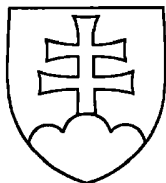


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 2. 7. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9815173.1
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 13. 7. 1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: GB
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 6. 8. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 08/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/GB99/02103
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO00/03448

(11), (21) Číslo dokumentu:

43-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

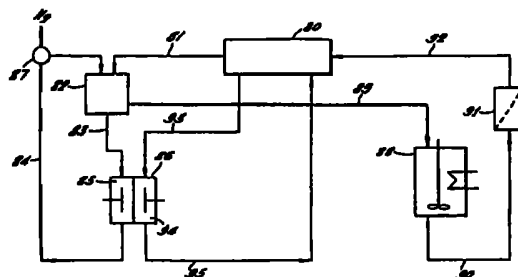
H01M 8/18
H01M 8/04
C25B 15/08

- (71) Prihlasovateľ: NATIONAL POWER PLC, Swindon, Wilts, GB;
(72) Pôvodca: Morrissey Patrick John, New Denham, Uxbridge, GB;
Mitchel Philip John, Loughborough, Leicestershire, GB;
Male Stewart Ernest, East Grinstead, West Sussex, GB;
(74) Zástupca: Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;

(54) Názov: Spôsob odstraňovania síranových iónov z elektrolytu

(57) Anotácia:

Opisuje sa spôsob odstraňovania síranových iónov z elektrolytu elektrochemického redukčno-oxidačného systému, v ktorom uvedený elektrolyt obsahuje halogén a v ktorom sú síranové ióny znečisťujúcou alebo interferujúcou zložkou, ktorého podstata spočíva v tom, že sa zvýši koncentrácia halogenidu v elektrolyte elektrochemickou redukciou halogénu, kryštalizuje sa síranová soľ z elektrolytu a oddelí sa elektrolyt od vykryštalizovanej síranovej soli. Taktiež sa opisuje elektrochemický spôsob akumulácie a/alebo dodávky energie, ktorý zahŕňa odstraňovanie síranových iónov z elektrolytu uvedeným spôsobom.



SK 43-2001 A3

Spôsob odstraňovania síranových iónov z elektrolytu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania síranových iónov a najmä spôsobu odstraňovania síranových iónov elektrolytového prúdu obsahujúceho halogenidové ióny, v ktorom sú tieto síranové ióny interferujúcim nežiaducim subjektom.

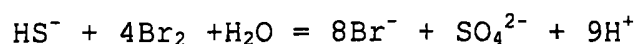
Doterajší stav techniky

V patentovom dokumente US-A-4485154 sa opisuje elektricky nabíjateľný anionovo aktívny redukčno-oxidačný systém využívajúci sulfid/polysulfidovú reakciu v jednej polovici článku a jód/polyjodidovú, chlór/chloridovú alebo bróm/bromidovú reakciu v druhej polovici článku. Obidve polovice článku sú oddelené kationomeničovou membránou.

Celková chemická reakcia uvažovaná napríklad pre bróm/bromid-sulfid/polysulfidový systém je



Táto elektrochemická reakcia prebieha podľa separátnych avšak závislých reakcií brómu a síry. Pri vybíjaní prebieha reakcia brómu na kladnej strane membrány a reakcia síry prebieha na zápornej strane membrány. Reakcia prebieha zľava doprava a ióny kovov putujú zo zápornej strany membrány na kladnú stranu membrány aby sa uzatvoril okruh. Pri nabíjaní prebiehajú reakcie sprava doľava a ióny kovov putujú z kladnej strany membrány na zápornú stranu membrány aby sa uzatvoril okruh. Počas dost dlhého cyklovania článku difundujú anióny cez membránu. A tak, aj keď sa použije selektívna kationomeničová membrána, difundujú sulfidové ióny zo sulfid/polysulfidového do bróm/bromidového elektrolytu, v ktorom sú následne oxidované brómom za tvorby síranových iónov podľa nasledujúcej rovnice:



Rovnica 2.

Existencia tejto reakcie je nevýhodná vzhľadom na to, že prítomnosť síranových iónov v bróm/bromidovom elektrolyte môže mať za následok vyzrážanie síranovej soli. Toto vyzrážanie môže spôsobiť tvorbu depozitov v zariadení, upchatie ciest vedúcich elektrolyt a kontamináciu elektród. V už uvedenom systéme sa ako protiióny používajú sodíkové ióny, takže v tomto prípade dochádza k vyzrážaniu síranu sodného.

Je známych veľa spôsobov na odstránenie síranových iónov z roztoku alebo na zabránenie vyzrážania týchto iónov vo forme soli.

V priemysle výroby chlóru a hydroxidu alkalického kovu (proces chlór-zásada) sa na daný účel používa spôsob, ktorý je známy pod jednoduchým označením „čistenie“ a pri ktorom sa uvažovaný roztok jednoducho zriedi s cieľom zabrániť tomu, aby síranová soľ dosiahla medze rozpustnosti a vyzrážala sa z roztoku. Tento spôsob však nie je pre daný elektrolytický proces vhodný vzhľadom na to, že elektrolyt sa používa opakovane v priebehu veľkého počtu cyklov zatiaľ čo pri procesoch chlór-zásada sa roztok recirkuluje iba v rámci niekoľko málo cyklov.

Ďalšia možnosť spočíva v pridaní rozpustného hydroxidu bárnateho a v odfiltrovaní vznikajúcej zrazeniny síranu bárnateho, ktorá je vysoko nerozpustná vo vodných roztokoch. Nevýhodou tohto spôsobu je, že soli bária sú veľmi drahé a ich toxicita spôsobuje ekologické problémy pri ich likvidácii vo forme odpadu. Okrem toho, ak sa pridá príliš veľa rozpustného bária k elektrolytu, môže taký prídavok nepriaznivo pôsobiť na kationomeničovú membránu substitúciou na skupinách viažucich katióny (spravidla skupiny sulfónových kyselín), čím sa zasa zvýši merný odpor membrány. Taktiež sa môže pridať rozpustná vápenatá soľ, akou je napríklad chlorid vápenatý a potom

odfiltrovať vznikajúcu zrazeninu síranu vápenatého. Vápenaté soli sú lacnejšie ako bárnaté soli a nepredstavujú ohrozenie životného prostredia, ako v prípade použitia bárnatých solí. Avšak síran vápenatý je 1200 krát rozpustnejší ako síran bárnatý, čím sa zvyšuje riziko poškodenia membrány a proces je menej vhodný na zníženie koncentrácie síranu. Patent US 4,747,917 opisuje spôsob, pri ktorom sa pridáva v solanke rozpustená vápenatá soľ k roztoku solanky na zníženie koncentrácie síranových iónov.

Ďalšia možnosť odstránenia síranu je použitie anionomeničových živíc, ktoré selektívne odstraňujú síranové ióny. Tieto živice zamieňajú síranové ióny napríklad za bromidové alebo chloridové ióny. Tieto živice sú však drahé a nie sú v súčasnej dobe dostatočne selektívne, v dôsledku čoho môže dôjsť k odstráneniu nielen síranových iónov ale tiež bromidových iónov. Tieto živice taktiež vyžadujú periodickú regeneráciu, čo je veľmi nákladný proces.

Patent US 4,556,463 opisuje použitie anionomeničového prostredia na odstránenie síranových iónov ešte predtým, ako sa roztok vráti do článku.

Patent US 4,586,993 opisuje použitie prídavku vápenatej soli na vytvorenie zrazeniny síranu vápenatého a následné použitie už opísaného ionomeničového stĺpca.

