



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **99-00612**

(22) Data de depozit: **27.05.1999**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.09.2006** BOPI nr. 9/2006

(73) Titular:

• **MATACHE SAVEL,**  
STR. DR. DIMITRIE ERNICI NR. 1B,  
PIATRA-NEAMȚ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 629746, 2831045;  
EP 831327;  
RO 114046

(72) Inventatori:

• **MATACHE SAVEL,**  
STR. DR. DIMITRIE ERNICI NR. 1B,  
PIATRA NEAMȚ, RO

(54) **PILĂ ELECTROCHIMICĂ REDOX, PROCEDU DE REALIZARE ȘI PROCEDU DE REGENERARE A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o pilă electrochimică redox, regenerativă, constituită din mai multe celule elementare, echipate cu electrozi redox. Pila se prezintă sub formă de baterie compusă din mai multe celule de reacție, elementare (1), echipate fiecare cu câte 2 electrozi colectori, inerți (9), sub formă de folie (6c). Electrozii sunt confecționați dintr-un material compozit special și sunt traversați în "pat fix" de soluții proaspete de anolit și catolit. Soluțiile de electrolit au în compoziție săruri de amoniu sau alchilamoniu în amestec cu acizii liberi ai acestora. Amestecul redox este constituit din substanțe de tipul chinonă-hidrochinonă.

Revendicări: 27

Figuri: 7

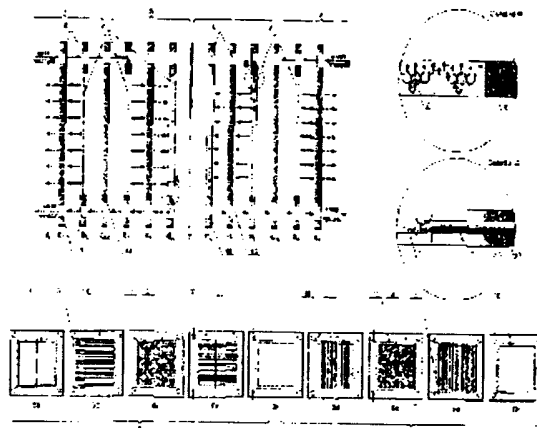


Fig. 2



# RO 120939 B1

1           Invenția se referă la o pilă electrochimică redox regenerativă și la un procedeu de  
regenerare a soluțiilor de anolit și catolit epuizate, produse de aceasta, care folosește  
3           exclusiv energie termică.

5           Sunt cunoscute mai multe tipuri de pile electrochimice regenerative, în care reacții  
- speciile electroactive care participă la desfășurarea reacției electromotric active - se rege-  
nereză din produșii de reacție și apoi se reutilizează ca atare.

7           Regenerarea se poate efectua în interiorul sau exteriorul pilei electrochimice, a doua  
variantă fiind, în general, preferată celei dintâi, deoarece, în majoritatea cazurilor, cerințele  
9           pe care trebuie să le satisfacă instalația de regenerare și pila electrochimică sunt  
incompatibile.

11          Se cunosc mai multe procedee de regenerare: termice directe, fotochimice, electrice,  
radiochimice și chimice.

13          Procedeele de regenerare termică directă, cunoscute, presupun reformarea reac-  
tanților prin încălzirea, separarea și reintroducerea lor în pilă, într-o stare adecvată func-  
15          ționării acesteia.

17          În principiu, acest sistem cunoscut ar putea fi considerat ca o mașină termică, în care  
o parte a energiei, absorbită la temperatură mai mare, este convertită în lucru util, iar restul  
este degajat sub formă de căldură, la o temperatură mai mică, randamentul putându-se cal-  
19          cula la fel ca al unui ciclu Carnot, care funcționează între aceleași limite de temperatură.  
Randamentul maxim se obține atunci când reacția electromotric activă și reacția de refor-  
21          mare a produșilor electromotric activi, din instalația de regenerare, sunt termodinamic re-  
versibile.

23          Dezavantajul esențial, al acestei metode, constă în faptul că, pentru realizarea ciclului  
cu regenerare termică, în afară de condiția de reversibilitate termodinamică a reacției elec-  
25          tromotric active și a reacției de reformare a reactanților ce trebuie reciclați în pila elec-  
trochimică, mai trebuie îndeplinită, concomitent, o serie de condiții eliminatorii pentru sis-  
27          temele de reacție folosite, cum ar fi: descompunerea termică să dea numai doi componenți,  
aceștia să fie stabili etc. Se cunosc numai câteva substanțe care satisfac aceste cerințe și  
29          acestea fac parte din clasa sulfurilor, halogenurilor și hidrurilor. Astfel, literatura citează pila  
litium-hidrogen care constă dintr-un catod de hidrogen, un anod de litium și un electrolit alcătuit  
31          din eutecticul LiCl + LiF, topit la 600°C. Hidrura de litium, care este produsul reacției din pilă,  
se pompează în generatorul aflat la 900 °C, unde se disociază în litium și hidrogen, care se  
33          separă la cald, cu toate dificultățile legate de acest proces și apoi se reintroduc în pila elec-  
trochimică. Electrozii folosiți au fost foi subțiri de fier și niobiu. Pila experimentală realizată  
35          a furnizat curent de 1400 mA, la o diferență de potențial de 0,325 V. Randamentul global al  
pilei a fost cuprins între 6 și 10 %. Pila a fost propusă pentru folosire cu supravoltor (booster)  
37          în instalațiile de putere nucleare.

39          Dificultățile tehnice întâmpinate la realizarea echipamentelor și proceselor, precum  
și randamentele submediocre de conversie a energiei, au făcut ca pilele electrochimice re-  
generative, cu regenerare termică directă, să nu poată fi utilizate industrial, în prezent, fiind  
41          lipsite de șanse, în competiția cu alte procedee de conversie a energiei termice în energie  
electrică.

43          Pilele electrochimice regenerative cu procedee de regenerare fotochimică folosesc  
materiale fotosensibile anorganice sau organice și se bazează pe fotodisocierea produșilor  
45          reacțiilor electromotric active și separarea corespunzătoare a acestora, în vederea rein-  
troduserii lor în pilă. Dificultățile legate de dezvoltarea unor astfel de sisteme sunt și mai mari  
47          decât cele întâmpinate la ciclurile cu regenerare termică directă. Pe lângă faptul că reacția

# RO 120939 B1

de disociere trebuie să fie reversibilă și, pe cât posibil, lipsită de căi paralele parazite, produsul folosit trebuie să absoarbă lumina, de preferință solară, într-un larg domeniu spectral și cu un randament cuantic bun.	1
Pe cât de tentantă, la prima vedere, este utilizarea directă a radiației solare în obținerea energiei electrice, pe atât de mari sunt dificultățile de realizare a unor modele practice.	3
S-a propus folosirea clorurii de nitrozol, la temperaturi joase (-10...-20°C), dar rezultatele obținute nu au permis dezvoltarea ideii, randamentele și curentul obținut fiind deosebit de scăzute. Pila a avut o forță electromotoare de 0,21 V și un curent foarte scăzut, iar corozivitatea NOCI a scos practic ideea din zona preocupărilor tehnice.	5
Un sistem promițător, studiat în cele mai mici detalii, a fost cuplul redox $\text{SnF}_4/\text{SnF}_2$ . Acesta a fost ales datorită potențialului său, care se situează între „potențialul de întuneric” și potențialul fotoindus al sistemului chimic fotosensibil. Astfel, în regeneratorul fotochimic, electrodul fotosensibil joacă rol de anod, în timp ce, în pila electrochimică, când sensul procesului este inversat, electrodul joacă rol de catod. Pila experimentală a furnizat 20 W, iar forța electromotoare a fost de 0,175 V.	7
Limitările de performanță se datorează, în principal, randamentului cuantic mic și polarizării de concentrație.	9
Randamente mici, nesusceptibile de a fi utilizate la scara practicii industriale, s-au obținut și prin încercarea de a se folosi coloranți capabili să absoarbă energie luminoasă, trecând într-o stare activă, în care ar putea reacționa cu un agent reducător convenabil, capabil de a lucra în pile electrochimice.	11
Rezultate promițătoare, dar încă nesatisfăcătoare, s-au obținut prin fotosensibilizarea electrozilor-semiconductori, în care coloranții sunt folosiți fără a fi deplasați din pila electrochimică, care devine, de fapt, o fopopilă electrochimică.	13
În scopul creșterii stabilității fotosensibilizatorului, s-a încercat folosirea unor coloranți stabili, cum sunt ftalocianinele sau, mai nou, complecși ai unor metale tranziționale, ca osmiu sau rutheniu, pe tipuri diferite de semiconductori ( $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{ZnO}$ etc.).	15
Cu tot succesul înregistrat în raport cu performanțele de conversie, fotoregenerarea continuă, propusă de Graetzel, este departe de a putea intra în competiție cu metodele convenționale de conversie a energiei.	17
Costurile, stabilitatea la lumină a materialelor și densitatea mică de energie, raportate la suprafețele acoperite cu panouri fotoelectrochimice, sunt neajunsuri care fac practic imposibilă dezvoltarea industrială, serioasă.	19
Pilele electrochimice regenerative, care folosesc pentru regenerare, procedee bazate pe reacțiile induse de radiațiile radioactive, sunt limitate la aplicațiile legate de dezvoltarea centralelor nucleare de putere, în vederea măririi eficienței acestora, prin recuperarea energiei reziduale, a radiațiilor elementelor radioactive epuizate, descărcate din reactorii nucleari.	21
Astfel, sunt cunoscute sistemele propuse de Rosenblum și English, de radioliză a apei, cu formare de $\text{H}_2$ și $\text{H}_2\text{O}_2$ , aceasta din urmă fiind utilizată pentru generare de $\text{O}_2$ , după care gazele rezultate din aceste procese fiind utilizate în pile electrochimice de combustie, al căror randament global nu a depășit 30 %, precum și pila electrochimică propusă de Yeager și colab., care utilizează un amestec fero-feric acid, al cărui echilibru este deplasat cu ajutorul radiațiilor radioactive, și care a atins randamente de cca. 15 %, pila debitând curent de cca. 11 mA/cm <sup>2</sup> , sub o tensiune de 0,5 V.	23
În afară de dezavantajul unor aplicații limitate, randamentele scăzute și costurile ne-competitive au făcut ca aceste soluții tehnice să nu capete dezvoltare.	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

1 Sunt cunoscute pile electrochimice cu regenerare chimică, care au fost concepute,  
în special, ca mijloc de utilizare a combustibililor ușori accesibili și ieftini, dar electrochimic  
3 inactivi la temperaturi joase. Regenerarea speciilor electroactive poate avea loc atât în  
interiorul pilei, cât și în exteriorul acesteia. Compartimentele anodice sunt separate de  
5 compartimentele catodice prin membrane permselective, a căror funcționare, stabilitate în  
timp și costuri influențează decisiv performanțele pilei electrochimice.

7 De asemenea, difuzia necontrolată prin membrane și amestecul între fluxurile de  
anolit și catolit prin acestea sunt dezavantaje esențiale, care limitează randamentele acestor  
9 tipuri de pile electrochimice și dezvoltarea aplicațiilor lor.

11 Pentru o altă categorie de pile electrochimice regenerative, cu regenerare chimică,  
cunoscute, compușii chimici utilizați la realizarea compoziției fluxurilor de anolit și catolit, cum  
ar fi Br, Hg, Sn, Ti etc., sunt scumpi, au o arie de răspândire limitată și nu permit dezvoltarea  
13 unor capacități mari și ieftine.

15 Se cunosc, de asemenea, ca fiind utilizate pe scară largă, pilele electrochimice  
regenerative electrice, denumite curent acumuloare electrice sau pile secundare, în care  
speciile electroactive se reformează în interiorul pilei sau în exteriorul acesteia, printr-un  
17 proces electrochimic reversibil, determinat de un curent electric, în care produșii de reacție  
se retransformă în reactanți.

19 În practica curentă, sunt întâlnite pile regenerative pe cale electrică, care  
funcționează la temperatură normală, precum acumulatorii acizi cu electrozi de Pb,  
21 acumulatorii alcalini Fe-Ni, Cd-Ni, Zn-Ni, Ag-Zn, Ag-Cd, Zn-HgO etc., în care speciile  
electroactive, care se reformează în timpul procesului de regenerare, rămân tot timpul în pilă.

