,820 \pm 0,093$ В) стає менше ніж ЕДС, яка виробляється паливною коміркою при нормальних умовах за рахунок ЕХГ продуктів електролізу: $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{O}_2$ та ін. ($1,229$ В при 25°C чи $1,162$ В при 100°C для H_2O , та $1,33$ В при 25°C для CO_2), процес та здійснити живлення електролізера і помпи безпосередньо від паливної комірки. При цьому схема перетворення високопотенційного тепла буде включати лише високоефективні процеси: високотемпературний електроліз робочого тіла і низькотемпературна ЕХГ (електрохімічна генерація), тобто реакція-рекомбінація компонентів робочого тіла: палива і окислювача), оскільки вона дає саме високе значення ЕДС на клемі паливної комірки ($1,23$ В для води; $1,33$ В для CO_2 та ін.).

В такому разі блок "паливна комірка-електролізер" буде відпускати зі своїх клем в зовнішній ланцюг різницю між електроенергією, виробленої на паливній комірниці в процесі ЕХГ компонентів робочого тіла: палива і окислювача, та електроенергією, яка використовується на електроживлення електролізера: $\Delta W = W_1 - W_2 > 0$, тобто різницю, що отримана за рахунок перетворення у замкненому циклі "Високотемпературний електроліз робочого тіла + низькотемпературний ЕХГ його компонентів" - теплоти Q_1 від теплового джерелавитоку при максимальній температурі циклу T_1 , підведеного в процесі ендотермічної реакції електролітичного розкладу молекул води: $\Delta W \leq Q_1 \cdot \eta_k$, де η_k - КПД циклу Карно ($\eta_k = 1 - T_2/T_1$). Відповідно до теорії циклу Карно частина хімічної енергії у формі тепла $Q_2 = (1 - \eta_k)Q_1$ повинна виділятися в паливній комірниці у процесі екзотермічної реакції ЕХГ що до реакції-рекомбінації компонентів робочого тіла (її тепловий ефект) і її необхідно відводити в навколишнє середовище, тобто охолоджувати паливну комірку (це відбувається і на ТЕС, де Q_2 відводиться від конденсатора насиченої пари в навколишнє середовище).

Опис роботи теплового циклу.

В стартовому режимі робоче тіло, наприклад, вода, відводиться циркуляційною помпою від ПК до теплообмінника. Там високопотенційне тепло Q_1 (в якості теплового джерелавитоку Q_1 для енергоперетворення в даному циклі може використовуватися високотемпературні реактори з газофазним відводом тепла: і від ТВЕЛів ядерних реакторів, і від бланкетів термоядерних реакторів та ін.) підігріває воду, а і потім водяну пару до мак-

симальної температури циклу $T_1 \cong 1000^\circ\text{C}$. Від теплообмінника перегріта водяна пара подається на електроди електролізера, які мають бути під напругою $\geq 0,8$ Вольт [див. Легасов. "На пути к водороду...", с. 47], де для забезпечення ендотермічної реакції-дисоціації водяної пари підводиться високопотенційне тепло Q_1 і електрика та проводиться електролітичний розклад H_2O на компоненти (гази H_2 та O_2), які потім роздільно подаються по трубах від електролізера до паливної комірки. На цьому шляху в протиточному теплообміннику з розвинутою поверхнею теплопередачі вони віддають своє тепло перегріву воді, що прокачується назустріч (від паливної комірки до електролізера через теплообмінник) циркуляційною помпою. Охолоджені до температури $T_2 \approx T_0$ шляхом регенерації тепла паливо і окислювач (гази H_2 та O_2) подаються на електроди ПК. Там проходить їх реакція - рекомбінація і отримана електроенергія відводиться з клем ПК при напрузі $\leq 1,23$ Вольт в зовнішній ланцюг ПК, в який включені електролізер та зовнішнє навантаження R (Ом). Вода, що при цьому утворюється, повертається в цикл (направляється по трубі до електролізера), а відроблене тепло Q_2 , яке виділяється в результаті екзотермічної реакції-рекомбінації, відводиться від ПК в навколишнє середовище (при температурі $T_2 \rightarrow T_0$). Базовий режим циклу починається з того моменту, коли електроенергія W_1 , що виробляється на ПК стає більшою, ніж необхідна для живлення електролізу W_2 , (при цьому ЕДС ПК перевищує рівноважну напругу електролізу: $E_{\text{ПК}} > \Delta\phi_{\text{ел}}$). В замкненому електричному ланцюгу "ПК - ЕЛ - R - ПК" починає текти струм $I(A)$, який виконує на зовнішньому навантаженні R корисну роботу $A = \Delta W = I^2 R \cdot t$. Величина електроструму I в цьому колі пропорційна масовому розходу продуктів електролізу (водень + кисень), які подаються на ПК (або розходу води яка подається з ПК на ЕЛ). Однак в разі, якщо маємо $I \neq 0$, то у внутрішніх колах і ПК, і ЕЛ виникають незворотні витрати в значній мірі за рахунок омичного опору відповідних електродів ($r_{\text{ПК}}$ та $r_{\text{ел}}$). При цьому погіршуються (вольт-амперні) зовнішні характеристики ПК та ЕЛ. На клемі ПК напруга знижується по відношенню до ЕДС ($U_{\text{ПК}} = E_{\text{ПК}} - I \cdot r_{\text{ПК}}$), а на клемі ЕЛ - підвищується по відношенню до рівноважної напруги електролізу ($U_{\text{ел}} = \Delta\phi_{\text{ел}} + I \cdot r_{\text{ел}}$). Це призводить до того, що доля електроенергії, що використовується корисно на зовнішньому навантаженні R , буде вже не 35% від максимуму, який може виробить ПК, а трохи менше: $A \Delta W = I \cdot (U_{\text{ПК}} - U_{\text{ел}}) \cdot t = I \cdot (E_{\text{ПК}} - \Delta\phi_{\text{ел}}) \cdot t - I^2 (r_{\text{ПК}} + r_{\text{ел}}) \cdot t$. Різниця, що виникла від незворотних витрат на ПК ($I^2 r_{\text{ПК}}$) та на ЕЛ ($I^2 r_{\text{ел}}$) являє собою так назване джоулеве тепло, в яке незворотно перетворюється електрика. Тут треба відмітити, що тепло, яке виділяється в ЕЛ ($q_1 = I^2 \cdot r_{\text{ел}}$), потім використовується корисно - додається до тепла Q_1 від джерелавитоку високо-потенційної теплоти при максимальній температурі циклу T_1 , яке використовується для проведення ендотермічної реакції-дисоціації високотемпературного електролізу водяної пари. Тепло ж, яке виділяється в ПК ($q_2 = I^2 \cdot r_{\text{ПК}}$), потім не використовується, а відводиться в навколишнє середовище разом з тепловим ефектом Q_2 екзо-