Patent US 5,587,083 opisuje nanofiltračný proces na selektívne odstránenie viacvalenčných iónov z vodného roztoku. Avšak, vzhľadom na to, že použité ionomeničové živice nie sú doteraz dokonalé, pokiaľ ide o ich selektivitu, dochádza pri uvedenom procese ešte k strate značného množstva bromidu.

Ďalšiu možnosť odstránenia síranových iónov predstavuje kryštalizácia a oddelenie vykryštalizovanej síranovej soli, akou je napríklad síran sodný.

Európsky patentový dokument EP 498919 opisuje použitie kombinácie chladenia a kryštalizácie, ako aj recirkulácie solanky v systéme s cieľom získať solanku na elektrolýzu, pričom táto technika znižuje obsah síranových iónov v ochudobnenej solanke.

Patentový dokument DE 3216418 opisuje spôsob chladenia bočného prúdu ochudobnenej solanky s cieľom dosiahnuť vykryštalizovanie síranu sodného z roztoku.

Patentový dokument SU 1520012 opisuje spôsob odstránenia síranu sodného z roztoku solanky, pri ktorom sa solanka spracuje zásadou na dosiahnutie hodnoty pH 7,5 až 9,0 a nasýti sa chloridom sodným na dosiahnutie pomeru síranu k chloridu rovnajúceho sa 1:(3 až 6). Solanka sa potom ochladí na teplotu 20°C a získané kryštály síranu sodného sa oddelia. Avšak, Všetky kryštalizačné techniky opísané v rámci doterajšieho stavu techniky zahŕňajú chladenie roztoku znečisteného síranom, čo predstavuje značné prevádzkové náklady.

Cieľom vynálezu je preto poskytnúť spôsob odstránenia síranových iónov z halogén/halogenidového elektrolytu, čo predstavuje riešenie problému doterajšieho stavu techniky.

Ďalším cieľom vynálezu je poskytnúť spôsob odstránenia síranových iónov z halogén/halogenidového elektrolytu halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému, v ktorom síranové ióny predstavujú nečistotu alebo zložku interferujúcu s halogén/halogenidovým elektrolytom, a to bez prerušenia normálneho chodu uvedeného systému.

Podstata vynálezu

V súlade s týmto vynález poskytuje spôsob odstránenia síranových iónov z elektrolytu elektrochemického redukčno-oxidačného systému, pričom uvedený elektrolyt obsahuje halogén

a síranové ióny predstavujú v tomto elektrolyte nečistotu alebo interferujúcu zložku, ktorého podstata pozostáva v tom, že zahŕňa:

- (i) zvýšenie koncentrácie halogenidu v elektrolyte elektrochemickou redukciou halogénu,
- (ii) vykryštalizovanie síranovej soli z elektrolytu a
- (iii) oddelenie elektrolytu od vykryštalizovanej síranovej soli.

Zvýšením koncentrácie halogenidu v stupni (i) sa zníži rozpustnosť síranovej soli v elektrolyte a tým sa podporí kryštalizácia síranovej soli v stupni (ii).

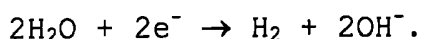
Maximálna dosiahnuteľná koncentrácia halogenidu bude závisieť od obsahu halogénu v elektrolyte, avšak je výhodné, keď sa koncentrácia halogenidu zvýši na aspoň približne 4M, výhodnejšie približne na asi 5M a ešte výhodnejšie na približne asi 6M.

Výhodne sa pred stupňom (ii) alebo v priebehu stupňa (ii) pridá k elektrolytu zárodočný kryštál síranu. V prítomnosti zárodočného kryštálu síran kryštalizuje vo forme relatívne veľkých kryštálov síranovej soli, ktoré sa potom ľahšie oddeľujú a premývajú s cieľom odstrániť z týchto kryštálov všetok bromid obsiahnutý v materskom lúhu. V neprítomnosti zárodočného kryštálu kryštalizácia prebieha spontánnou tvorbou kryštalizačných zárodkov, čo je menej žiaduce vzhľadom na to, že vznikajú menšie kryštály, ktoré sa ťažšie oddeľujú od roztoku. V neprítomnosti zárodočného kryštálu má tiež kryštalizácia sklon prebiehať na povrchoch zariadení, následkom čoho sa tvoria pevné depozity, a kryštalizácia teda neprebíha v jadre elektrolytu, kde by došlo k tvorbe suspenzie kryštálov v elektrolyte, ako je to žiaduce.

Výhodne sa po uskutočnení stupňa (i) nastaví hodnota pH elektrolytu. Rozpustnosť síranovej soli v elektrolyte obsahujú-

com halogenidové ióny je závislá na hodnote pH, pričom správne nastavenie hodnoty pH môže mať za následok lepší priebeh kryštalizačného procesu v stupni (ii). Výhodne sa pH nastaví na hodnotu vyššiu ako 1. Nastavenie pH na hodnotu vyššiu ako 1 je výhodné, lebo pri hodnote nižšej ako 1 sa významný počet sulfátových iónov protonuje za vzniku rozpustnejších hydrogen-síranových iónov, čím sa zníži účinnosť kryštalizačného procesu v stupni (ii). Výhodnejšie sa pH zvýši na hodnotu vyššiu alebo rovnú 7. Zvýšenie pH na hodnotu vyššiu alebo rovnú 7 je výhodné vzhľadom na to, že pri tom dochádza k obmedzeniu korozívnej povahy elektrolytu, čo má zasa za následok menšie poškodenie kryštalizačného zariadenia a cstatného strojného zariadenia, ktoré nevyhnutne prichádza do styku s elektrolytom.

V rámci výhodného uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu môže sa hodnota pH zvyšovať kontinuálnou elektrochemickou redukciou elektrolytu získaného potom, ako sa všetok halogén redukoval na halogenidové ióny, pri napatí dostatočnom na uskutočnenie elektrochemickej redukcie vody v elektrolyte. Táto elektrochemická redukcia vody môže prebiehať podľa nasledujúcej reakčnej schémy a jej priebeh má za následok tvorbu iónov OH^- , čo spôsobuje zvýšenie hodnoty pH elektrolytu:



V rámci iného uskutočnenia sa elektrolyt pred stupňom (ii) alebo v priebehu stupňa (ii) ochladí na teplotu v teplotnom rozmedzí od 0 do 20°C, výhodne na teplotu v teplotnom rozmedzí od 5 do 15°C a najvýhodnejšie na teplotu v teplotnom rozmedzí od 0 do 15°C. Ochladením elektrolytu sa dosiahne ďalšie zníženie rozpustnosti síranovej soli, čím sa zasa podporí kryštalizácia tejto síranovej soli v stupni (ii). Toto ochladenie sa môže uskutočniť použitím štandardných zariadení na výmenu tepla.

Stupeň (ii) sa výhodne uskutočňuje s použitím štandardného kryštalizačného tanku.

Stupeň (iii) sa môže uskutočniť filtráciou alebo použitím hydrocyklónového separátora alebo odstredivky.