23 Acest mod de funcționare, care presupune funcționarea discontinuă, alternativă a  
generatorului de energie electrică, provoacă dificultăți, atât consumatorului de energie, cât  
25 și furnizorului și determină mărimea vieții pilei, durata de existență a acesteia fiind limitată  
la realizarea unui număr de cicluri de „încărcare-descărcare”.

27 La aceste dezavantaje, se adaugă costurile ridicate, determinate de faptul că, la fabri-  
carea „maselor active” ale acumuloarelor menționate, se utilizează materiale scumpe și  
29 greu accesibile și tehnologii complicate.

Toate acestea au făcut ca utilizarea pilelor electrochimice regenerative, cu rege-  
31 nerare electrică, să nu poată fi utilizate pe scară largă, în energetica de putere.

33 Se cunosc, de asemenea, pile electrochimice regenerative pe cale electrică, care  
funcționează la temperaturi ridicate (200...1000 °C), cu electroliti în stare topită, cum ar fi ele-  
mentul clor-litiu, care folosește, ca electrolit, un amestec de halogenuri alcaline, propus de  
35 General Motors (S.U.A.), sau pila sodiu-sulf, propusă de Ford și dezvoltată ulterior de firma  
Brown-Boveri (Germania) și Yuara (Japonia), sau, mai nou, telur-litiu, seleniu-litiu etc. Con-  
37 dițiile dificile de exploatare și costurile de fabricație ridicate fac ca utilizarea lor pe o scară  
mare să nu fie economic posibilă.

39 Un loc aparte în cadrul categoriei de pile electrochimice regenerative pe cale electrică  
îl ocupă sistemul hidrogen-oxigen, instalațiile bazate pe reacția de „ardere” electrochimică  
41 a hidrogenului produs electrolitic, concurând, în prezent, bateriile de acumuloare con-  
venționale. Utilizarea lor, în tehnica sateliților artificiali, a permis ca energia electrică  
43 generată de celulele fotovoltaice, în timpul trecerii prin partea de orbită iluminată de soare,  
să poată fi înmagazinată și, apoi, utilizată în timpul trecerii prin zona întunecată a orbitei.

45 În ultimele decenii, s-a acordat o atenție sporită realizării acumuloarelor redox, în  
care reacția electromotric activă se bazează pe utilizarea a doi produși aflați în stări diferite  
47 de oxidare, în majoritatea sistemelor studiate, reactanții și produșii de reacție sunt complet  
solubili în soluțiile de electrolit. Avantajul acestor pile electrochimice regenerative, pe cale

# RO 120939 B1

- electrică, constă în posibilitatea amplasării reactivilor în rezervoare mari, exterioare. 1
- Se cunoaște, de mai mult timp, sistemul  $(\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3)\text{—}(\text{CrCl}_3\text{-CrCl}_2)$  elaborat întâi în Germania și dezvoltat la scară mare, în S.U.A., de N.A.S.A. La „încărcare”, pe electrodul pozitiv  $\text{FeCl}_2$ , se oxidează la  $\text{FeCl}_3$ , iar pe electrodul negativ,  $\text{CrCl}_3$  se reduce la  $\text{CrCl}_2$ . Pentru preîntâmpinarea amestecării acestor soluții, între electrozi, se montează o membrană permselectivă, schimbătoare de ioni, impermeabilă pentru ionii de Fe și de Cr. Atât soluțiile proaspete de anolit și catolit, cât și cele epuizate, se păstrează în rezervoare separate, sub atmosferă de gaz inert. La “descărcare”, soluțiile de anolit și catolit se recirculă în sens invers. 3 5 7 9
- La aceste acumulatori, mărirea capacității se poate realiza prin creșterea capacității sau mărirea numărului rezervoarelor de stocare, în timp ce creșterea puterii este asigurată de viteze mari de circulare a electrolitului. 11
- Un neajuns important al pilelor electrochimice regenerative redox, pe cale electrică, cunoscute, este constituit de prețul și funcționarea membranei separatoare, răspunzătoare de performanțele relativ slabe ale acestor sisteme. 13 15
- Se cunoaște, de asemenea, soluția tehnică constituită de utilizarea pentru realizarea proceselor anodice și catodice, în pilele electrochimice redox regenerative, pe cale electrică, a doi produși diferiți, în stări diferite de oxidare, care implică transformări de tipul chinonă-hidrochinonă. Reacția electromotric activă este dată de transformarea reversibilă chinoidă-benzoidă și, invers, a celor două chinone diferite, respectiv hidrochinone, care, datorită structurii chimice, au potențial redox diferit. 17 19 21
- În unele aplicații, astfel de cupluri funcționează în stare solidă, cu „masa activă” fixată în corpul pilei. Astfel, se cunoaște pila electrochimică regenerativă, bazată pe utilizarea cuplului antrachinonă și tetraclorparabenzochinonă (cloranil), care a realizat energii specifice relativ mari de 7...30 Wh/kg și tensiuni la borne, în circuit deschis, de 0,6 V. Această pilă a fost propusă pentru nivelarea de putere și pentru stocarea energiei electrice și a căldurii provenind de la energia solară. 23 25 27
- Harding, în brevetul **US 2831045**, dezvoltând aceeași idee, „fixează” structurile chinoide și benzoide în compuși polimerici care sunt înglobați în „masa activă” a pilei, utilizând copolimeri ai vinilhidrochinonei cu stirenul, sub formă de pulbere fin măcinată, amestecată cu grafit. Harding descrie un acumulator cu regenerare electrică, care atinge o valoare a tensiunii la borne de 1,8 V, la o densitate a curentului de descărcare de aproximativ 15 mA/cm<sup>2</sup>. 29 31 33
- Randamentele energetice, la tipurile de acumulatori electrici prezentați mai înainte, sunt situate în intervalul 40...80 %, iar echipamentele sunt relativ scumpe și, ca urmare, aceștia nu pot fi utilizați cu eficiență satisfăcătoare, în industria stocării energiei la puteri mari. 35 37
- Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că toate tipurile de pile electrochimice regenerative, care folosesc energie electrică pentru reformarea speciilor electroactive, prezintă dezavantajul esențial că sunt inutilizabile în tehnologiile de conversie a energiei, în special a energiei termice în energie electrică. 39 41
- Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția de față, este realizarea unei pile electrochimice regenerative ieftine, de mare stabilitate în funcționare și care permite utilizarea unui procedeu de regenerare a soluțiilor epuizate de catolit și anolit, prin mijloace exclusiv termice, constituind, împreună cu procedeul de regenerare, un sistem performant de conversie a energiei termice în energie electrică, pe o cale necarnotică, cu randamente superioare celor atinse industrial, în prezent. Pila electrochimică regenerativă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se prezintă sub formă de baterie 43 45 47

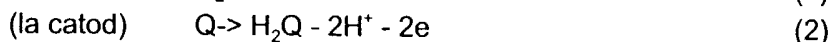
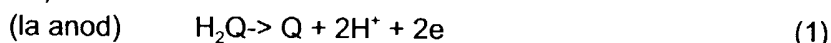
# RO 120939 B1

1 compusă din mai multe celule de reacție elementare **1**, echipate fiecare cu câte doi electrozi  
2 colectori inerti **9**, sub formă de folie **6c**, confecționați dintr-un material compozit special, cu  
3 conținut de grafit, având o structură poroasă și fiind constituiți ca electrozi tridimensionali,  
4 traversați în "pat fix" de soluții proaspete de anolit și catolit, foliile electrodice poroase **6c** fiind  
5 alimentate prin intermediul unor dispozitive speciale de "irigare" **6b** și, respectiv, "drenare"  
6 **6d**, identice constructiv, și sub formă de "folie" din materiale polimerice compozite, în care  
7 sunt înglobate fire cu lumen, dispozitivele **6b**, **6d** fiind prevăzute cu pereți parțial perforați **7**,  
8 care au fixat un capăt liber într-un canal general de distribuție **8**, respectiv de colectare **11**,  
9 comun pentru mai multe celule electrochimice **1**, și un capăt liber, sau o porțiune parțial  
10 perforată, în zona care trebuie irigată sau drenată din pilă, iar o membrană semipermeabilă  
11 **6e**, care împiedică amestecarea soluțiilor de anolit și catolit, permițând trecerea ionilor pentru  
12 asigurarea închiderii circuitului electric în soluție, separă compartimentul anodic de  
13 compartimentul catodic.

14 Celulele electrochimice individuale **1** sunt separate între ele prin folii polimerice com-  
15 pacte și izolatoare electrochimice **6a**, care împiedică amestecarea fluidelor, și sunt formate  
16 prin reunirea semicelulelor **5** anodice și semicelulelor catodice, fiecare dintre acestea fiind  
17 realizate prin suprapunerea și asamblarea, sub formă de "sandwich", a unei succesiuni de  
18 folii **6b**, **6c**, **6d**.

19 Bateria de celule electrochimice **1** se constituie dintr-un pachet de folii montate într-o  
20 ordine prestabilită, asamblat într-un "sandwich" comun, în mod asemănător cu montajul ra-  
21 melor unui filtru presă, orificiile speciale din folii alcătuind, prin strângere, canale generale  
22 de distribuție **8** și colectare **11** pentru soluțiile de anolit și catolit, circulația acestora  
23 realizându-se în serie sau paralel, în funcție de poziționarea orificiilor din folii, ordinea foliilor  
24 fiind: folie izolatoare **6a**, folie de irigare anolit **6b<sub>A</sub>**, folie electrodică anodică **6c<sub>A</sub>**, folie de  
25 drenare anolit **6d<sub>A</sub>**, folie separatoare semipermeabilă **6e**, folie de drenare catolit **6d<sub>C</sub>**, folie  
26 electrodică catodică **6c<sub>C</sub>**, folie de irigare catolit **6b<sub>C</sub>**, folie de izolare **6a**, asamblarea  
27 pachetului de folii repetând, identic, această succesiune, ori de câte ori este necesar, în  
28 vederea obținerii unor parametri electrici: putere, tensiune, curent, corespunzători.

29 Reacțiile de trecere reversibilă din stare benzoidă în stare chinoidă și invers se  
30 desfășoară simultan, în sensuri contrare, pe suprafețele anodice și catodice ale pilei, con-  
31 form ecuațiilor chimice:



unde:

$H_2Q$  - este forma redusă a cuplului redox (hidrochinona);

$Q$  - este forma oxidată a cuplului redox (chinona);

$H^+$  - ionul de hidrogen;

$e$  - electronul;

tensiunea la bornele pilei, în gol, fiind dată de expresia:

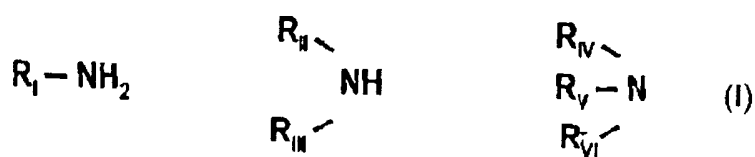
$$\Delta e = C \frac{RT}{F} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{Q_{catolit} \cdot H_2Q_{anolit}}{Q_{anolit} \cdot H_2Q_{catolit}} - \Delta pH \right] \quad (3)$$

în care:

$C$  - este o constantă determinată, în principal, de factorii de activitate ai compușilor redox aflați în soluțiile de anolit și catolit;

