

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 583 582

②1 N° d'enregistrement national :

86 08810

⑤1 Int Cl⁴ : H 01 M 8/08, 8/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

② Date de dépôt : 18 juin 1986.

③0 Priorité : US, 18 juin 1985, n° 746,167.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 19 décembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Albert P. Grasso, Wolfgang M. Vogel, William A. Taylor.

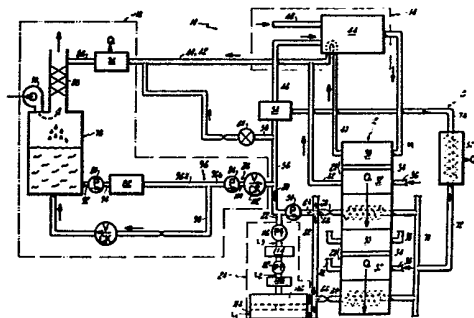
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Michel Bruder.

⑤4 Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible utilisant une solution aqueuse.

⑤7 La présente invention concerne une installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible comportant un circuit d'écoulement pour une solution aqueuse.

Cette installation est caractérisée en ce qu'elle comprend un conduit d'alimentation 96'a, 96'1'a, 146, 128 pour recevoir de l'eau et des moyens 12 pour introduire, dans la solution aqueuse, de l'hydroxyde ferrique additionnel d'un type qui retarde le dépôt des composés à base de fer à l'intérieur du conduit, ces moyens comportant des moyens pour former l'hydroxyde ferrique additionnel par la corrosion contrôlée du fer ou d'un composé à base de fer, ces moyens recevant de l'eau à partir du ou d'un conduit d'alimentation 96'a, 96'1'a, 146, 128.



FR 2 583 582 - A1

La présente invention concerne des installations productrices d'énergie électrique à pile à combustible qui utilisent une solution aqueuse en tant que milieu fluide actif. Le milieu fluide actif peut être utilisé pour évacuer de la chaleur à partir de composants ou pour produire de la vapeur en vue du traitement d'un combustible brut. Bien que la présente invention ait été développée en vue de son utilisation dans le domaine des installations productrices d'énergie électrique à pile à combustible, elle peut être également appliquée dans n'importe quel domaine utilisant des solutions aqueuses qui déposent des composés à base de fer sur les parois de canalisations.

Les installations productrices d'énergie électrique à pile à combustible produisent de l'énergie électrique en consommant électrochimiquement un combustible et un oxydant dans une ou plusieurs piles électrochimiques. L'oxydant peut être de l'oxygène pur ou bien un mélange de gaz contenant de l'oxygène, tel que l'air. Le combustible peut être de l'hydrogène. Une source d'hydrogène est un appareil de traitement de combustible qui réforme un gaz naturel ou hydrocarbure quelconque approprié en utilisant de la chaleur et de la vapeur afin de craquer les hydrocarbures.

On utilise typiquement un empilage de piles à combustible pour exécuter la réaction électrochimique. Pendant la réaction électrochimique, l'empilage de piles à combustible produit de l'énergie électrique, un produit réactionnel et de la chaleur perdue. Un système de réfrigération évacue la chaleur perdue à partir de l'empilage. Le système de réfrigération peut utiliser avantageusement un réfrigérant aqueux afin de fournir à la fois de la chaleur perdue et de l'eau (sous la forme de vapeur) à l'appareil de traitement du combustible.

Le système de réfrigération comporte des circuits d'écoulement pour le réfrigérant aqueux lesquels sont délimités par des canalisations. Ces canalisations s'étendent jusqu'au séparateur de vapeur et à l'empilage de piles à combustible afin de diriger le réfrigérant aqueux vers des emplacements critiques. Ces canalisations peuvent avoir de

petits orifices pour commander la distribution du réfrigérant aqueux à travers la totalité du système de réfrigération.

Un problème que l'on rencontre avec des réfrigérants aqueux est le dépôt cumulatif de particules sur les parois des canalisations. Ces particules peuvent apparaître sous la forme d'ions ou de minuscules parties de matières. Les particules qui sont capables de s'accumuler au point de provoquer un blocage, sont généralement des composés à base de fer. Ces composés à base de fer sont constitués principalement d'oxydes de fer, tel que la magnétite et l'hématite, des sel de fer, tel que les phosphates de fer, et d'autres composés qui résultent de la corrosion de fer comportant certaines particules d'hydroxyde ferrique (appelé ci-après hydroxyde ferrique du type I). Les composés à base de fer peuvent se former lorsque le réfrigérant vient en contact avec des matières contenant du fer. Un tel contact peut se produire tandis que le réfrigérant s'écoule à travers des canalisations dans l'installation productrice d'énergie électrique ou bien encore à travers des canalisations d'alimentation vers l'installation productrice d'énergie électrique.

Le problème est particulièrement gênant avec des systèmes de réfrigération utilisant des petits orifices parce que les particules peuvent obstruer ces orifices. Une obstruction quelconque d'un orifice d'un empilage de piles à combustible, par exemple, augmente la résistance à l'écoulement à travers l'empilage et elle peut provoquer également une alimentation inappropriée en réfrigérant aqueux vers un emplacement critique dans l'empilage de piles à combustible.

Une façon d'établir l'effet d'un tel dépôt sur la résistance à l'écoulement à travers l'empilage consiste à traiter les canalisations d'alimentation de l'empilage de piles à combustible comme s'il y avait un nombre égal d'orifice idéaux de mêmes dimensions. Le diamètre de ces orifices de mêmes dimensions est appelé le diamètre équivalent de l'empilage de piles à combustible. Le diamètre équivalent peut être trouvé expérimentalement dans la façon suivante :

1.- On établit un débit constant de réfrigérant à travers l'empilage de pile à combustible.

2.- On mesure la chute de pression à travers l'empilage de piles à combustible.

5 3.- On calcule un diamètre équivalent pour l'empilage (ou pour n'importe quel autre système) par l'équation

$$De = 2,8 (W^2 / \Delta P N^2 d)^{1/4} 10^{-7}$$

dans laquelle :

10 De = Diamètre effectif (en unités de 25,4mm);

W = débit total de réfrigérant (en unités de 453,59g/h)

d = Densité du réfrigérant (en unité de 0,01602 g/cm³)

N = Nombre de conduits dans l'empilage de piles à combustible

20 ΔP = Pression différentielle du réfrigérant aqueux à travers l'empilage de piles à combustible. (différence en unités de 6694Pa)

La figure 2 illustre un exemple de l'effet que de tels dépôts peuvent avoir sur le diamètre équivalent d'un empilage de piles à combustible dans des conditions de fonctionnement réelles. Après deux mille cinq cents heures de fonctionnement (courbe A) le diamètre équivalent réel Dea se trouve être inférieur à 70% du diamètre équivalent initial Dei . La réduction de dimension et la diminution résultante du débit du réfrigérant a exigé un arrêt de l'empilage de piles à combustible à des fins de nettoyage.

L'empilage de piles à combustible a été nettoyé, après cette période de fonctionnement, en faisant s'écouler à travers les canalisations une solution acide sous pression. Le nettoyage a rétabli le diamètre équivalent réel Dea à 95% du diamètre équivalent initial Dei (courbe B). Après une autre période de deux mille deux cents heures de fonctionnement (courbe B), le diamètre équivalent a été réduit à moins de 70% du diamètre équivalent initial. De nouveau la diminution de la dimension et la réduction du débit du réfrigérant ont exigé l'arrêt de l'empilage de piles à combustible pour une seconde opération de nettoyage. L'empilage de piles à combustible a été également arrêté pour d'autres raisons après trois mille sept cents heures de

fonctionnement (courbe B) avant le second nettoyage. Après le redémarrage de l'installation productrice d'énergie électrique le diamètre équivalent a été rétabli pendant une courte période (d'environ 250 heures) avant de décroître de nouveau. On pense que le rétablissement est lié à des conditions transitoires de température et de débit qui apparaissent pendant un arrêt et un redémarrage de l'empilage de piles à combustible. Ainsi qu'il est représenté l'effet est temporaire.

10 L'installation productrice d'énergie électrique a été nettoyée de nouveau pendant une seconde période de temps. Après moins de seize cent heures de fonctionnement (courbe C), le diamètre équivalent réel a été réduit à presque 70% du diamètre équivalent initial.

