

P 0 1 0 4 1 8 9

2 1 5 8 6

71.803/SM

K I V O N A T

Eljárás szulfácionok eltávolítására elektrolitból

National Power PLC, Swindon, Wilts, GB

A bejelentés napja: 1999. 07. 02.

Elsőbbsége: 1998. 07. 13. (9815173.1) GB

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB99/02103

A nemzetközi közzététel száma: WO 00/03448

A találmány tárgya eljárás szulfácionok eltávolítására, különösen halogenidionokat tartalmazó elektrolitokból, amelyben a szulfácionok jelenléte hátrányos. A találmány tárgya közelebbről eljárás szulfácionok eltávolítására elektrokémiai redukciós/oxidációs rendszere elektrolitoldatából, amely elektrolitoldat halogént tartalmaz, és amelyben a szulfácionok szennyező vagy zavaró anyagok, amely eljárást az jellemzi, hogy

(i) a halogén elektrokémiai redukciójával megnöveljük az elektrolit halogenidion koncentrációját;

(ii) szulfátsót kristályosítunk ki az elektrolitból; és

(iii) elkülönítjük az elektrolitot a kristályosított szulfátsótól.

P 0 1 0 4 1 8 9

71.803/SM

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

01504

AZ

Eljárás szulfácionok eltávolítására elektrolitból

National Power PLC, Swindon, Wilts, GB

Feltalálók: MORRISSEY Patrick John, Hillingdon, Middlesex, GB

MITCHELL Philip John, Loughborough, Leicestershire, GB

MALE Stewart Ernest, East Grinstead, West Sussex, GB

A bejelentés napja: 1999. 07. 02.

Elsőbbsége: 1998. 07. 13. (9815173.1) GB

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB99/02103

A nemzetközi közzététel száma: WO 00/03448

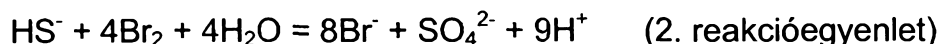
A találmány tárgya eljárás szulfácionok eltávolítására és különösen eljárás szulfácionok eltávolítására halogenidionokat tartalmazó elektrolitáramból, ahol a szulfácionok zavaró vagy nemkívánatos ionok.

Az US-A-4485154 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés elektromosan feltölthető, anionosan aktív redukciós-oxidációs rendszert ismertet, amely rendszerben szulfid/poliszulfid reakciót alkalmaznak a cella egyik felében és jód/polijodid, klór/klorid vagy bróm/bromid reakciót a cella másik felében. A cella két felét kationcserélő membránnal választják el.

A bróm/bromid-szulfid/poliszulfid rendszer esetére például a folyamatban végbemenő teljes kémiai reakciót az 1. reakcióegyenlet írja le:



Az elektrokémiai reakció elkülönített, de összefüggő bróm és kén reakciókban megy végbe. Kisütéskor (a töltés elvesztésekor) a bróm reakció megy végbe a membrán pozitív oldalán, és a kén reakció zajlik le a membrán negatív oldalán. A reakció balról jobbra megy végbe, és fémionok áramlanak a membrán negatív oldaláról a membrán pozitív oldalára, így jön létre az áramkör. Feltöltéskor a reakció jobbról balra megy végbe, és fémionok a membrán pozitív oldaláról a membrán negatív oldalára áramlanak, így jön létre az áramkör. A cella hosszantartó ciklusai során anionosan töltött részecskék diffundálnak át a membránon. Ennélfogva, bár kationszelektív ioncserélő membránt használunk, szulfidionok diffundálnak a szulfid/poliszulfid elektrolitból a bróm/bromid elektrolitba, ahol azokat a bróm oxidálja, és így - a 2. reakcióegyenletnek megfelelően - szulfátionok keletkeznek.



Ennek a reakciónak az előfordulása azért hátrányos, mert a szulfátionok jelenléte a bróm/bromid elektrolitban szulfátsó leválására vezethet. Ez a csapadék lerakódhat a berendezésen belül, eltömítheti az elektrolit vezetékeket, és szennyezheti az elektródokat. A fentiekben leírt rendszerben szokásos módon nátriumionok az ellenionok, és így ebben az esetben nátrium-szulfát válik ki.

A technika állása szerint számos eljárást ismerünk szulfátionok eltávolítására oldatokból vagy só alakjában való kiválásuk megakadályozására.

A klór-alkáli ipar „tisztítás”-ként („purging”) ismert eljárást alkalmaz, amelyben az oldatot egyszerűen felhígítják annak megakadályozására, hogy a szulfátsó elérje oldhatóságának határát, és kiváljon az oldatból. Ez a módszer azonban nem alkal-

mas ebben az eljárásban, mivel az elektrolitot ismételt sok ciklusban használják, míg a klór-alkáli eljárásokban csak néhány ciklusban táplálják vissza.

Egy másik lehetőség abban áll, hogy oldható bárium-hidroxidot adagolnak az elektrolithoz, és leszűrik a keletkezett bárium-szulfát csapadékot, amely rendkívül oldhatatlan vizes oldatokban. Ennek a módszernek az a hátránya, hogy a báriumsók nagyon drágák, és toxikusságuk környezeti problémákat vet fel a hulladékok elhelyezésekor. Továbbá, ha túl sok oldható báriumvegyületet adnak az elektrolithoz, akkor az hátrányosan befolyásolhatja a kationcserélő membránt azáltal, hogy szubsztituálódik a kationkötő csoportokra (ezek rendszerint szulfonsavcsoportok), ezáltal a membrán fajlagos ellenállásának növekedését idézi elő ebből következően. Az is lehetséges, hogy oldható kalciumsót, úgymint kalcium-kloridot adagolnak az elektrolit oldathoz, majd leszűrik a keletkezett kalcium-szulfát csapadékot. A kalciumsók kevésbé drágák mint a báriumsók, és nem okoznak olyan környezeti veszélyeket mint amilyenek a báriumvegyületek alkalmazásával járnak. A kalcium-szulfát azonban mintegy 1200-szor oldhatóbb mint a bárium-szulfát és ez megnöveli annak kockázatát, hogy károsítja a membránt, és csökkenti az eljárás hatékonyságát a szulfátionok koncentrációjának csökkentése tekintetében. A 4,747,917 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet, amely szerint konyhasó-oldatban (brine) oldódó kalciumsót adnak konyhasóoldathoz a szulfátion koncentrációjának csökkentése végett.

A szulfátionok eltávolítására egy másik lehetőséget nyújt az anioncserélő gyanták alkalmazása, amely gyanták szelektíven távolítják el a szulfátionokat. Ezek a gyanták a szulfátionokat például bromidionokra vagy kloridionokra cserélik. Ezek a gyanták azonban drágák, és jelenleg nem eléggé szelektívek, és eltávolíthatják a bromidionokat is a szulfátionokon felül. Szükséges továbbá periodikus regenerálá-



suk, ami költséges eljárás. A 4,556,463 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás anioncserélő közeg alkalmazását mutatja be szulfácionok eltávolítására az oldatnak a cellába való visszatáplálását megelőzően.

A 4,856,993 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet, amelyben kalciumsót alkalmaznak kalcium-szulfát csapadék képzésére, ezt követően ioncserélő oszlopot alkalmaznak úgy mint azt a fentiekben ismertettük.

Az 5,587,083 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás nanoszűrési eljárást ismertet többvegyértékű ionok vizes oldatokból történő szelektív eltávolítására. A szelektivitás azonban, úgy mint az ioncserélő gyanták esetében is, nem tökéletes, és jelentős mennyiségű bromid vesz el az eljárásban.

