

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234555**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418715**

(51) Int.Cl.  
**H01M 8/04 (2016.01)**

(22) Data zgłoszenia: **15.09.2016**

(54)

**Sposób regeneracji elektrolitu węglanowego ogniwa paliwowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**26.03.2018 BUP 07/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2020 WUP 03/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**RAFAŁ BERNAT, Radom, PL**

**JAROSŁAW MILEWSKI, Podkowa Leśna, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Bocheńska**

**PL 234555 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji elektrolitu węglanowego ogniwa paliwowego.

Odparowywanie elektrolitu w trakcie pracy węglanowych ogniw paliwowych jest przedstawiane jako główny problem utrudniający ich sukces rynkowy. Utrata elektrolitu powoduje szybką degradację ogniw i konieczność ich częstej wymiany (co najmniej raz na kilka lat). Dodatkowo degradacja ogniwa sprawia, że z czasem pracy spada jego wydajność oraz tym samym sprawność i stopień wykorzystania paliwa powodując, że koszty paliwa się zwiększają a także maleją korzyści węglanowych ogniw paliwowych związane z czystą produkcją energii elektrycznej i ciepła.

Aktualnie temat regeneracji elektrolitów węglanowych ogniw paliwowych jest praktycznie nierozwiązany. Nie są znane rozwiązania tego problemu technicznego.

Klasyczne rozwiązania zakładają pracę stosów węglanowych ogniw paliwowych aż osiągną one pewien stopień degradacji, przy którym wymiana ogniw na nowe będzie opłacalna. Następnie stare ogniwa są zamieniane na nowe. Szacuje się, że taka wymiana wynosi 1/3 początkowych kosztów inwestycyjnych instalacji.

W zgłoszeniu patentowym KR20130075074 (A) przedstawiono metodę recyklingu elementów węglanowych ogniw paliwowych w celu wykorzystania pierwiastków takich jak aluminium, potas czy lit w różnych postaciach oddzielając je od stosu MCFC. Metoda recyklingu przedstawiona w tym rozwiązaniu składa się z następujących kroków: traktowanie zużytego stosu bezwodnym kwasem organicznym i pozyskaniem litu i potasu z elektrolitu oraz aluminium z osnowy, uzyskanie octanu litu, octanu potasu oraz octanu aluminium i wydzieleniu octanu litu, octanu potasu i octanu aluminium.

W rozwiązaniu przedstawionym w CA2917750 (A1) zaprezentowany jest chemiczny sposób regeneracji zużytego elektrolitu. W szczególności wynalazek ten odnosi się do regeneracji zużytych roztworów elektrolitu zawierających jony metali, jak w przypadku roztworów stosowanych w bateriach metalowo-powietrznych.

Zastosowanie chemicznej regeneracji elektrolitu w przypadku węglanowych ogniw paliwowych wydaje się być niemożliwe ze względu na specyfikę pracy i topologię ogniwa. Recykling natomiast jest rozwiązaniem wtórnym, nieprzynoszącym znaczących korzyści i ograniczającym się do minimalizacji strat.

Sposób regeneracji elektrolitu węglanowych ogniw paliwowych polega na rozdrobnieniu znanego elektrolitu będącego eutektyczną mieszaniną węglanów sodu i potasu lub litu i potasu zawierającą ewentualne domieszki innych węglanów. Możliwe składy typów elektrolitów są znane. Korzystna wielkość rozdrobnionych ziaren nie powinna przekraczać 2 mikronów. Zwiększenie wymiarów tych ziaren może spowodować wolniejszą regenerację ogniwa. Kolejnym etapem jest zawieszenie tego elektrolitu w gazach dolotowych do anody, którymi są mieszaniną wodoru, pary wodnej, metanu oraz tlenku węgla za pomocą generatora aerozolu cząstek stałych, który składa się z tłoka posuwającego rozdrobniony elektrolit, poruszającego się w cylindrze, szczotki pobierającej rozdrobniony elektrolit z cylindra i podającej go do dyszy, w której zawieszany jest rozdrobniony elektrolit w gazie dolotowym do anody. Następnie ziarnom rozdrobnionego elektrolitu nadaje się ładunek elektryczny za pomocą dodatniego wyładowania koronowego z elektrody o napięciu od 40–200 kV umieszczonej w osi oraz wewnątrz kanału dolotowego anody. W trakcie procesu regeneracji, w kanale dolotowym oraz komorze anodowej ogniwa utrzymuje się niewiele wyższe ciśnienie, rzędu 5–25 mbar w porównaniu do komory katody, co spowoduje przenikanie ziaren elektrolitu do wnętrza ogniwa i zamknięcie go w jego osnowie. W trakcie procesu utrzymuje się temperaturę pracy węglanowego ogniwa paliwowego.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia wydłużenie czasu pracy węglanowych ogniw paliwowych bez konieczności wymieniać ich elementów oraz pozwala na zmniejszenie kosztów operacyjnych ogniw paliwowych.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, Fig. 1 który przedstawia schemat urządzenia do regeneracji elektrolitu węglanowych ogniw paliwowych.

