



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 166159

(51) Int. Cl. <sup>5</sup> H 02 J 7/00, H 01 M 6/34

(21) Patentsøknad nr. **890929**

(22) Inngivelsesdag 06.03.89

(24) Lopedag 06.03.89

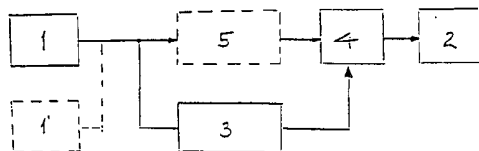
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **Den norske stats oljeselskap as,**  
Postboks 300,  
4001 Stavanger,  
**Alcatel STK AS,**  
Postboks 60 Økern,  
0508 Oslo 5, NO.

(74) Fullmektig Olav Holm,  
Alcatel STK AS, Oslo.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE FOR Å HINDRE DANNELSE AV KALK  
PÅ SJØVANNSBATTERI KATODER.**

(57) Sammendrag Oppfinnelsen angår en styrekrets (3, 4) for primærgalvaniske celler (batterier) (1) som bruker naturlig sjøvann som elektrolytt og oppløst oksygen i sjøvannet som oksyderingsmiddel. Problemet med ødeleggelse av cellen (1) pga kalknedslag på cellekatoden er løst ved å overvåke cellespenningen og/eller kriterier som fører til forandringer i cellespenningen og som følge av dette å redusere eller koble bort belastningen (2) dersom cellespenningen faller under et visst nivå og gjeninnkoble belastning (2) etter en viss tid eller når spenningen stiger over et bestemt andre nivå.



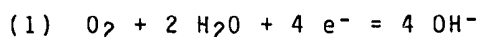
(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off.skrift nr. 3417481,  
BRD (DE) patent nr. 1155203,  
USA (US) patent nr. 3012087, 3470032, 3542598, 3607428, 3959023.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å hindre eller sterkt redusere dannelse av kalk på en inert elektronledende katode i primærgalvaniske celler (batterier) som benytter naturlig sjøvann som elektrolytt og oppløst  
5 oksygen i sjøvannet som oksydasjonsmiddel. Slike celler er f.eks. beskrevet i norsk patentsøknad nr. 881914 (Ø. Hasvold 3). Oppfinnelsen gjelder særlig en fremgangsmåte for bruk i forbindelse med sjøvannsceller som er basert på reaksjoner mellom oksygen, vann og en metallanode når den er  
10 nedsenket i sjøvann og forbundet med en belastning. Anoden kan være av magnesium, aluminium eller et annet metall eller en metall-legering som er negativ i forhold til katoden.

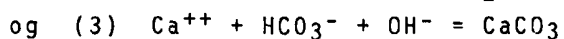
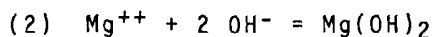
De viktigste årsaker til at langtids sjøvannsbatterier ødelegges er (a) anodeforbruket, (b) biologiske prosesser og  
15 (c) dannelsen av kalknedslag på katoden. Anodeforbruket vil klart være den faktor som ideelt burde begrense cellens liv. Biologisk ødeleggelse avhenger av årstidene, av vanndybde og av tilstedeværelse av tilstrekkelige næringsstoffer i sjøvannet. Når det er lite lys der hvor cellen befinner seg, og  
20 når vannet bare er moderat forurensset er vanligvis biologisk ødeleggelse ikke noe problem for tidsrom som strekker seg over flere år.

Den nevnte tredje årsak (c) til ødeleggelse har imidlertid vist seg å forårsake de største problemer. Formålet med den  
25 foreliggende oppfinnelse er derfor å redusere dannelsen av kalknedslag på katoden og derved vesentlig øke cellens levetid.

Kalknedslag forårsakes vanligvis av tilfeldige perioder med lav vannstrømning. Når oksygen reduseres på katoden,  
30 dannes det hydroksylioner som fører til en økning i pH på overflaten av katoden:



Denne alkalisering av sjøvannet ved katodeoverflaten kan føre til nedslag av kalkavleiringer av magnesium og kalsium  
35 hydroksider og karbonater, f.eks.