Egy másik lehetőséget nyújt szulfácionok eltávolítására valamely szulfátsó, úgymint nátrium-szulfát formájában való kristályosítás és elkülönítés. Az EP 498919 számú európai szabadalmi leírás a hűtés és a kristályosítás kombinációjának alkalmazását ismerteti, valamint konyhasóoldat (brine) recirkulációs módszereket olyan rendszerekben, amelyekben konyhasót állítanak elő elektrolízis céljára, amely módszerekkel csökkentik a szegényített (depleted) konyhasóoldat szulfácion tartalmát. A DE 3,216,418 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet, amelyben a szegényített konyhasóoldat mellékáramát lehűtik és hidegen tartják, és így nátrium-szulfátot kristályosítanak ki az oldatból. A SU 1,520,012 számú szovjet szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet nátrium-szulfátnak konyhasóoldatból való eltávolítására, amely eljárásban sóoldat pH-ját 7,5-9,0 értékre állítják be lúgos kezeléssel, és NaCl-dal telítik abból a célból, hogy a szulfátnak a kloridra vonatkoztatott arányát 1:(3-6) értékre állítsák be. Az oldatot ezután -20°C-ra hűtik, és a kapott nátrium-szulfát kristályokat elkülönítik. Az ismert



megoldásokban leírt kristályosítási módszerek mindegyike magában foglalja a szulfáttal szennyezett oldat hűtését, ami jelentős költséggel jár.

A találmány célja eljárás kidolgozása szulfátionok eltávolítására olyan halogén/halogenid elektrolitból, amely az ismert megoldásokkal együtt járó problémákat veti fel.

A találmány további célja eljárás kidolgozása szulfátionok eltávolítására halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer halogén/halogenid elektrolitoldatából, amelyben a szulfátionok szennyező vagy zavaró anyagok a halogén/halogenid elektrolit rendszeren belül; anélkül azonban, hogy az eljárással a rendszer normális üzemét megszakítanánk.

Ennek megfelelően a találmány tárgya eljárás szulfátionok eltávolítására elektrokémiai redukciós/oxidációs rendszer elektrolitoldatából, amely elektrolitoldat halogént tartalmaz, és amelyben a szulfátionok szennyező vagy zavaró anyagok, amely eljárást az jellemzi, hogy

(i) a halogén elektrokémiai redukciójával megnöveljük az elektrolit halogenidion koncentrációját;

(ii) szulfátsót kristályosítunk ki az elektrolitból; és

(iii) elkülönítjük az elektrolitot a kristályosított szulfátsótól.

Ha az (i) lépésben megnöveljük az elektrolit halogenidion koncentrációját, csökken a szulfátsó oldhatósága az elektrolitban, ezért ez a művelet elősegíti a szulfátsó kristályosítását a (ii) lépésben.

A legnagyobb elérhető halogenid koncentráció az elektrolit halogéntartalmától függ, előnyös azonban, ha a halogenidion koncentrációt legalább körülbelül 4M-ra, előnyösen körülbelül 5M-ra, és legelőnyösebben körülbelül 6M-ra növeljük.



Előnyös módon az (i) lépést követően oltókristályt adunk az elektrolithoz. Oltókristály jelenlétében a szulfát a szulfátsó viszonylag nagy kristályainak formájában kristályosodik, amelyet könnyebb elkülöníteni és az anyalúgban lévő bromidtól bromidmentesre mosni. Oltókristály nélkül a kristályosodás végbemegy ugyan, de spontán göcképződés történik, ami kevésbé kívánatos, és kisebb kristályokat eredményez, amelyeket nehezebb elkülöníteni. Ugyancsak hátrányos, hogy oltókristály távollétében a kristályosodási folyamat úgy irányul, hogy a berendezés falain megy végbe, ezáltal lerakódásokat okozva, nem pedig az elektrolit testen belül meg végbe, ezáltal kristály szuszpenziót hozva létre az elektrolitban.

Előnyös módon az (i) lépés után beállítjuk az elektrolit pH-ját. A szulfátsó oldhatósága halogenidionokat tartalmazó elektrolitban függ a pH-tól, és a megfelelő beállítás hatékonyabb kristályosítási eljárást eredményez az (ii) lépésben. A pH-t előnyösen 1-nél nagyobb értékre állítjuk be. Előnyös, ha a pH értéke 1-nél nagyobb, mert e pont alatt jelentékeny számú szulfácion protonálódik, és így jobban oldódó biszulfácionokat képez, ennél fogva e folyamat csökkenti a kristályosítási eljárás hatékonyságát az (ii) lépésben. Előnyösebb módon a pH értékét 7-re vagy annál nagyobb állítjuk be. Előnyös, ha a pH értéke 7 vagy annál nagyobb mert ez csökkenti az elektrolit korrozív természetét, ennek folytán kevésbé károsodik a kristályosító és más olyan berendezés, amely szükségszerűen érintkezésbe lép az elektrolittal.

Az eljárás egy előnyös kivitele szerint a pH-t úgy is növelhetjük, hogy miután az elektrolitban lévő összes halogént halogeniddé redukáltuk, folytatjuk az elektrokémiai redukciót olyan feszültségen, amely elegendő ahhoz, hogy az elektrolitban lévő víz elektrokémiai redukcióját idézze elő. A víz elektrokémiai redukciója az alábbi 3. reakcióvázlat szerint megy végbe, tehát OH^- ionok termelődését eredményezi, ezáltal növeli az elektrolit pH-ját.



Egy másik kivitelben az (ii) lépés előtt és/vagy során az elektrolitot 0-20°C hőmérséklettartományba hűtjük, előnyösen 5-15°C, legelőnyösebben 10-15°C tartományban. Az elektrolit hűtése tovább csökkenti a szulfátsó oldhatóságát, elősegítve annak kristályosodását az (ii) lépésben. A hűtést szabványos hőcserélő berendezésben végezhetjük.

Az (ii) lépést előnyösen szabványos kristályosító tartályban végezhetjük.

Az (iii) lépést elvégezhetjük szűréssel vagy hidrociklonos szeparátor vagy centrifuga alkalmazásával. Abban az esetben, ha a szulfátsó nátrium-szulfát, a kristályosodás dekahidrát, vagyis $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ formájában megy végbe. Ez különösen előnyös a folyamat vízmérlege szempontjából. Minthogy vizet távolítunk el a kristályosítás folyamán, ez lehetővé teszi, hogy a kristályokat úgy mossuk a maradék nátrium-halogenidtól mentesre, hogy azt a vizet használjuk, ami az eljárásban résztvevő elektrolit utántöltéséhez szükséges. Ez arra szolgál, hogy minimális értékben tartsuk a halogenidionok veszteségét az elektrolitból. Előnyös módon a kristályok mosására felhasznált víz hideg, előnyösen 0-15°C hőmérsékletű. Ez minimálisá teszi a nátrium-szulfát reszolvatációját a mosás során.

Egy további kivitelben a találmány magában foglal egy olyan eljárást is, amellyel nyomon követhetjük a halogén/halogenid elektrolit szulfátion koncentrációját. Ezt előnyösen kromatográfias eljárásokkal vagy bárium-szulfát formában való lecsapáson alapuló mérésekkel végezhetjük el.

A találmány különösen előnyös kivitele szerint az eljárást a teljes halogén/halogenid rendszernek egy részletével végezzük el. Ez a kivitel azért előnyös, mert lehetővé teszi, hogy a főrendszer üzemben legyen, amíg a szulfát eltávolítását



végezzük. Ebben a kivételben az (i) lépést úgy végezzük vagy tesszük teljessé, hogy a halogén redukcióját lényegében teljessé tesszük egy külső elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszerben úgy, hogy lényegében maximális értékre visszük fel a halogénid koncentrációt a teljes halogén/halogénid elektrolit térfogat ezen részletében. Ez a kivétel különösen akkor előnyös, ha a módszert olyan elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszerek esetén alkalmazzuk, amelyeken ismételt feltöltési és kisütési ciklusokat végzünk. Ez azért van így, mert míg kívánatos, hogy a halogénid koncentrációt a maximális értéken tartsuk abból a célból, hogy minimális legyen a szulfátsó oldhatósága, az is kívánatos, hogy a főrendszeren belül lévő elektrolit ne veszítse el teljesen a töltését, mert a főrendszer hatékonyabban működik, ha a feltöltési és kisülési ciklusokat nem tesszük teljessé. Az is kívánatos, hogy a kristályosítási és az elkülönítési lépéseket úgy végezzük, hogy ne legyen jelen semmilyen elemi halogén, ami környezetvédelmi problémákat idézne elő. Abból a célból, hogy biztosítsuk a halogén/halogénid elektrolitban jelenlévő halogén teljes redukcióját, szükséges lehet, hogy számos alkalommal vezessük át a külső elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszeren.