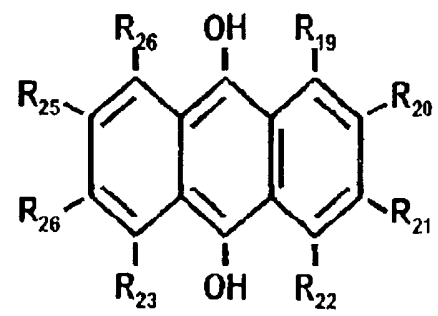
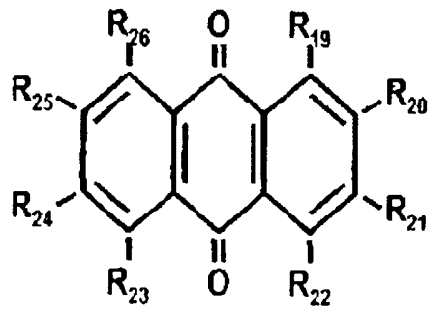
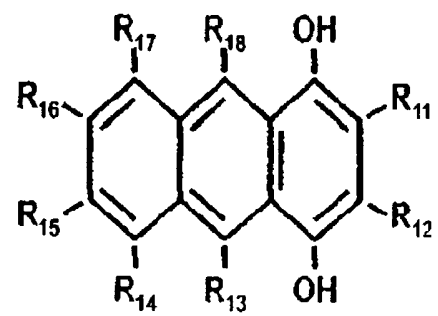
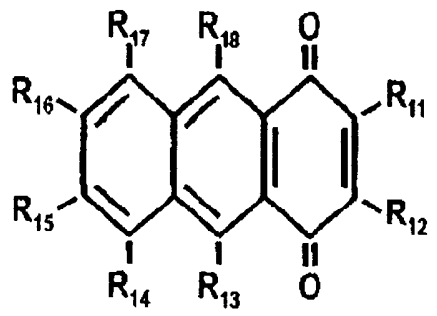
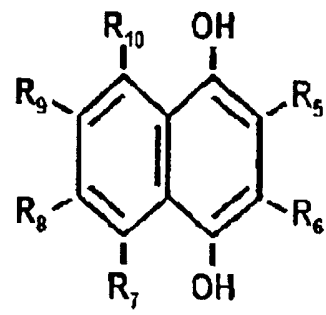
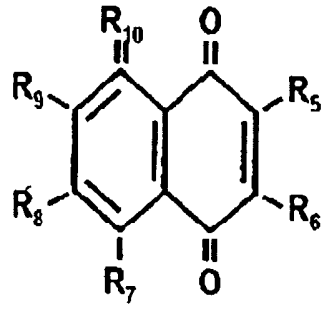
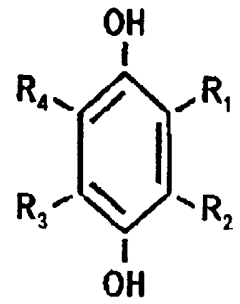
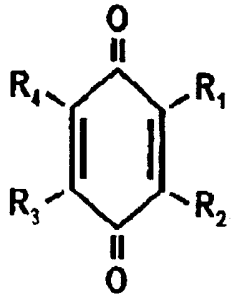
# RO 120939 B1

(Q) <sub>anolit,catolit</sub> - concentrațiile molare ale chinonei în catolit și anolit;	1
(H <sub>2</sub> Q) <sub>anolit,catolit</sub> - concentrațiile molare ale hidrochinonei în anolit și catolit;	
ΔpH - diferența de pH între soluțiile de anolit și catolit;	3
R - este constanta universală a gazelor;	
F - constanta lui Faraday;	5
T - temperatura absolută.	5
Soluțiile de catolit și anolit, epuizate, sunt supuse procesului de regenerare termică, separat, astfel: catolitul epuizat este trecut printr-un aparat de reacție de scindare termohidrolitică a sărurilor de amoniu sau alchilamoniu și de separare, prin fracționare, a amoniacului sau alchilaminei provenite din acestea, iar anolitul epuizat este trecut, separat, în același timp, printr-un aparat de absorbție a vaporilor de amoniac sau alchilamină, astfel produse, aparatele fiind, în sine cunoscute, trecerea fiind astfel realizată, încât anolitul epuizat, în care a crescut conținutul de chinonă, în urma desfășurării proceselor din pilă, să fie supus operației de chemosorbție NH <sub>3</sub> sau alchilaminei, cu creștere de pH, transformându-se în catolit proaspăt, iar catolitul epuizat, în care a crescut conținutul de hidrochinonă, în urma aceluiași procese, să fie supus operației de scindare termohidrolitică, transformându-se în anolit proaspăt. Într-o altă variantă preferată a invenției, când compușii redox aleși, chinona și hidrochinona, nu au o solubilitate satisfăcătoare în soluțiile de anolit și catolit, aceștia se folosesc ca atare în stare solidă, în amestec, în proporții potrivite cu praf de grafit cu granulație corespunzătoare, și se depun, ca straturi fixe, în compartimentele anodic și catodic ale pilei. Pila electrochimică regenerativă, conform invenției, folosește pentru realizarea compoziției soluțiilor de electrolit, săruri de amoniu sau alchilamoniu, în amestec cu acizii liberi ai acestora, și respectiv bazele lor libere, acizii fiind selectați din clasele:	7 9 11 13 15 17 19 21 23
- acizi halogenați (fluorhidric, clorhidric, bromhidric, iodhidric);	25
- acizi fosforici;	
- acizi carboxilici (formic, acetic, propionic, butiric, mono, di și trihalogen acetic, mono, di și trihalogen propionic);	27
- acizi ai sulfului (sulfuric, tiosulfuric etc),	29
iar bazele pot fi: amoniacul sau alchilamine primare, secundare sau terțiare, cu formula generală I:	31



în care R <sub>I</sub> , R <sub>II</sub> , R <sub>III</sub> , R <sub>IV</sub> , R <sub>V</sub> , R <sub>VI</sub> pot fi: hidrogen, radical alchil, radical aril, sau diverse combinații posibile ale acestora, de preferință aminele: metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina etc.	33 35 37
Cuplul de compuși chimici, de tipul „chinonă-hidrochinonă corespondentă”, se selectează din clasele de substanțe corespunzătoare formulei generale II:	39 41 43

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33  
35  
37  
39  
41



(II)

# RO 120939 B1

În care $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$ pot fi: hidrogen, halogeni, radical alchil sau radical aril, sau diverse combinații; de preferință, radicalul alchil poate fi: metil, etil, propil, butii etc., iar halogenii ar putea fi: fluor, clor etc.	1 3
Soluțiile de anolit folosite în pila electrochimică au pH-ul cuprins în intervalul 1,7...8, de preferință în intervalul 2,5...7, iar soluțiile de catolit au pH-ul cuprins în intervalul 5...14, de preferință între 6...9, corespunzând unor diferențe de pH, între soluțiile aflate în spațiile anodic și catodic ale pilei, cuprinse în intervalul $\Delta pH = 2...7$ .	5 7
Pila electrochimică regenerativă, cu mijloace exclusiv termice, este realizată ca o celulă de reacție, echipată cu doi electrozi colectori inerți, sub formă de folie, confecționați dintr-un material compozit special, cu conținut de grafit, cu structură poroasă și constituiți ca electrozi „tridimensionali”, traversați în „pat fix” de soluțiile proaspete de anolit și catolit, aceste folii electrodice poroase fiind alimentate și drenate cu ajutorul unor dispozitive speciale de „irigare”, și respectiv „drenare”, identice constructiv, realizate sub formă de „folii”, din materiale polimerice compozite, în care sunt înglobate fire cu lumen, cu pereții parțial perforați - microtuburi capilare din material plastic de tip special - care au fixat un capăt liber într-un canal general de distribuție, respectiv de colectare, comune pentru mai multe celule electrochimice, și un capăt liber, sau porțiunea parțial perforată, în zona care trebuie irigată, respectiv drenată, din pilă. Compartimentele anodic și catodic ale pilei - semicelulele - fiind separate de o folie membranară semipermeabilă, care împiedică amestecarea anolitului cu catolitul, permițând numai trecerea ionilor care asigură închiderea circuitului electric, în soluție, și desfășurarea procesului electrochimic. Celulele electrochimice individuale sunt separate între ele prin folii polimerice compacte și izolatoare electric, care împiedică amestecarea fluidelor, fiecare celulă electrochimică formându-se prin reunirea unei semicelule anodice și unei semicelule catodice, fiecare dintre acestea fiind realizate prin suprapunerea și asamblarea, sub formă de „sandwich”, a unei succesiuni de folii, cu structură specială, cu funcții specifice descrise mai sus, după cum urmează: folia de irigare, folia electrodică și folia de drenaj. O baterie de celule electrochimice este constituită dintr-un pachet de folii montate într-o ordine prestabilită, potrivită funcționabilității descrise mai sus, și asamblat într-un „sandwich” comun, în mod asemănător cu montajul ramelor unui „filtru presă”, orificiile speciale din folii alcătuind, prin strângere, canale generale de distribuție și colectare pentru catolit și anolit, circulația acestora putându-se realiza în serie sau în paralel, în funcție de poziționarea orificiilor din folii, care se constituie prin suprapunere în canale magistrale de distribuție și de colectare, ordinea foliilor fiind: folie izolatoare, folie de irigare anolit, folie electrodică anodică, folie de drenare anolit, folie separatoare semipermeabilă, folie de drenare catolit, folie electrodică catodică, folie de irigare catolit, folie de izolare ș.a.m.d., asamblarea pachetului de folii repetând, identic, această succesiune de câte ori este necesar, în vederea obținerii unor parametri electrici corespunzători: putere, tensiune, curent. Foliile electrodice, foliile de irigare și foliile de capăt izolatoare sunt constituite, în principal, din material polimeric special, izolator electric, în care sunt inserate zone din material compozit polimeric, compact, conductibil electric, cu conținut de grafit, cu o poziționare și o geometrie potrivite, care permit colectarea potențialelor, respectiv curentului, de pe zonele electrodice poroase - care se încarcă electric, prin „filtrarea” prin ele, a soluțiilor de anolit și catolit - și realizarea legăturilor electrice în serie sau în paralel, a celulelor electrochimice elementare. Semicelulele, descrise mai sus, sunt identice constructiv, fiind separate de folia membranară polimerică semipermeabilă și funcționează, în mod specific, diferit, numai datorită compoziției relativ diferite a soluțiilor de electrolit care circulă prin acestea,	9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

# RO 120939 B1

1 circulație care este determinată de poziționarea diferită, prin montaj, a canalelor de distribuție  
și respectiv de colectare de pe foliile de irigare și drenaj, poziționare care permite racordarea,  
3 în mod potrivit, a canalelor de aducțiune și de evacuare specifice, pentru anolit și catolit.  
Foliile cu funcționalitate specifică, care intră în componența pachetului „sandwich”: foliile  
5 separatoare și izolatoare electric, foliile de irigare și drenare, foliile electrodice și foliile  
semipermeabile, sunt realizate din materiale compozite cu matrici polimerice constituite din  
7 polimeri termoplastici, tehnic puri sau aliaje de polimeri, de regulă aceiași pentru toate tipurile  
funcționale de folii, menționate mai sus, cum ar fi: poliolefine, polihalogenuri de vinil,  
9 poliesteri, poliamide, policarbonați, poliaceți, având grade de polimerizare medii cuprinse  
în intervalul 30..1500, mărimile de caracterizare având următoarele valori:

11 - pentru polimerii heterocatenari, greutatea moleculară medie, cuprinsă în intervalul  
6000...30000, de preferință 8000...20000 și gradul de polimerizare 70...1100, de preferință  
13 90...1000;

15 - pentru polimerii carbocatenari, greutatea moleculară medie, cuprinsă în intervalul  
25000...50000, de preferință 30000...45000, iar gradul de polimerizare situat în intervalul  
300...1100, de preferință 400...1000;

17 - materialele compozite, menționate mai sus, folosesc umpluturi diverse, potrivit  
rolului funcțional al fiecărui tip de folie sau unei porțiuni din aceasta, cum ar fi: grafit, săruri  
19 solubile în apă, alese dintre halogenurile și sulfatii metalelor alcaline, sărurile de amoniu etc.,  
elastomeri diverși (cauciucuri de tipuri diferite), polimeri diverși, schimbători de ioni.

21 Materialele compozite din care sunt constituite foliile funcționale ale bateriei de celule  
ale pilei electrochimice regenerative, cu regenerare exclusiv termică, sunt fabricate după o  
23 tehnologie cunoscută, adaptată la nevoile specifice realizării acestora, care constă, în  
esență, în transformarea, într-o primă fază, atât a umpluturilor diferite, cât și a materialelor  
25 polimerice, destinate realizării matricii materialului compozit, în pulberi cu o granulație  
potrivită, și amestecarea în proporții potrivite a acestora, astfel:

27 - pentru zonele compacte nepermeabile și neconductibile electric din foliile izolatoare,  
din foliile electrodice, precum și din foliile de irigare și drenaj, la pulberile de polimeri  
29 termoplastici se adaugă pulberi din cauciucuri vulcanizare, de diferite tipuri, naturale sau  
sintetice, obținute prin operații de mărunțire-măcinare, după procedee și cu echipamente în  
31 sine cunoscute;

33 - pentru zonele compacte nepermeabile și conductibile electric, din foliile de irigare  
și din foliile izolatoare, la pulberile din polimeri termoplastici se adaugă pulberi  
din electrografit industrial, cum ar fi grafit STAS 809-55 și STAS R 1903-50, aceste sor-  
35 timente neavând un caracter definitiv;

37 - pentru zonele permeabile cu structură poroasă, din foliile electrodice, la pulberile  
din polimeri termoplastici se adaugă pulberi din electrografit, amestecat cu pulberi din săruri  
solubile în apă, cum ar fi halogenuri, sulfatii sau acetati ai amoniului sau elementelor alcaline  
39 etc.;

41 - pentru foliile semipermeabile, la pulberile din polimeri termoplastici se adaugă  
pulberi schimbătoare de ioni și săruri solubile în apă, cum ar fi halogenuri sau acetati ai  
amoniului sau elementelor alcaline; drept folii semipermeabile, cu eficacitate egală, se pot  
43 folosi și membrane schimbătoare de ioni, obținute după metode cunoscute, precum și  
membrane permselective fabricate de firma PUROLITE, sub denumirea de Purolite LPM,  
45 Purolite APM și livrate conform condițiilor de calitate, precizate în caietul de sarcini al pro-  
dusului furnizat de firmă.