Denne dannelse av kalklag er vel kjent og ansett for å

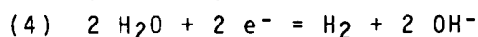
166159

2

være fordelaktig i forbindelse med katodisk beskyttelse av metallkonstruksjoner i sjøvann, da dette reduserer den strøm som er nødvendig for å beskytte konstruksjonen. Når disse kalklag en gang er dannet, lar disse svakt oppløselige salter seg ikke lett oppløse. Denne effekt har imidlertid vist seg å være ødeleggende for saltvannscellekatoder.

Graden av  $\text{OH}^-$  produksjon på overflaten øker med strømtettheten ifølge uttrykket (1). Dette fører til en økning i pH på katodeoverflaten. Det vil være et diffusjonslag rundt katoden, og tykkelsen av dette lag vil øke med økningen i pH verdi. For en gitt katodegeometri vil tykkelsen av diffusjonslaget bli redusert med økende sjøvannshastighet.

Så lenge oksygen reduseres vil økningen i pH verdi på overflaten være lav og begrenset ved konsentrasjon av oksygen som er bare 0,3 mM i luftmettet sjøvann. Dersom vann reduseres til hydrogen ifølge uttrykket



vil det ikke være noe slik begrensning av den øvre pH verdi, da tilførsel av vann er nærmest ubegrenset. Vi har således funnet at høy strømtetthet så vel som liten vannstrøm kan føre til hurtig dannelse av kalknedslag på katoden.

Drivkraften for elektrokjemiske reduksjoner er den katodiske overspenning, dvs. differansen mellom katodepotensialet og Nernst potensialet ved reaksjonen, dvs. at strømmen øker med avtagende katodepotensial inntil en begrensende strøm nås. Nernst potensialet for reaksjonen (1) er gitt av

$$(5) \quad E_N = 1.23\text{V} - (RT/4F) \cdot \ln(((\text{OH}^-)^4)/(\text{O}_2)),$$

som for luftmettet sjøvann kan uttrykkes som

$$(6) \quad E_N = 1.23\text{V} - 0.059\text{V} \cdot \text{pH} + 0.016\text{V} \cdot \log(\text{O}_2).$$

I luftmettet sjøvann med en pH verdi på 8.2 vil Nernst potensialet være +0.746 V mot en normal hydrogenelektrode ( $V_{\text{nhe}}$ ). Nernst potensialet for reduksjon av oksygen reduseres med økningen i pH verdi og med en reduksjon i oksygenkonsentrasjonen. Den velkjente reduksjon i katodepotensial ved konstant strøm observeres dersom

- a) pH verdien økes
- b) oksygenkonsentrasjonen reduseres
- c) eller elektrolytthastigheten reduseres, hvilket fører

til faktorene a) og/eller b).

Avhengig av den katalytiske aktivitet på overflaten mht reaksjonene (1) og (4) finnes det et lavere potensial som må nås før strømtettheten når et bestemt nivå. For Nernst-  
5 ligningen (6) vil potensialet for luftmettet sjøvann ved en pH verdi på 8.2 måtte være lavere enn  $+0.746 V_{nhe}$  ( $+0.5 V_{sce}$ ) for reduksjon av oksygen, og lavere enn  $-0.73 V_{sce}$  for reduksjon av vann, for å kunne opptre i det hele tatt.

De vesentligste særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse  
10 er definert i kravene. Ved således å koble ut eller redusere belastningen så snart cellespenningen kommer under en viss grense, en grense som avhenger av den katalytiske aktivitet på katoden i forhold til reaksjonen (1), kan alkaliseringen av katoden og således også dannelsen av kalklaget, til en stor  
15 grad reduseres. Den elektriske styreanordning vil tilveiebringe tilstrekkelig styring slik at systemet ikke belaster eller fullt belaster cellen før nytt, friskt sjøvann er kommet inn i cellen. Den innvendige motstand for en 6 Ampere-år celle vil typisk være mellom 0.05 og 0.1 ohm ved en typisk belast-  
20 ning på 2-3 A. Differansen mellom det første og andre spenningsnivå bør være større enn spenningsfallet pga cellens innvendige motstand.