15 Ces arrêts et opérations de nettoyage périodiques qui sont imposées par le dépôt de particules, entraînent des pertes de temps et sont coûteux.

Diverses tentatives ont été faites en vue de résoudre le problème du dépôt de particules à partir d'un réfrigérant aqueux. L'une des tentatives a consisté à réduire la quantité de particules (y compris les particules qui sont des ions), en fournissant un réfrigérant aqueux purifié, en supprimant la corrosion par élévation du P/H du réfrigérant à des niveaux élevés compatibles avec les matières utilisées dans la construction du système et en réduisant les niveaux d'oxygène dissous en-dessous de quarante parties par milliard (40ppb).

25 Des additifs chimiques sont utilisés, dans des solutions fortement contaminées, pour favoriser la formation d'une boue qui est évacuée périodiquement à partir du système.

30 Une autre tentative qui a été faite pour réduire la quantité de particules, a consisté à utiliser un réfrigérant aqueux ayant un pH d'environ 6 à 8. Des niveaux d'oxygène dissous modérés sont permis dans l'eau (40-400ppb) pour supprimer la corrosion. Des additifs chimiques sont généralement évités.

Chacun des procédés susmentionnés utilise un débit de lavage contrôlé à partir du système, appelé soutirage, qui est nécessaire parce que la corrosion ne peut pas être totalement éliminée et qu'un nettoyage chimique est éventuellement exigé. Le réfrigérant qui est perdu, est remplacé par addition de réfrigérant aqueux. Le réfrigérant aqueux ajouté est appelé couramment eau d'alimentation.

En dépit de l'existence de ces techniques pour le contrôle de la quantité de composés à base de fer dans des systèmes de réfrigérations comprenant un réfrigérant aqueux, les scientifiques et ingénieurs cherchent toujours à développer des moyens additionnels pour empêcher directement le dépôt de composés à base de fer sur les parois de canalisations.

Suivant l'invention une solution aqueuse, destinée à être utilisée dans un conduit d'une installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible, est constituée essentiellement d'eau qui satisfait à certaines spécifications et qui contient une quantité d'un hydroxyde ferrique d'un type qui retarde le dépôt de composés à base de fer à l'intérieur du conduit (appelé ci-après hydroxyde ferrique du type II).

Une caractéristique importante de la présente invention est que l'eau utilisée a un pH qui est d'au moins à 5,5, une conductivité électrique qui est inférieure ou égale à un micromho par centimètre et une teneur en matières solides inférieure à une partie par million, cette matière solide comportant une quantité de composés à base de fer autres que l'hydroxyde ferrique du type II. Une autre caractéristique de l'invention concerne l'hydroxyde ferrique se trouvant dans l'eau, cet hydroxyde ferrique étant d'un type qui retarde le dépôt de composés à base de fer à l'intérieur du conduit (hydroxyde ferrique du type II).

On décrira ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, diverses formes d'exécution de la présente invention, en référence au dessin annexé sur lequel :

La figure 1 est un schéma synoptique d'une installation productrice d'énergie électrique à piles à combustible comportant un système de réfrigération qui utilise une solution aqueuse en tant que réfrigérant et source de vapeur et elle montre en outre un système auxiliaire pour fournir de hydroxyde ferrique du type II à l'installation productrice d'énergie électrique dans certaines conditions de fonctionnement.

La figure 2 est un diagramme représentant la variation du diamètre équivalent Dea de l'empilage de piles à combustible en fonction du temps de fonctionnement dans des conditions opérationnelles sans adjonction d'hydroxyde ferrique du type II ; le diamètre équivalent est normalisé par division par le diamètre équivalent initial Dei .

La figure 3 est une vue en coupe, à plus grande échelle, d'un orifice utilisé dans le système de réfrigération de la figure 1.

La figure 4 est un schéma synoptique d'une variante d'exécution de l'installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible représenté sur la figure 1.

La figure 5 est une vue schématique en coupe, à plus grande échelle, d'une partie de l'installation productrice d'énergie électrique représentée sur la figure 4.

La figure 6 est un diagramme représentant la variation du diamètre équivalent Dea en fonction du temps dans des conditions opérationnelles avec adjonction d'hydroxyde ferrique du type II ; le diamètre équivalent est normalisé par division par le diamètre équivalent initial Dei .

La figure 1 représente schématiquement une installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible qui comporte un empilage de piles à combustible 12, un appareil de traitement du combustible 14, un système de réfrigération 16 et un système de récupération et d'alimentation en réfrigérant (CRS) 18.

Le système de réfrigération 16 comprend un circuit d'écoulement 20 pour un réfrigérant qui est constitué, dans la forme d'exécution illustrée, par une solution aqueuse. Un dispositif pour introduire de l'hydroxyde ferrique du type

II dans le réfrigérant aqueux, tel que le conduit 22, communique avec le circuit d'écoulement 20. Ainsi qu'il est représenté, le conduit 22 fait partie d'un système auxiliaire 24 pour l'alimentation de l'hydroxyde ferrique du type II dans l'installation productrice d'énergie électrique dans des conditions de laboratoires. Suivant une variante du conduit 22 pourrait être en communication avec le système 18 et de récupération et d'alimentation en réfrigérant, en un emplacement 26.

10 L'empilage de piles à combustible 12 comporte une pluralité de piles électrochimiques qui sont représentées par les deux piles électrochimique 28. Chaque pile électrochimique comprend une anode 30, une cathode 32 et 32 un électrolyte 34 disposé entre l'anode et la cathode. L'électrolyte met l'anode en communication ionique avec la cathode. De l'air est fourni à chaque cathode par un conduit 36. Du combustible traité est fourni à l'anode par un conduit 38. Une partie du combustible est combinée électrochimiquement avec une partie de l'oxygène de l'air, par l'intermédiaire de l'électrolyte, afin de produire de l'énergie électrique. Le combustible traité restant est évacué à partir de l'anode et il s'écoule, à travers un conduit 40, en direction de l'appareil de traitement du combustible 14 où ce combustible est brûlé. L'oxygène restant est évacué à partir de la cathode et il est mélangé au produit d'échappement de l'anode, par l'intermédiaire d'un conduit 42.

25 L'appareil de traitement du combustible 14 comporte un dispositif de traitement du combustible 44. Ce dispositif de traitement du combustible reçoit de la vapeur par un conduit 46 et un combustible brut, tel que du gaz naturel, par un conduit 48. Le dispositif de traitement du combustible combine d'une manière catalytique la vapeur et le combustible brut afin de produire un combustible traité tel que l'hydrogène. Du fait que cette réaction est endothermique, le dispositif de traitement du combustible comporte un brûleur (non représenté) pour produire de la chaleur. Le combustible n'ayant pas réagi et provenant de l'empilage est brûlé dans ce brûleur.

Le système de réfrigération comprend une pompe à réfrigérant 50 afin de mettre en circulation, sous pression, le réfrigérant aqueux, un échangeur de chaleur 52 pour évacuer la chaleur à partir du réfrigérant aqueux et un séparateur de vapeur 54 pour séparer la vapeur du réfrigérant aqueux.

Dans les conditions de fonctionnement normales, la température du réfrigérant aqueux atteint généralement environ 180°C et dans des installations productrice d'énergie électrique elle peut être comprise habituellement entre 160°C et 205°C, avec une concentration en oxygène comprise entre 20 et 400 ppb, la gamme de concentration la plus probable étant comprise entre 40 et 80 ppb. La vapeur séparée du réfrigérant aqueux dans le séparateur de vapeur 54 s'écoule, à travers le conduit 46, en direction du dispositif de traitement du combustible 44. Un conduit 56 s'étend à partir du séparateur de vapeur jusqu'à la pompe à réfrigérant 50, afin de permettre à cette pompe à réfrigérant d'aspirer du réfrigérant à partir du séparateur de vapeur. Un conduit de soutirage 58 s'étend à partir du conduit 56, en un point situé en aval du séparateur de vapeur et en amont de la pompe à réfrigérant. Le conduit de sou-tirage comporte un organe de commande de sou-tirage 60 pour évacuer une partie du réfrigérant aqueux, afin de commander la teneur en matière solide en évacuant une partie du réfrigérant vers les conduits d'échappement 40, 42.

