



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39827 (13) A

(51) 7 H01M8/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ПОДАЧІ КАРБОНАТІВ В ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ З РОЗПЛАВЛЕНИМ КАРБОНАТНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ І БАТАРЕЯ ДЛЯ ЙОГО РЕАЛІЗАЦІЇ

(21) 99095092

(22) 14.09.1999

(24) 15.06.2001

(33) UA

(46) 15.06.2001, Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Яковлев Вячеслав Сергійович, Штефан Валентин Володимирович, Ганефельд Роланд Вільгельмович

(73) Науково-технічний центр вугільних енерготехнологій Національної академії наук України та Міністерства енергетики України

(57) 1. Спосіб подачі карбонатів в паливний елемент з розплавленим карбонатним електролітом, що складається з евтектичної суміші двох карбонатів, наприклад, карбонатів калію і літію, якою заповнюють електролітну матрицю і спеціальні об'єми - кишень, капілярно зв'язані з матрицею, останні заповнюють електролітом в міру його витрат, що визначають за зміною параметрів паливного елемента з розплавленим карбонатним електролітом, який відрізняється тим, що в паливо і окислювач з температурою, близькою до температури робочої зони паливного елемента з розплавленим карбонатним електролітом (600-650°C), окремо вводять у вигляді пилу карбонат калію, наприклад, в паливо, і карбонат літію, наприклад, в окислювач (причому карбонати мають температу-

ру плавлення значно вищу 650°C) у співвідношенні, яке забезпечує евтектичний склад суміші карбонатів, карбонатний пил, введений в паливо і окислювач, вловлюють на поверхнях матриці, просоченої евтектикою, в якій цей пил розчиняється, надлишок розплавленої карбонатної евтектики збирають в кишнях, які розміщені знизу робочої зони паливного елемента з розплавленим карбонатним електролітом, введення пилу карбонатів проводять до того часу, доки параметри генерованої електроенергії не досягнуть вихідного рівня, і повторюють в міру винесення електроліту з матриці.

2. Батарея паливного елемента з розплавленим карбонатним електролітом, яка складається з плоских пористих матриць з нанесеними анодами і катодами, діелектричних дистанційних розпірок, електропровідних газорозподільних перегородок з струмозміначами і електротехнічної і конструктивної обв'язки, яка відрізняється тим, що пористі матриці встановлені вертикально і утворюють з нижніми горизонтальними дистанційними розпірками кишень для електроліту, що стікає, кишень розміщені всередині паливного елемента з розплавленим карбонатним електролітом, і об'єм електроліту в них контролюється за параметрами генерованої електроенергії в батареї.

Винахід відноситься до області енергетики і призначений для використання в енергоблоках з паливними елементами з розплавленим карбонатним електролітом (ПЕРКЕ), які працюють як в автономному режимі, так і в комбінованих циклах великої енергетики.

Для ефективної тривалої роботи ПЕРКЕ необхідно безперервно (або періодично) компенсувати втрати електроліту, які неминучі під час його експлуатації.

В [1] описується конструкція ПЕРКЕ, в якій спосіб подачі електроліту заснований на прямому транспорті евтектичної суміші карбонатів в матрицю через трубки. Для цього пакет прямокутних ПЕ шаруватої конструкції по всіх кутах пронизується вертикальними трубками з отворами в області електролітних матриць. Трубки виконані з двох шарів - метал плюс кераміка і підключені до живи-

льного трубопроводу через керуючий клапан.

Недолік такого способу подачі електроліту - жорстка електрична схема і значні електричні втрати при реалізації такої технології. Уникнути цього можливо, якщо від'єднати (ізолювати) електрично вузли подачі електроліту в електролітні матриці.

В [2] описано пристрій ПЕРКЕ, який реалізує такий спосіб подачі електроліту, що його можливо вважати прототипом по відношенню до того, який пропонується. За таким способом для компенсації втрат розплаву карбонатів на кожній матриці в місцях її виходу на зовнішню поверхню ПЕРКЕ, виконується кишень, в якій міститься розплав карбонатів, в той час як електроліт виноситься із матриці, розплав карбонатів із кишень надходить в середину ПЕРКЕ, таким чином підтримуючи ступінь просочення матриці на заданому рівні.

(19) UA (11) 39827 (13) A

Недолік цього способу - складність підтримки необхідного перепаду між тиском в каналах ПЕРКЕ і тиском над кишенями з розплавленими карбонатами. Це ускладнюється ще й тим, що необхідно організувати зовнішнє підживлення кишень і підтримку в них температури, що забезпечує плавлення карбонатів.

Завданням винаходу, який пропонується, є розробка способу транспорту електроліту до матриці при невеликих електричних втратах в системі подачі електроліту, і усунення залежності витрати електроліту, що подається в матрицю, від перепаду тисків у внутрішньому об'ємі ПЕРКЕ і області над кишенями з електролітом.