Som et alternativ til å koble belastningen på igjen ved et bestemt andre spenningsnivå kan den elektriske styreanordning  
25 være innrettet slik at den holder cellen utkoblet i forhold til belastningen i en bestemt tidsperiode, f.eks. i ett minutt, for å tillate friskt sjøvann å komme inn i cellen igjen før belastningen kobles på igjen. Dette kan gjøres ved en tidskrets.

30 Et alternativ til å overvåke cellespenningen for å finne kriterier for utkobling eller redusering av belastningen for å unngå dannelsen av kalknedslag på katoden, kan styreanordningen overvåke andre parametre, som vannstrømningshastighet og belastningstilstander, og frakoble eller redusere belastningen  
35 i perioder med høy følsomhet overfor dannelsen av kalknedslag på cellekatoden.

Elektriske kretser som overvåker sjøvannsbatterier er kjente. I US patent nr. 3 470 032 er det vist en krets hvor

166159

4

- den avføyte spenning benyttes til å regulere vanngjennomstrømmingen i batteriet. I US patenter nr. 3 012 087 og 3 542 598 er det foreslått å benytte den avføyte batterispenningen til å regulere inntaket av friskt sjøvann i forhold til den
- 5 resirkulerende vannmengde, hvorved også vanntemperaturen og saltinnholdet reguleres. I nevnte US patent nr 3 012 087 er det også angitt at batterispenningen kan kontrolleres ved å variere vanngjennomstrømmingen eller ved å regulere vanntemperaturen ved hjelp av en varmeveksler.
- 10 I de nevnte skrifter, særlig sistnevnte, varierer belastningen fritt, mens spenningen holdes konstant ved å regulere forskjellige størrelser som vanngjennomstrømning og annet. Ifølge den foreliggende oppfinnelse gjøres det ikke noe med disse størrelsene, idet man varierer belastningen slik at
- 15 spenningen holdes konstant.
- Å benytte en styrt ventil som nevnt i US pat 3470032 for å regulere et oksygenbasert sjøvannsbatteri vil være meningsløst idet for høy vanngjennomstrømning ikke er skadelig for batteriet og ingen ventil er bedre enn en åpen ventil. Det
- 20 samme gjelder metoden som er nevnt i US pat 3012087. Man kan selvfølgelig tenke seg at kretsen aktiverer en pumpe / propell e.l., men som tidligere nevnt er vannbehovet stort slik at naturlig konveksjon (havstrømmer) er å foretrekke idet man ellers må benytte en betydelig del av batteriets ytelse til å
- 25 pumpe vann. Videre vil driftssikkerheten til et slikt batteri være redusert i forhold til et system uten bevegelige deler.
- Ifølge US patent nr. 3 607 428 er det vannstanden inne i batteriholderen som reguleres ved hjelp av en ventil i avhengighet av batterispenningen. Kravet til gjennomstrømning
- 30 gjør også at US pat 3607428 (regulering av vannstand) ikke kan anvendes på sjøvannsbatterier basert på oppløst oksygen. Da slike styringssystemer har vært de mest vanlige å benytte i forbindelse med sjøvannsbatterier, var det ikke nærliggende å anvende den foreliggende fremgangsmåte for den aktuelle
- 35 sjøvannscelle hvor hovedformålet var å eliminere eller sterkt begrense dannelsen av kalknedslag på katoden.
- I DE OS nr 3 417 481 er det beskrevet en batterikobling hvor lasten kobles ut når batterispenningen faller under en

viss verdi. I UK patent nr. 1 155 263 er det beskrevet en batterikobling for en truck hvor batteriet bare kan belastes med en liten last (kjøring) når batterispenningen faller under en viss verdi, mens en større belastning (løfting)

5 forhindres.

Begge disse skrifter beskriver elektriske kretser som reduserer belastningen av akkumulatorer (d v s oppladbare (sekundær-) batterier) dersom akkumulatorspenningen blir lavere enn en viss verdi. Årsaken til at slike kretser  
10 fremføres som ønskelige i disse to tilfellene, er for å sikre henholdsvis akkumulatorene og kontaktorene i gaffeltrucker mot overbelastning og varig skade og å hindre brann. Den skade det sannsynligvis siktes til ved overbelastning av akkumulatorer, dvs dyputladning, er reduksjon av akkumulatorenes maksimale  
15 cykeltall, d v s det maksimale antall opp- og utladecykler en akkumulator normalt kan tåle. Det er vel kjent at dyputladning av blyakkumulatorer fører til redusert levetid.