47 Toate tipurile de folii funcționale, menționate mai sus, se fabrică separat, folosind  
același polimer termoplastic ca matrice, astfel: foliile brute, unitare din punctul de vedere al  
49 compoziției, având umpluturile diferite, după operația de termoplastcompactare se  
decupează în bucăți, la dimensiunile și în forma necesară realizării funcționalității specifice

# RO 120939 B1

fiecărui tip de folie menționat, îmbinându-le în maniera unui joc „puzzle”, pentru realizarea desenelor necesare fiecărui tip de folie menționat: desene pentru foliile izolatoare, desene pentru foliile de irigare și drenaj, desene pentru foliile electrodice; pe un suport continuu neted, la care polimerul termoplastic să nu adere la cald, mozaicul conform „puzzle” realizat fiind supus din nou operației de termoplastcompactare, folia „mozaic” astfel obținută devenind o folie cu continuitate fizică, datorită polimerului matrice din fiecare material compozit folosit în realizarea desenului foliei, specific pentru fiecare rol funcțional. În foliile de irigare și respectiv de drenaj, sunt înglobate și fire cu lumen, cu pereți parțial perforați, care leagă canalele de distribuție și respectiv canalele de colectare, cu fiecare zonă de irigare, respectiv de drenare ce corespunde, în urma suprapunerii foliilor la montaj, unei anumite zone, din folia electrodică, înglobarea făcându-se fie odată cu termoplastcompactarea amestecului de pulberi, fie ulterior acestei operații, prin operații mecanice. Temperatura la care se încălzește amestecul de pulbere polimerică și umplutură se situează în jurul punctului de topire a polimerului termoplastic, fiind situat în jurul acesteia, într-un interval de temperatură sub și peste punctul de topire corespunzând valorilor 50...110°C, de preferință 20...40°C. Presiunea la care este supus amestecul încălzit este de 1...350 daN/cm <sup>2</sup> , de preferință 3...40 daN/cm <sup>2</sup> . După răcire, foliile se scot din matrița de presare și se pregătesc de asamblare. Foliile electrodice și foliile semipermeabile se supun, înaintea montajului, unei operații de extracție solid-lichid, în apă caldă, când se separă sărurile solubile, lăsând în zona din folie, în care acestea au fost prezente în umplutură, goluri; cantitatea de sare solubilă, care se introduce în amestecurile pulverulente polimer „matrice”-umplutură solidă, corespunde realizării, în final, a unei fracții de goluri cuprinsă în intervalul 5...60%, de preferință 30...50%. Desenele, funcționalitatea și natura materialelor compozite din fiecare zonă sunt cele prezentate în desenul din fig. 2, care nu are un caracter limitativ. Granulația pulberii polimerului utilizat ca matrice și a pulberilor folosite ca „umpluturi”, potrivit invenției, se situează în intervalul 5...5000 μm, de preferință între 10...800 μm. Drept folii semipermeabile schimbătoare de ioni, potrivit invenției, cu eficacitate egală, se pot folosi și membrane schimbătoare de ioni sau unele membrane permselective comerciale.	1 3 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje esențiale:	
- se mărește considerabil, în raport cu mijloacele cunoscute, randamentul de conversie a energiei termice în energie electrică, utilizarea pilei electrochimice redox regenerative, cu mijloace exclusiv termice, constituindu-se într-o cale necarbotică de conversie a energiei;	31 33
- se pot utiliza, pentru producerea energiei electrice, surse termice cu temperatura relativ joasă, care nu au fost folosite în acest scop până în prezent;	35 37
- este posibilă ridicarea randamentelor instalațiilor cu colectoare solare termice, incluse în uzine de producere a energiei electrice;	39
- este posibilă „depozitarea” energiei, pe durate mari, în sisteme care folosesc operații electrochimice și catalitice ce utilizează hidrogenul ca vector energetic;	41
- este posibilă utilizarea energiilor reziduale apărute, cu caracter temporar sau permanent;	43
- este posibilă reducerea consumului de apă de răcire, în diferite procese industriale, care evacuează tehnologic cantități mari de căldură, în mediul înconjurător, cum ar fi cele din chimie, metalurgie etc.	45 47
Se dau, în continuare, 8 exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...7, care reprezintă:	49

# RO 120939 B1

1 - fig. 1, vedere în perspectivă a unei pile electrochimice redox regenerative, cu  
figurarea unei „rupturi” semnificative în aparat și secțiune ortogonală verticală în lungul  
3 acestuia;

5 - fig. 2, secțiune verticală în elementele componente ale unei pile electrochimice  
redox regenerative, realizate constructiv sub formă de „folii”, cu indicarea funcționalității și  
7 ordinii de asamblare a acestora, vedere laterală a „foliilor” cu configurarea zonelor cu funcții  
diferite și detalii în secțiune transversală, privind poziționarea firelor cu lumen în „foliile de  
irigare” și „foliile de drenare”;

9 - fig. 3, vedere în perspectivă a componentelor unei pile electrochimice redox rege-  
nerative, cu prezentarea modului de asamblare a acesteia;

11 - fig. 4, schema operațiilor ciclice de regenerare a soluțiilor epuizate de anolit și  
catolit, pentru o pilă electrochimică redox regenerativă, cu mijloace exclusiv termice;

13 - fig. 5, schema tehnologică a instalației de regenerare a soluțiilor epuizate de anolit  
și catolit, pentru o pilă electrochimică redox regenerativă, cu mijloace exclusiv termice;

15 - fig. 6, curba variației puterii debitate de pila electrochimică redox regenerativă, în  
funcție de sarcina de curent;

17 - fig. 7, curba variației pH-ului soluției saturate de acetat de amoniu, în funcție de  
raportul molar între sarea și acidul sau baza liberă, la 20°C.

19 **Exemplul 1.** Pila electrochimică redox regenerativă, conform invenției, se realizează  
ca o baterie de celule electrochimice elementare **1**, asamblate prin suprapunere, într-un  
21 pachet unitar, într-un mod asemănător cu „filtrele presă”, cu ajutorul a două plăci de capăt  
de strângere **2**, rezistente mecanic și izolate electric față de corpul pilei; plăcuțele de capăt  
23 **2** sunt strânse cu ajutorul a patru tiranți din oțel **3**, cu o forță de prestrângere suficientă  
pentru etanșarea celulelor electrochimice **1** între ele, cât și a componentelor acestora între  
25 ele; pachetul de celule electrochimice este prevăzut, la capete, cu două folii terminale din  
material compozit grafitic, cu mare conductibilitate electrică **4**, care funcționează ca borne  
27 colectoare de curent ale bateriei; fiecare celulă electrochimică elementară **1** este constituită  
din câte două semicelule identice constructiv **5**, separate între ele printr-o folie semipermea-  
29 bilă schimbătoare de ioni **6e**, fiecare semicelulă **5** fiind compusă dintr-o succesiune de patru  
folii **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, confecționate din materiale compozite și cu structuri diferite, potrivit unui  
31 rol funcțional specific, astfel: o folie separatoare izolatoare **6a**, o folie de irigare cu soluție de  
electrolit proaspăt **6b**, realizată din materiale compozite polimerice, neconductibile electric,  
33 care are înglobate fire cu lumen, cu pereți parțial perforați **7**, care fac legătura între canalele  
de distribuție magistrale **8** și zonele ce trebuie irigate, o folie electrodică **6c** constituită, în  
35 principal, din zone din material compozit grafitic poros **9**, în contact cu zone din material  
compozit grafitic compact **10**, o folie de drenare a electrolitului epuizat **6d**, realizată din  
37 materiale compozite polimerice, neconductibile electric, care are înglobate fire cu lumen, cu  
pereți parțial perforați **7**, care fac legătura între canalele de colectare magistrale **11** și zonele  
39 care trebuie drenate; în fiecare folie **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, zonele cu funcții specifice **9** și **10**,  
precum și zonele care au înglobate fire cu lumen **7**, sunt înconjurate de zone constituite din  
41 materiale compozite polimerice, neconductibile electric **12**, aceleași din care sunt constituite  
foliile separatoare-izolatoare **6a**; semicelulele pilei electrochimice redox regenerative sunt  
43 identice constructiv, fiind constituite din tipuri identice de folii funcționale **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, care  
se comportă diferit în proces, devenind structuri ale semicelulei anodice **6a<sub>A</sub>**, **6b<sub>A</sub>**, **6c<sub>A</sub>**, **6d<sub>A</sub>**,  
45 și respectiv structuri ale semicelulelor catodice **6a<sub>C</sub>**, **6b<sub>C</sub>**, **6c<sub>C</sub>**, **6d<sub>C</sub>**, numai datorită poziției  
diferite a soluțiilor de electrolit care circulă prin acestea. Pila electrochimică redox  
47 regenerativă, realizată ca o baterie de celule electrochimice **1**, este alimentată continuu prin  
intermediul racordurilor **13** și **14**, cu soluții de anolit și catolit proaspăt (AP) și (CP), cu  
49 ajutorul pompelor **15** și **16**. Soluția de anolit epuizat (AE) părăsește pila electrochimică **1**, prin

# RO 120939 B1

racordul **17**, și pătrunde în coloana de absorbție **18**, unde se saturează cu amoniac sau alchilamină, devenind soluție de catolit proaspăt (CP), care este preluată de pompa centrifugă **16** și reintrodusă, prin intermediul racordului **14**, în pila electrochimică regenerativă **1**. Soluția de catolit epuizat (CE) este evacuată din pila **1**, prin racordul **19**, și trimisă prin intermediul schimbătorului de căldură **20**, în aparatul de scindare termohidrolitică a sărurilor de amoniu **21**, încălzit cu agent termic prin intermediul încălzitorului multitubular **22**, prevăzut cu racordurile **23** și **24** pentru alimentarea cu agent termic proaspăt și, respectiv, evacuarea agentului termic epuizat. Vaporii de amoniac sau alchilamină, degajați din aparatul de scindare termohidrolitică **21**, prin racordul **25**, sunt trimiși în coloana de absorbție **18**. Instalația de regenerare a soluțiilor de electrolit, constituită, în principal, din coloanele de scindare termohidrolitică de desorbție **21** și absorbție **18**, este racordată, prin intermediul racordului **26**, la pompa de vacuum **27**.