Výhodne síranová soľ kryštalizuje vo forme síranu alkalického kovu. V prípade, kedy je síranová soľ síran sodný, potom táto síranová soľ kryštalizuje vo forme dekahydrátu síranu sodného ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). To je zvlášť výhodné vzhľadom na rovnováhu procesnej vody. Vzhľadom na to, že sa takto voda odvádza zo systému samotnou kryštalizáciou, môžu sa oddelené kryštály premývať na odstránenie prilipnutého halogenidu sodného vodou privádzanou do systému na doplnenie vody v elektrolyte. Tým sa dosiahne obmedzenie strát halogenidových iónov v elektrolyte na minimum. Výhodne sa táto voda použije na premytie kryštálov studenou vodou, ktorá má výhodne teplotu v teplotnom rozmedzí od 0 do 15°C . Tým sa dosiahne obmedzenie opätovného rozpustenia síranu sodného v priebehu premývania kryštálov.

V rámci ďalšieho uskutočnenia vynálezu, vynález taktiež zahŕňa spôsob, pri ktorom sa môže monitorovať koncentrácia síranových iónov halogén/halogenidového elektrolytu. Výhodne sa takéto monitorovanie uskutočňuje použitím chromatografických techník alebo použitím meraní uskutočnených na základe zrážania síranu bárnateho.

V rámci zvlášť výhodného uskutočnenia vynálezu sa spôsob podľa vynálezu aplikuje iba na časť z celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu. Toto uskutočnenie je výhodné vzhľadom na to, že umožňuje prevádzku hlavného systému pri súčasnom uskutočňovaní spôsobu odstraňovania síranu. Pri tomto uskutočnení sa stupeň (i) uskutočňuje alebo dokončí v podstate úplnou redukciou halogénu v externom elektrochemickom redukčno-oxidačnom systéme na dosiahnutie v podstate maximálnej koncentrácie halogenidu v tejto časti celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu. Toto uskutočnenie je zvlášť

výhodné v prípade, kedy sa spôsob podľa vynálezu aplikuje na elektrochemické redukčno-oxidačné systémy, ktoré zahŕňajú opakujúce sa cykly nabíjanie-vybíjanie. Dôvodom toho je, že zatiaľ čo je výhodné, aby koncentrácia halogenidu bola minimálna na zníženie rozpustnosti síranu na minimum, je taktiež žiaduce, aby elektrolyt v hlavnom systéme nebol celkom vybitý vzhľadom na to, že hlavný systém pracuje účinnejšie v prípade, kedy nedochádza k úplnému dokončeniu cyklov nabíjanie-vybíjanie. Taktiež je žiaduce, aby sa kryštalizačný a separačný stupeň uskutočňovali v neprítomnosti akéhokoľvek elementárneho halogénu, čo by v opačnom prípade mohlo vyústiť do problémov týkajúcich sa znečistenia životného prostredia. Aby sa zaistila úplná redukcia halogénu prítomného v halogén/halogenidovom elektrolyte, môže byť nevyhnutné viesť tento elektrolyt externým elektrochemickým redukčno-oxidačným systémom niekoľkokrát.

Výhodne je množstvo odvádzaného halogén/halogenidového elektrolytu menšie ako približne 2% z celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu. Výhodnejšie sa množstvo odvádzaného halogén/halogenidového elektrolytu pohybuje v rozmedzí od 0,1 do 1% celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu.

Spôsob podľa vynálezu sa môže výhodne použiť na odstraňovanie síranových iónov z halogén/halogenid-obsahujúceho elektrolytu halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému, ktorý sa opisuje pred týmto a taktiež v patentovom dokumente US-A-4,485,154. V tomto prípade môže byť stupeň (i) čiastočne alebo celkom uskutočnený normálnym vybíjacím cyklom uvedeného systému. V priebehu vybíjacieho cyklu prebieha rovnica 1 zľava doprava a v dôsledku toho sa zvyšuje koncentrácia halogenidu v halogén/halogenidovom elektrolyte. Keď sa spôsob odvádzania časti halogén/halogenidového elektrolytu aplikuje na odstránenie síranových iónov z halogén/halogenid-obsahujúceho elektrolytu halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému, potom sa

halogén/halogenidový elektrolyt výhodne odvádza z hlavného prúdu halogén/halogenidového elektrolytu v čase blízkom koncu vybíjacieho cyklu uvedeného systému. V tomto čase sa už koncentrácia halogenidu blíži k svojej maximálnej hodnote, v dôsledku čoho bude nevyhnutné vykonať v externom článku uvedenú redukciu v menšej miere. Výhodne sa časť halogén/halogenidového elektrolytu odvádza v čase, kedy bola koncentrácia halogenidu v elektrolyte znížená vybíjajúcim cyklom halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému na hodnotu v rozmedzí od 0,1 do 0,5 M, výhodnejšie na hodnotu približne rovnú 0,2 M.

V prípade, kedy sa vynález aplikuje na halogén/halogenid-sulfid/polysulfidový elektrochemický redukčno-oxidačný systém ako na hlavný systém, môže sa výhodne použiť externý elektrochemický redukčno-oxidačný článok, pričom halogén/halogenidový elektrolyt sa privádza do anolytovej komory uvedeného externého článku, kde dochádza k elektrochemickej redukcii uvedeného elektrolytu s cieľom zvýšiť koncentráciu halogenidu v tomto elektrolyte. Identita elektrolytu privádzaného do katolytovej komory uvedeného externého článku na úplný priebeh elektrochemickej reakcie nie je rozhodujúcim znakom vynálezu. Avšak v rámci výhodnej formy uskutočnenia vynálezu môže byť elektrolytom zavádzaným do katolytovej komory uvedeného článku sulfid/polysulfidový elektrolyt. Pri tejto forme uskutočnenia sa môže taktiež sulfid/polysulfidový elektrolyt recirkulovať z hlavného systému do externého článku, čím sa eliminuje potreba separátneho zdroja elektrolytu pre druhú polovicu externého článku.

Alternatívne môže byť elektrolyt privádzaný do katolytovej komory uvedeného článku tvorený v rámci inej výhodnej formy uskutočnenia halogén/halogenidovým elektrolytom ktorý je výsledkom stupňa (iii) spôsobu podľa vynálezu. To znamená, že desulfátovaný halogén/halogenidový elektrolytový roztok sa vráti

do katolytovej komory externého elektrochemického článku. Dôsledkom čoho je oxidácia určitého množstva halogenidu späť na halogén a teda čiastočné opätovné nabitie halogén/halogenidového elektrolytu ešte pred jeho vrátením do hlavného systému.

Alternatívne môže byť elektrolyt privádzaný do katolytovej komory uvedeného článku tvorený v rámci inej výhodnej formy uskutočnenia halogén/halogenidovým elektrolytom odobratým priamo z hlavného systému. To znamená, že halogén/halogenidový elektrolytový roztok sa odvádza z hlavného systému a vedie sa do katolytovej komory uvedeného externého elektrochemického článku. Dôsledkom toho je oxidácia určitého množstva halogenidu na halogén a teda čiastočné opätovné nabitie halogén/halogenidového elektrolytu ešte predtým, ako sa tento elektrolyt vráti do hlavného systému. To je zvlášť výhodné v halogén/halogenid-sulfid/polysulfidovom elektrochemickom redukčno-oxidačnom systéme, vzhľadom na to, že to napomáha opätovne zaviesť rovnováhu relatívneho stavu náboja elektrolytov cirkulujúcich v hlavnom systéme.