Вирішення поставленого завдання досягається тим, що подача карбонатів до електролітної матриці ПЕРКЕ з електролітом у вигляді евтектичної суміші карбонатів, наприклад, карбонатів калію і літію, яка має температуру плавлення 600-650°C, після вироблення початкового ресурсу по запасу електроліту в електролітній матриці, яке визначається по зміні параметрів електроенергії, що генерується елементом, здійснюється так:

- в паливо і окислювач, що можуть мати температуру, яка дорівнює температурі робочої зони ПЕРКЕ (600-650°C), роздільно вводять у вигляді пилу карбонат калію, наприклад, в паливо, і карбонат літію, наприклад, в окислювач, які мають температуру плавлення кожен окремо значно вище 650°C, в співвідношенні, що забезпечує евтектичний склад суміші карбонатів;

- карбонатний пил, що вводиться в паливо і окислювач, вловлюють в ПЕРКЕ на різних боках просоченої розплавленою карбонатною евтектикою матриці ПЕРКЕ, де він розчиняється в евтектиці;

- введення карбонатів проводять до того часу, доки параметри електроенергії, що генерується, не досягнуть вихідного рівня і повторюють, коли відбувається винесення електроліту.

Батарея ПЕРКЕ, що реалізує спосіб, який пропонується, складається з плоских пористих матриць з нанесеними анодами і катодами, діелектричних дистанційних розпірок, електропровідних газорозподільних перегородок з струмознімачами і електричної і конструктивної обв'язки. Причому пористі матриці встановлені вертикально і утворюють з нижніми горизонтальними дистанційними розпірками кишені для стікаючого по матрицях електроліту; кишені розташовані всередині ПЕРКЕ і об'єм електроліту в них контролюється по параметрах генерованої електроенергії.

На фіг 1. приведений головний вигляд, на фіг. 2 - вигляд з боку (по А-А), на фіг. 3 - кишеня паливної батареї із трьох матриць, які працюють за способом, що пропонується. Електролітні матриці - 1 розміщені в керамічний корпус - 2 і зовні ущільнені металічним корпусом - 3 з кришками - 4, що одночасно є силовими клемми для зняття електричної потужності з батареї ПЕРКЕ. Газорозподільні перегородки - 5 мають на собі струмознімачі - 6 і фіксуються суцільними дистанційними розпірками - 7 вклеєними - 8 в корпус 2. В нижніх дистанційних розпірках 9 виконані кишені, в яких накопичується розплав карбонатів.

Спосіб реалізується наступним чином.

Створюється система з двох газових потоків -

палива і окислювача, запылених твердими частками різних карбонатів. Якщо суміш карбонатів має евтектичний склад, то вдається одержати рідинне просочення матриці при наявних твердих частках пилу. Цій умові відповідають найбільш поширені складові електролітних сумішей, наведених в таблиці:

Таблиця

Карбонат	Температура плавлення, °C
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	891
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	735
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	854

Температури плавлення цих карбонатів вище температури плавлення їхніх евтектик і не перевищують температуру в робочій зоні ПЕРКЕ - 600-650°C.

Процес висадження твердих часток із запыленого потоку проходить інтенсивно у випадках високої адгезії часток до робочої поверхні (Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. - М.: Химия, 1976. - С. 451) і підсилюється, якщо поверхня волога або підплавлена і зволожує частки пилу. В ПЕРКЕ реалізується саме такий випадок, тому що рідка евтектика карбонатів, яка просочує матрицю, добре зволожує і розчиняє частки твердих карбонатів, які знаходяться в паливі і окислювачі.

Ефективність висадження пилу карбонатів у великій мірі залежить від розмірів пилюнок. За даними Зімона А.Д., цей процес найбільш стабільний для часток 100 мкм > d > (30÷40) мкм. Така фракція легко реалізується на серійних млинах. З точки зору переносу пилу карбонатів, розмір часток повинен бути мінімальний і не залежати від швидкості потоку реагентів. Причому швидкості останніх повинні завжди перевищувати швидкості левітації і гарантувати відсутність забивання трубопроводів і забезпечувати максимальний час між штатними чистками пилоходів.