Előnyös módon az eltávolított halogén/halogénid elektrolit mennyisége kevesebb mint a halogén/halogénid elektrolit teljes térfogatának körülbelül 2%-a. Előnyösebben az eltávolított halogén/halogénid elektrolit mennyisége a halogén/halogénid elektrolit össztérfogatának 0,1-1%-a.

A találmány szerinti eljárást előnyösen alkalmazhatjuk szulfátionok eltávolítására a fentiekben, az US-A-4,485,154 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben leírt halogén/halogénid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer halogént/halogénidet tartalmazó elektrolitjából. Ebben az esetben az (i) lépést részlegesen vagy teljesen a rendszer normális kisülési ciklusá-

val végezhetjük. A kisülési (töltésvesztési) ciklusban a folyamat az 1. reakcióegyenletet tekintve balról jobbra zajlik le, ennek következtében nő a halogenid koncentráció a halogén/halogenid elektrolitban. Ha azt a módszert alkalmazzuk, amellyel a halogén/halogenid elektrolit egy részét elvezetjük abból a célból, hogy eltávolítsuk a szulfátionokat valamely halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer halogént/halogenidet tartalmazó elektrolitjából, akkor ezt a halogén/halogenid elektrolitot előnyösen olyan időpontban vezetjük el a halogén/halogenid elektrolit főáramából, amely időpont közel van az említett rendszer kisülési ciklusának a végéhez. Ebben az időpontban a halogenidionok koncentrációja már közel van maximális értékéhez, így kisebb mértékű redukcióra lesz szükség a külső cellában. Előnyös módon a halogén/halogenid elektrolit részletét akkor távolítjuk el, amikor az elektrolit halogén koncentrációja a halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer kisülési (töltésvesztési) ciklusa révén a 0,1-0,5M tartományban lévő értékre csökkent, előnyösen 0,2M értékre.

Abban az esetben, ha a találmány szerinti eljárást valamely halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszerre mint főrendszerre alkalmazzuk, külső elektrokémiai redukciós-oxidációs cellát alkalmazhatunk előnyös módon úgy, hogy a halogén/halogenid elektrolitot ennek a külső cellának az anolit kamrájába tápláljuk be, ahol elektrokémiai úton redukálhatjuk, hogy növeljük a halogenid koncentrációt. A találmány szempontjából nem kritikus, hogy milyen elektrolitot táplálunk be ennek a külső cellának a katolit kamrájába azért, hogy végrehajtsuk az elektrokémiai reakciót. A találmány előnyös kivitelében azonban a katolit kamrába szulfid/poliszulfid elektrolitot táplálhatunk be. Ebben a kivitelben a főrendszerből származó szulfid/poliszulfid elektrolitot a külső cellán belül



is keringtethetjük, ezáltal nem lesz szükség arra, hogy a külső cella másik fele számára külön elektrolit forrás álljon rendelkezésünkre.

Alternatív módon, egy másik előnyös kivitelben, az az elektrolit, amelyet a katolit kamrába táplálunk be tartalmazhatja a találmány szerinti eljárás (iii) lépésében keletkező halogén/halogenid elektrolitot. Ez azt jelenti, hogy a szulfátmentesített halogén/halogenid elektrolit oldatot visszajuttatjuk a külső elektrokémiai cella katolit kamrájában. Ez azt eredményezi, hogy a halogenidből oxidáció révén valamennyi visszaalakul halogénné, és ezért részlegesen újratöltődik a halogén/halogenid elektrolit, mielőtt az visszatérne a főrendszerbe.

Alternatív módon, egy másik előnyös kivitelben, az az elektrolit, amelyet a katolit kamrába táplálunk tartalmazhat közvetlenül a főrendszerből vett halogén/halogenid elektrolitot. Ez azt jelenti, hogy halogén/halogenid elektrolitoldatot vezetünk ki a főrendszerből és juttatunk a külső elektrokémiai cella katolit kamrájába. Ez azt eredményezi, hogy a halogenidből valamennyi halogénné oxidálódik, és ezért részlegesen újratöltődik a halogén/halogenid elektrolit mielőtt visszajut a főrendszerbe. Ez különösen előnyös a halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszerben, mert segít helyreállítani a főrendszeren belül keringő elektrolit relatív töltésállapotának egyensúlyát.

A találmány további tárgya elektrokémiai eljárás energiatárolásra és/vagy áramtermelésre, oly módon, hogy

(i) elektrolit áramokat tartunk fenn és keringtetünk egy teljes mértékben folyadék rendszerben, amelyben az aktív alkotórészek teljesen oldódnak, egyetlen cellában vagy ismétlődő cellaszerkezetek rendszerében, ahol minden cellának van egy pozitív kamrája, amely inert, pozitív elektródot tartalmaz, és van egy negatív kamrája, amely egy inert, negatív elektródot tartalmaz, ahol a kamrákat ioncserélő

membrán választja el egymástól, és ahol az az elektrolit, amely minden cella negatív kamrájában kering áramtermelés során, szulfidot tartalmaz, és az az elektrolit, amely a pozitív kamrákban kering áramtermelés során, brómot tartalmaz mint oxidálószer;

(ii) helyreállítjuk vagy utántöltjük a pozitív és a negatív kamrákban lévő elektrolitokat úgy, hogy az elektrolitot mindegyik kamrából tárolótartályokba keringtetjük, amelyek nagyobb térfogatú elektrolitot tartalmaznak mint a cellatérfogat hosszantartó áramtermelés céljára hosszabb kisülési ciklus alatt mint amit a cellatérfogat egyedül megenged, és

(iii) a brómot oxidálószerként tartalmazó elektrolitáramot kezeljük, és így eltávolítjuk a szulfátionokat az elektrolitáramból.

Előnyös módon a brómot mint oxidálószer tartalmazó elektrolitáramot a fentiekben megadott eljárással kezeljük, hogy eltávolítsuk a szulfátionokat az elektrolitáramból.

A találmányt a továbbiakban a csatolt rajzokra való hivatkozással ismertetjük. A rajzok a következők.

Az 1A. ábra egy alapvető elektrokémiai redukciós-oxidációs cella sematikus ábrázolása. A cella egyik felében szulfid/poliszulfid reakció megy végbe, és bróm/bromid reakció zajlik le a cella másik felében.

Az 1B. ábra az 1A. ábrán bemutatott rendszer alkalmazásával kialakított cella elrendezés rajza.

A 2. ábra az 1A. ábra szerinti cella alkalmazásával kialakított fluidum áramlási rendszer blokksémája.

A 3. ábra a találmány szerinti eljárás előnyös kivitelének megvalósítására szolgáló berendezés blokkdiagramja.

A 4. ábra a találmány szerinti eljárás előnyös kivitelének megvalósítására szolgáló berendezés blokkdiagramja.

Az 5. ábra a találmány szerinti eljárás előnyös kivitelének megvalósítására szolgáló berendezés blokkdiagramja.

A 6. ábra a találmány szerinti eljárás előnyös kivitelének megvalósítására szolgáló berendezés blokkdiagramja.