Do rozsahu vynálezu taktiež patrí elektrochemický spôsob akumulácie alebo/a dodávky energie, ktorého podstata spočíva v tom, že zahŕňa

(i) udržiavanie a cirkuláciu elektrolytových prúdov v úplne kvapalnom systéme, v ktorom sú účinné zložky úplne rozpustné v jedinom článku alebo v zostave opakujúcich sa článkových štruktúr, pričom každý článok má komoru (kladnú komoru) obsahujúcu inertnú kladnú elektródu a komoru (zápornú komoru) obsahujúcu inertnú zápornú elektródu a tieto komory sú oddelené jedna od druhej ionomeničovou membránou a elektrolyt cirkulujúci v zápornej komore každého článku v priebehu dodávky energie obsahuje sulfid a elektrolyt cirkulujúci v kladnej komore každého článku v priebehu dodávky energie obsahuje bróm ako oxidačné činidlo,

(ii) obnovenie alebo doplnenie elektrolytov v kladnej a zápornej komore cirkuláciou elektrolytu z každej komory do zásobného prostriedku obsahujúceho objem elektrolytu, ktorý je väčší ako objem článku, na predĺženú dodávku energie v čase dlhšieho vybíjacieho cyklu, ako by umožňoval samotný objem článku, a

(iii) spracovanie elektrolytového prúdu obsahujúceho bróm ako oxidačné činidlo na odstránenie síranových iónov z elektrolytového prúdu.

Výhodne sa elektrolytový prúd obsahujúci bróm ako oxidačné činidlo spracuje už definovaným spôsobom na odstránenie síranových iónov z tohto elektrolytového prúdu.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Vynález bude ďalej opísaný pomocou odkazov na pripojené výkresy, na ktorých

obr.1A znázorňuje schému elektrochemického redukčno-oxidačného článku, v ktorom v jednej polovici prebieha sulfid/polysulfidová reakcia a v jeho druhej polovici prebieha bróm bromidová reakcia,

obr.1B znázorňuje schému zostavy článkov na báze systému zobrazeného na obr.1A,

obr.2 znázorňuje blokový diagram prúdového systému využívajúceho článok z obr.1A,

obr.3 znázorňuje prúdový diagram zariadenia na uskutočňovanie výhodnej formy uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu,

obr.4 znázorňuje prúdový diagram zariadenia na uskutočňovanie výhodnej formy uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu,

obr.5 znázorňuje prúdový diagram zariadenia na uskutočňovanie výhodnej formy uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu,

obr.6 znázorňuje prúdový diagram zariadenia na uskutočňovanie

výhodnej formy uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu.

Obr.1A ukazuje článok 10 s kladnou elektródou 12, zápornou elektródou 14 a katiónovou membránou 16 vytvorenou z fluoro-uhlíkového polyméru s funkčnými skupinami sulfónovej kyseliny na poskytnutie nábojových nosičov. Uvedená katiónová membrána 16 oddeľuje kladnú a zápornú stranu článku 10 a je zvolená tak, aby obmedzila na minimum migráciu brómu z kladnej strany článku 10 na zápornú stranu článku 10 a súčasne obmedzila na minimum migráciu iónov S^{2-} zo zápornej strany článku 10 na kladnú stranu článku 10. Do komory 22C, vytvorenej medzi kladnou elektródou 12 a katiónovou membránou 16, sa zavádza vodný roztok 22 bromidu sodného, zatiaľ čo do komory 24C vytvorenej medzi zápornou elektródou 14 a katiónovou membránou 16 sa zavádza vodný roztok 24 Na_2S_x . V inom prevedení sa použije vodný roztok K_2S_x , ktorý je rozpustnejší a drahší ako roztok Na_2S_x .

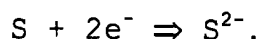
Keď je článok 10 vo vybitom stave, nachádza sa v komore 22C článku 10 roztok bromidu sodného s až 6,0 molárnou koncentráciou, zatiaľ čo v komore 24C článku 10 sa nachádza roztok Na_2S_5 s 0,5 až 1,5 molárnou koncentráciou. Použitím K_2S_5 sú možné aj vyššie molarity roztoku.

Keď sa článok 10 nabíja, dochádza k transportu iónu Na^+ cez katiónovú membránu 16 z kladnej strany na zápornú stranu článku 10, ako je to zreteľné z obr.1A. Na kladnej elektróde 12 dochádza k tvorbe voľného brómu oxidáciou bromidových iónov a tento bróm sa rozpúšťa ako tribromidový alebo pentabromidový ión. Síra sa redukuje na zápornej elektróde 14 a pentasulfid Na_2S_5 poprípade prechádza na monosulfid pri dokončení nabíjacieho procesu. Na kladnej strane článku 10 prebieha nasledujúca reakcia



zatiaľ čo na zápornej strane článku 10 prebieha nasledujúca

reakcia



Katiónová membrána 16 oddeľuje obidva elektrolyty a v podstate bráni ich zmiešaniu tým, že brzdí migráciu sulfidových iónov zo zápornej strany článku 10 na kladnú stranu článku 10 a migráciu Br^- a Br_2 z kladnej strany článku 10 na zápornú stranu článku 10. Difúzia sulfidových iónov má za výsledok coulombickú stratu a v oxidáciu určitého podielu sulfidového obsahu systému na síranové ióny. Tieto síranové ióny sú nežiaduce a odstraňujú sa takto spôsobom podľa vynálezu.

Pri vybíjaní článku 10 sa poskytuje energia. V priebehu tohto vybíjania dochádza na obidvoch elektródach k opačným reakciám. Na kladnej elektróde 12 dochádza k redukcii brómu na Br^- a na zápornej elektróde 14 sa ión S^{2-} oxiduje na molekulárnu síru. Elektróny vytvorené na zápornej elektróde tvoria elektrický prúd prúdiaci cez záťaž. Chemická reakcia na kladnej elektróde 12 produkuje 1,06 až 1,09 voltu, zatiaľ čo chemická reakcia na zápornej elektróde produkuje 0,48 až 0,52 voltu. Zlúčené chemické reakcie produkujú napätie pri otvorenom okruhu 1,54 až 1,61 voltu/článok.

Hustota energie bróm/sírového článku bude limitovaná dovolenou maximálnou koncentráciou Br_2 na kladnej strane článku 10 a nie rozpustnosťami prítomných solí, akými sú napríklad NaBr a Na_2S , ktoré sú vysoké.

Reagujúcimi iónmi sú S^{2-} a Br^- , ktoré prechádzajú do elementárneho stavu a späť do iónového stavu v priebehu oxidačno-redukčného procesu. Katión, ktorý je združený s uvedenými reagujúcimi iónmi, sa v podstate nezúčastňuje procesu produkcie energie. Takto je teda možné zvoliť „vhodný“ katión. Výhodnými katiónmi sú v danom prípade sodíkový a draselný katión. Zlúčeniny sodíka a draslíka sú v širokej miere dostupné,

nie sú drahé a ich rozpustnosť vo vode je vysoká. Taktiež sa môžu použiť lítne a amónne soli, aj keď je to spojené s vyššími prevádzkovými nákladmi.

Obr.1B ukazuje zostavu 20 množiny článkov, ktoré sú elektricky zapojené v sérii a čo sa týka prúdov kvapalín, sú tieto články zapojené paralelne. Kombinované stredné elektródy 13 (každá z nich má kladnú elektródu 12A a zápornú elektródu 14A) a koncové kladné elektródy 12E a koncové záporné elektródy 14E sú navzájom oddelené membránami 16 a sieťovými dištančnými členmi 22D, 24D vo všetkých komorách 22C, 24C (časť dvoch sieťových dištančných členov 22D, 24D je na ilustráciu na obr.1B zobrazená). Zostavu 20 tvoria koncové články C_{E1} a C_{E2} a množina medzilahlých článkov C_M (typicky 10 až 20; avšak možno použiť zostavy s oveľa vyšším alebo nižším počtom medzilahlých článkov). Koncová kladná elektróda 12E a koncová záporná elektróda 14E majú vnútorné vodiče 12F respektíve 14F (obvykle medené sieťky), ktoré sú zapuzdrené v uvedených elektródach a ktoré sú zapojené na vonkajšie svorky 12G respektíve 14G, ktoré sú zasa pripojené na vonkajšie záťaže (napríklad na motor alebo motory cez kontrolný obvod CONT, na motor alebo motory poháňajúce vozidlo) alebo na prúdové zdroje (napríklad užívateľská sieť v prípade, že sa zostava článku použije ako systém reagujúci na úroveň záťaže v sieti).