La pompe à réfrigérant 50 fournit du réfrigérant sous pression à un collecteur 62, par l'intermédiaire d'un conduit 64. Une pluralité de conduits pour le réfrigérant aqueux tels que représenté par les conduits 66, s'étendent à partir du collecteur 62 à travers l'empilage de piles à combustible. Ces conduits sont espacés régulièrement sur la longueur de l'empilage de piles à combustible, ainsi qu'il est décrit, par exemple, dans le brevet US 4 233 369. Chaque conduit comprend un orifice 68 pour commander la distribution du réfrigérant à partir du collecteur en direction de l'empilage. Le réfrigérant qui passe à travers l'empilage à travers les conduits 66, est recueilli par un

collecteur 70. Un conduit 72 s'étend à partir du collecteur 70 vers l'échangeur de chaleur 52, afin de diriger le réfrigérant aqueux vers l'échangeur de chaleur où de la chaleur est extraite à partir du réfrigérant. Un conduit 74 complète la boucle de réfrigération en s'étendant à partir de l'échangeur de chaleur jusqu'au séparateur de vapeur 54.

Le système de récupération et d'alimentation réfrigérant 18 comporte un condenseur 76, un dégazeur 78, une pompe de surpression 80, un système de traitement d'eau 82 et une pompe d'alimentation 84.

Le condenseur 76 reçoit directement les produits d'échappement des cathodes à partir de l'empilage de pile à combustible 12, par l'intermédiaire du conduit 42, et également les produits d'échappement des anodes à travers l'appareil de traitement du combustible 14, par l'intermédiaire du conduit 40. Ces conduits rejoignent le conduit de soutirage 58 en aval du dispositif de traitement du combustible 44 et ils dirigent la vapeur, les produits d'échappement des cathodes et les produits d'échappement des anodes vers le condenseur.

Le condenseur extrait de la chaleur à partir de la vapeur, des produits d'échappement des cathodes et des produits d'échappement des anodes. Il en résulte que la vapeur provenant du système de réfrigération et la vapeur d'eau se trouvant dans les produits d'échappement des cathodes et des anodes sont condensées sous la forme d'eau. L'eau condensée s'écoule à partir du condenseur, à travers un conduit 88, vers le dégazeur 78.

Ce dégazeur 78 est adapté, au moyen d'un évent 88, de manière à recevoir l'eau condensée. Le dégazeur comprend une source d'air sous pression, représentée par une pompe à air 90, pour faire passer de l'air à travers l'évent afin de dégazer l'eau arrivant.

L'eau dégazée est recueillie en dessous de l'évent en un emplacement qui est en communication avec la pompe de reprise 80. Cette pompe de reprise 80 aspire l'eau à partir du dégazeur, par l'intermédiaire d'un conduit 92, et elle fournit de l'eau à haute pression, à travers un conduit 94,

au système de traitement de l'eau. Ce système de traitement de l'eau élimine les contaminants en suspension et dissous à partir de l'eau, respectivement par filtration et déminéralisation par échange d'ions. La réduction de l'oxygène peut être obtenue, si on le désire, par une désaération thermique à la vapeur, tandis que l'élimination des matières organiques est réalisée par filtration par absorption, couramment au moyen de charbon actif. L'eau résultante sortant du système de traitement de l'eau est constituée par de l'eau purifiée. Un conduit 96 s'étend à partir du système de traitement d'eau afin de fournir de l'eau purifiée à la pompe d'eau d'alimentation 84.

Un conduit de recirculation 98 s'étend jusqu'au dégazeur, à partir du conduit 96, pour ramener au dégazeur une partie du débit fourni par la pompe de reprise. Le conduit de recirculation divise le conduit 96 en une première portion 96a communiquant avec le système de traitement d'eau et une seconde portion 96b communiquant avec la pompe d'eau d'alimentation 84. Cette pompe d'eau d'alimentation fournit du réfrigérant aqueux, ainsi que cela est nécessaire, au système de réfrigération, afin de fournir la quantité exigée de réfrigérant aqueux. Un conduit 100 s'étend à partir de la pompe d'eau d'alimentation, à travers un clapet anti-retour, jusqu'au système de réfrigération à cette fin. Suivant une variante le conduit 100 pourrait également communiquer avec un dispositif pour introduire de l'hydroxyde ferrique du type II dans le réfrigérant aqueux à l'emplacement 26.

Ainsi qu'il est représenté, le conduit 22 constitue un moyen pour introduire de l'hydroxyde ferrique du type II dans le réfrigérant aqueux et il fait partie du système auxiliaire de laboratoire 24. Le système auxiliaire de laboratoire comporte un réservoir d'eau 104, un désaérateur eau-vapeur 106 pour stocker de l'eau à la température normale d'environ 100°C, un échangeur de chaleur 108 à la température normale de 60°C, une pompe de reprise 112, un système de traitement d'eau 114 (semblable au système de traitement d'eau 82), une pompe d'eau d'alimentation 116 et un clapet

anti-retour dans le conduit 22 (non représenté). Dans cette application particulière le réservoir d'eau et le désaérateur eau-vapeur forment une seule unité. Le système auxiliaire est adapté de manière à recevoir, aux emplacements
5 suivant, de l'hydroxyde ferrique du type II, en amont du système de traitement d'eau, à l'endroit du réservoir d'eau L_1 ou de l'orifice de remplissage L_2 , et, en aval du système de traitement d'eau, par exemple à l'endroit de la pompe d'eau d'alimentation en L_3 .

10 La figure 3 est une vue en coupe à plus grande échelle de l'orifice 68. Cet orifice a un diamètre maximal D_1 , un diamètre minimal D_2 et une région de transition d'étranglement 118 entre les diamètres maximal et minimal. La zone tâchetée représente le contour de l'orifice ayant, par
15 exemple, un diamètre minimal D_3 qui peut résulter de l'agglomération de particules par dépôt pendant le fonctionnement de l'installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible. On conçoit que le dépôt d'une grande quantité de particules augmente la résistance de l'orifice
20 au passage du réfrigérant et corrélativement la résistance opposée par l'empilage de piles à combustible au réfrigérant.

La figure 4 représente une variante de l'installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible
25 représentée sur la figure 1, laquelle comporte un dispositif 122 pour introduire de l'hydroxyde ferrique dans le réfrigérant. Le dispositif 122 comporte un dispositif 124 pour former de l'hydroxyde ferrique à l'intérieur de l'installation productrice d'énergie électrique. Le dispositif 124
30 comporte un réservoir 126, une source d'eau de traitement et une source de chaleur. Dans la forme d'exécution représentée la source d'eau de traitement est le système de récupération et d'alimentation du réfrigérant 18. La source de chaleur est l'empilage de piles à combustible 12. Des moyens prévus
35 pour transférer de la chaleur à partir de l'empilage de piles à combustible au réservoir, tels que le système de réfrigération 16, communiquent avec le réfrigérant chauffé par l'intermédiaire d'un conduit 128 et d'un organe de com-

mande de débit 132. Cet organe de commande de débit répond à la température de la solution aqueuse dans le réservoir et aux exigences de soutirages pour l'effluent du système. Un conduit de dérivation 133 est prévu afin de dériver
5 l'écoulement ainsi qu'il est nécessaire.

La figure 5 est une vue en coupe schématique, à plus grande échelle, du dispositif 124 formant l'hydroxyde ferrique dans l'installation productrice d'énergie électrique. Le réservoir 126 comporte une première chambre 134, une
10 deuxième chambre 136 et une troisième chambre 138. Cette troisième chambre reçoit de l'eau purifiée à partir du système de traitement d'eau, par l'intermédiaire du conduit 96'a. Un échangeur de chaleur 142, tel qu'un serpentín du conduit 128, est disposé dans la troisième chambre afin de
15 transférer de la chaleur à l'eau purifiée et de produire de la vapeur. Les deuxième et troisième chambres 136, 138 pourraient être isolées à l'encontre de pertes calorifique en direction de la première chambre.