Primærbatterier er ikke elektrisk oppladbare i motsetning til akkumulatorer, som er omfattet av det nevnte tyske og  
20 britiske patentskrift. I primærbatterier vil det være andre prosesser og parametre enn cykelbarhet som i prinsipp er bestemmende for batteriets totale levetid, nemlig den mengde aktivt materiale (anode- og katodemateriale) som er til stedet i batteriet og den utnyttelsesgrad av aktivt materiale som  
25 oppnås. Det vil normalt være meningsløst å bruke den nevnte kretsen i primærbatterier.

Den foreliggende patentsøknad angår sjøvannsbatterier. Den type sjøvannsbatterier som omfattes av patentsøknaden, er et primærbatteri, hvis levetid i prinsipp er bestemt av den  
30 mengde anodemateriale som er til stedet. Oksydasjonsmidlet (oksygen løst i sjøvann) strømmer fritt gjennom batteriet og gjennomgår en elektrokjemisk reduksjon på batteriets katode. Mengde oksydasjonsmiddel tilgjengelig begrenser ikke levetiden direkte.

35 I US patent nr. 3 959 023 er det beskrevet en kraftforsyning som omfatter et sjøvannsbatteri av magnesium sølvklorid typen. Ved slike batterier danner det seg en viss mengde sedimenter eller slam som etter hvert virker uheldig inn på

166159

6

batteriets drift. Batteriet er egnet til å mate en lett og/eller en tung belastning. En hydraulisk pumpe er anordnet i forbindelse med batteriet for ved tung belastning å pumpe sjøvannselektrolytten gjennom batteriet.

- 5 Et sjøvannsbatteri basert på oksygen løst i sjøvann har et behov for gjennomstrømning som er ca 30000 ganger større enn et sølvkloridbasert batteri. Dette er bakgrunnen til at sjøvannsbatterier basert på løst oksygen benyttes til anvendelser hvor effekten er lav og utladetiden lang (måneder  
10 og år), mens sølvkloridbaserte batterier benyttes i systemer med høy effekt og forholdsvis kort varighet (torpedoer, sonar-bøyer, nødlys). Behovet for vannutskifting medfører også at cellene må bygges med en meget åpen struktur, noe som gjør seriekobling av batteriene vanskelig, mens seriekobling er det  
15 normale med sølvkloridbatterier.

Ovenfor nevnte og andre formål og særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse vil klart fremgå av den etterfølgende detaljerte beskrivelse av utførelser av oppfinnelsen sett i sammenheng med figurene, hvor

- 20 fig. 1 skjematisk viser en strømforsyning omfattende en sjøvannscelle,

fig. 2 viser prinsippene for å belaste en sjøvannscelle ifølge oppfinnelsen, og

- figurene 3 og 4 viser cellespenning som funksjon av tid  
25 for to forskjellige sjøvannsceller.

- Fig. 1 er et blokkskjema som skjematisk viser hvordan en sjøvanns- eller saltvannscelle 1 kan kobles til en belastning 2 over en cellespenningsmonitor eller styrekrets 3 og en svitsjeanordning 4. En DC/DC spenningsomformer 5 er vanligvis  
30 koblet mellom cellen og belastningen. En slik omformer kan være av den type som er beskrevet i US patent nr. 4.695.935 (S. Øen 2-1-10). Styrekretsen 3 og svitsjen 4 kan være bygget inn i omformeren 5. Dersom styrekretsen 3 detekterer en cellespenning som er lavere enn et bestemt nivå, blir  
35 belastningen frakoblet eller redusert inntil styrekretsen detekterer en cellespenning som er høyere enn et bestemt andre nivå. Alternativt kan styrekretsen være innrettet til å holde belastningen frakoblet eller redusert i en bestemt tids-

periode, og deretter tilkoble belastningen igjen. Dette kan gjøres ved hjelp av en tidskrets (ikke vist). Som et ytterligere alternativ kan styrekretsen være innrettet til å frakoble eller redusere og gjeninnkoble belastningen som følge av andre kriterier enn cellespenningen. En rekke sjøvannsceller 1,1',... kan kobles i parallell til styrekretsen 3 og omformeren 5.