Az 1A. ábra egy 10 cellát ábrázol, melynek egy 12 pozitív elektródja és egy 14 negatív elektródja, valamint egy 16 kationmembránja van. A 16 membrán olyan-fluor-szénhidrogén polimerből készült, amely szulfonsav funkciós csoportokat tartalmaz, hogy legyenek töltéshordozói. A 16 membrán szerepe az, hogy elválassza a 10 cella pozitív és negatív oldatát, és úgy választjuk meg, hogy minimális mértéken tartsa a bróm migrációját a pozitív oldalról a negatív oldalra, és minimális mértéken tartsa a S^{2-} ionok migrációját a negatív oldalról a pozitív oldalra. A 22 vizes NaBr oldat helyezkedik el a 12 pozitív elektród és a 16 membrán között kialakított 22C kamrában, a 24 vizes Na_2S_x oldat pedig a 14 negatív elektród és a 16 membrán között kialakított 24C kamrában van. Egy másik kivitelben K_2S_x oldatát alkalmazzuk, amely jobban oldódik és drágább mint az Na_2S_x .

Ha a cella feltöltetlen állapotban van, legfeljebb 6,0 mol/liter koncentrációjú NaBr oldat van a cella 22C kamrájában, és 0,5-1,5 mol/liter koncentrációjú Na_2S_5 oldat van a cella 24C kamrájában. Nagyobb molaritást érhetünk el K_2S_5 alkalmazásával.

Amikor a cellát töltjük, Na^+ ionok transzportja megy végbe a 16 kationmembránon keresztül a cella pozitív oldaláról a negatív oldalára, amint azt az 1A. ábra mutatja. Szabad bróm keletkezik a bromidionok oxidációja révén a pozitív elektródon, és tribromid vagy pentabromid ionként oldódik. Kén redukálódik a nega-

tív elektródon, és a pentaszulfid, Na_2S_5 só végül is monoszulfiddá alakul át, amikor a feltöltés teljessé válik. A pozitív oldalon a következő reakció megy végbe:



a negatív oldalon pedig a következő reakció megy végbe:



A membrán elválasztja a két elektrolitot, és megakadályozza a nagy tömegű keveredést, ugyancsak akadályozza a szulfidionok migrációját a negatív oldalról a pozitív oldalra, és a Br^- valamint a Br_2 migrációját a pozitív oldalról a negatív oldalra. A szulfidionok diffúziója coulomb-veszteséget eredményez, és a rendszer szulfid-tartalma egy részének szulfátionokká történő oxidációját okozza. Ezek azok a szulfátionok amelyek nemkívánatosak, és amelyeket a találmány szerinti eljárással eltávolítunk.

Áramtermeléskor a cella kisül. Ennek során reverzibilis reakciók játszódnak le a két elektródon. A pozitív oldalon, a 12 elektródon bróm redukálódik bromiddá, és a 14 negatív elektródon a S^{2-} ionok molekuláris kénre oxidálódnak. Az elektronok, amelyek a negatív elektródon termelődnek, képezik az áramot egy munkaellenálláson keresztül. A pozitív elektródon végbemenő kémiai reakció 1,06-1,09 volt feszültséget, és a negatív elektródon végbemenő kémiai reakció 0,48-0,52 volt feszültséget hoz létre. Az egyesített kémiai reakciók cellánként 1,54-1,61 molos nyitott áramkörü feszültséget hoznak létre.

A bróm/kén elempár energiasűrűségét a Br_2 -nek a megengedhető maximális koncentrációja korlátozza a pozitív oldalon, nem pedig a só alkotórészek, úgymint a NaBr és a Na_2S oldhatósága, ami nagy.

A reagáló ionok a S^{2-} és a Br^- , amelyek az elemi állapotba mennek át és vissza az oxidációs/redukciós folyamatban. A kation, amely velük társul, lényegében nem vesz részt az energiatermelő folyamatban. Ennél fogva „tetszés szerinti” kationt választhatunk. Előnyben részesítjük a nátrium és a kálium kationokat. Nátrium- és káliumvegyületek bőségesen állnak rendelkezésre, nem drágák, és jól oldódnak vízben. Használhatunk lítium- és ammóniumsókat is, de ezek drágábbak.

Az 1B ábra olyan 20 elrendezést mutat be, amely elektromosan sorba és a folyadékba párhuzamosan kapcsolt összetett cellákból áll. A 13 összetett/többszörös közbenső elektródokat (amelyek mindegyikének van egy 12A pozitív elektródoldala és egy 14A negatív elektródoldala), valamint a 12E (pozitív) és a 14E (negatív) szélső elektródokat a 16 membránok, továbbá a 22D, 24D szita vagy háló távolságtartók választják el egymástól minden 22C, 24C cellakamrában (ezek közül példaképpen kettőnek a részletét mutatjuk be, a 22D-t és a 24D-t), és így alakítjuk ki a C_{E1} és C_{E2} végcellákat és a C_M közbenső cellák rendszerét (ezekből tipikus esetben 10-20 darab van; de megjegyezzük, hogy sokkal kevesebb és sokkal több cellát is elhelyezhetünk). A 12E pozitív és a 14E negatív szélső elektródnak a 12F és a 14F belső vezetéke van (tipikus esetben rézhálók), amely vezetékek be vannak építve, és a 12G, 14G külső csatlakozásokhoz vezetnek, amelyek a külső terhelésekhez (például egy kontroll áramkörön (KONT) keresztül motor(ok)hoz, amely motor(ok) járművet hajtanak) vagy áramforrásokhoz (például közcélú elektromos hálózathoz, ha terhelés-kiegyenlítő berendezésként nyernek alkalmazást) vannak kapcsolva.

A 2. ábra egy szabad áramlású rendszert, egy áramtermelő/tároló rendszert mutat be. A rendszerben egy vagy több 20 telep vagy cella elrendezés formátumokat alkalmazunk. Mindegyik 20 cella a 22, illetve 24 NaBr és Na_2S_2 oldatokat szállító

szivattyúkon át kap elektrolitot. A 22 és 24 elektrolitokat a 32 és 34 tartályokban tároljuk. A 32 és 34 tartályokat helyettesíthetjük frissen feltöltött elektrolittal úgy, hogy friss elektrolitot tartalmazó tartályokkal helyettesítjük azokat és/vagy újratöltjük azokat feltöltött tápforrásokból a 32R és 34R vezetéseken át olyan módon, hogy megfelelő vezetéseket használunk (nem ábrázoljuk) a kimerült (töltését veszített) reagens elvezetésére. A 22 és 24 elektrolitokat a 32, illetve a 34 tartályokból szivattyúzzuk a megfelelő 22C és 24C kamrákba a 26 és 28 szivattyúk használatával.

A 3. ábra egy olyan szabad áramlású rendszert mutat be, amelyben egy 40 cella elrendezésbe halogenid/halogén és poliszulfid/szulfid elektrolitot táplálunk a 41 és 42 tárolótartályokból a 43 és 44 vezetéseken át. A szulfátionokkal szennyezett halogenid/halogén elektrolitot a főrendszerből a 45 vezetéken át távolíthatjuk el, ez a vezeték a 46 tárolótartályba szállítja az elektrolitot. Az elektrolit halogenidion koncentrációját úgy növeljük meg, hogy a 48 vezetéken át átszállítjuk az elektrolitot a 47 elektrokémiai cellába, ahol az elektrolitban lévő halogént halogenidionokká redukáljuk. Az ábrázolt kivitelben a cella másik felében végbemenő reakció a szulfidnak poliszulfiddá való oxidációját jelenti, és erre a reakcióra az elektrolitot a 42 tárolótartályból a 49 vezetéken át tápláljuk be. A töltését veszített halogenid/halogén elektrolitot a 46 tartályba az 50 vezetéken át juttatjuk vissza. A halogenid/halogén elektrolitnak a 47 cellán való átvezetését addig ismétljük meg, amíg a tárolótartályban lévő halogénnek lényegében a teljes mennyiségét redukáltuk, és így olyan töltését veszített halogenid/halogén elektrolitot kapunk, amelyben halogén lényegében nincs jelen. A töltését veszített halogenid/halogén elektrolitot ezután az 51 vezetéken át az 52 kristályosítóba vezetjük, amely adott esetben az 53 hőcserélővel lehet ellátva az elektrolit hűtése céljából. A töltését veszített halogenid elektrolitot és a szuszpendált szulfát kristályokat az 54 vezetéken át az 55 szűrőbe vezetjük, amely eltávolítja a

szulfátsót. Ezután a szulfátsót hideg vízzel moshatjuk, és a szulfátmentesített halogenid/halogén elektrolitot az 56 vezetéken át a 41 tárolótartályba juttatjuk vissza.