La deuxième chambre 136 reçoit de l'eau purifiée à travers un conduit 96"a et de la vapeur à travers un conduit 144. Suivant une variante de la vapeur pourrait être fournie directement à la deuxième chambre 136 en faisant s'écouler le réfrigérant aqueux à partir du circuit d'écoulement du réfrigérant, par exemple à travers le conduit 128 et le conduit 146 indiqué en tirets.
20

La deuxième chambre 136 est adaptée, au moyen d'une buse 148, pour mélanger la vapeur provenant du conduit 144 et l'eau de traitement provenant du conduit 96"a, et pour injecter le mélange dans la chambre. Une buse convenant bien
30 à cet effet est celle connue sous le nom de 1/4J Siphon Spray Nozzle, fabriquée par la société Spraying Systems, Inc, North Avenue, Wharton, Ill. 60187. Après injection l'eau est recueillie dans le réservoir en laissant une interface eau-vapeur 152. Le niveau de l'eau dans la chambre
35 136 est commandé en poursuivant l'écoulement à travers un conduit de trop plein 153 qui s'étend en arrière en direction du dégazeur, à travers le conduit 98. Une partie du

conduit 153 a été supprimée dans un but de clarification. Un évent 154 est prévu pour mettre à l'échappement les gaz libérés pendant le processus de mélangeage.

La deuxième chambre 136 comporte une source de fer 5 disposée dans le réservoir, cette source pouvant être constituée par des tiges 156 réalisées en un alliage de fer ou bien encore par un revêtement contenant du fer 158 prévu sur les parois du réservoir. Un conduit 96''a pour l'extraction de l'eau de traitement s'étend à partir de la deuxième 10 chambre, à travers la troisième chambre du réservoir puis en direction de la pompe d'eau d'alimentation 84. Un échangeur de chaleur 162 est disposé dans la première chambre 134. Cet échangeur de chaleur communique, par l'intermédiaire de conduits 164a et 164b, avec une source de réfrigérant, 15 telle que l'eau purifiée du conduit 96, afin d'éliminer la chaleur à partir de l'eau de traitement dans le conduit 96''a.

Pendant le fonctionnement réel de l'installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible représenté sur la figure 1, le dépôt des composés à base de fer 20 (c'est-à-dire des oxydes et sels de fer comportant la magnétite, l'hématite, les phosphates de fer et d'autres composés provenant de la corrosion du fer) est retardé en introduisant, dans le réfrigérant aqueux, de l'hydroxyde ferrique du type II (c'est-à-dire $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ou $FeOOH$ d'un type retardant le dépôt de composés à base de fer). L'expérience a 25 confirmé ce résultat. Une partie des résultats de l'expérience est donnée sur la figure 6.

La courbe supérieure de la figure 6 (courbe A) est 30 une représentation graphique de la variation, en fonction du temps, du diamètre équivalent Dea de l'empilage de piles à combustible dans des conditions opérationnelles. La courbe inférieure (courbe B), commençant au bout d'environ deux mille heures, montre la présence ou l'absence d'hydroxyde ferrique dans l'eau d'alimentation fournie au réfrigérant 35 aqueux laquelle est alimentée par le système auxiliaire 24 à travers le conduit 22.

D'une manière générale la figure 6 montre que la présence d'hydroxyde ferrique du type II en suspension dans l'eau d'alimentation, ainsi qu'il est mis en évidence par une teinte de couleur jaune du filtre d'eau d'alimentation
5 apparaissant sur la courbe B, précède légèrement et correspond généralement à des périodes à diamètre équivalent stable ou croissant, ainsi qu'il est indiqué par la courbe A. Des exemples sont donnés par les périodes de temps II, IV, VI. Inversement l'absence d'hydroxyde ferrique dans l'eau
10 d'alimentation, ainsi qu'il est mis en évidence par l'absence d'une coloration jaune du filtre d'eau d'alimentation, correspond à des périodes de décroissance du diamètre équivalent, telles que les périodes I et V. L'effet de l'injection d'hydroxyde ferrique du type II n'est pas instantané
15 et il précède d'une courte période de temps l'effet sur le diamètre équivalent de l'empilage de piles à combustible.

Plus particulièrement la courbe A de la figure 6 montre le diamètre équivalent Dea de l'empilage de piles à combustible normalisé par division par le diamètre équivalent initial Dei . Le diamètre équivalent réel est Dea et il est égal à Dei à l'instant où l'empilage de piles à combustible commence à fonctionner. La courbe B montre l'intensité et la couleur produite par la filtration de l'eau d'alimentation à travers un papier filtre ayant une épaisseur de
25 0,45 micromètre, conformément aux techniques décrites par les tableaux de comparaison des filtres à membranes de Babcock et Wilcox. Ces tableaux sont publiés par la société Babcock and Wilcox Compagny, Power Generation Division, (copyright 1964, 1970) New York, New York, intitulés "Membrane Filter Comparison Chart ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$)"; "Membrane Filter Comparison Chart ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O-Fe_3O_4$) 1.5:1"; "Membrane Filter Comparison Chart ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O-Fe_3O_4$) 2:1"; "Membrane Filter Comparison Chart ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O-Fe_3O_4$) 1:1", et "Membrane Filter Comparison Chart (Fe_3O_4)".
30

35 La comparaison des teintes laissées par l'eau d'alimentation avec les tableaux de comparaison des filtres à membrane permet une estimation de la présence d'hydroxyde ferrique dans l'eau d'alimentation fournie au système de

refrigeration. Par exemple les teintes du filtre d'eau d'alimentation montrent que l'hydroxyde ferrique était présent dans l'eau d'alimentation à raison d'environ 50 à 200 parties par milliard. De même, lorsque l'hydroxyde ferrique était absent, des oxydes de fer noirs étaient fréquement présents à raison d'environ 100 à moins de 10 parties par milliard.

Pendant les 2000 premières heures de fonctionnement dans la période I avant l'addition de l'hydroxyde ferrique du type II, la chute de pression à travers l'empilage a augmenté et le diamètre effectif a diminué au fur et à mesure que des composés à base de fer se sont déposés sur les parois du système de réfrigération.

Avant l'addition de l'hydroxyde ferrique du type II, le réfrigérant pour l'empilage de piles à combustible était un réfrigérant aqueux et l'eau d'alimentation était de l'eau purifiée provenant d'un système de traitement d'eau. L'eau purifiée était de l'eau condensée traitée, fournie à travers le conduit 100, qui avait été désionisée et desoxygénée jusqu'à un niveau de 40 à 200 parties par milliard par diverses techniques bien connues. Cette eau purifiée avait un pH supérieur à 5,5 (de préférence compris dans la gamme allant de 5,5 à 8,0), une conductivité inférieure à un micromho par centimètre, un niveau d'alcalinité inférieur à 0,2 ppm en carbonate de calcium, une teneur en matière solide inférieure à une partie par million (1 ppm), comportant moins de 200 parties par milliard de composés à base de fer autres que l'hydroxyde ferrique.

La période de temps Ia montre l'effet qui accompagne l'arrêt et le redémarrage de l'installation productrice d'énergie électrique pendant la période durant laquelle l'eau d'alimentation était uniquement de l'eau purifiée. L'arrêt et le redémarrage ont eu lieu respectivement aux instants S1 et S2. En même temps qu'a eu lieu le redémarrage, de l'eau d'alimentation a été fournie par le conduit 22. L'hydroxyde ferrique du type II a été introduit dans l'eau d'alimentation en injectant continuellement, à partir d'un instant A1, une solution d'hydroxyde ferrique du type

II et d'eau purifiée dans le système de l'eau d'alimentation. Cette solution d'eau d'alimentation (ou eau d'alimentation) a été fournie à travers le conduit 22 avec un débit moyen permanent de 0,45 litre par minute dans le circuit d'écoulement 20 pour le réfrigérant aqueux ayant un débit moyen en régime permanent de 19 litres par minute.

A l'instant A_1 l'eau d'alimentation a été introduite dans le réservoir d'eau à l'emplacement L_1 en amont du système de traitement d'eau 114. On pense que le système de traitement d'eau a enlevé l'hydroxyde ferrique du réfrigérant aqueux. Ceci est mis en évidence (courbe B) par l'absence de teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation. Il résulte de l'absence d'hydroxyde ferrique que le diamètre équivalent a diminué sauf par suite de l'effet temporaire de l'arrêt et du démarrage.