Obr.2 ukazuje prúdovú schému systému na dodávku/akumuláciu energie na báze jedného článku alebo zostavy 20 viac ako jedného článku. Do každého článku zostavy 20 sa privádzajú elektrolyty pomocou čerpadiel 26 a 28, pričom čerpadlo 26 čerpá vodný roztok 22 bromidu sodného a čerpadlo 28 čerpá vodný roztok 24 Na₂S₅. Vodné roztoky 22 a 24 sa prechovávajú v zásobníkoch 32 a 34. Tieto zásobníky 32 a 34 sa môžu nahradiť čerstvo nabitým elektrolytom a to nahradením uvedených zásobníkov zásobníkmi obsahujúcimi čerstvý elektrolyt alebo/a novým naplnením zásobníkov zo zdrojov nabitých elektrolytov privedením týchto

elektrolytov vedeniami 32R, 34R za súčasného použitia vedení (nie sú zobrazené) na odvedenie vyčerpaného (vybitého) elektrolytu. Elektrolyty 22 a 24 sú čerpané zo zásobníkov 32 a 34 do komôr 22C respektíve 24C pomocou čerpadiel 26 a 28.

Obr.3 zobrazuje prúdový systém, v ktorom sa do zostavy článkov 40 privádza halogenid/halogénový a polysulfid/sulfidový elektrolyt zo zásobných tankov 41 a 42 vedeniami 43 a 44. Halogenid/halogénový elektrolyt znečistený síranovými iónmi sa môže odvádzať z hlavného systému vedením 45 do zásobného tanku 46. Koncentrácia halogenidových iónov sa zvýši zavedením elektrolytu do elektrochemického článku 47 vedením 48, pričom v uvedenom elektrochemickom článku dochádza k redukcii halogénu na halogenidové ióny. V zobrazenom uskutočnení dochádza v druhej polovici uvedeného článku k oxidácii sulfidu na polysulfid a elektrolyt na túto reakciu sa privádza zo zásobného tanku 42 vedením 49. Vybitý halogenid/halogénový elektrolyt sa vracia do tanku 46 vedením 50. Prechod halogenid/halogénového elektrolytu cez elektrochemický článok 47 sa opakuje až do času, kedy všetok halogén v zásobnom tanku 46 je redukovaný na získanie vybitého halogenid/halogénového elektrolytu, ktorý už neobsahuje v podstate žiadny halogén. Vybitý halogenid/halogénový elektrolyt sa potom vedie vedením 51 do kryštalizátora 52, ktorý môže byť prípadne vybavený tepelným výmenníkom 53 na ochladzovanie elektrolytu. Vybitý halogenidový elektrolyt a suspendované kryštály síranovej soli sa potom vedú vedením 54 do filtra 55, na ktorom sa síranová soľ oddelí. Táto síranová soľ sa môže potom premyť studenou vodou a desulfátovaný halogenid/halogénový elektrolyt sa potom vracia späť vedením 56 do zásobného tanku 41.

Obr.4 znázorňuje prúdový systém, ktorý je v podstate rovnaký ako systém z obr.3, avšak v ktorom nie sú zahrnuté vedenia 50 a 51, pričom miesto nich je zaradené vedenie 57 vedúce priamo z elektrochemického článku 47 do kryštalizátora 52. Pri tomto usporiadaní teda nedochádza k niekoľkonásobnej recyklácii

halogenid/halogénového elektrolytu medzi zásobným tankom 46 a elektrochemickým článkom 47 ešte predtým, ako sa tento elektrolyt zavedie do kryštalizátora 52, ale halogenid/halogénový elektrolyt prechádza na svojej ceste do kryštalizátora 52 elektrochemickým článkom 47 iba raz.

Obr.5 znázorňuje alternatívny prúdový systém, v ktorom sa do zostavy článkov 60 privádza halogenid/halogénový a polysulfid/sulfidový elektrolyt zo zásobných tankov 61 a 62 vedeniami 63 a 64. Halogenid/halogénový elektrolyt znečistený síranovými iónmi sa môže odvádzať z hlavného systému vedením 65 do zásobného tanku 66. Koncentrácia halogenidových iónov v elektrolyte sa zvýši zavedením uvedeného elektrolytu do anolytovej komory elektrochemického článku 67 vedením 68, kde sa halogén prítomný v elektrolyte elektrochemicky redukuje na halogenidové ióny. Vybitý halogenid/halogénový elektrolyt sa potom vedie vedením 69 do kryštalizátora 70, ktorý môže byť prípadne vybavený tepelným výmenníkom 71 na ochladzovanie uvedeného elektrolytu. Vybitý halogenidový elektrolyt a suspendované kryštály síranovej soli sa zavedú vedením 72 do filtra 73, v ktorom sa uskutoční oddelenie síranovej soli. Desulfátovaný halogenid/halogénový elektrolyt sa potom vracia vedením 74 do katolytovej komory elektrochemického článku 67, v ktorom sa aspoň určitá časť prítomných halogenidových iónov oxiduje na halogénové molekuly rovnakou elektrochemickou reakciou, aká sa použila na redukcii halogénových molekúl na halogenidové ióny pri prvom priechode elektrolytu elektrochemickým článkom 67. Čiastočne nabitý a desulfátovaný halogenid/halogénový elektrolyt sa potom vracia vedením 75 do zásobného tanku 61.

Obr.6 znázorňuje alternatívny externý elektrochemický oxidačno-redukčný systém na uskutočňovanie spôsobu podľa vynálezu. V tomto systéme sa časť halogenid/halogénového elektrolytu znečisteného síranovými iónmi odvádza z hlavného systému 80 vedením 81 do záchytného tanku 82. Tento elektrolyt

potom cirkuluje vedeniami 83 a 84 cez anclytovú komoru 85 externého elektrochemického článku 86 až do času, kedy sa dosiahne redukcia všetkého halogénu prítomného v elektrolyte na halogenidové ióny. Keď poklesne prúdová hustota (čo je ukazovateľom toho, že je v podstate dokončená konverzia halogénu na halogenid), zvýši sa napätie privádzané do článku 86 na hodnotu dostatočnú na dosiahnutie redukcie vody prítomnej v elektrolyte pri tvorbe plynného vodíka a iónov OH^- , čím sa zvýši hodnota pH halogenid/halogénového elektrolytu. Odstránením vody z elektrolytu sa ďalej zvýši koncentrácia halogenidových iónov, čím sa zasa zníži rozpustnosť síranu a tým sa zasa zvýši výťažok síranu dosiahnutý kryštalizáciou. Na odvádzanie plynného vodíka systém zahŕňa vypúšťací ventil 87. Keď sa dosiahne požadovaná hodnota pH, elektrolyt sa vedie zo záchytného tanku 82 do kryštalizátora 88 vedením 89. Halogenid/halogénový elektrolyt sa potom vedie vedením 90 cez filter 91 s cieľom odstrániť z elektrolytu suspendované kryštály síranu, následne sa elektrolyt vracia späť do hlavného systému vedením 92. Identita elektrolytu, ktorý prechádza cez katolytovú komoru externého elektrochemického článku nepredstavuje kritický znak tohto uskutočnenia. Avšak v prípade, že je toto uskutočnenie použité v rámci halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému, potom elektrolytom, ktorý je vedený cez katolytovú komoru externého článku, môže byť výhodne buď sulfid/polysulfidový elektrolyt odstraňovaný z hlavného systému alebo desulfátovaný halogén/halogenidový elektrolyt, ktorý bol spracovaný spôsobom podľa vynálezu predtým, než sa vráti späť do hlavného systému. V uskutočnení zobrazenom na obr.6 sa uvedený elektrolyt jednoducho odstraňuje z hlavného systému vedením 93, vedie sa cez katolytovú komoru 94 externého elektrochemického článku 86 a následne sa vracia späť do hlavného systému vedením 95.