Utprøving av sjøvannsceller i drift og i laboratorieoppstillinger har vist at dersom vannhastigheten er for lav, vil cellespenningen falle mot 0.4 V, hvorved dannelsen av kalknedslag øker vesentlig. I forsøkene på å hindre eller vesentlig redusere nedslag på katoden har vi funnet at det var nødvendig å hindre katodepotensialet i å falle til nivåer hvor reduksjon av vann kan finne sted (1). Et lavere nivå kan settes til  $-350 \text{ mV}_{\text{sce}}$ , som svarer til en lavere cellespenning på 1.2 V. Belastningen frakobles eller reduseres ved dette spenningsnivå. For å hindre cellen i å oscillere ved 1.2 V har vi oppnådd gode resultater når cellen forble ubelastet, helt eller delvis, inntil cellespenningen nådde 1.5 V igjen. Dette er vist i fig. 2. Et praktisk sjøvannsbatterisystem består av én eller flere celler i parallell, en DC/DC omformer og et sekundærbatteri som lades fra omformeren ved konstant spenning. Ved en konstant belastning og en konstant effektivitet for DC/DC omformeren vil cellestrømmen være omvendt proporsjonal med cellespenningen. Med mindre belastningen kobles av eller reduseres vesentlig når havstrømmene av og til kommer under et gitt nivå som avhenger av batteriets konstruksjon og belastning, kan irreversibel ødeleggelse inntreffe. Dette fremgår av tidsdiagrammet i fig. 3, som viser cellespenning som funksjon av tid. Etter utprøvingen, som ble avsluttet etter 4 måneder, hadde cellen massive kalknedslag på katoden.

Fig. 4 viser et diagram for cellespenning som funksjon av tid for en annen celle plassert på samme sted, men denne cellen var koblet til en styreanordning som ifølge den foreliggende oppfinnelse koblet cellen av og på i henhold til et skjema som er vist i fig. 2. Av-spenningen var satt til en cellespenning på 1.1 V og på-spenningen til 1.3 V, svarende

166159

8

til et av-katodepotensial på  $-0.4 V_{sce}$  og et på-katode-  
potensial på  $-0.1 V_{sce}$ .

I dette tilfellet observerte vi ingen ødeleggelse i løpet  
av en 18 måneders periode. Periodene hvor cellen ble frakoblet  
5 var små og vel innenfor de grenser som gis av kapasiteten på  
en liten forseglet blyakkumulator. Ved et annet geografisk  
sted med større havstrømmer ble en identisk celle bare sjelden  
frakoblet, og dette skjedde bare ved høye celledenspenninger. I  
dette tilfelle, og også ved senere utførelser, kan de kretser  
10 som utfører funksjonene i henhold til fig. 2 være innebygget i  
DC/DC omformerer for også å slå av denne. I disse celler ble  
celledenspenningen slått av ved et katodepotensial på  $-0.4 V_{sce}$   
og på ved  $-0.2 V_{sce}$ .

Anvendelsen av den foreliggende oppfinnelse er ikke  
15 begrenset til en spesiell celleutførelse, som f.eks. sjøvanns-  
celler som benytter katalysert rustfri stålull som katode-  
materiale som nevnt i eksemplene ovenfor. Oppfinnelsen vil gi  
forbedringer til alle tidligere kjente anordninger som  
benytter oksygen oppløst i sjøvann som det aktive katode-  
20 materiale. Et annet eksempel er en sjøvannscelle basert på  
radielt orienterte kobberplater som er anbrakt rundt en  
sylindrisk magnesiumanode, som er blitt utprøvet med hell i  
ett år.

Det skal anmerkes at selv om et periodisk system som vist  
25 i fig. 2 er fordelaktig, vil den viktigste faktor være å koble  
ut eller redusere celledenspenningen når katodepotensialet faller  
under dens vanlige verdi.