Juste avant le début de la période de temps II, à l'instant A_2 , la fourniture d'eau contenant de l'hydroxyde ferrique du type II a été introduite dans l'eau d'alimentation, en aval du système de traitement d'eau, à l'emplacement L_3 , et le système de traitement d'eau a été rendu inactif. La couleur jaune du filtre d'eau d'alimentation a réapparu et le diamètre équivalent a commencé se rétablir.

Pendant la période II, partant de l'instant A_3 , le point d'injection de l'hydroxyde ferrique a été déplacé de l'endroit situé en aval du système de traitement d'eau à l'endroit situé en amont du système de traitement d'eau, à l'orifice de remplissage L_2 , et le système de traitement d'eau a été maintenu inactif.

La teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation a persisté et le diamètre équivalent est resté stable.

Pendant la période III commençant à l'instant A_4 , de l'hydroxyde ferrique a encore été ajouté à l'emplacement L_2 en amont du système de traitement d'eau, mais ce système de traitement d'eau a été rendu actif pendant une courte période de temps. Aussitôt après que le système de traitement d'eau a été rendu actif, l'hydroxyde ferrique a disparu de l'eau d'alimentation, ceci étant mis en évidence par l'absence de teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation.

A l'instant A₅, c'est-à-dire au début de la période IV, le point d'injection a été déplacé davantage vers l'amont du système de traitement d'eau, jusqu'au réservoir L₁, et ce système de traitement d'eau a été rendu inactif.
5 La teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation est alors réapparue pendant toute la période IV.

A l'instant A₆ au début de la période V, l'injection a été poursuivie à l'endroit du réservoir d'eau L₁, en amont du système de traitement d'eau, mais alors ce système de
10 traitement d'eau a été rendu actif. L'hydroxyde ferrique a de nouveau disparu de l'eau d'alimentation ainsi que cela a été mis en évidence par l'absence de la teinte jaune du filtre pendant la période V. Peu après l'instant A₆ un arrêt de six jours a été suivi par un redémarrage S₃. Le diamètre
15 effectif a continué à augmenter pendant une courte période après que le système de traitement d'eau a été rendu actif (sans doute à cause de l'arrêt et du redémarrage), mais la teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation n'est jamais réapparue et le diamètre équivalent a diminué pendant le
20 reste de la période V. Cette période comprenait l'instant après l'instant A₁ où le point d'injection de l'hydroxyde ferrique du type II ou le point d'injection de l'hydroxyde ferrique du type II a été déplacé en aval jusqu'à l'orifice de remplissage, à l'emplacement L₂ (mais encore en amont du
25 système de traitement d'eau actif).

Le système de traitement d'eau a été rendu finalement inactif à l'instant A₈, au début de la période VI. La teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation est réapparue et le diamètre équivalent a commencé à se rétablir.

30 A l'instant A₉ l'installation productrice d'énergie électrique est passée à travers un cycle d'arrêt et de redémarrage S₅. Pendant l'arrêt le système de réfrigération a été drainé et rechargé avec de l'eau contenant de l'hydroxyde ferrique du type II. Après l'instant A₁₀ ce système de
35 traitement d'eau en aval a été maintenu inactif tandis que de l'eau contenant de l'hydroxyde ferrique du type II a été continuellement fournie à l'orifice de remplissage L₂. La

teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation a été maintenue et le diamètre équivalent est demeuré stable.

Le système de traitement d'eau aval a été rendu actif de nouveau à l'instant A₁₁ jusqu'à l'instant A₁₅ lorsque le système de traitement d'eau a été mis en dérivation. On pense que le système de traitement d'eau a été inactif durant cette période parce qu'il n'a plus éliminé l'hydroxyde ferrique ainsi que cela a été mis en évidence par la présence continue de la teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation.

L'hydroxyde ferrique du type II a continué à être ajouté en amont du système de traitement d'eau, aux instants A₁₅ et A₁₆, et il a été suivi par le remplacement des composants du système de traitement d'eau. Les nouveaux composants du système de traitement d'eau ont éliminé les hydroxydes ferriques ainsi que cela a été émis en évidence par l'absence de la teinte jaune du filtre d'eau d'alimentation.

Ainsi le dépôt des composés à base de fer est retardé et dans certain cas éliminé et dans d'autre cas il est inversé par l'injection d'hydroxyde ferrique du type II dans l'eau d'alimentation et par conséquent dans le réfrigérant aqueux.

Des tests subséquents ont montré que l'eau d'alimentation provenant du système de récupération et d'alimentation du réfrigérant, qui a été ajoutée à l'emplacement 26, a corrigé les caractéristiques de dépôt des composés à base de fer si elle contenait seulement une partie d'eau comprenant de l'hydroxyde ferrique du type II pour trois parties d'eau purifiée.

Le phénomène provoquant le retard du dépôt des composés à base de fer n'est pas bien compris. Une hypothèse de travail est la suivante. Les composés à base de fer sont chargés (l'expérience suggère négativement chargés) et entourés par un nuage d'ions chargés d'une manière opposée, afin de former une couche électrique double. Les particules d'hydroxyde ferrique du type II réagissent avec les composés à base de fer se déposant normalement pour les déstabi-

liser en rétrécissant ou en éliminant la couche double, ce qui provoque ainsi un changement du niveau de charge sur les composés. Il en résulte que les composés à base de fer sont coagulés ou agglomérés par l'hydroxyde ferrique dans une
5 mesure telle que cela interfère sur leur dépôt sur les parois du conduit d'eau.

Il n'est pas certain que les particules d'hydroxyde ferrique d'un type qui retarde le dépôt, se présentent sous la forme d'un ion polymère non organique ou bien d'une particule colloïdale. On pense qu'un paramètre critique est
10 constitué par la dimension des particules en solution. La dimension des particules en solution est liée à la dimension de particule caractéristique P_d de la particule qui est trouvée en filtrant l'eau d'alimentation. Cette dimension P_d
15 est exprimée en unités de longueur et elle est mesurée le long d'une ligne s'étendant entre les deux points les plus séparés l'un de l'autre sur la particule. Les composés d'hydroxyde ferrique ayant une dimension P_d , à l'instant de la mesure, qui est supérieure à un micromètre, sont supposés
20 ne pas être actifs tandis que ceux ayant une dimension allant jusqu'à environ un dixième de micromètre sont connus comme étant actifs. En particulier on sait qu'une dimension de particule pouvant aller jusqu'à cent angströms est la dimension de particule caractéristique P_d préférée.

25 Ces composés d'hydroxyde ferrique peuvent être fabriqués par l'un quelconque de plusieurs procédés. L'un de ces procédés consiste à fabriquer les particules d'hydroxyde ferrique sous la forme d'une suspension en deux étapes. Une solution concentrée à longue durée de stockage (supérieure à
30 une semaine) est réalisée à la température ambiante en hydrolysant lentement du fer dans une solution à 0,1 à 0,6 molaire ayant un pH d'environ 1 à 2, pendant des périodes de temps allant jusqu'à trois mois. Avant l'utilisation la solution concentrée est diluée avec de l'eau distillée de
35 manière à atteindre le degré désiré pour former la solution de pH plus élevé qui est effectivement utilisée. On pense que la durée de vie effective de la solution diluée est également un autre paramètre critique. La durée de vie ef-

fective est plus courte que la durée de stockage de la solution concentrée et l'on pense qu'elle ne dépasse pas une semaine.

5

EXEMPLE

Des particules d'hydroxyde ferrique d'un type assurant le retard du dépôt de composés à base de fer dans un conduit, ont été préparées en deux étapes de la manière suivante :

10

1.- 20,2 grames de nitrate ferrique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans une quantité suffisante d'eau distillée, à la température ambiante, afin de produire un pH d'environ 1,5. La solution a été maintenue à la température ambiante pendant 10 jours avant d'être utilisée pour former une solution de nitrate ferrique lentement hydrolysé. On pense que ceci à conduit à la formation d'une suspension/solution de particules d'hydroxyde fer FeOOH ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La spectroscopie par diffraction d'électrons de transmission du résidu laissé après évaporation de l'eau à partir d'un échantillon a montré que des composés du type alpha- FeOOH (goethite) étaient présents dans le résidu. La dimension de particule caractéristique Pd de ces composés en goethite allait de 50 à 100 angströms. Les cristaux de goethite peuvent exister également dans la solution ou bien ils peuvent se former uniquement pendant l'évaporation de l'eau. On pense que si la solution est réfrigérée, elle peut être stockée pendant une longue période de temps (au moins deux mois).