Príklad uskutočnenia vynálezu

Elektrochemický článok sa prevádzkuje použitím 5 litrov sulfid/polysulfidového elektrolytu (začiatočná molarita Na_2S_5 : 0,75 M) v jednej polovici článku a 5 litrov bróm/bromidového elektrolytu (začiatočná molarita NaBr : 5 M) v druhej polovici článku. Tento elektrolyt sa nabíja a vybíja v priebehu deviatich cyklov počas dvojmesačnej periódy; v priebehu tohto času vzrástla koncentrácia síranu v bróm/bromidovom elektrolyte z 300 mM na viac ako 700 mM. Po uplynutí posledného cyklu sa bróm/bromidový elektrolyt úplne vybil aby sa čo najviac zvýšila koncentrácia bromidu. Po niekoľkých hodinách státia pri teplote miestnosti sa v bróm/bromidovom elektrolyte vytvorili malé kryštály. Tri litre tohto roztoku sa potom prefiltrovali, pričom sa izolovalo 52 gramov kryštálov. Tieto kryštály sa analyzovali pomocou iónovej chromatografie, pričom sa zistilo, že kryštály obsahujú 54% dekahydrátu síranu sodného, 26% bromidu sodného a 20% vody.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob odstraňovania síranových iónov z elektrolytu elektrochemického redukčno-oxidačného systému, v ktorom uvedený elektrolyt obsahuje halogén a v ktorom sú síranové ióny znečisťujúcou alebo interferujúcou zložkou, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa:

(i) zvýšenie koncentrácie halogenidu v elektrolyte elektrochemickou redukciou halogénu,

(ii) kryštalizáciu síranovej soli z elektrolytu a

(iii) oddelenie elektrolytu od vykryštalizovanej síranovej soli.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že koncentrácia halogenidu sa zvýši na aspoň približne 4M.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že sa koncentrácia halogenidu zvýši na aspoň približne 5M.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že sa koncentrácia halogenidu zvýši na aspoň približne 6M.

5. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že sa k elektrolytu pred stupňom (ii) alebo v priebehu stupňa (ii) pridá zárodočný kryštál síranovej soli.

6. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že sa po stupni (i) nastaví pH elektrolytu.

7. Spôsob podľa nároku 6, vyznačujúci sa tým, že sa pH elektrolytu nastaví na hodnotu vyššiu ako 1.

8. Spôsob podľa nároku 6 alebo 7, vyznačujúci sa tým, že

sa pH elektrolytu nastaví na hodnotu vyššiu alebo rovnú 7.

9. Spôsob podľa niektorého z nárokov 6 až 8, vyznačujúci sa tým, že sa pH nastaví elektrochemickou redukciou vody za tvorby iónov OH^- .

10. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že sa pred stupňom (ii) alebo/a v priebehu stupňa (ii) elektrolyt ochladí.

11. Spôsob podľa nároku 10, vyznačujúci sa tým, že sa pred stupňom (ii) alebo/a v priebehu stupňa (ii) elektrolyt ochladí na teplotu v rozsahu od 0 do 20°C .

12. Spôsob podľa nároku 10 alebo 11, vyznačujúci sa tým, že sa pred stupňom (ii) alebo/a v priebehu stupňa (ii) elektrolyt ochladí na teplotu v rozsahu od 5 do 15°C .

13. Spôsob podľa niektorého z nárokov 10 až 12, vyznačujúci sa tým, že sa pred stupňom (ii) alebo/a v priebehu stupňa (ii) elektrolyt ochladí na teplotu v rozsahu od 10 do 15°C .

14. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že sa odstránenie síranovej soli v stupni (iii) uskutočňuje filtráciou alebo použitím hydrocyklónového odlučovača alebo odstredivky.

15. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že sa reziduálna síranová soľ premyje vodou, ktorá sa potom vracia do elektrolytu.

16. Spôsob podľa nároku 15, vyznačujúci sa tým, že sa teplota vody je v rozsahu od 0 do 15°C .

17. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že síranová soľ je síran alkalického kovu.

18. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že síranová soľ je síran sodný.

19. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že sa monitoruje koncentrácia síranových iónov.

20. Spôsob podľa nároku 19, vyznačujúci sa tým, že sa koncentrácia síranových iónov monitoruje použitím chromatografických techník alebo meraní na báze zrážania síranu bárnateho.

21. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že elektrolytom je halogén/halogenidový elektrolyt halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému, pričom stupeň (i) sa čiastočne alebo celkom uskutočňuje prostredníctvom normálneho vybijacieho cyklu tohto systému.

22. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že halogén/halogenidovým elektrolytom je časť celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu, ktorá sa z elektrolytu odviedla.

23. Spôsob podľa nároku 22, vyznačujúci sa tým, že odvedená časť halogén/halogenidového elektrolytu je menšia ako približne 2% z celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu.

24. Spôsob podľa nároku 22 alebo nároku 23, vyznačujúci sa tým, že odvedená časť halogén/halogenidového elektrolytu

predstavuje 0,1 až 1% z celkového objemu halogén/halogenidového elektrolytu.

25. Spôsob podľa niektorého z nárokov 22 až 24, vyznačujúci sa tým, že stupeň (i) sa uskutočňuje v externom elektrochemickom redukčno-oxidačnom systéme tak, že sa podstatne zvyšuje koncentrácia halogenidu v elektrolyte.

26. Spôsob podľa niektorého z nárokov 22 až 25, vyznačujúci sa tým, že elektrolytom je halogén/halogenidový elektrolyt halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému, pričom uvedený elektrolyt sa odvádza z hlavného prúdu elektrolytu v čase, ktorý je blízky času ukončenia vybíjacieho cyklu uvedeného systému.

27. Spôsob podľa nároku 26, vyznačujúci sa tým, že sa koncentrácia halogenidu v elektrolyte zníži prostredníctvom vybíjacieho cyklu halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému na hodnotu 0,1 až 0,5 M.

28. Spôsob podľa nároku 26 alebo nároku 27, vyznačujúci sa tým, že sa koncentrácia halogenidu v elektrolyte zníži prostredníctvom vybíjacieho cyklu halogén/halogenid-sulfid/polysulfidového elektrochemického redukčno-oxidačného systému na hodnotu približne 0,2 M.

29. Spôsob podľa niektorého z nárokov 25 až 28, vyznačujúci sa tým, že elektrolytom privádzaným do katolytovej komory externého elektrochemického článku je buď sulfid/polysulfidový elektrolyt alebo elektrolyt pochádzajúci zo stupňa (iii) spôsobu podľa vynálezu alebo halogén/halogenidový elektrolyt odoberaný z hlavného systému.