A 4. ábra egy olyan szabad áramlású rendszert mutat be, amely lényegében ugyanaz mint amit a 3. ábra szemléltetett, de amely nem tartalmazza az 50 és 51 vezetékeket, hanem helyettük az 57 vezetéket, amely közvetlenül vezet a 47 elektrokémiai cellából az 52 kristályosítóba. Ennélfogva ahelyett, hogy a 46 tárolótartályon és a 47 elektrokémiai cellán keresztül többször recirkulálna az 52 kristályosítóba való szállítás előtt, a halogén/halogenid elektrolit éppen csak egyszer halad át a 47 elektrokémiai cellán az 52 kristályosítóba vezető útján.

Az 5. ábra egy alternatív szabad áramlású rendszert szemléltet, amelyben a 60 cellarendszert a 61 és 62 tárolótartályokból a 63 és 64 vezetékeken át tápláljuk halogenid/halogén és poliszulfid/szulfid elektrolittal. A szulfátionokkal szennyezett halogenid/halogén elektrolitot a főrendszerből a 65 vezetéken át távolítjuk el, amely a 66 tárolótartályba vezet. Az elektrolit halogenidion koncentrációját úgy növeljük meg, hogy azt a 68 vezetéken át a 67 elektrokémiai cella anolit kamrájába vezetjük, ahol az elektrolitban lévő halogén elektrokémiai úton halogenidionokká redukálódik. A töltését vesztett halogenid/halogén elektrolitot ezután a 69 vezetéken át a 70 kristályosítóba vezetjük, amely adott esetben a 71 hőcserélővel lehet felszerelve az elektrolit hűtése céljából. A töltését vesztett halogenid elektrolitot és a szuszpendált szulfátsó kristályokat a 72 vezetéken át a 73 szűrőbe vezetjük, amely eltávolítja a szulfátsót. A szulfátmentesített halogenid/halogén elektrolit ezután a 74 vezetéken át visszajut a 67 elektrokémiai cella katolit kamrájába, ahol a jelenlévő halogenidionoknak legalább egy része halogénmolekulákká oxidálódik ugyanazon elektrokémiai reakció révén, amelyet az elektrolitnak a 67 elektrokémiai cella anolit

kamrájában való első áthaladásakor a halogénmolekuláknak halogenidionokká történő redukciójára alkalmaztunk. A részlegesen feltöltött és szulfátmentesített halogenid/halogén elektrolit ezután a 75 vezetéken át a 61 tárolótartályba jut vissza.

A 6. ábra alternatív külső elektrokémiai oxidációs-redukciós rendszert mutat be a találmány szerinti alkalmazásra. Ebben a rendszerben a szulfáttal szennyezett halogenid/halogén elektrolit egy részét a 80 főrendszerből a 81 vezetéken át a 82 befogadó tartályba vezetjük. Ezt az elektrolitot ezután a 83 és 84 vezetékek segítségével a 86 külső elektrokémiai cella 85 anolit kamráján át cirkuláltatjuk, amíg az elektrolitban jelenlévő halogén lényegében teljes mértékben halogenidionokká redukálódik. Ha az áramsűrűség leesik (így azt mutatja, hogy a halogénnek halogeniddé való konverziója lényegében teljessé vált), a 86 cellára adott feszültséget olyan értékre növeljük, amely elegendő ahhoz, hogy az elektrolitban jelenlévő víz redukcióját idézze elő, így H_2 gázt az OH^- ionokat termeljen, ezáltal növelje a halogenid/halogén elektrolit pH-ját. A víznek az elektrolitból való eltávolítása tovább növeli a halogenidionok koncentrációját, ezáltal csökkenti a szulfátsó oldhatóságát és növeli a szulfátsó hozamot a kristályosítási műveletben. A 87 csap arra szolgál, hogy elvezesse a H_2 -gázt. Ha a kívánt pH-értéket elértük, az elektrolitot a 82 befogadó tartályból a 88 kristályosítóba vezetjük, a 89 vezetéken át. A halogenid/halogén elektrolitot ezután a 90 vezeték segítségével a 91 szűrőn keresztül vezetjük, hogy eltávolítsuk a szulfátkristályokat, majd az elektrolitot a 92 vezetékkel visszajuttatjuk a főrendszerbe. Ebben a kivitelben nem kritikus, hogy mi az az elektrolit, amely a külső elektrokémiai cella katolit kamráján áthalad. Ha azonban azt halogén/halogén-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszerre alkalmazzuk, azt az elektrolit, amely a külső cella katolit kamráján áthalad előnyös módon vagy szulfid/poliszulfid elektrolit, amelyet a főrendszerből vezettünk el



vagy halogén/halogenid elektrolit, amelyet a főrendszerből vezetünk el, vagy szulfátmentesített halogén/halogenid elektrolit, amelyet a találmány szerint kezeltünk a főrendszerbe való visszaáramlását megelőzően. A 6. ábrán bemutatott kivitel egyszerűen azt mutatja, hogy elektrolitot vezetünk ki a főrendszerből a 93 vezetékkel, átengedjük a külső elektrokémiai cella 94 katolit kamráján, és visszatápláljuk a főrendszerbe a 95 vezeték segítségével.

A találmányt a következő példán keresztül mutatjuk be továbbá.

1. Példa

Elektrokémiai cellát állítunk össze úgy, hogy az egyik felében 5 liter szulfid-poliszulfid elektrolitot (kiindulási oldat 0,75M Na_2S_2) és a másik felében 5 liter bróm-bromid elektrolitot (kiindulási oldat 5M NaBr) helyezünk el. Ezt kilenc ciklusban töltjük fel és sűtjük ki két hónapos időszakon át, amely idő alatt a szulfát koncentrációja a bróm-bromid elektrolitban 300 mM-nál több mint 700 mM-ra növekszik. Az utolsó ciklusban teljesen kisűtjük a bróm-bromid elektrolitot abból a célból, hogy maximális legyen a bromid koncentráció. Állni hagyjuk szobahőmérsékleten, és néhány óra múlva kis kristályok képződnek a bróm-bromid elektrolitban. Ezután ennek az oldatnak három literét leszűrjük, és 52 gramm csapadékot kapunk. Ezt a csapadékot ionkromatográfiával analizáljuk, és a következő összetételt mérjük: 54% nátrium-szulfát-dekahidrát, 26% nátrium-bromid és 20% víz.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás szulfácionok eltávolítására elektrokémiai redukciós/oxidációs rendszer elektrolitoldatából, amely elektrolitoldat halogént tartalmaz, és amelyben a szulfácionok szennyező vagy zavaró anyagok, amely eljárást az jellemzi, hogy

(i) a halogén elektrokémiai redukciójával megnöveljük az elektrolit halogenidion koncentrációját;

(ii) szulfátsót kristályosítunk ki az elektrolitból; és

(iii) elkülönítjük az elektrolitot a kristályosított szulfátsótól.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a halogenidion koncentrációt legalább körülbelül 4M-ra növeljük.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a halogenidion koncentrációt legalább körülbelül 5M-ra növeljük.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a halogenidion koncentrációt legalább körülbelül 6M-ra növeljük.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolithoz az (ii) lépés előtt vagy folyamán a szulfátsó oltókristályát adagoljuk.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit pH-ját az (i) lépés után beállítjuk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit pH-ját 1-nél nagyobb értékre állítjuk be.

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit pH-ját 7 vagy 7-nél nagyobb értékre állítjuk be.



9. A 6-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a pH-t a víz elektrokémiai redukciójával, ezáltal hidroxidionok termelésével állítjuk be.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (ii) lépés előtt és/vagy folyamán az elektrolitot hűtjük.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (ii) lépés előtt és/vagy folyamán az elektrolitot 0-20°C hőmérséklettartományba hűtjük.