„Foliile” funcționale **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, **6e**, care intră în componența celulelor electrochimice elementare, sunt realizate prin plastcompactare la cald, până la obținerea unei folii continue, într-o presă potrivită, a mai multor bucăți de folii brute, croite conform desenelor din fig. 2, realizate din materiale compozite, cu aceeași matrice polimerică și umpluturi pulverulente diferite, astfel:

- foliile brute, destinate confecționării zonelor compacte izolatoare electric din foliile **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, **6e**, se prepară prin presarea la cald, într-o matriță plană, cu limitator de grosime la 1 mm și suprafața de 0,25 m<sup>2</sup>, a unui amestec pulverulent provenit din amestecarea a 145 g pulbere de cauciuc vulcanizat, având dimensiunile particulelor cuprinse în intervalul 100...500 μm, și 87 g pulbere de polietilenă de joasă densitate, cu aceeași distribuție granulometrică, pulberile fiind sitate pe aceleași site, cu același număr de ochiuri, atât pentru extracția „refuzului” de particule sub 100 μm, cât și pentru separarea „refuzului” de particule peste 500 μm. Presiunea de lucru este de 40 daN/cm<sup>2</sup> și temperatura de 170°C;

- foliile brute, destinate confecționării zonelor compacte cu conductibilitate electrică, din foliile funcționale **6a**, **6b**, **6c**, se prepară prin presarea la cald, în aceeași matriță ca cea folosită în cazul anterior, a unui amestec pulverulent provenit din amestecarea a 376 g electrografit pulbere, produs de ELECTROCARBON Slatina, având dimensiunea particulelor cuprinsă între 100...500 μm, și 113 g pulbere de polietilenă de joasă presiune, cu aceeași distribuție granulometrică, separarea prin sitare, pe site granulometrice, fiind realizată ca în cazul anterior. Presiunea de lucru este de 40 daN/cm<sup>2</sup> și temperatura de realizare a operației de plastcompactare este de 170°C;

- foliile brute, destinate confecționării zonelor grafitice poroase, din folia funcțională electrodică **6c**, se prepară prin presarea la cald, în aceeași matriță, ca cea folosită în cazurile anterioare, a unui amestec pulverulent provenit din amestecarea a 344 g pulbere grafit, 69 g pulbere de polietilenă și 103 g pulbere de NaCl, cu dimensiunile particulelor cuprinse între 100...500 μm;

- foliile brute, destinate confecționării foliilor semipermeabile **6e**, se prepară prin presare la cald, în aceeași matriță ca cea folosită în cazurile anterioare, cu deosebirea că limitatorul de cursă a preseii, pentru stabilirea grosimii foliei, este de 0,25 mm, a unui amestec pulverulent constituit din 22 g pulbere de schimbători de ioni acizi, cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 10...200 μm, produși de PUROLITE, sub denumirea comercială C145, 9,4 g pulbere de polietilenă cu dimensiunea granulelor cuprinsă în intervalul 20...200 μm și 31 g pulbere de NaCl, cu dimensiunea granulelor cuprinsă în intervalul 50...200 μm. D

Din foliile brute, se decupează bucăți corespunzând configurării desenelor corespunzătoare funcționalității foliilor **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, **6e** prezentate în fig. 2 și realizării, în maniera „puzzle”, a foliilor menționate. Fiecare constituire de folie funcțională, în maniera „puzzle”, se supune

# RO 120939 B1

1 din nou operației de plastcompactare la cald, în aceleași condiții tehnologice ca cele folosite  
la prepararea foliilor brute, în principal temperatura de lucru 170°C și presiunea de lucru 40  
3 daN/cm<sup>2</sup>. După răcirea în presă, foliile electrodice (6c) și foliile semipermeabile (6e) se supun  
unei operații de extracție, cu apă caldă la 60°C, timp de 2 h.

5 În foliile funcționale 6b și 6d, odată cu compactizarea „puzzle”-ului și realizarea decu-  
pajelor necesare, se înglobează la cald o rețea de fire cu lumen din polipropilenă, cu pereți  
7 parțial perforați, cu diametrul exterior de 800 μm și grosimea peretelui de 100 μm, fire care,  
conform desenului din fig. 2, leagă canalele de colectare și distribuție magistrale cu zonele  
9 care trebuie irigate sau drenate.

Foliile preparate, în modul descris mai sus, se assemblează în pachete respectând  
11 ordinea: folie izolatoare, folie de irigare, folie electrodică, folie de drenaj, folie semiper-  
meabilă, folie de drenaj, folie electrodică, folie de irigare, folie izolatoare ș.a.m.d.

13 Pila electrochimică redox regenerativă 1, realizată în modul prezentat mai sus, se ali-  
mentează continuu, prin racordurile 13 și 14, cu soluții de electrolit, la temperatura de 20°C,  
15 având următoarele compoziții  
catolit:

17	- acetat de amoniu .....	45,72 %
	- apă .....	37,33 %
19	- NH <sub>3</sub> liber .....	3,68 %
	- hidrochinonă .....	10,63 %
21	- p-benzochinonă .....	2,64 %
	- pH .....	9

23 anolit:

25	- acetat de amoniu .....	33,15 %
	- apă .....	40,83 %
	- acid acetic liber .....	12,48 %
27	- hidrochinonă .....	2,30 %
	- p-benzochinonă .....	11,24 %
29	- pH .....	5,75

31 Un pachet de folii funcționale, realizat în modul prezentat mai sus, având o suprafață  
electroodică totală de 1,468 m<sup>2</sup>...0,7224 m<sup>2</sup> pentru folia electroodică catodică și 0,7224 m<sup>2</sup>  
33 pentru folia electroodică anodică - este alimentat continuu, în contracurent, cu ajutorul a două  
micropompe dozatoare, 15 și 16, cu 100,0 cm<sup>3</sup>/h catolit proaspăt și 93,2 cm<sup>3</sup>/h anolit  
35 proaspăt, având compozițiile indicate mai sus. Electrolitul circulă, în serie, prin celulele  
elementare, catolitul străbătând spațiile catodice înseriate de la stânga la dreapta, iar anolitul  
37 străbătând spațiile anodice de la dreapta la stânga, circulația în contracurent asigurând  
utilizarea cât mai bună a diferenței de pH dintre soluțiile aflate în spațiile electrodice. Celulele  
39 electrochimice elementare sunt astfel legate electric, între ele, încât tensiunea generată de  
bateria electrochimică redox regenerativă, alimentată continuu cu catolit și anolit cu debitele  
41 și compoziția arătată mai sus, este de 330 V, iar curentul debitat, pe un consumator ohmic  
exterior corespunzător, este de 3,4 mA, puterea medie a pilei, în regim de funcționare curent  
43 continuu, este de 1,120 W.

45 În fig. 6, se poate vedea curba variației puterii debitate de pilă, în funcție de sarcina  
de curent.

47 **Exemplul 2.** Soluțiile epuizate de electrolit, provenite din pila regenerativă prezentată  
în exemplul 1, funcționând în condițiile arătate, după intrarea în regim staționar, au fost co-  
lectate și au avut următoarea compoziție:

# RO 120939 B1

catolit epuizat		1
- acetat de amoniu	47,30 %	
- apă	38,70 %	3
- NH <sub>3</sub> liber	0,42 %	
- hidrochinonă	2,78 %	5
- p-benzochinonă	10,81 %	
- pH	8,1	7
anolit epuizat		
- acetat de amoniu	47,07 %	9
- apă	38,52 %	
- acid acetic liber	0,73 %	11
- hidrochinonă	10,96 %	
- p-benzochinonă	2,72 %	13
- pH	6,98	
Durata de ajungere în regim staționar este de circa 10 h, până când compoziția soluțiilor de electrolit se stabilizează și caracterizează funcționarea de durată a pilei.		15
Se colectează timp de 30 h, în două vase rezervor tampon, nefigurate în desen, după ajungerea pilei în regim staționar:		17
- 2892 g catolit epuizat;		19
- 2904 g anolit epuizat.		
Anolitul epuizat se termostatează, la temperatura de 98°C, într-un vas de sticlă și ținut sub atmosferă inertă de azot pur, de unde este preluat și dozat continuu, cu ajutorul unei micropompe dozatoare, nefigurată în desen, cu un debit de circa 100 cm <sup>3</sup> /h, pe talerul superior al unei coloane Bruun 21, din sticlă cu 50 TT, cu diametrul de 2,5 cm și distanța între talere de 2 cm.		21
„Zestrea” dinamică a coloanei este de 0,93 cm/ITT. Coloana Bruun 21 folosită este prevăzută cu o manta electrică de termostatare și un blaz de sticlă, cu încălzire electrică și regulator automat de temperatură și prevăzut cu un preaplin, cu evacuare continuă a soluțiilor.		23
Temperatura blazului se menține la valori cuprinse între 104 și 106°C. Vaporii tehnici puri de NH <sub>3</sub> , care se separă în coloana Bruun 21, sunt conduși prin intermediul racordului 25, într-o coloană de absorbție cu talere 18, model Bruun, care are 10 TT și aceleași caracteristici constructive ca și coloana de scindare termică, fiind prevăzută, de asemenea, cu un blaz cu preaplin, pentru evacuarea continuă a soluției rezultată din procesul de chemosorbție. Coloana de absorbție 18 este alimentată continuu, cu ajutorul unei micropompe dozatoare, nefigurată în desen, pe talerul superior, cu cca 100 cm <sup>3</sup> /h soluție de anolit epuizat.		25
Atât coloana de scindare termohidrolitică, cât și coloana de absorbție, sunt menținute sub atmosferă inertă, cu ajutorul unei instalații de presurizare cu N <sub>2</sub> pur (sub 5 ppm O <sub>2</sub> ).		27
Se recepționează continuu, din blazul coloanei de scindare termohidrolitică 21, circa 95 cm <sup>3</sup> /h anolit regenerat cu pH=5,75, iar din blazul coloanei de absorbție 18, cca 100 cm <sup>3</sup> /h catolit regenerat cu pH = 9,02.		29
Soluțiile de anolit și catolit au aceeași compoziție cu cea a anolitelui și catolitelui proaspăt, folosite în exemplul 1 și se utilizează, ca atare, după aducerea la temperatura ambiantă, pentru alimentarea pilei electrochimice redox regenerative, utilizate și în exemplul 1. Aceasta fiind alimentată constant cu 100 cm <sup>3</sup> /h catolit regenerat și 93,2 cm <sup>3</sup> /h anolit regenerat, debitează curent electric pe o sarcină ohmică, la 330 V și 3,4 mA, cu o putere medie de circa 1,1 W.		31
<b>Exemplul 3.</b> Pila electrochimică redox regenerativă, folosită în exemplele 1 și 2, se alimentează cu soluții de electrolit, la 30°C, cu următoarea compoziție:		33
		35
		37
		39
		41
		43
		45
		47
		49

# RO 120939 B1

1	catolit	
	- acetat de trimetilamoniu .....	48,70 %
3	- apă .....	23,90 %
	- trimetilamină liberă .....	7,20 %
5	- hidrochinonă .....	16,30 %
	- <i>p</i> -benzochinonă .....	3,90 %

7	anolit	
	- acetat de trimetilamoniu .....	39,90 %
9	- apă .....	28,20 %
	- acid acetic liber .....	8,60 %
11	- hidrochinonă .....	4,70 %
	- <i>p</i> -benzochinonă .....	18,60 %

13 Debitul dozat de micropompele **15** și **16** este de 100 g/h, pentru catolit proaspăt și  
15 85,3 g/h anolit proaspăt. Tensiunea, debitată de pila redox regenerativă, a fost de 365 V, cu  
un curent de 5,8 mA, puterea medie a pilei, în regim staționar, fiind de 2,117 W.

**Exemplul 4.** Soluțiile epuizate, provenite din exemplul 3, au fost colectate, timp de  
17 30 h, după ajungerea pilei în regim staționar, și au avut următoarea compoziție:

	catolit epuizat	
19	- acetat de trimetilamoniu .....	51,90 %
	- apă .....	25,8 %
21	- trimetilamină liberă .....	1,10 %
	- hidrochinonă .....	4,30 %
23	- <i>p</i> -benzochinonă .....	16,90 %

	anolit epuizat	
25	- acetat de trimetilamoniu .....	49,50 %
	- apă .....	26,80 %
27	- acid acetic liber .....	1,20 %
	- hidrochinonă .....	18,10 %
29	- <i>p</i> -benzochinonă .....	4,40 %

31 După ajungerea, în regim staționar, a pilei, care a funcționat conform exemplului 3,  
se colectează timp de 30 h, în două vase rezervor tampon, nefigurate în desen:

- 3010 g catolit epuizat;
- 2829 g anolit epuizat.

35 Anolitul epuizat se termostatează, la temperatura de 105°C, într-un vas nefigurat în  
desen, ținut sub atmosferă inertă de azot pur, de unde este dozat cu un debit de circa  
37 94 cm<sup>3</sup>/h, pe talerul superior al coloanei **21** de tip Bruun, folosită în exemplul 2. Temperatura  
blazului se menține la 110...112°C. Vaporii de trimetilamină, separați în coloana **21**, sunt con-  
duși și absorbiți în coloana **18**, care este alimentată continuu cu 90 cm<sup>3</sup>/h anolit epuizat.

39 Atât coloana de scindare termohidrolitică **21**, cât și coloana de absorbție **18**, sunt de  
asemenea menținute sub atmosferă inertă, cu ajutorul unui flux potrivit de N<sub>2</sub> pur (sub 5  
41 ppm).

43 Se recepționează continuu, din blazul coloanei **21**, circa 94 cm<sup>3</sup>/h anolit regenerat  
având un pH=5,1, iar din evacuarea coloanei de absorbție **18**, cca 90 cm<sup>3</sup> catolit regenerat  
cu pH=9,4.