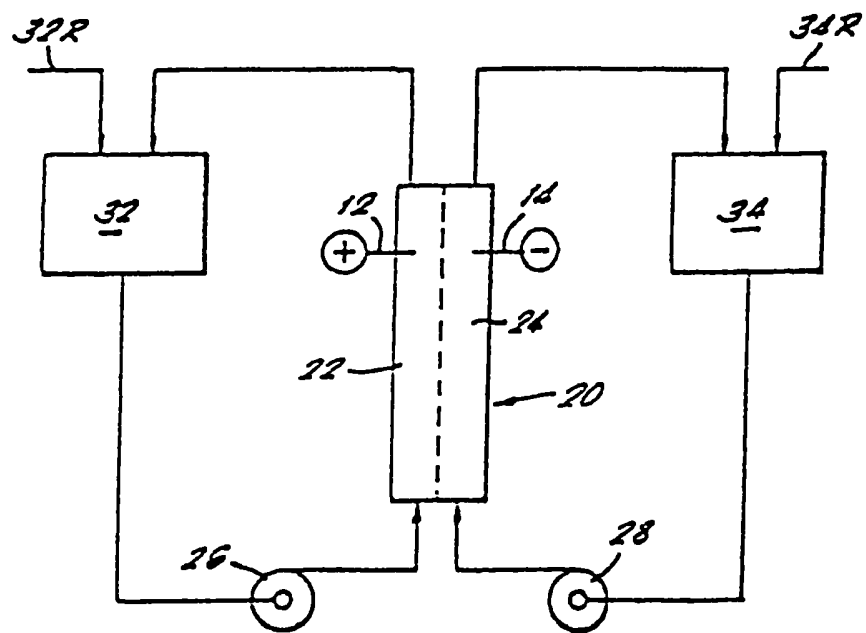
30. Elektrochemický spôsob akumulácie alebo/a dodávky energie, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa

(i) udržiavanie a cirkuláciu elektrolytových prúdov v úplne kvapalnom systéme, v ktorom sú účinné zložky úplne rozpustné v jedinom článku alebo v zostave opakujúcich sa článkových štruktúr, pričom každý článok má komoru (kladnú komoru) obsahujúcu inertnú kladnú elektródu a komoru (zápornú komoru) obsahujúcu inertnú zápornú elektródu a tieto komory sú oddelené jedna od druhej ionomeničovou membránou a elektrodyt cirkulujúci v zápornej komore každého článku v priebehu dodávky energie obsahuje sulfid a elektrolyt cirkulujúci v kladnej komore každého článku v priebehu dodávky energie obsahuje bróm ako oxidačné činidlo,

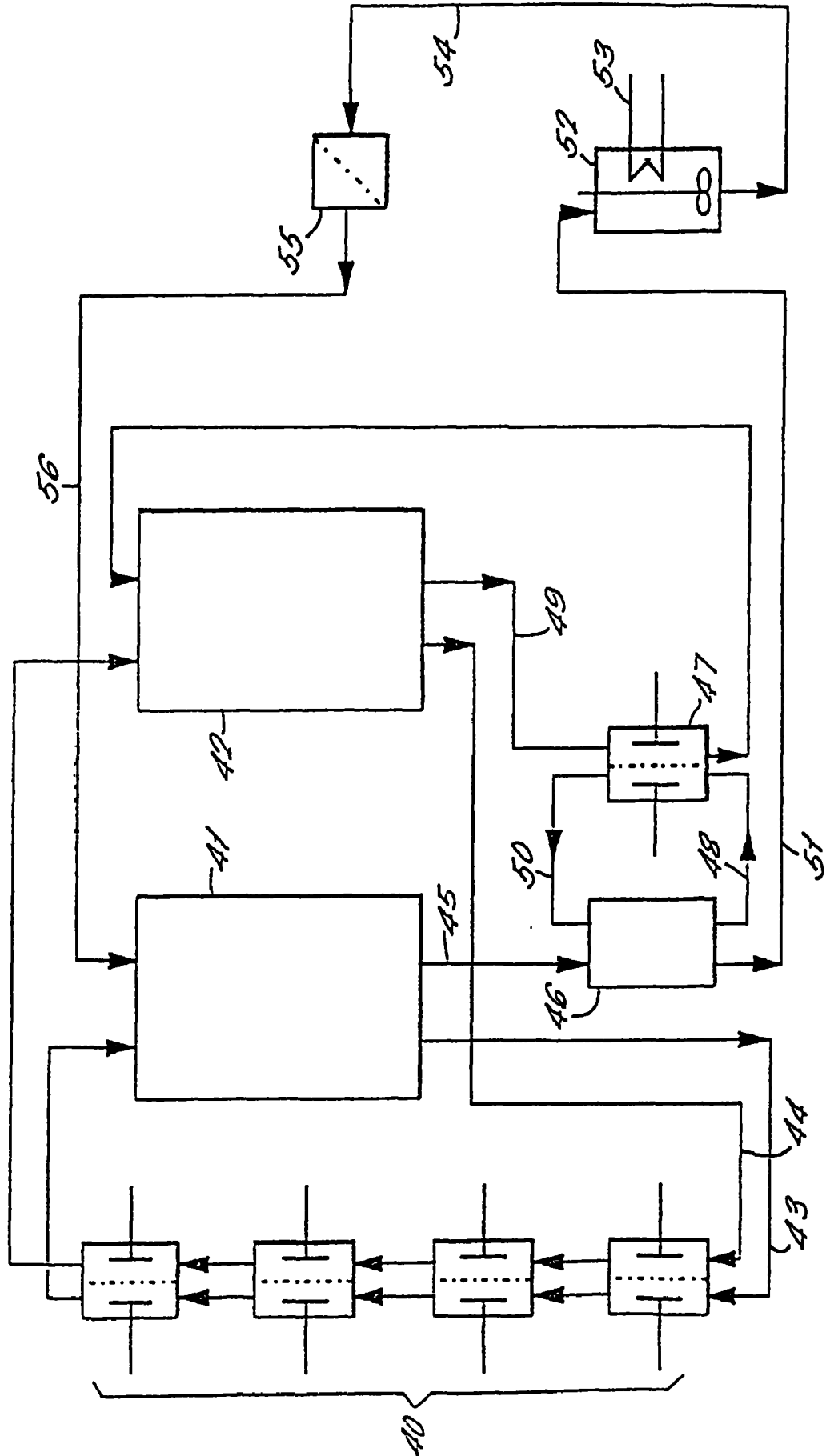
(ii) obnovenie alebo doplnenie elektrolytov v kladnej a zápornej komore cirkuláciou elektrolytu z každej komory do zásobného prostriedku obsahujúceho objem elektrolytu, ktorý je väčší ako objem článku, na predĺženú dodávku energie počas dlhšieho vybíjacieho cyklu, než aký by umožňoval samotný objem článku, a

(iii) spracovanie elektrolytového prúdu obsahujúceho bróm ako oxidačné činidlo spôsobom podľa niektorého z nárokov 1 až 29 na odstránenie síranových iónov z elektrolytového prúdu.