12. A 10. vagy 11. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (ii) lépés előtt és/vagy folyamán az elektrolitot 5-15°C hőmérséklettartományba hűtjük.

13. A 10-12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (ii) lépés előtt és/vagy folyamán az elektrolitot 10-15°C hőmérséklettartományba hűtjük.

14. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (iii) lépésben a szulfátsó elkülönítését szűrővel vagy hidrociklonos szeparátor vagy centrifuga alkalmazásával végezzük.

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a visszamaradt szulfátsót vízzel mossuk, amely vizet majd visszatáplálunk az elektrolitba.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a víz hőmérsékletét 0-15°C között tartjuk.

17. Az 1-16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szulfátsóként alkálifém-szulfátot kristályosítunk.

18. Az 1-17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szulfátsóként nátrium-szulfátot kristályosítunk.

19. Az 1-18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit szulfátkoncentrációját ellenőrizzük.



20. A 19. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit szulfátion koncentrációját kromatográfiás módszerekkel vagy bárium-szulfát lecsapási módszerrel ellenőrizzük.

21. Az 1-20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol az elektrolitoldat halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer halogén/halogenid elektrolitja, azzal jellemezve, hogy az (i) lépést részlegesen vagy teljesen a rendszer szokásos kisülési (töltésvesztési) ciklusa révén hajtjuk végre.

22. Az 1-21. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a halogén/halogenid elektrolit a teljes halogén/halogenid elektrolit egy részlete.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a halogén/halogenid elektrolit eltávolított része kevesebb mint a teljes halogén/halogenid elektrolit térfogat körülbelül 2%-a.

24. A 22. vagy 23. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a halogén/halogenid elektrolit eltávolított részének mennyisége a teljes halogén/halogenid elektrolit térfogatának 0,1-1%-ának tartományában van.

25. A 22-24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (i) lépést külső elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszerben végezzük úgy, hogy az elektrolitban lényegében maximális halogenid koncentrációt érünk el.

26. A 22-25. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol az elektrolit halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer halogén/halogenid elektrolitoldata, azzal jellemezve, hogy ezt az elektrolitot az elektrolit főáramából olyan időpontban távolítjuk el, amely közel van az említett rendszer kisülési ciklusának végéhez.



27. A 26. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit halogénkoncentrációját a halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer kisülési ciklusáig 0,1-0,5M értékre csökkentjük.

28. A 26. vagy 27. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az elektrolit halogénkoncentrációját a halogén/halogenid-szulfid/poliszulfid elektrokémiai redukciós-oxidációs rendszer kisülési ciklusáig körülbelül 0,2M értékre csökkentjük.

29. A 25-28. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a külső elektrokémiai cella katodit kamrájába betáplált elektrolitoldat vagy szulfid/poliszulfid elektrolit, vagy a találmány szerinti eljárás (iii) lépésének eredményeként kapott elektrolit vagy közvetlenül a főáramból kivett halogén/halogenid elektrolit.

30. Elektrokémiai eljárás energiatárolásra és/vagy áramtermelésre, azzal jellemezve, hogy

(i) elektrolit áramokat tartunk fenn és keringtetünk egy teljes mértékben folyadék rendszerben, amelyben az aktív alkotórészek teljesen oldódnak, egyetlen cellában vagy ismétlődő cellaszerkezetek rendszerében, ahol minden cellának van egy pozitív kamrája, amely inert, pozitív elektródot tartalmaz, és van egy negatív kamrája, amely egy inert, negatív elektródot tartalmaz, ahol a kamrákat ioncserélő membrán választja el egymástól, és ahol az az elektrolit, amely minden cella negatív kamrájában kering áramtermelés során, szulfidot tartalmaz, és az az elektrolit, amely a pozitív kamrákban kering áramtermelés során, brómot tartalmaz mint oxidálószer;

(ii) helyreállítjuk vagy utántöltjük a pozitív és a negatív kamrákban lévő elektrolitokat úgy, hogy az elektrolitot mindegyik kamrából tárolótartályokba keringtetjük, amelyek nagyobb térfogatú elektrolitot tartalmaznak mint a cellatérfogat hosszan-

tartó áramtermelés céljára hosszabb kisülési ciklus alatt mint amit a cellatérfogat egyedül megenged, és

(iii) a brómot oxidálószerként tartalmazó elektrolitáramot kezeljük, és így eltávolítjuk a szulfátionokat az elektrolitáramból.


31. A 30. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a brómot mint oxidálószer tartalmazó elektrolitáramot az 1-29. igénypontok bármelyike szerinti eljárással kezeljük, és így eltávolítjuk a szulfátionokat az elektrolitból.