Сумістити потрібні витрати реагентів і карбонатів у часі досить складно. Витрати палива і окислювача однозначно зв'язані з генерованою потужністю ПЕРКЕ. В той же час, витрати карбонатів, що попадають на поверхню матриці, задаються газодинамічними умовами в системі введення і умовами над матрицею. Останні задають як швидкість винесення з поверхні матриці, так і швидкість висадження їх з потоків реагентів. Але винесення зв'язано не тільки з газодинамікою, але і з температурою в робочій зоні паливного елемента, оскільки збільшення швидкості руху реагентів зв'язано із зростанням електричного струму Е матриці і її температурою, і, як наслідок, зменшення в'язкості розплавлених карбонатів і збільшення винесення. Принципово можливо досягти збігу швидкостей винесення і висадження карбонатів на матрицю, але при цьому необхідно передбачити прецедентні методи контролю просочення матриці, зміни параметрів генерованої електроенергії і автоматичний зворотний зв'язок систем контролю і подачі карбонатів. Це досить складно, тому запропонована дискретна схема подачі пилу карбонатів з установкою буферних ємностей - кишень, що прилягають до матриці знизу, які акумулюють надлишок евтектичної суміші карбонатів і підживлюють нею пори-

сті матриці за рахунок капілярних сил під час відсутності карбонатного пилу в реагентах. Кишені можуть бути розділені неелектропровідними перегородками на частини, що дозволяє зменшити величину зрівноважувальних електричних струмів і градієнтів тиску над поверхнею розплаву електроліту. Це, одночасно, усуває залежність підживлення від перепаду тиску всередині і зовні паливного елементу. Запропонований спосіб розв'язує режими навантаження ПЕ і режими блоку введення пилу в потік реагентів.

Паливний елемент працює наступним чином: пористі електролітні матриці 1 до складання в батарею ПЕ просочуються рідкою евтектичною сумішшю карбонатів калію і літію. Ці карбонати обрані тому, що їх температура плавлення значно вище температури плавлення їх евтектики ( $650^{\circ}\text{C}$ ), а температура палива і окислювача, що подається, менша  $650^{\circ}\text{C}$ . Це дозволяє розпилити їх в реагентах - паливі і окислювачі і в вигляді твердої фази транспортувати до батареї ПЕРКЕ. Момент подачі карбонатів обирається за станом матриці, коли частина карбонатів, що просочилися, звітрилася, але поблизу поверхні матриці ще є рідкий розплав, до якого прилипає пил. Важливо, що на протязі всього тракту пил до і після ПЕРКЕ осаджується на стінки, але не прилипає до них, і тому на стінках встановлюється динамічний шар, який не зростає. Єдиним місцем, де пил не зберігається на поверхні, а сходить з неї, є матриця. З обох боків на матрицю осідають різні карбонати і розчиняються в розплавленому електроліті, що просочує матрицю.

Для того, щоб пил не утворював на матриці зовнішній сухий шар, повинні виконуватись деякі умови. Перш за все діаметр частинок пилу повинен бути меншим діаметра пір в матриці і електродах. Невиконання цієї умови призводить до збавлення матриці і порушення процесу струмоутворення. І, по-друге, карбонати, що висадились з одного боку матриць на розплавлений електроліт повинні розчинитися в ньому і продифундувати до

середини матриці, де, змішуючись з карбонатом, що пройшов з другого боку матриці, утворюють евтектичний склад, який опускається по тілу матриці в кишеню.

Причому, процес змішування карбонатів і одержання евтектичного складу можливо прискорити, якщо організувати флуктуації тиску по обидва боки матриці за рахунок переходу до турбулентної течії реагентів.

Із конструкції кишені видно (фіг. 3), що торець матриці, який входить в кишеню, зрізаний під кутом, що полегшує стікання електроліту. Горизонтальність розміщення кишені вирівнює ступінь просочення всієї матриці, а наявність додаткового об'єму електроліту в кишені збільшує час між черговими просочуваннями.

Через те, що кожна матриця має свою кишеню, електрично не зв'язану з іншими, під час роботи ПЕРКЕ у всіх режимах, така схема дозволяє мінімізувати додаткові електричні втрати, які зв'язані з системою живлення електролітом.

Таким чином, використання запропонованого винаходу дозволяє вирішити поставлені завдання і спростити, порівняно з прототипом, систему подачі електроліту в батарею ПЕРКЕ, зменшивши при цьому електричні втрати, що зв'язані зі зрівнювальними електричними струмами, які протікають в системі транспорту розплавлених карбонатів.

#### Джерела інформації:

1. Заявка 2144856. Японія МКИ<sup>5</sup>, H01M8/04, 8/02. Масасси и др. № 63-296182; Заявлено 25.11.88; опубл. 04.06.90; Кокай Токе Ко Хо Сер 7(1)-1990-52 - С. 299-302; Р. ж. Химия. - 1992. - № 11. - 11Л279П.
2. Brennstoffzelle: Заявка Уо 30905 ФРГ, МКИ<sup>5</sup> H01M8/14, Siemens A.G. Wend Harmut u.a. № 4030905; Заявлено 28.09.90; опубл. 02.04.92. Р. ж. Химия - 1993. - № 3. - 3Л196П.