15
20
25

2.- La seconde étape a lieu avant l'utilisation. Avant d'effectuer le test, le pH de la solution concentrée obtenue par l'étape 1 a été élevé à environ 3,5 à 4,0 en diluant la solution concentrée avec de l'eau distillée. On pense que la solution diluée à un tel pH est légèrement instable et qu'elle se détériore après un stockage durant 5 ou 6 jours. On pense que la dimension des particules de FeOOH augmente avec le temps et qu'après cinq à six jours la dimension des particules a augmenté jusqu'à une valeur qui rend ces particules inefficaces pour le but visé par l'invention.

30
35

La solution diluée a été testée dans un appareil tel que décrit ci-dessus. L'efficacité de la solution diluée fraîche (datant de moins d'une semaine) a été démontrée en inversant en cinquante heures au moins une moitié de la diminution du diamètre équivalent d'un empilage de piles à combustible qui est apparue pendant cent cinquante heures de fonctionnement. Le diamètre équivalent a été ensuite maintenu constant pendant une période additionnelle de cent cinquante heures. On pense que cette suspension/solution est efficace pour une utilisation dans de l'eau purifiée, ainsi qu'il a été dit précédemment, ayant un pH supérieur à 5,5. De l'eau ayant un pH inférieur à 5,5 n'est pas considérée comme étant désirable pour des systèmes de réfrigération pour de telles installations à cause de l'accroissement de la corrosion de l'installation et de l'effet possible qu'elle a sur le rendement de l'hydroxyde ferrique.

Un autre procédé pour préparer de l'hydroxyde ferrique peut être utilisé conjointement avec l'appareil représenté sur les figures 4 et 5. Pendant le fonctionnement de cette forme d'exécution de la chaleur est transférée à partir du réfrigérant aqueux dans le conduit 128 à l'eau purifiée se trouvant dans la troisième chambre 138, afin de produire de la vapeur. Cette vapeur s'écoule à travers le conduit 144 en direction de la buse de pulvérisation 148. L'eau purifiée s'écoule à travers le conduit 96''a en direction de la buse de pulvérisation, à partir du système de traitement d'eau. L'eau purifiée a une conductivité inférieure à un micromho ou un microsiemen par centimètre (et dans la forme d'exécution représentée elle est inférieure 0,5 micromho ou microsiemen par centimètre), elle a un pH qui est sensiblement neutre (5,5-8), elle contient une certaine quantité de dioxyde de carbone dissous et elle a une concentration en oxygène d'environ sept parties par million. En outre l'eau contient des composés à base de fer typiquement en une quantité d'environ 80-100 parties par milliard.

Le fer dissous (d'une manière prédominante Fe^{++}) est également présent dans l'eau purifiée fournie à la deuxième chambre à cause de la corrosion dans le système de récupé-

ration et d'alimentation du réfrigérant 18 et il est présent dans l'eau contenue dans le fond de la deuxième chambre 136 à cause de la corrosion des tiges de fer 156 et du revêtement contenant du fer 158.

5 La vapeur et l'eau purifiée sont mélangées d'une manière turbulente du fait de leur passage à travers la buse de pulvérisation 148 et elles sont pulvérisées dans la deuxième chambre 136, en direction de la surface de l'eau. La deuxième chambre fonctionne à la pression atmosphérique et
10 l'eau dans la chambre est à une température qui favorise la formation d'hydroxyde ferrique du type II. Dans la forme d'exécution représentée l'eau est à une température d'environ 100°C. On pense que la température de l'eau doit être comprise dans la gamme allant d'environ 82°C à environ
15 121°C.

Tandis que le mélange est pulvérisé dans la deuxième chambre, des parties de l'oxygène et du dioxyde de carbone dissous sont libérées au-dessus de l'interface eau-vapeur 152. Ces gaz sont évacués à travers l'évent 154. Etant donné
20 que la deuxième chambre est évacuée, le fond du réservoir a un faible niveau d'oxygène et un pH qui favorise le type de corrosion du fer provoquant la formation d'ions ferreux. On pense que ces ions migrent en direction de l'interface eau-vapeur.

25 La libération de parties de dioxyde de carbone dissous, à partir de l'eau pulvérisée dans la deuxième chambre, et l'évacuation du dioxyde de carbone à travers l'évent 154 apporte un second avantage important. La libération du dioxyde de carbone amène le pH de l'eau dans le nuage pulvérisé
30 et dans le réservoir, à la surface de l'eau, à augmenter légèrement. L'accroissement du pH force le fer dissous provenant de l'eau pénétrant avec le nuage pulvérisé et vraisemblablement force également le fer dissous provenant de l'eau à l'interface eau-vapeur à précipiter sous la forme d'
35 hydroxyde ferrique du type II. On pense que cette action est favorisée par l'agitation du fer contenu dans l'eau, grâce à l'injection turbulente de la pulvérisation de vapeur et d'eau. La teneur en oxygène de l'eau arrivant est également

commandée par l'évacuation afin d'éviter qu'une trop grande quantité d'oxygène ne soit présente. Si une quantité trop grande d'oxygène est présente, la vitesse d'oxydation et la précipitation subséquente sont trop rapides et ceci a pour
5 conséquence indésirable la formation de Fe_2O_3 au lieu de la formation d'hydroxyde ferrique du type II qui constitue le résultat recherché.

Après la formation de l'eau contenant l'hydroxyde ferrique du type II ($FeOOH$ ou $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ d'un type retardant
10 le dépôt), l'eau est refroidie à une température d'environ $60^\circ C$ dans une atmosphère à faible teneur en oxygène (inférieure à 60 parties par milliard) et elle est ensuite prête à être utilisée en tant qu'eau d'alimentation dans l'installation productrice d'énergie électrique.

15 L'eau contenant de l'hydroxyde ferrique du type II, qui n'est pas utilisée pendant la durée de vie de la solution préparée, retourne, par l'intermédiaire d'un conduit de recirculation 98, au réservoir du dégazeur. L'eau est pompée à travers le lit du système de traitement d'eau afin d'éli-
20 miner l'hydroxyde ferrique veilli et inactif ainsi que d'autres composés à partir de l'eau et de fournir de l'eau purifiée additionnelle à l'appareil représenté sur la figure 5.

L'additif constitué par l'hydroxyde ferrique du type II est fourni à la boucle du réfrigérant à travers la pompe
25 d'eau d'alimentation, ainsi qu'il est nécessaire, afin de remplacer une partie de l'eau éliminée à partir du système de réfrigération et de l'eau utilisée pour produire la vapeur pour le dispositif de traitement du combustible 44. Le réfrigérant aqueux qui est enlevé par la commande de souti-
30 rage, s'écoule en direction du générateur d'hydroxyde ferrique pour la chaleur et ensuite vers le condenseur où l'eau est récupérée et envoyée au dégazeur.

Le procédé pour déterminer l'état de fraîcheur et la dimension de particule caractéristique associés au retard du
35 dépôt comporte les étapes suivantes:

1.- On règle un appareil qui simule avec précision le système ayant un problème en ce qui concerne le dépôt de composés à base de fer.

2.- On remplit le système de réfrigération avec de l'eau purifiée.

3.- On établit le diamètre équivalent initial du système.

5 4.- On fait fonctionner le système de réfrigération jusqu'à ce qu'une diminution de dix pourcent du diamètre effectif apparaisse et jusqu'à ce que la vitesse de diminution soit établie en mesurant la diminution en fonction du temps.

10 5.- On ajoute une quantité d'hydroxyde ferrique à l'eau s'écoulant à travers l'orifice, le résidu d'hydroxyde ferrique ayant des particules ayant une dimension de particule caractéristique Pd connue.