23 oldal leírás

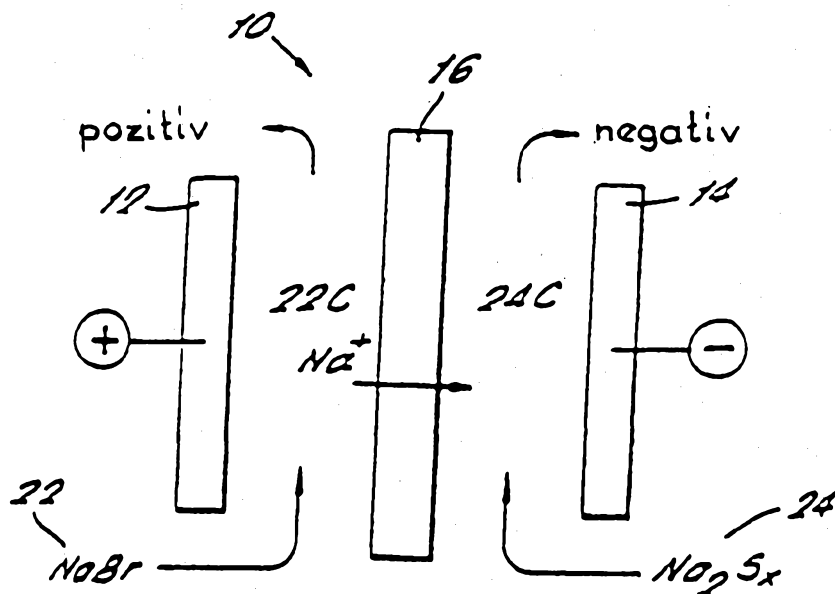
6 oldal rajz

29 oldal

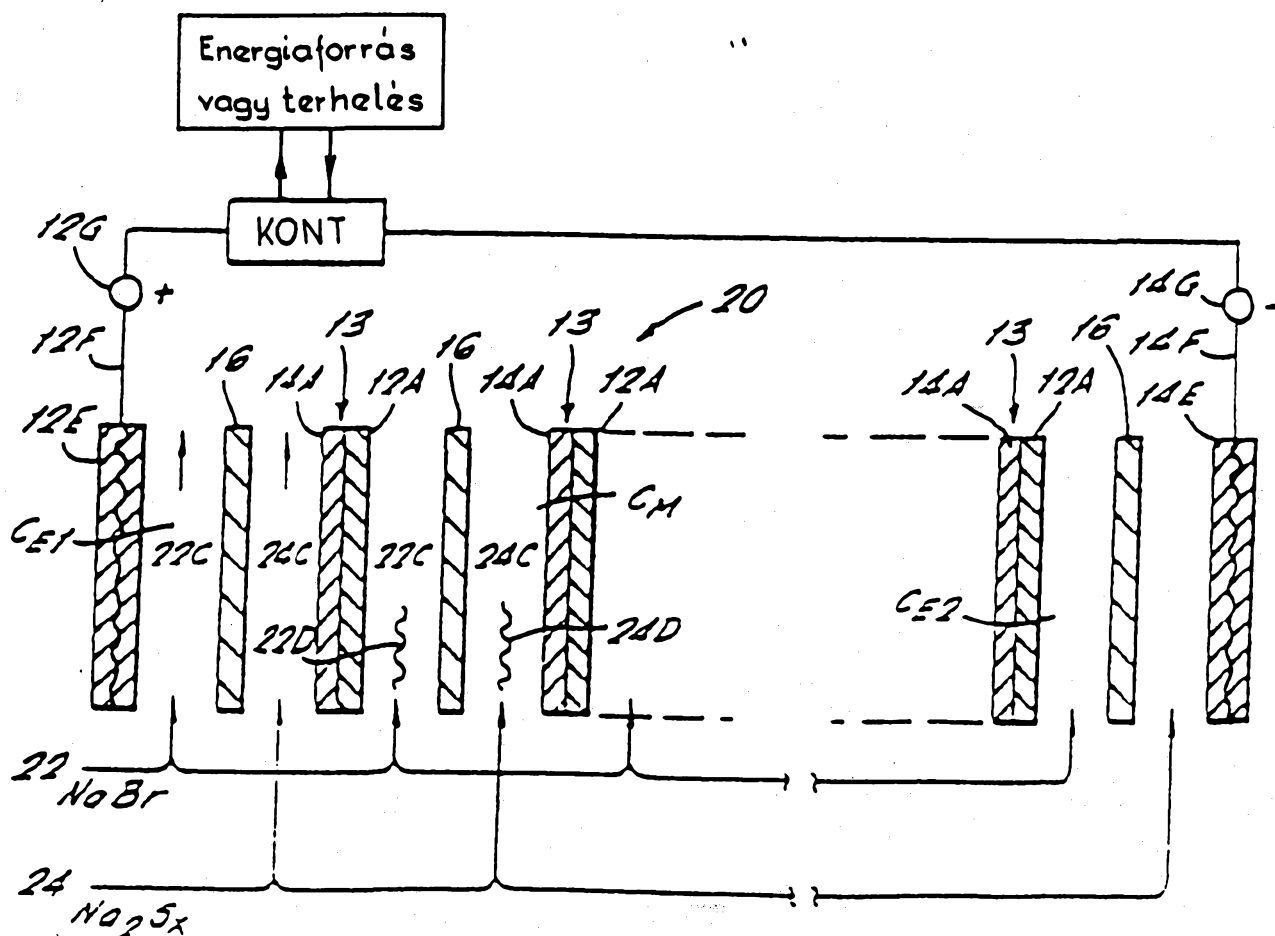
A meghatalmazott


Soplai Mária
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099

Th

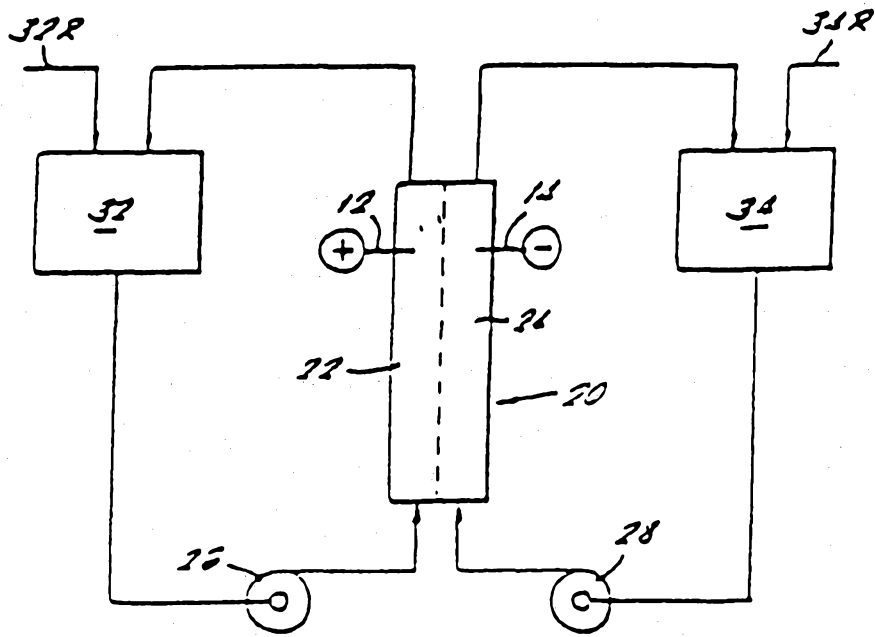


1A. ábra