45 Soluțiile de anolit și catolit au aceeași compoziție ca cea a anolitelui și catolitelui  
47 proaspăt, folosite în exemplul 3, și se utilizează, ca atare, după aducerea la temperatura de  
regim, de 30°C, pentru alimentarea pilei electrochimice redox regenerative, utilizată în exem-  
plul 1. Pila debitează curent electric, pe o sarcină ohmică, la tensiunea de 365 V și 5,8 mA,

# RO 120939 B1

cu o putere medie de circa 2,11 W.	1
<b>Exemplul 5.</b> Se confecționează o pilă electrochimică redox regenerativă, având toate	3
piesele identice funcțional și dimensional cu cele ale pilei electrochimice redox, prezentată	5
la exemplul 1, cu excepția foliilor 6c, a căror natură se modifică prin introducerea în compo-	7
ziția masei electrodice poroase, destinată foliei catodice, a unei cantități determinate de	9
2-etilantrachinonă și în compoziția masei electrodice poroase, destinată foliei anodice, o can-	11
titate determinată de 2-etilhidroantrachinonă, preparată prin reducerea catalitică a	13
2-etilantrachinonei pe catalizator de Ni în suspensie.	15
Pentru realizarea operației de reducere catalitică, 2-etilantrachinona se solubilizează	17
într-un dizolvant, constând dintr-un amestec, în raport de 1:1 benzen cu alcoolii C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> .	19
Reducerea are loc la temperatura de 30°C, în prezența suspensiei catalitice de Ni redus, cu	21
hidrogen molecular. După filtrarea catalizatorului, amestecul se introduce în apă caldă și apoi	23
se îndepărtează produșii organici volatili, prin antrenare cu vapori de apă. După separarea	25
acestora, amestecul de reacție se răcește și se filtrează, iar turta umedă se usucă sub	27
vacuum, prin încălzire la temperaturi cuprinse între 50...65°C. Toate operațiile cu	29
2-etilhidroantrachinonă se execută sub atmosferă protectoare de gaz inert, cum ar fi N <sub>2</sub> pur,	31
cu oxigen sub 5 ppm.	33
Foliile electrodice se prepară, prin presarea la cald la 180°C și la 40 daN/cm <sup>2</sup> , în	35
aceeași matrită, ca cea folosită la exemplul 1, a unui amestec pulverulent având următoarea	37
compoziție:	39
pentru folia electrodică catodică	41
- polietilenă de joasă densitate, pulbere	43
- 2-etilantrachinonă	45
- grafit industrial pulbere	47
- clorură de sodiu p.a	49
pentru folia electrodică anodică	51
- polietilenă de joasă densitate, pulbere	53
- 2-etilhidroantrachinonă (produs brut de reducere circa 90 %)	55
- grafit industrial pulbere	57
- clorură de sodiu p.a	59
Amestecurile pulverulente au aceeași granulometrie ca cele folosite în exemplul 1.	61
După răcire, decupare și inserție la cald a bucăților de folie poroasă, în structura foliilor elec-	63
trodice, conform tehnologiei prezentate în exemplul 1, acestea din urmă se supun extracției	65
cu apă caldă, timp de 6 h.	67
După preparare, la depozitare și în timpul montajului, foliile electrodice se mențin sub	69
apă sau sub atmosferă de gaz inert.	71
După montajul pilei electrochimice redox regenerative, folosind tehnologia prezentată	73
mai sus, aceasta se introduce în montajul folosit în exemplul 1 și se alimentează continuu	75
cu soluții de electroliți având compozițiile:	77
catolit	79
- acetat de amoniu	81
- acid acetic liber	83
- apă	85
- pH	87
anolit	89
- acetat de amoniu	91
- amoniac liber	93
- apă	95
- pH	97

1 După o umplere rapidă, cu o durată de cca 5 min, a compartimentelor pilei electro-  
chimice, cu soluțiile de mai sus, se continuă alimentarea timp de 1 h, cu debite de circa  
3 200 cm<sup>3</sup>/h pentru catolit și circa 210 cm<sup>3</sup>/h pentru anolit.

5 Pila debitează curent electric, la o tensiune totală de 310 V și un curent de 1,8 mA,  
cu o putere medie de 0,558 W.

7 După o oră, alimentările cu soluții de electrolit se opresc și compartimentele se  
golesc, cu ajutorul unui curent de azot pur.

9 **Exemplul 6.** Pila electrochimică redox regenerativă, care a funcționat în cazul exem-  
plului precedent, se încarcă rapid cu soluții de electrolit, inversând alimentarea compartimen-  
11 telor față de situația anterioară. Fostul compartiment catodic, din exemplul 5, se alimentează  
cu anolit proaspăt, iar fostul compartiment anodic se încarcă cu catolit proaspăt, compozițiile  
13 soluțiilor de electrolit fiind cele folosite în cazul precedent.

15 Debitele de soluții de electrolit și sarcina ohmică sunt aceleași ca în exemplul 5. Pila  
debitează un curent de 1,8 mA și 310 V, cu o putere medie de 0,558 W, polaritatea fiind  
inversată.

17 **Exemplul 7.** În aceleași condiții, ca în exemplul 5, pila electrochimică redox  
regenerativă se alimentează cu soluții de anolit și catolit, având compozițiile:  
catolit

19	- acetat de trimetilamoniu .....	50,80 %
	- acid acetic liber .....	10,90 %
21	- apă .....	38,30 %
	- pH .....	4,6

23 anolit

25	- acetat de trimetilamoniu .....	59,6 %
	- trimetilamină liberă .....	8,90 %
	- apă .....	31,5 %
27	- pH .....	9,6

29 După umplerea rapidă a pilei electrochimice redox regenerative, aceasta se alimen-  
tează cu un debit de circa 250 cm<sup>3</sup>/h anolit și 206 cm<sup>3</sup>/h catolit.

31 Pila debitează curent electric, la o tensiune totală de 372 V și un curent de 4,1 mA,  
cu o putere medie de 1,525 W.

33 Pila se oprește după 40 min și se golește cu ajutorul unui curent de azot pur.

35 **Exemplul 8.** Pila electrochimică redox regenerativă, care a funcționat în exemplele  
5, 6 și 7, se încarcă rapid, cu soluții electrolit, inversând alimentarea compartimentelor față  
de condițiile exemplului anterior, fostul compartiment catodic alimentându-se cu anolit proas-  
păt, iar fostul compartiment anodic, cu catolit proaspăt.

37 În aceleași condiții de operare ca în exemplul 7, pila debitează curent electric la  
39 tensiunea de 372 V și 4,1 mA, cu o putere medie de 1,525 W, dar cu polaritatea inversată.

## Revendicări

41 1. Pilă electrochimică redox regenerativă, constituită din mai multe celule elementare  
43 echipate cu electrozi redox, **caracterizată prin aceea că** se prezintă sub formă de baterie  
compusă din mai multe celule de reacție elementare (1), echipate fiecare cu câte doi  
45 electrozi colectori inerti (9), sub formă de folie (6c), confecționați dintr-un material compozit  
special, cu conținut de grafit, având o structură poroasă și fiind constituiți ca electrozi  
47 tridimensionali, traversați în "pat fix" de soluții proaspete de anolit și catolit, foliile electrodice  
poroase (6c) fiind alimentate prin intermediul unor dispozitive speciale de "irigare" (6b) și,  
49 respectiv, "drenare" (6d), identice constructiv, și sub formă de "folie" din materiale polimerice  
compozite, în care sunt înglobate fire cu lumen, dispozitivele (6b, 6d) fiind prevăzute cu

# RO 120939 B1

- pereți parțial perforați (7), care au fixat un capăt liber într-un canal general de distribuție (8), respectiv de colectare (11), comun pentru mai multe celule electrochimice (1), și un capăt liber sau o porțiune parțial perforată, în zona care trebuie irigată sau drenată din pilă, iar o membrană semipermeabilă (6e), care împiedică amestecarea soluțiilor de anolit și catolit, permițând trecerea ionilor pentru asigurarea închiderii circuitului electric în soluție, separă compartimentul anodic de compartimentul catodic. 1 3 5
2. Pilă electrochimică redox, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** celulele electrochimice individuale (1) sunt separate între ele prin folii polimerice compacte și izolatoare electrochimice (6a), care împiedică amestecarea fluidelor și sunt formate prin reunirea semicelulelor (5) anodice și semicelulelor catodice, fiecare dintre acestea fiind realizate prin suprapunerea și asamblarea, sub formă de "sandwich", a unei succesiuni de folii (6b, 6c, 6d). 7 9 11
3. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** bateria de celule electrochimice (1) se constituie dintr-un pachet de folii montate într-o ordine prestabilită, asamblat într-un "sandwich" comun, în mod asemănător cu montajul ramelor unui filtru presă, orificiile speciale din folii alcătuind, prin strângere, canale generale de distribuție (8) și colectare (11) pentru soluțiile de anolit și catolit, circulația acestora realizându-se în serie sau paralel, în funcție de poziționarea orificiilor din folii, ordinea foliilor fiind: folie izolatoare (6a), folie de irigare anolit (6b<sub>A</sub>), folie electrodică anodică (6c<sub>A</sub>), folie de drenare anolit (6d<sub>A</sub>), folie separatoare semipermeabilă (6e), folie de drenare catolit (6d<sub>C</sub>), folie electrodică catodică (6c<sub>C</sub>), folie de irigare catolit (6b<sub>C</sub>), folie de izolare (6a), asamblarea pachetului de folii repetând, identic, această succesiune, ori de câte ori este necesar, în vederea obținerii unor parametri electrici: putere, tensiune, curent, corespunzători. 13 15 17 19 21 23
4. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...3, **caracterizată prin aceea că** foliile electrodice (6c), foliile de irigare (6b) și foliile de capăt (6a) izolatoare sunt constituite, în principal, din material polimeric special, izolator electric, în care sunt inserate zone din material compozit polimeric compact, conductibil electric (10), cu conținut de grafit, cu poziționări și geometrii care permit colectarea potențialelor, respectiv curentului, de pe zonele electrodice poroase, care se încarcă electric prin filtrarea soluțiilor de anolit și catolit și realizarea legăturilor electrice, în serie și în paralel, ale celulelor electrochimice elementare (1). 25 27 29 31
5. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...4, **caracterizată prin aceea că** semicelulele (5) sunt identice între ele constructiv, fiind separate de membrana polimerică semipermeabilă (6e), funcționând diferit numai datorită compoziției relativ diferite a soluțiilor de electrolit care circulă prin acestea, circulație care este determinată de poziționarea diferită, prin montaj, a canalelor de distribuție (8) și respectiv de colectare (11), de pe foliile de irigare (6b) și drenaj (6d), poziționare care permite racordarea canalelor de aducțiune și evacuare pentru soluțiile de anolit și catolit. 33 35 37
6. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...5, **caracterizată prin aceea că** foliile care intră în componența pachetului "sandwich": foliile separatoare și izolatoare electric (6a), foliile de irigare (6b) și drenare (6d), foliile electrodice (6c) și foliile semipermeabile (6e), sunt realizate din materiale compozite cu matrici polimerice constituite din polimeri termoplastici, tehnic puri, sau aliaje de polimeri aleși dintre: poliolefine, polihalogenuri de vinil, poliesteri, poliamide, policarbonați, poliacetați cu grad de polimerizare mediu, cuprins în intervalul 30...1500. 39 41 43 45
7. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...6, **caracterizată prin aceea că** matricea polimerică este constituită din polimeri heterocatenari cu greutate moleculară 47

# RO 120939 B1

1 medie în intervalul 6000...30000, de preferință 8000...20000, care au un grad de polimerizare  
de 70...1100, de preferință 90...1000.

3 8. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...7, **caracterizată prin aceea**  
5 **că** matricea polimerică este constituită din polimeri carbocatenari cu greutate moleculară  
medie în intervalul 25000...50000, de preferință 30000...45000, care au un grad de  
polimerizare de 300...1100, de preferință 400...1000.

7 9. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...8, **caracterizată prin aceea**  
9 **că** materialele compozite sunt realizate cu umpluturi pulverulente diverse, alese dintre grafit,  
săruri solubile în apă, elastomeri sub formă de pudră, polimeri, schimbători de ioni.

11 10. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...9, **caracterizată prin aceea**  
13 **că** materialele compozite, din care sunt constituite foliile funcționale ale bateriei de celule  
electrochimice, sunt realizate prin transformarea, într-o primă fază, atât a umpluturilor  
diferite, cât și a materialelor polimerice destinate realizării matricei, în pulberi fine cu o  
granulație adecvată și amestecare.

15 11. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...10, **caracterizată prin aceea**  
17 **că**, pentru zonele compacte nepermeabile și neconductibile electric, din foliile izolatoare (6e),  
din foliile electrodice (6c), precum și din foliile de irigare (6b) și drenaj (6d), la pulberile de  
polimeri termoplastici, se adaugă pulberi de cauciucuri vulcanizate, naturale sau sintetice.