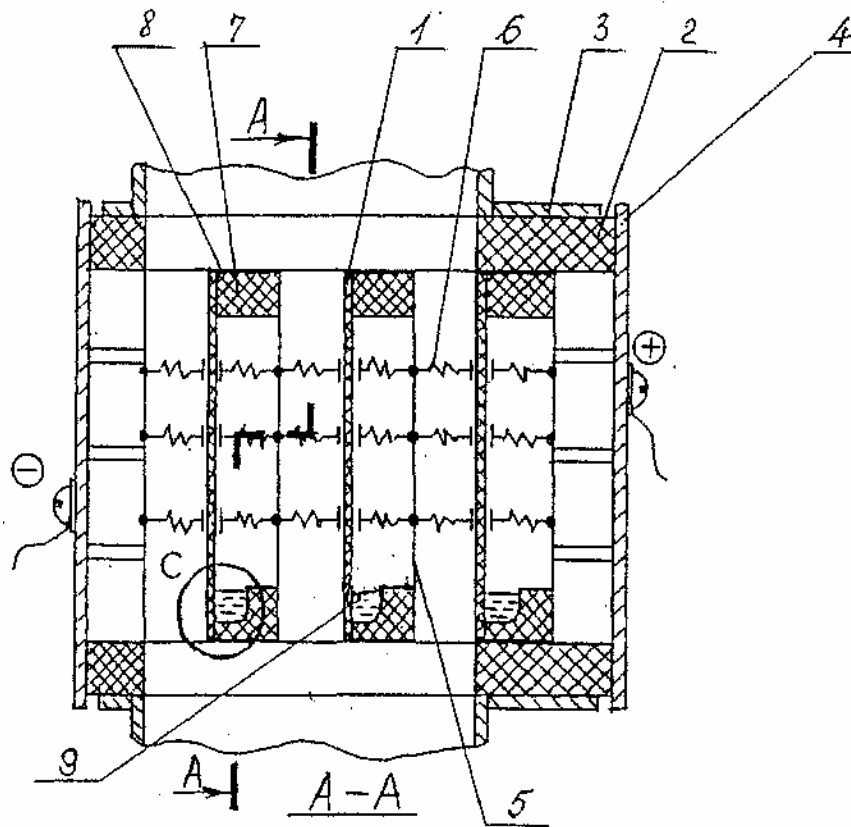


Fig. 1

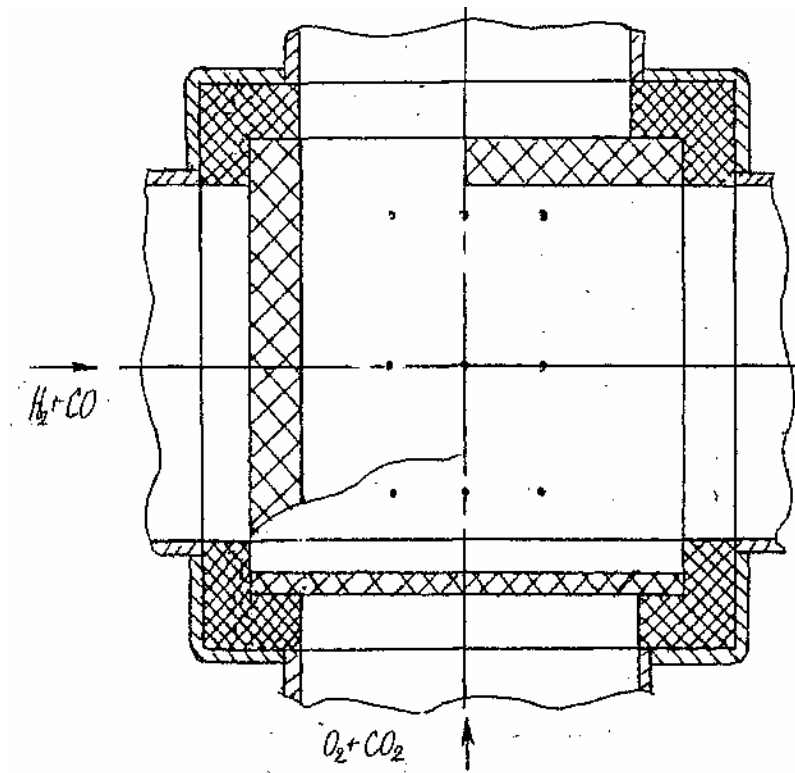
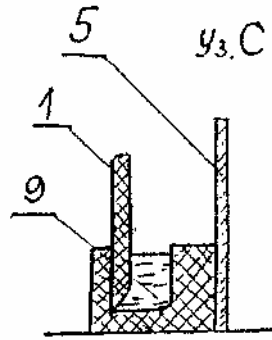


Fig. 2



Фіг.3

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
 Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
 (044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
 Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
 (044) 268-25-22

---