Urządzenie stosowane do regeneracji elektrolitu węglanowego ogniwa paliwowego składa się z generatora aerozolu 6, źródła prądu 1, elektrody powodującej dodatnie wyładowanie koronowe (2), kanału dolotowego anody (3, 4), komory anody (5).

Ogniwo, które składało się ze standardowych komponentów, tj. anody będącej niklem z domieszką chromu, katody będącym tlenkiem niklu z domieszką litu oraz osnowy będącej glinianem litu, w której utrzymywany był ciekły elektrolit będący mieszaniną węglanu litu i węglanu potasu w stężeniach odpowiednio 62% i 38% znajdowało się w obudowie i po przepracowaniu 8 tysięcy godzin można było

zaobserwować jego degradację (spadek napięcia przy otwartym obwodzie oraz wyższy spadek napięcia przy obciążeniu prądowym). Ogniwo przez cały okres życia pracowało w standardowych warunkach pracy, tj. w temperaturze 650°C, przy przepływie gazów umieszczonych w Tabeli 1.

|        | Gaz             | Przepływ,<br>ml/min/cm <sup>2</sup> |
|--------|-----------------|-------------------------------------|
| Katoda | Powietrze       | 7,73                                |
|        | CO <sub>2</sub> | 3,09                                |
| Anoda  | H <sub>2</sub>  | 5,88                                |
|        | CO <sub>2</sub> | 0,86                                |

Tak zdegradowane ogniwo poddano regeneracji. Rozpoczęto podawanie rozdrobnionej do 1 mikrona, eutektycznej (62% i 38%) mieszaniny elektrolitu za pomocą generatora aerozolu stałego w ilości 0,12 mg/min/cm<sup>2</sup>. W trakcie trwania regeneracji, zwiększono ciśnienie po stronie anody węglanowego ogniwa paliwowego o 5 mbar w porównaniu do ciśnienia w komorze katody. Wewnątrz kanału dolotowego anody umieszczona była elektroda powodująca dodatnie wyładowania koronowe o napięciu rzędu 100 kV. Po przeprowadzeniu pierwszego cyklu regeneracji zauważono wzrost napięcia węglanowego ogniwa paliwowego przy otwartym obwodzie. Następnie powtórzono podawanie elektrolitu trzykrotnie do uzyskania wartości napięcia zbliżonych do wartości początkowych ogniwa, tj. gdy było ono złożone z nowych komponentów. Po tak przeprowadzonej regeneracji, ogniwo nadawało się do dalszej eksploatacji.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji elektrolitu węglanowych ogniw paliwowych, **znamienny tym**, że rozdrabnia się znany elektrolit będący eutektyczną mieszaniną węglanów sodu i potasu lub litu i potasu zawierającą ewentualne domieszki innych węglanów, następnie zawieszają się elektrolit w gazach dolotowych do anody, którymi są mieszaniną wodoru, pary wodnej, metanu oraz tlenku węgla, za pomocą generatora aerozolu cząstek stałych po czym ziarnom rozdrobnionego elektrolitu nadaje się ładunek elektryczny za pomocą dodatniego wyładowania koronowego z elektrody o napięciu od 40–200 kV umieszczonej w osi oraz wewnątrz kanału dolotowego anody a w trakcie procesu regeneracji, w kanale dolotowym oraz komorze anodowej ogniwa utrzymuje się niewiele wyższe ciśnienie, rzędu 5–25 mbar w porównaniu do komory katody, przy czym w trakcie procesu utrzymuje się temperaturę pracy węglanowego ogniwa paliwowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolit rozdrabnia się do wielkości ziarna nie większej niż 2 mikrony.

### Rysunek

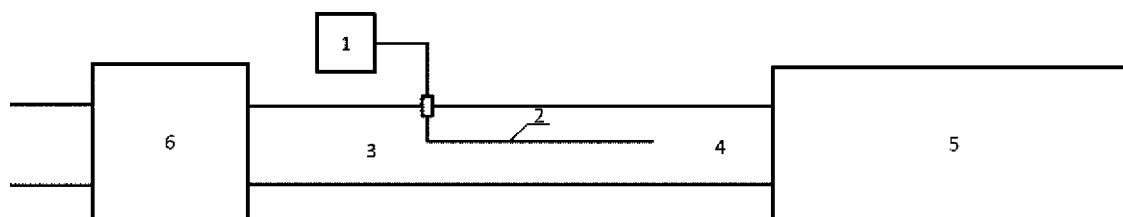


Fig. 1