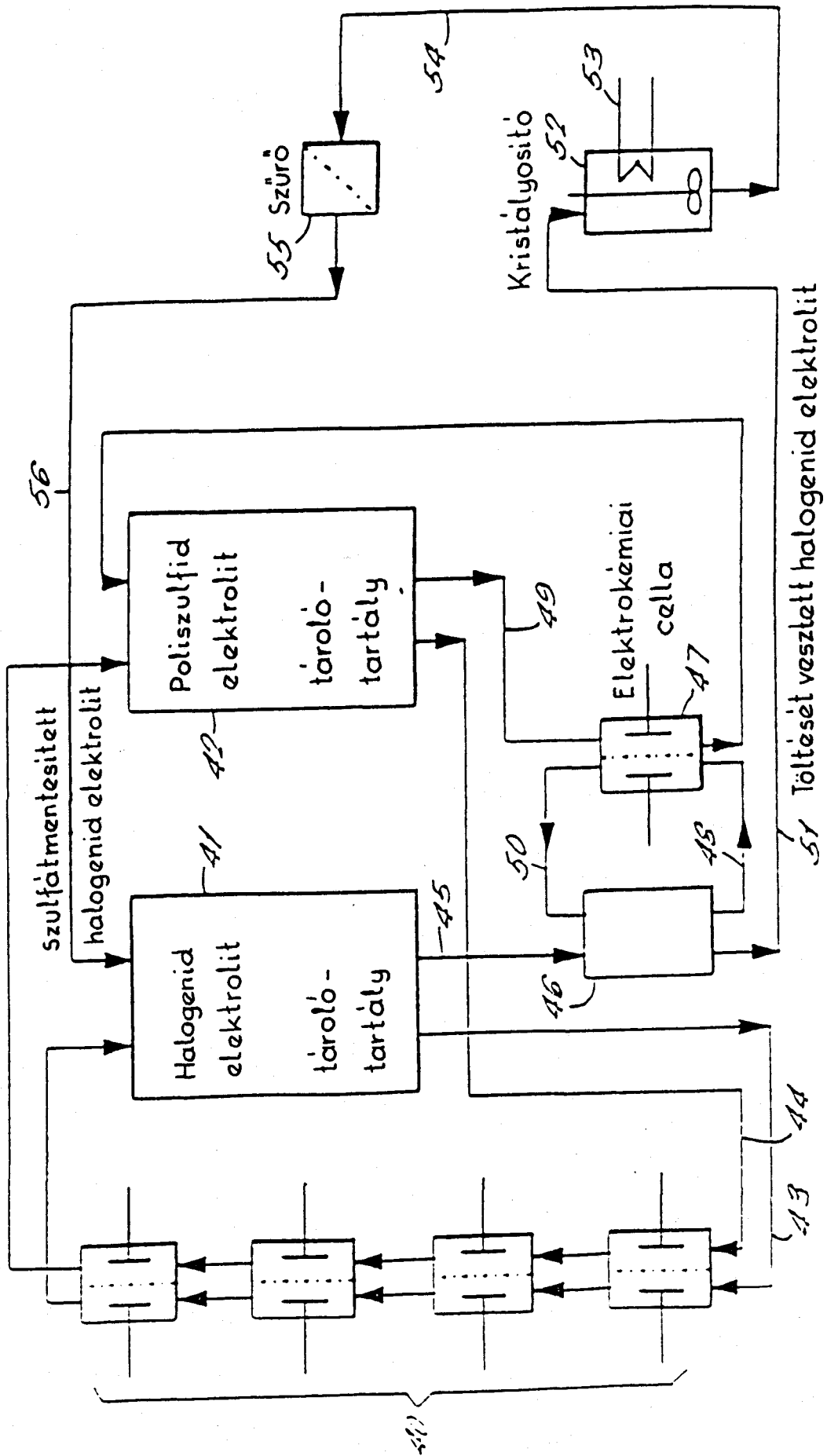


1B. ábra

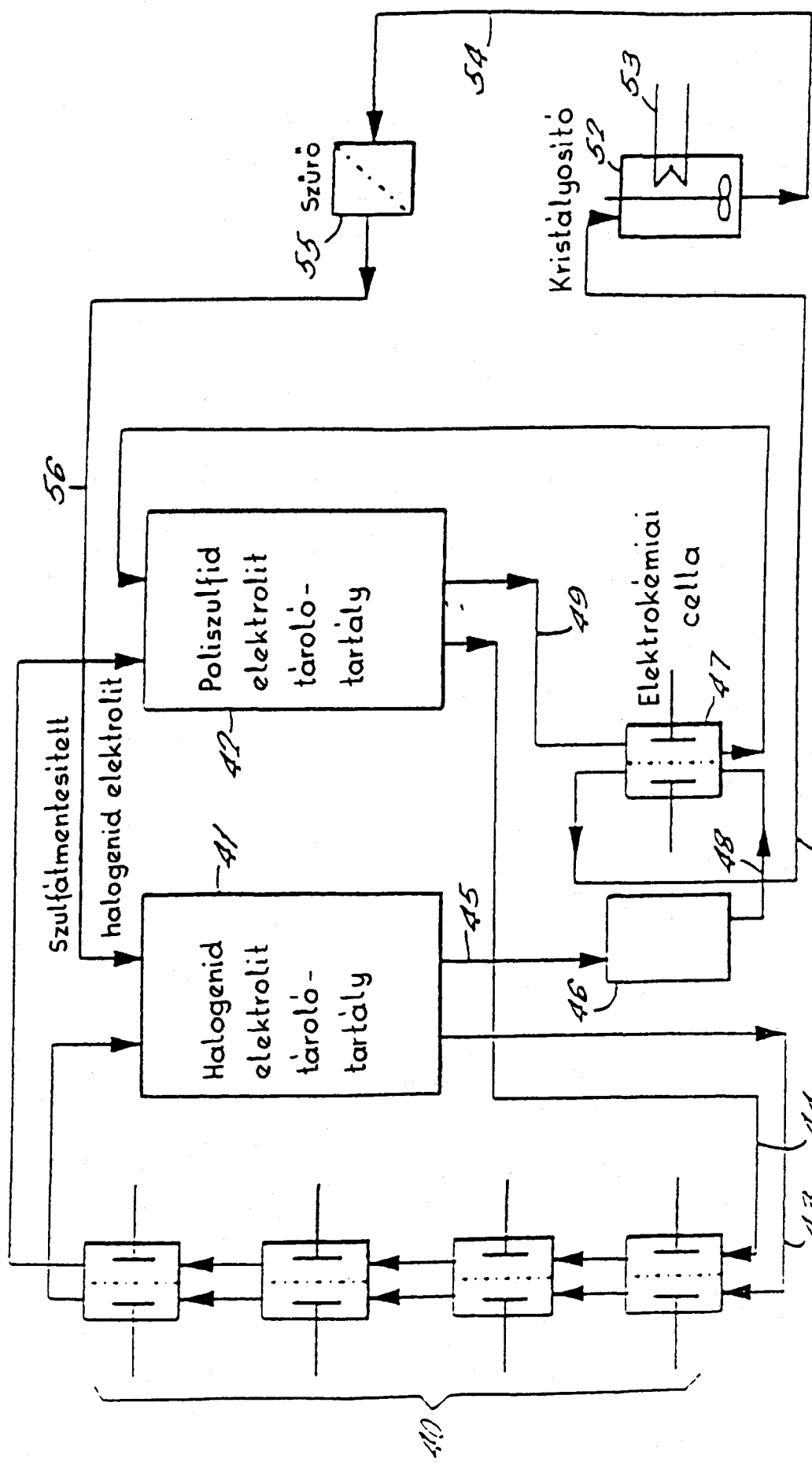
2. ábra



3. ábra



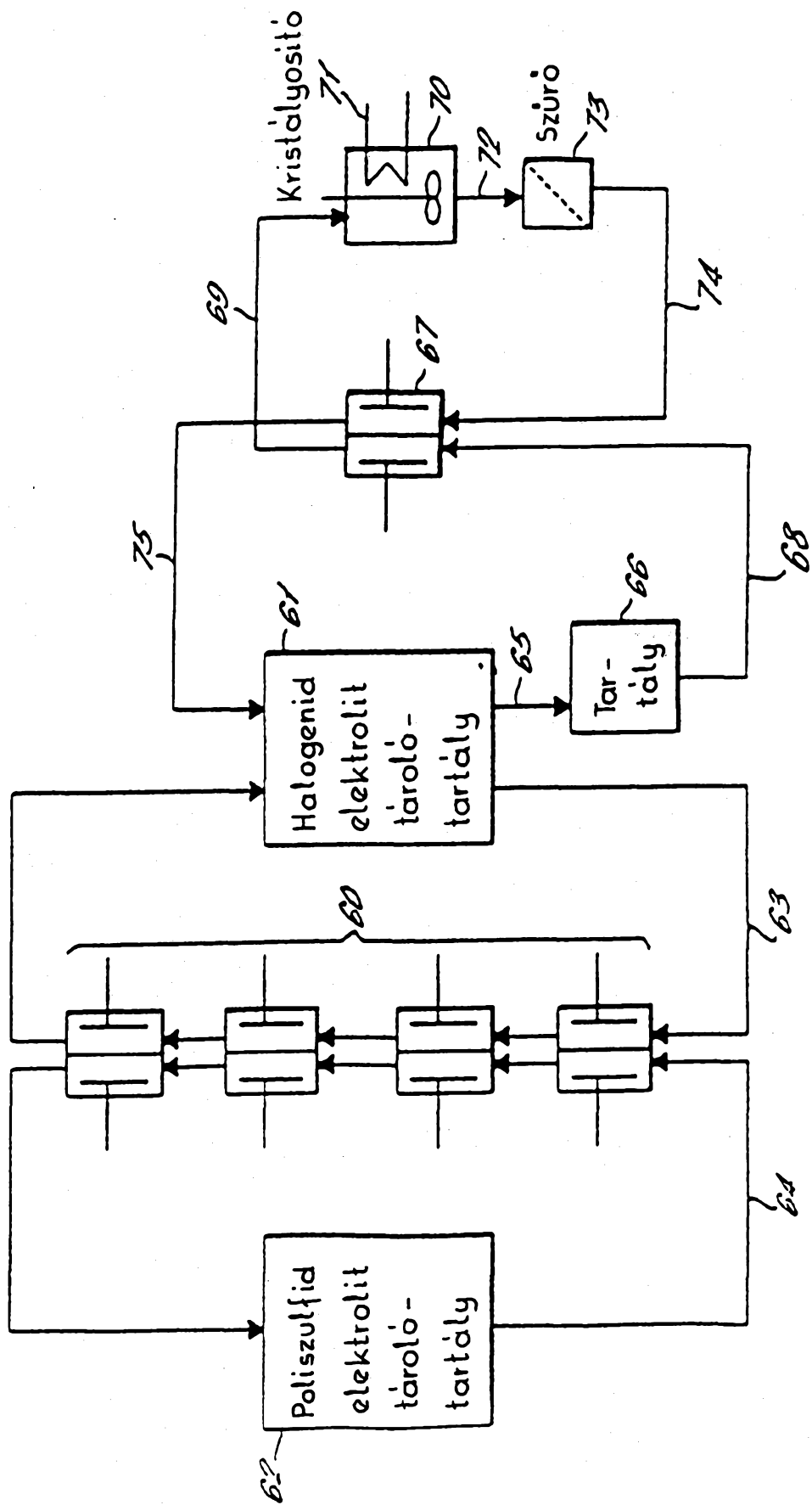
4. ábra

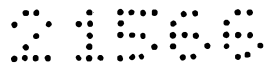


57 Töltését vesztett halogenid elektrolit



5. ábra





6. ábra