15 6.- On détermine si le dépôt de composés à base de fer a été empêché en surveillant la chute de pression et le débit afin de déterminer si le diamètre équivalent diminue à la même vitesse (dépôt non empêché), s'il diminue à une vitesse très réduite (blocage du dépôt), s'il demeure à la même valeur (blocage total de tout dépôt), ou s'il augmente
20 (inversion du processus de dépôt). Ce procédé est répété avec des particules d'hydroxyde ferrique en quantités variables et ayant des degrés de fraîcheur variables, ces particules ayant une dimension de particule caractéristique qui est de plus en plus petite jusqu'à ce que l'effet désiré
25 soit finalement observé.

Après avoir établi l'efficacité des particules d'hydroxyde ferrique, ces particules sont ajoutées au réfrigérant aqueux, ce qui augmente ainsi la durée de vie du système de réfrigération et accroît l'intervalle de temps
30 entre les arrêts et les révisions coûteux des systèmes de réfrigération.

REVELNDICATIONS

1.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible comportant un circuit d'écoulement pour une solution aqueuse, un conduit pour la solution aqueuse à 5 travers lequel s'étend le circuit d'écoulement et un composant en communication d'échange de chaleur avec une partie du circuit d'écoulement pour la solution aqueuse afin de transférer de la chaleur à cette solution aqueuse, cette solution aqueuse comportant de l'eau et des composés à base 10 de fer qui se déposent à l'intérieur du conduit, l'eau étant capable de réagir avec son environnement afin de former des composés à base de fer, caractérisée en ce qu'elle comprend une solution aqueuse constituée essentiellement d'eau ayant un pH qui est d'au moins à (5,5,) une conductivité électri- 15 que qui est inférieure ou égale à un micromho par centimètre et une teneur en matières solides inférieure à une partie par million, cette matière solide comportant une quantité de composés à base de fer autres que l'hydroxyde ferrique et en ce que l'eau contient en outre un hydroxyde ferrique 20 étant d'un type qui retarde le dépôt de composés à base de fer à l'intérieur du conduit et un conduit d'alimentation (96'a,96"a, 146,128) communiquant avec un composant de l'installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible, pour recevoir de l'eau à partir de ce compo- 25 sant, et des moyens (12) pour introduire, dans la solution aqueuse, de l'hydroxyde ferrique additionnel d'un type qui retarde le dépôt des composés à base de fer à l'intérieur du conduit, ces moyens comportant des moyens pour former l'hydroxyde ferrique additionnel par la corrosion contrôlée 30 du fer ou d'un composé à base de fer, ces moyens étant disposés dans l'installation et recevant de l'eau à partir du ou d'un conduit d'alimentation (96'a,96"a,146,128) communiquant avec un composant de l'installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible et étant en commu- 35 nication avec une partie du conduit pour la solution aqueuse.

2.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le conduit d'alimentation est un premier conduit (96"a,146) et l'installation productrice d'énergie électrique (10) comporte en outre un deuxième conduit (146,128) pour faire s'écouler au moins une partie de la solution aqueuse en direction des moyens (124) assurant la formation de l'hydroxyde ferrique additionnel.

3.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le conduit d'alimentation est un premier conduit (96"a,146) et l'installation productrice d'énergie électrique (10) comporte en outre un deuxième conduit (146,128) pour faire s'écouler au moins une partie de la solution aqueuse en direction des moyens (124) assurant la formation de l'hydroxyde ferrique additionnel, afin de fournir de l'eau pour corroder le fer ou le composé à base de fer.

4.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le conduit d'alimentation est un premier conduit (96"a,146) et l'installation productrice d'énergie électrique (10) comporte en outre un deuxième conduit (146,128) pour faire s'écouler au moins une partie de la solution aqueuse en direction des moyens (124) assurant la formation de l'hydroxyde ferrique additionnel, afin de fournir de la chaleur pour produire de la vapeur.

5.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le conduit d'alimentation est un premier conduit (96"a,146) et l'installation productrice d'énergie électrique (10) comporte en outre un deuxième conduit (146,128) pour faire s'écouler au moins une partie de la solution aqueuse en direction des moyens (124) assurant la formation de l'hydroxyde ferrique additionnel, afin de fournir de la vapeur aux moyens assurant la formation de l'hydroxyde ferrique additionnelle.

6.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant la revendication 1 caractérisée en ce que le circuit d'écoulement (20) pour une solution aqueuse s'étend à travers l'empilage de piles à combustible (12), l'installation (10) comporte en outre un condenseur (76) pour condenser l'eau provenant du circuit d'écoulement (20) pour la solution aqueuse, et le conduit d'alimentation (96'a, 96" a) pour recevoir l'eau provenant du composant de l'installation qui communique avec le ou un condenseur (76) pour recevoir (condense) la vapeur d'eau condensée qui était contenue dans le circuit d'écoulement (20) pour la solution aqueuse qui s'étend à travers l'empilage de piles à combustible (12).

7.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant l'une quelconque des revendications 2, 3, 4 ou 5 caractérisée en ce qu'elle comprend un empilage de piles à combustible (12) qui produit de la chaleur dans les conditions de fonctionnement, les moyens (122) assurant la formation d'hydroxyde ferrique additionnel utilisent de la vapeur pour favoriser la corrosion contrôlée du fer ou d'un composé à base de fer, et l'installation (10) comporte en outre des moyens (128) pour transférer de la chaleur à partir de l'empilage de piles à combustible (12) aux moyens (124) assurant la formation d'hydroxyde ferrique (dans l'eau) de telle façon que l'eau soit chauffée à une température d'environ 100°C, afin de produire de la vapeur pour favoriser la corrosion contrôlée du fer ou d'un composé à base de fer.

8.- Installation productrice d'énergie électrique à pile à combustible suivant la revendication 3 caractérisée en ce que les moyens pour introduire de l'hydroxyde ferrique dans l'eau comportent des moyens pour établir un niveau d'oxygène dissous dans l'eau tel que l'eau contienne de l'oxygène à raison de 20 à 400 parties par milliard et ils comportent un moyen pour déminéraliser l'eau de telle façon que l'eau soit neutre et qu'elle ait un niveau d'alcalinité

inférieur à 0,2ppm en ce qui concerne le carbonate de calcium et une teneur en matière solide qui soit inférieure à une partie par million.