термічної реакції-рекомбінації палива (H_2) та окислювача (O_2).

Максимально можлива (теоретична) оцінка ефективності прямого перетворення теплоти у термодинамічному циклі, утвореному двома процесами: "високотемпературний електроліз H_2O + низькотемпературна ЕХГ на основі реакції-рекомбінації H_2 і O_2 в ПК", яка не враховує необоротних втрат при електролізі H_2O і електрохімічному перетворенні його продуктів (H_2 та O_2) ККД циклу для температур $T_1=1000^\circ C$ і $T_2=25^\circ C$ дає значення $\sim 64,5\%$, що майже вдвічі перевищує ККД перетворення тепла в діючих ТЕС (33,4%).

Розрахунок ККД циклу:

Воднево-киснева ПК при нормальних умовах ($25^\circ C$ та 1атм.) генерує ЕДС $E_{ПК}$ 1,23 Вольт [див. Ш. Чанг... с. 228, Приклад 7.1]. При цьому виділяється тепло $Q_2=23,1$ ккал/моль (17% від ΔH), а вільна енергія Гіббса ($\Delta G=-113,4$ ккал/моль) перетворюється на електрику $W_{ПК}$ (83%). Корисна робота циклу $A=35\%$ від $W_{ПК}$, тобто 29% від хімічної енергії $\Delta H=-136,5$ ккал/моль, що є ефектом реакції-рекомбінації H_2 і O_2 . Таким чином, ККД циклу дорівнює: $\eta_{ц} = A/(A+Q_2) = (29\%)/(29\%+17\%) = 29/46=0,645$, тобто $\eta_{ц}=64,5\%$ для $T_1=1000^\circ C$ ($\Delta\phi=0,8V$).

Відтак, у способі перетворення енергії, що за являється, проведенням розкладу робочого тіла на компоненти при максимальній температурі циклу T_1 шляхом його високотемпературного електролізу (замість термічного розкладу в регенераторі палива), використанням в якості робочого тіла циклу - речовин, що в результаті електролізу розкладаються на два компоненти: паливо і окислювач (крім LiH це $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$, $CO_2 \rightarrow CO + 1/2 O_2$ та ін.), причому на компоненти, похідна по T від

різниці рівноважних електродних потенціалів яких - від'ємна: $(\partial\Delta\phi_0 / \partial T)_p < 0$ (у H_2O

$$(\partial\Delta\phi_0 / \partial T)_p = -0,312 \cdot 10^{-3} \quad (B/K), \quad \text{у } CO_2$$

$$(\partial\Delta\phi_0 / \partial T)_p = -0,442 \cdot 10^{-3} \quad (B/K) \text{ та ін.}); \text{ живленням}$$

високотемпературного електролізу робочого тіла - за рахунок електроенергії, що виробляється в результаті низькотемпературного ЕХГ (реакції-рекомбінації палива і окислювача - в ПК) і високопотенційного тепла Q_1 від "теплового джерела - витоку" при максимальній температурі циклу T_1 , догрівом робочого тіла до максимальної температури циклу T_1 на шляху від низькотемпературної ПК до високотемпературного ЕЛ - шляхом регенерації тепла продуктів електролізу (палива і окислювача) у протиточному теплообміннику (з розвинутою поверхнею теплопередачі) і частково - високопотенційним теплом від "теплового джерела - витоку" при температурі T_1 відводом теплового ефекту екзотермічної реакції-рекомбінації компонентів робочого тіла (палива і окислювача) в ПК (відпрацьованого тепла циклу Q_2) в навколишнє середовище при мінімальній температурі циклу $T_2 \rightarrow T_0$, дозволяє вирішити задачу даного винаходу.

Заявляємий спосіб прямого перетворення високопотенційної теплоти в електроенергію у замкненому циклі "Високотемпературний електроліз робочого тіла - низькотемпературна ЕХГ його компонентів" забезпечує дуже високу ефективність перетворення теплоти в електроенергію (ККД циклу з H_2O в якості робочого тіла (з $T_1=1000^\circ C$ і $T_2=25^\circ C$) дорівнює 64,5%, при ККД ТЕС - 33,4%).