19 12. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...11, **caracterizată prin aceea**  
21 **că**, pentru zonele compacte nepermeabile și conductibile electric (10), din foliile electrodice  
(6c), din foliile de irigare (6b) și din foliile izolatoare (6a), la pulberile din polimeri termo-  
plastici, se adaugă pulberi din electrografit industrial.

23 13. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...12, **caracterizată prin aceea**  
25 **că**, pentru zonele permeabile cu structură poroasă (9), din foliile electrodice (6c), la pulberile  
din polimeri termoplastici, se adaugă pulberi din electrografit industrial amestecat cu pulberi  
din săruri solubile în apă, alese dintre halogenuri, sulfați sau acetați de amoniu sau de  
metale alcaline.

27 14. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...13, **caracterizată prin aceea**  
29 **că**, pentru foliile semipermeabile schimbătoare de ioni (6e), la pulberile din polimeri termo-  
plastici, se adaugă pulberi schimbătoare de ioni acizi și săruri solubile în apă: halogenuri sau  
acetați de amoniu sau de metale alcaline.

31 15. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...14, **caracterizată prin aceea**  
33 **că** materialele compozite, din care sunt constituite foliile funcționale (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) afe-  
35 rente bateriei de celule electrochimice elementare (1), sunt realizate din pulberi polimerice  
și din umpluturi pulverulente constituite din particule cu dimensiuni de 5...5000 μm, de prefe-  
37 rință, 10...800 μm, amestecul bine omogenizat de pulberi polimerice fiind încălzit la tempe-  
raturi aflate în jurul punctului de topire a polimerului matrice, într-un interval situat sub și  
39 peste punctul de topire corespunzând valorilor de 50...100°C, de preferință 20...40°C, presat  
la presiuni de termoplastcompactare de 1...350 daN/cm<sup>2</sup>, de preferință 3...40 daN/cm<sup>2</sup> și,  
apoi, răcit.

41 16. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...15, **caracterizată prin aceea**  
43 **că**, în amestecurile pulverulente, polimer matrice-umplutură, destinate obținerii foliilor elec-  
trodice (6c) și foliilor semipermeabile schimbătoare de ioni (6e), cantitatea de sare solubilă  
45 pulverulentă corespunde realizării, în final, după operațiile de termoplastcompactare, răcire  
și extracție solid-lichid cu apă caldă, a unei fracții de goluri cuprinsă în intervalul 6 și 60%,  
de preferință 30 și 60%.

47 17. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...16, **caracterizată prin aceea**  
49 **că**, în foliile de irigare (6b) și, respectiv, drenaj (6d), sunt înglobate fire cu lumen cu pereți  
parțial perforați (7), care leagă canalele de distribuție (8) și respectiv canalele de colectare

# RO 120939 B1

(11), cu fiecare zonă de irigare, respectiv drenare, care corespund, în urma suprapunerii foliilor la montaj, unei anumite zone din folia electrodică (6c), înglobarea realizându-se fie odată cu termoplastcompactarea amestecului de pulberi, fie ulterior acesteia, prin operații mecanice uzuale. 1

18. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...17, caracterizată prin aceea că foliile funcționale (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) sunt realizate din același polimer termoplastic, ca matrice, astfel: foliile brute unitare din punctul de vedere al compoziției, după operația de termoplastcompactare, se decupează la dimensiunile și forma necesară funcționalității specifice fiecărui tip de folie, îmbinându-le în maniera unui mozaic, pe un suport continuu neted, la care polimerul termoplastic să nu adere, mozaicul astfel realizat fiind supus din nou operației de termoplastcompactare, folia rezultată fiind o folie cu continuitate fizică. 5

19. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...18, caracterizată prin aceea că fiecare folie funcțională (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) este structurată conform unui desen care reprezintă o configurație specială corespunzătoare funcționalității foliei și care definește zone precis conturate, cu proprietăți fizice, chimice și electrochimice. 7

20. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...19, caracterizată prin aceea că electrozii redox folosesc specii electroactive constituite dintr-un amestec de tip chinone-hidrochinone corespondente în stări de oxidare diferite, aflate în echilibru termodinamic reversibil, care trec una în alta, în funcție de concentrația diferită a ionilor de hidrogen din cele două compartimente anodic și catodic ale pilei, potențialele electrozilor fiind diferite în funcție de activitatea diferită a protonilor din anolit și catolit, diferența de potențial, astfel apărută, determinând, la închiderea circuitului electric al pilei, pe o sarcină externă, apariția unui curent electric, care, la trecerea prin pilă, determină transformări în amestecul chinonă-hidrochinonă, echivalente molar, dar în sensuri diferite ale reacției, în cele două compartimente, anodic și catodic, o cantitate prestabilită de produs în stare redusă trecând în compus oxidat, la anod, și o cantitate strict echivalentă de produs, în stare oxidată, trecând în stare redusă la catod, pe ansamblul pilei, cantitățile, în sumă, de compus oxidat și redus în cele două fluxuri de anolit și catolit, rămânând neschimbate, urmând a fi refolosite integral, ca atare, prin reintroducerea lor, ca reactanți proaspeți, în pilă, după ce se corectează concentrația ionilor de hidrogen. 9

21. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...20, caracterizată prin aceea că reacțiile de trecere reversibilă din stare benzoidă în stare chinoidă și invers se desfășoară simultan, în sensuri contrare, pe suprafețele anodice și catodice ale pilei, tensiunea la bornele pilei, în gol, fiind dată de expresia: 13

$$\Delta e = C \frac{RT}{F} \left[ \frac{1}{2} \ln \frac{Q_{\text{catolit}}}{Q_{\text{anolit}}} \frac{H_2Q_{\text{anolit}}}{H_2Q_{\text{catolit}}} - \Delta pH \right] \quad 37$$

în care:

C este o constantă determinată, în principal, de factorii de activitate ai compușilor redox aflați în soluțiile de anolit și catolit; 41

$(Q)_{\text{anolit, catolit}}$  reprezintă concentrațiile molare ale chinonei în catolit și anolit; 43

$(H_2Q)_{\text{anolit, catolit}}$  reprezintă concentrațiile molare ale hidrochinonei în catolit și anolit; 43

$\Delta pH$  este diferența de pH între soluțiile de anolit și catolit; 45

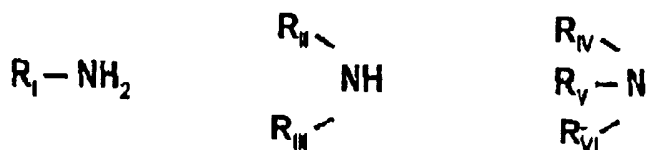
R este constanta universală a gazelor; 45

F este constanta lui Faraday, 47

T reprezintă temperatura absolută. 47

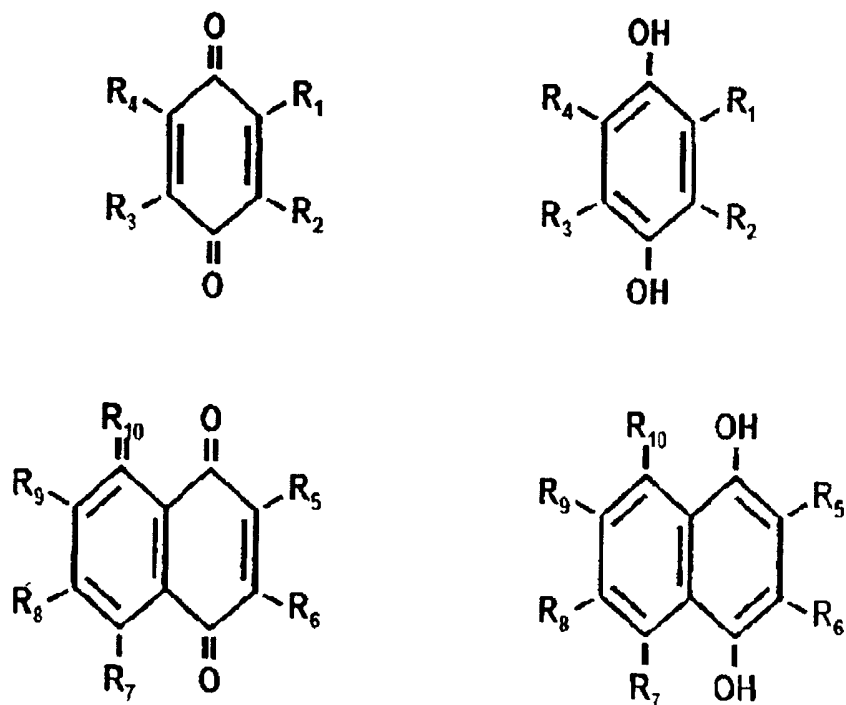
1            22. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...21, **caracterizată prin aceea**  
 3 **că** amestecul redox de substanțe, de tip chinonă-hidrochinonă corespondent utilizat, este  
 realizat în soluțiile de anolit și catolit recirculate în pilă sau în stare solidă, în amestec, în pro-  
 5 porții potrivite, cu praf de grafit, cu granulație corespunzătoare și depus în straturi fixe, în  
 compartimentele anodic și catodic ale pilei.

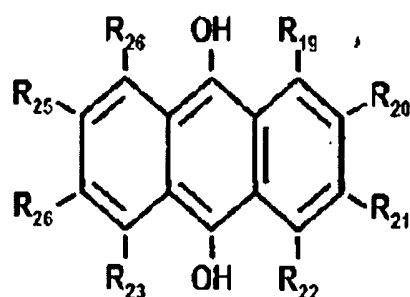
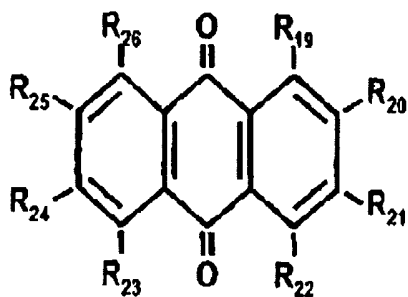
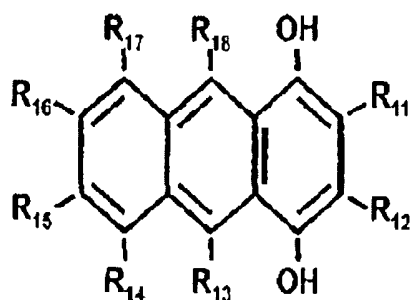
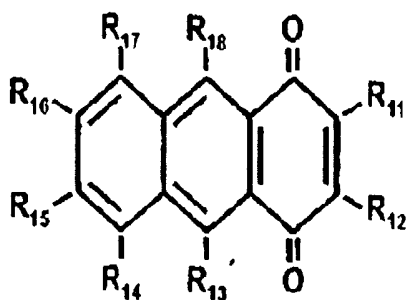
7            23. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...22, **caracterizată prin aceea**  
 9 **că**, pentru realizarea compoziției soluțiilor de electrolit, se utilizează săruri de amoniu sau  
 alchilamoniu, în amestec cu acizii liberi ai acestora și respectiv bazele lor libere, acizii fiind  
 11 aleși dintre: acid fluorhidric, acid clorhidric, acid bromhidric, acid iodhidric, acizi fosforici, acid  
 formic, acid acetic, acid propionic, acid butiric, acid mono, di și tri halogenacetic, acid mono,  
 di și tri halogenpropionic, acid sulfuric, acid tiosulfuric, iar bazele fiind alese dintre: amoniac  
 sau alchilamine primare, secundare sau terțiare cu structura corespunzătoare formulei gene-  
 13 rale I:



15  
 17 în care  $R_I, R_{II}, R_{III}, R_{IV}, R_V, R_{VI}$  reprezintă hidrogen, radicali alchil și/sau aril și, de preferință,  
 19 fiind metilamină, etilamină, propilamină, dimetilamină, dietilamină sau trietilamină.

21            24. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...23, **caracterizată prin aceea**  
**că** amestecul redox de substanțe, de tip chinonă-hidrochinonă, corespondent, este selectat  
 din clasele de substanțe cu structura corespunzătoare formulei generale II:





în care  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}$  și  $R_{22}$  reprezintă hidrogen, halogen, radical alchil și/sau aril, de preferință metil, etil, propil, butil.