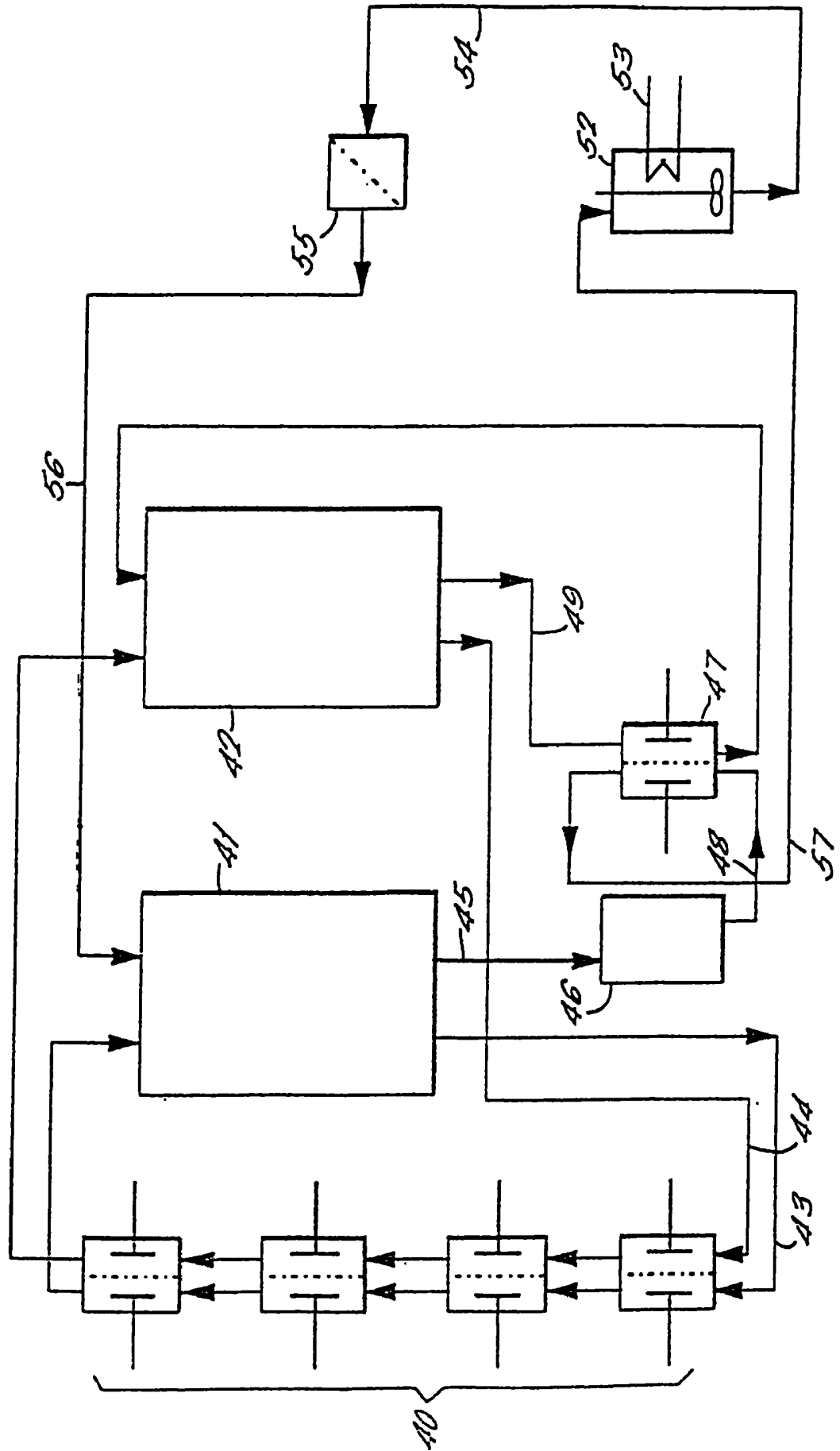
OBR. 1B



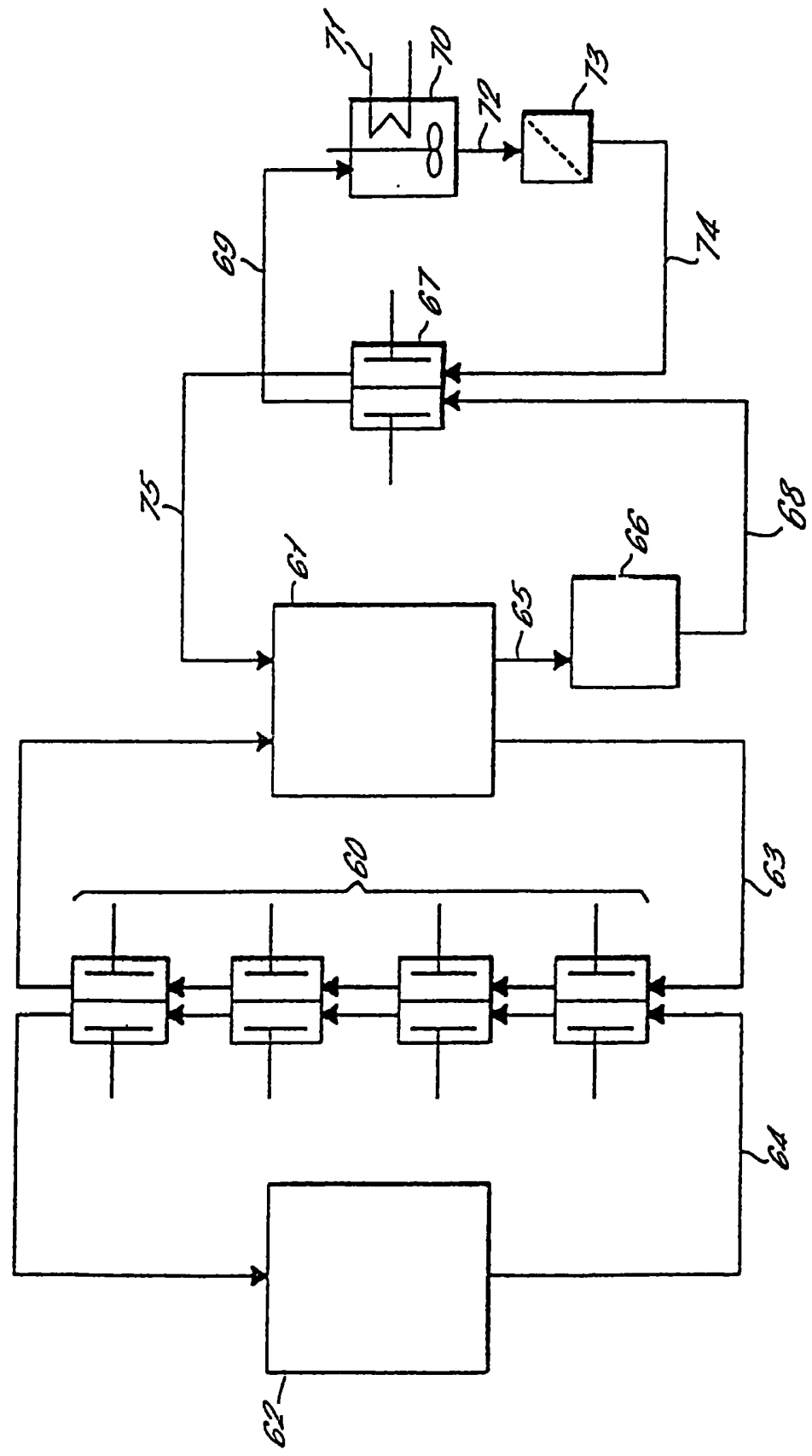
OBR. 3



OBR. 4



OBR. 5



OBR. 6