Patentkrav:

30

1. Fremgangsmåte for å hindre eller sterkt redusere dannelse  
av kalk på en inert elektronledende katode i en primær-celle  
(1) som er basert på reaksjon mellom oksygen, vann og en  
metallanode når den er nedsenket i sjøvann og som er forbundet  
35 med en belastning (2), k a r a k t e r i s e r t v e d a t  
belastningen (2) frakobles eller reduseres ved hjelp av en  
svitsjeanordning (4) dersom en styreanordning (3) indikerer at  
celledenspenningen faller til et første nivå (VL) og/eller at en

- kombinasjon av miljøtilstander som vannstrømningshastighet og belastningstilstand gir sannsynlighet for utfelling av kalk, og at belastningen (2) tilkobles eller økes igjen når celledspenningen stiger til et andre nivå (VB), idet (VB) er
- 5 større eller lik (VL), og/eller når styreanordningen (3) indikerer normale miljø- og belastningstilstander.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at katodepotensialet svarende til nivået (VL) i celledspenningen, ligger over Nernst potensialet for
- 10 hydrogenevolusjon (vannreduksjon) og under Nernst potensialet for oksygenreduksjon i sjøvann.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at forskjellen mellom det første og andre spenningsnivå (VL og VB) er større enn spenningsfallet i
- 15 cellen som forårsakes av cellens innvendige motstand.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at styrekretsen (3) og/eller svitsjeanordningen (4) helt eller delvis styres av en tidskrets, særlig for helt eller delvis å tilkoble belastningen (2) etter
- 20 en frakobling/reduksjon.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 2, 3 eller 4, og hvor en DC/DC omformer (5) er innkoblet mellom primærcellen (1) og belastningen (2), k a r a k t e r i s e r t v e d at DC/DC omformereren slås av og på etter de samme kriterier som
- 25 belastningen frakobles og tilkobles.