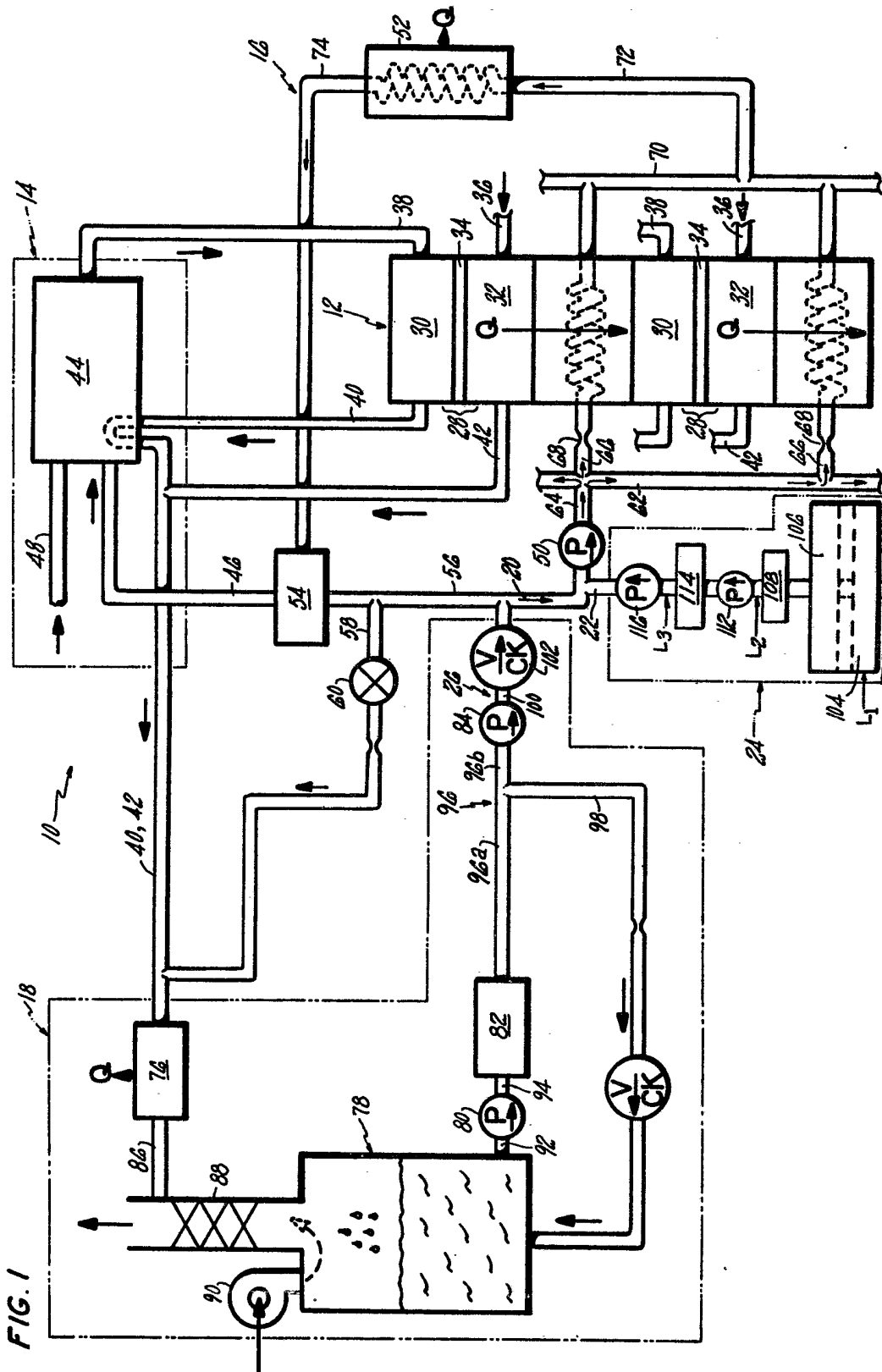


FIG. 1

planche II/V

FIG. 2

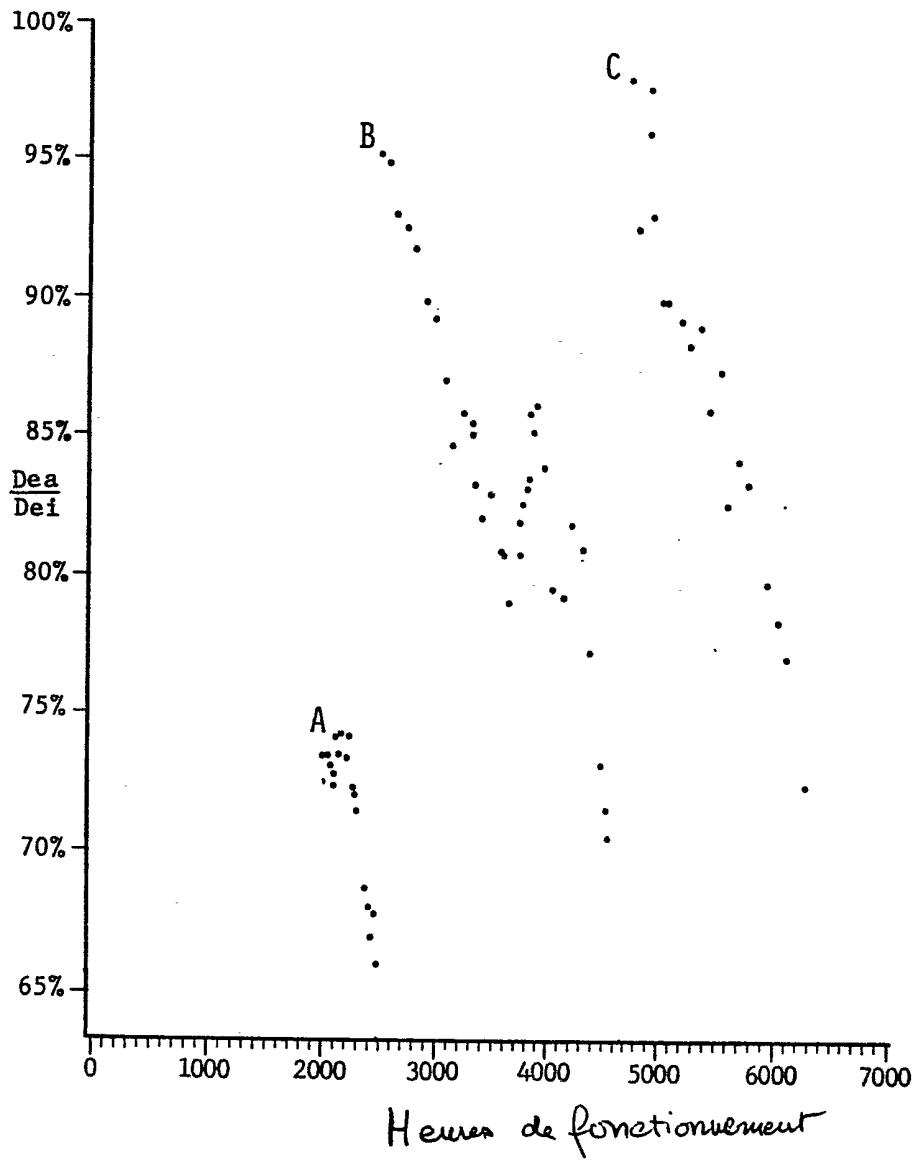


planche III/V.

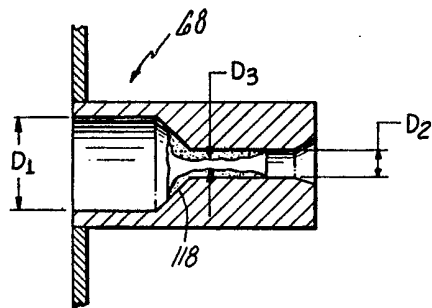
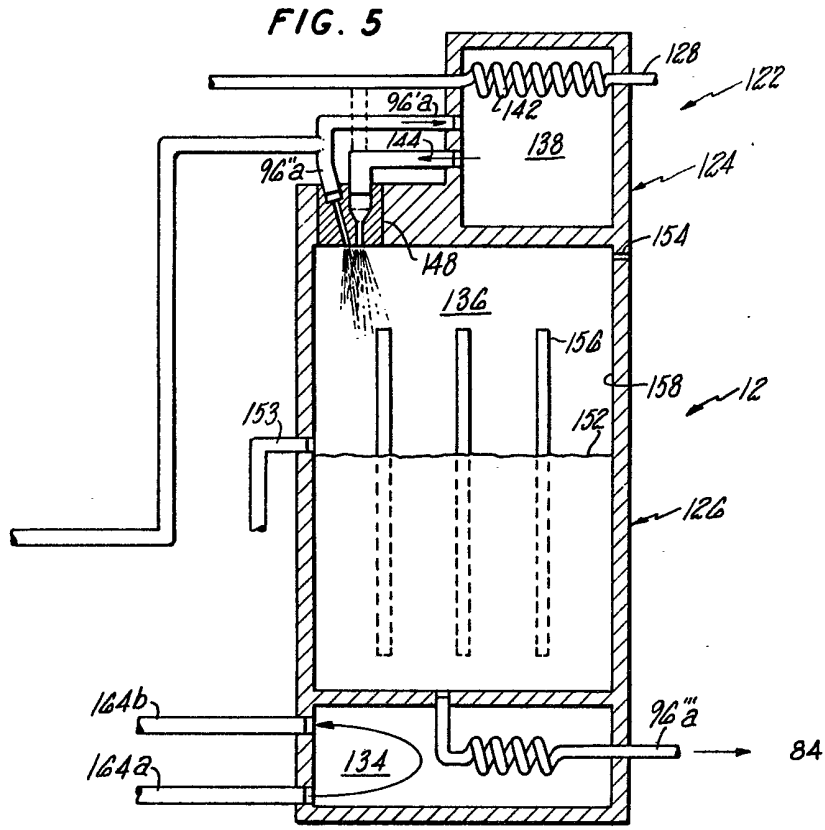


FIG. 3

planche V/V

FIG. 6