166159

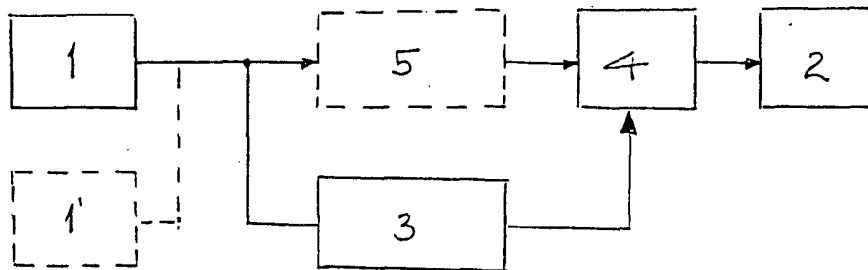


Fig. 1

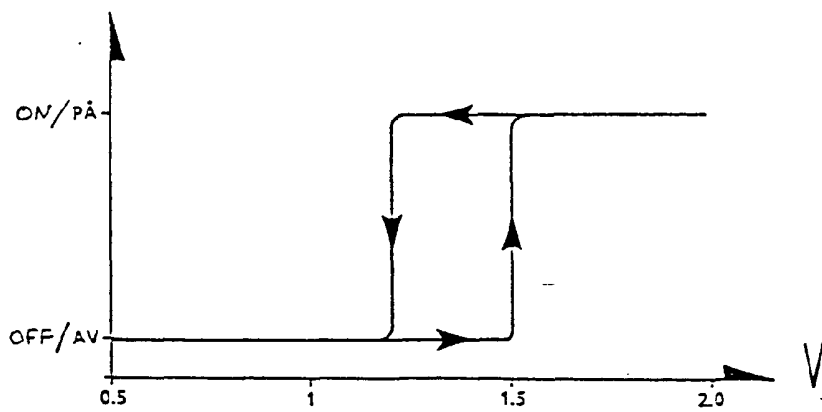


Fig. 2

166159

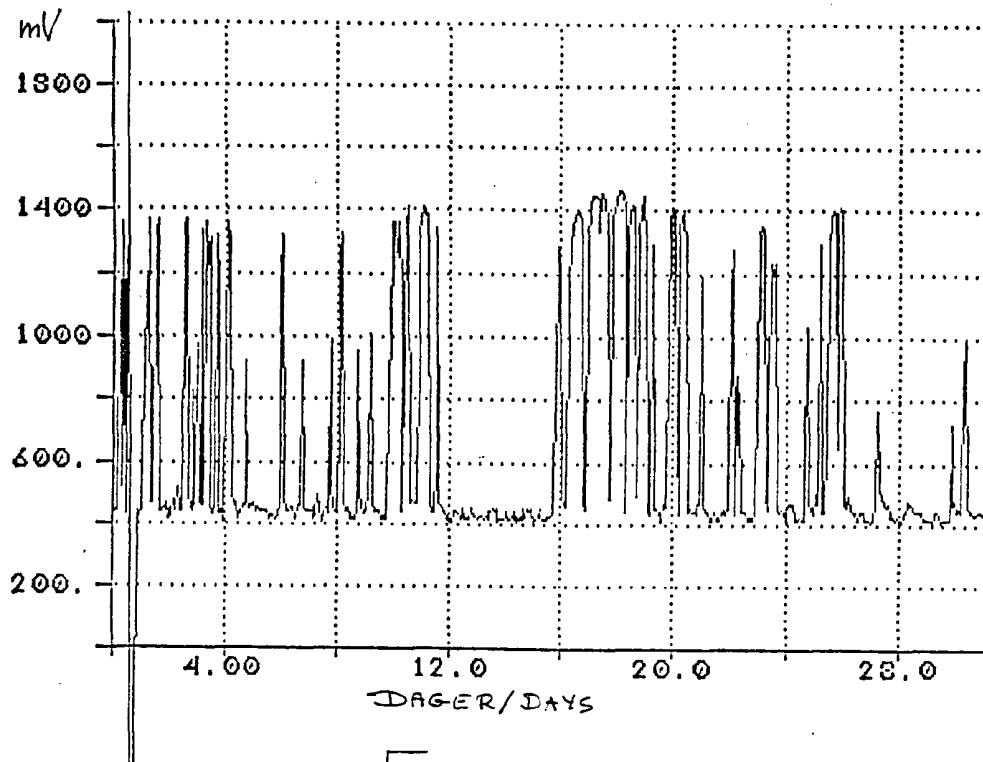
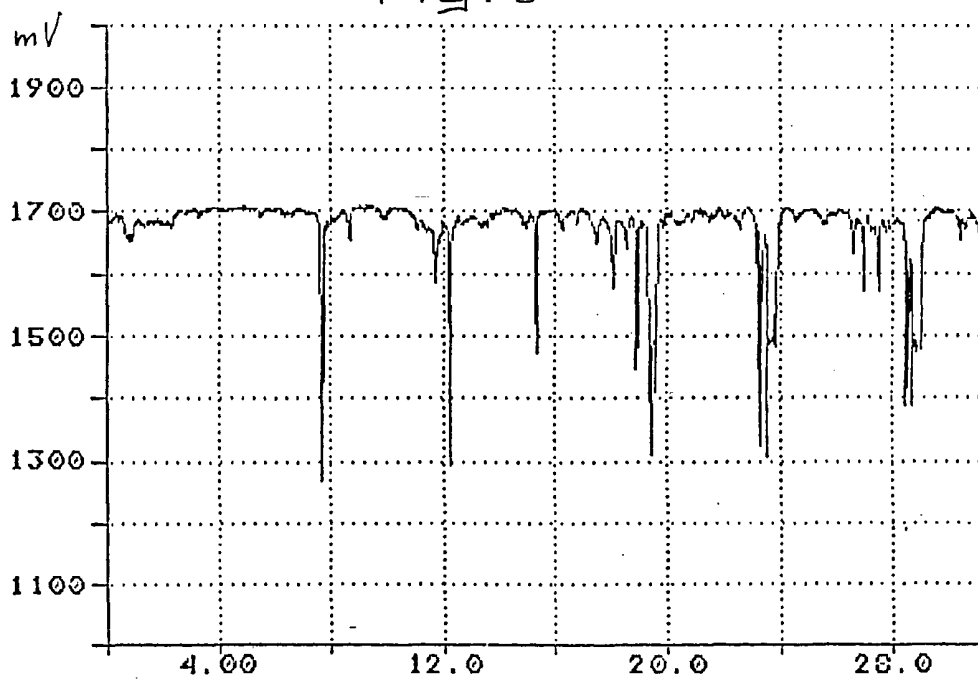


Fig. 3



DAGER/DAYS  
Fig. 4