25. Pilă electrochimică redox, conform revendicărilor 1...24, **caracterizată prin aceea** că soluțiile de anolit folosite au  $pH$ -ul de 1,7...8, de preferință 2,5...7, iar soluțiile de catolit au  $pH$ -ul de 5...14, de preferință 6...9,5, corespunzând unor diferențe de  $pH, \Delta pH$ , pentru soluțiile aflate în compartimentele anodic și catodic ale pilei, cuprinse în intervalul 2...7.

26. Procedeu de realizare a pilei electrochimice redox, definită în revendicărilor 1...25, **caracterizat prin aceea** că celule electrochimice (1) sunt asamblate prin suprapunere într-un pachet unitar, prin intermediul a două plăci de capăt de strângere (2), rezistente mecanic și izolate electric față de corpul pilei, plăcile (2) fiind strânse cu tiranți de oțel (3), pentru etanșarea celulelor electrochimice și a elementelor aferente, iar pachetul de celule electrochimice (1) este prevăzut, la capete, cu două folii din material compozit grafitic (4), care funcționează ca borne colectoare de curent electric ale bateriei, fiecare celulă electrochimică elementară (1) fiind constituită din câte două semicelule identice constructiv (5), separate printr-o folie semipermeabilă schimbătoare de ioni (6e), fiecare semicelulă (5) fiind compusă dintr-o folie separatoare izolatoare (6a), o folie de irigare cu soluție de electrolit proaspăt (6b), o folie electrodică (6c) și o folie de drenare a electrolitului epuizat (6d), se alimentează continuu pila electrochimică redox, formată prin intermediul unor racorduri (13) și (14), cu soluții de anolit proaspăt și catolit proaspăt, prin intermediul unor pompe (15, 16), soluțiile de anolit epuizat fiind evacuate prin intermediul unui racord (17), iar cele de catolit epuizat, prin intermediul unui racord (19).

27. Procedeu de regenerare a soluțiilor de electrolit epuizate prin mijloace exclusiv termice, **caracterizat prin aceea** că soluțiile de anolit epuizat sunt evacuate printr-un racord (17) și trimise la o coloană de absorbție (18), unde sunt saturate cu amoniac sau alchilamină, devenind soluție de catolit proaspăt, iar soluțiile de catolit epuizat sunt evacuate printr-un racord (19) și trimise prin intermediul unui schimbător de căldură (20), într-un aparat de reacție de hidroliză la cald (21), vaporii de amoniac sau alchilamină, degajați, fiind trimiși în coloana de absorbție (18).

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

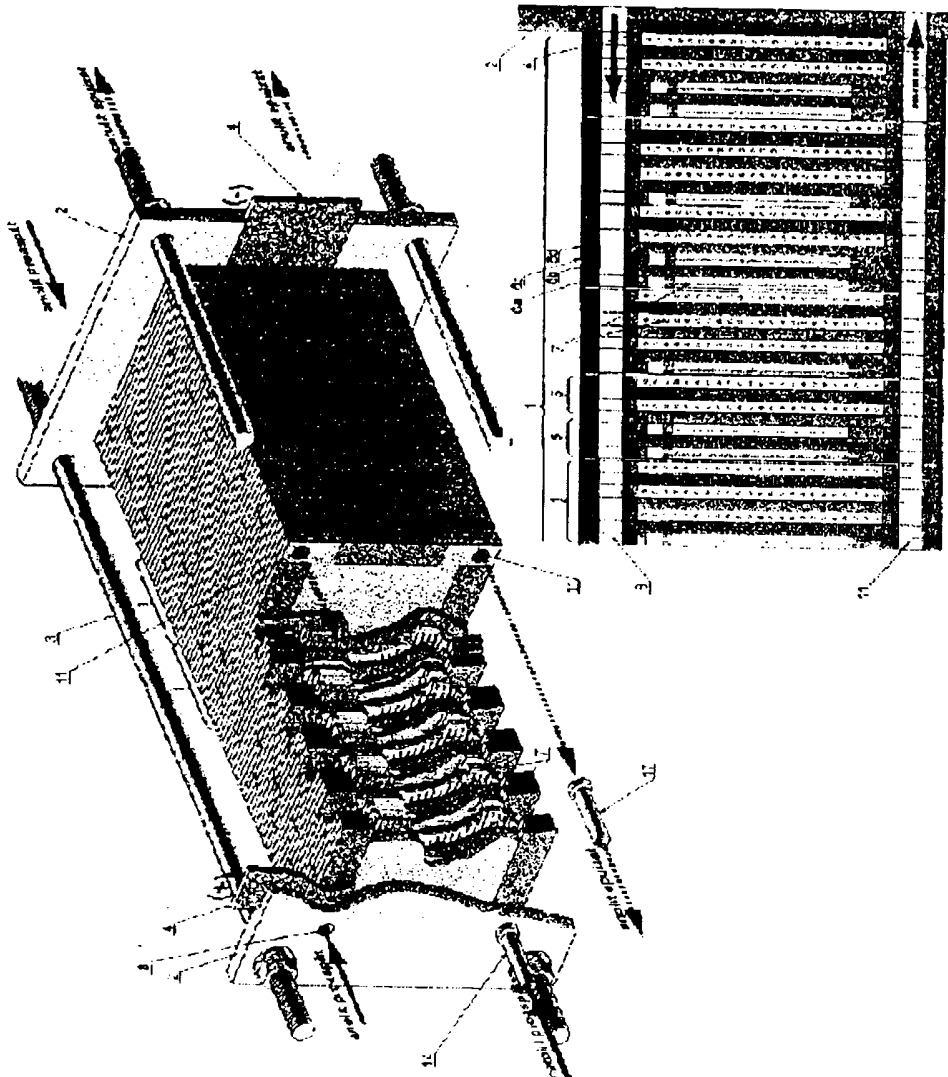


Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

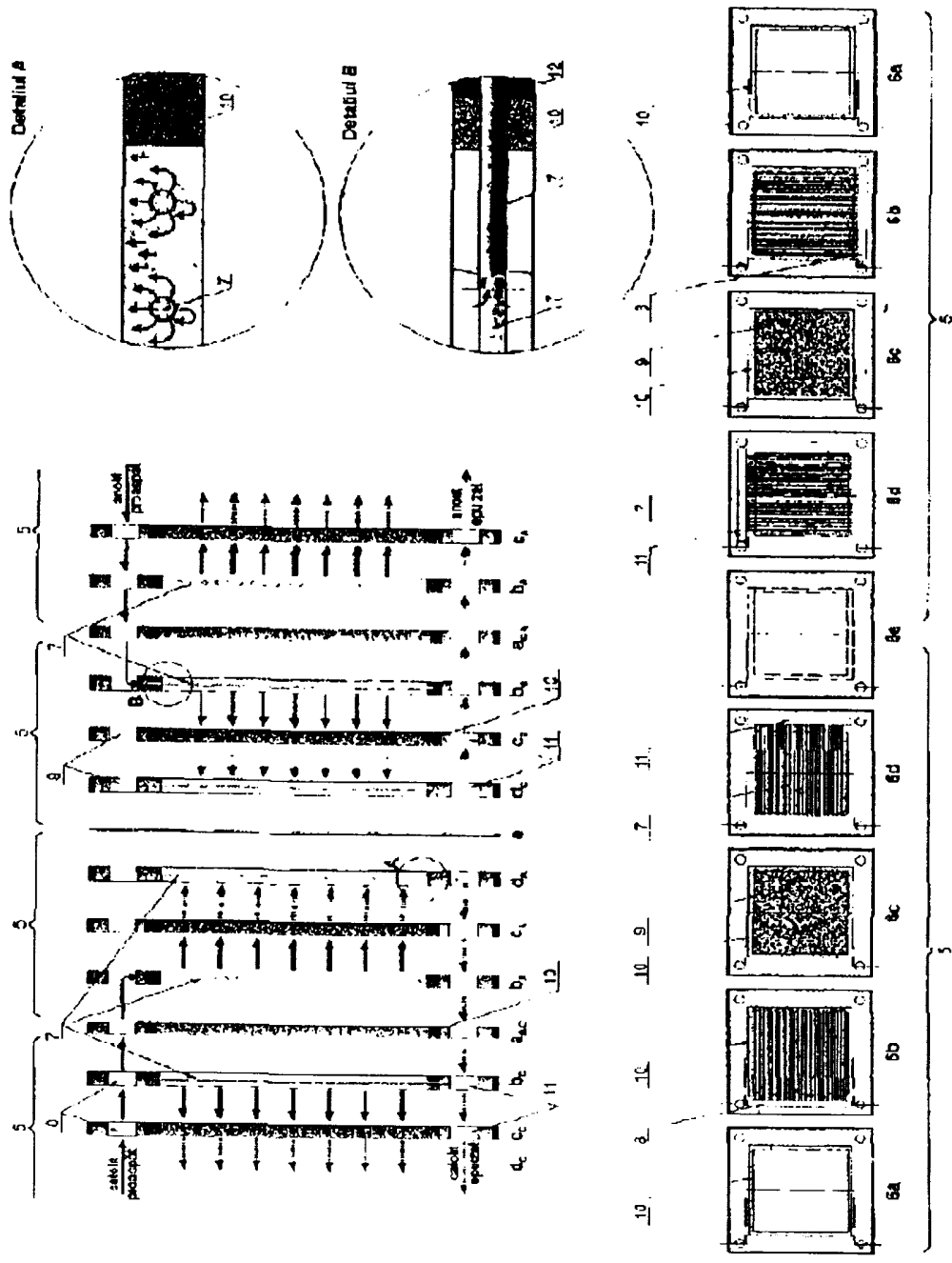


Fig. 2

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

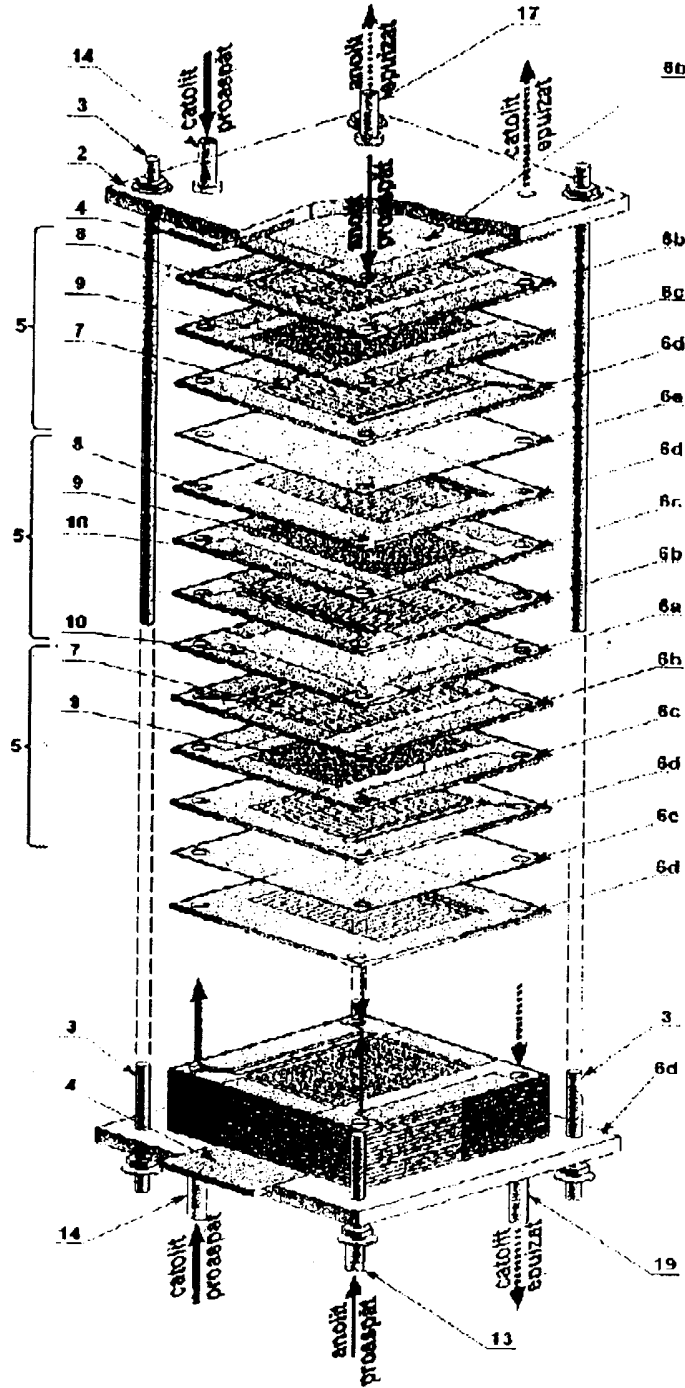


Fig. 3

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

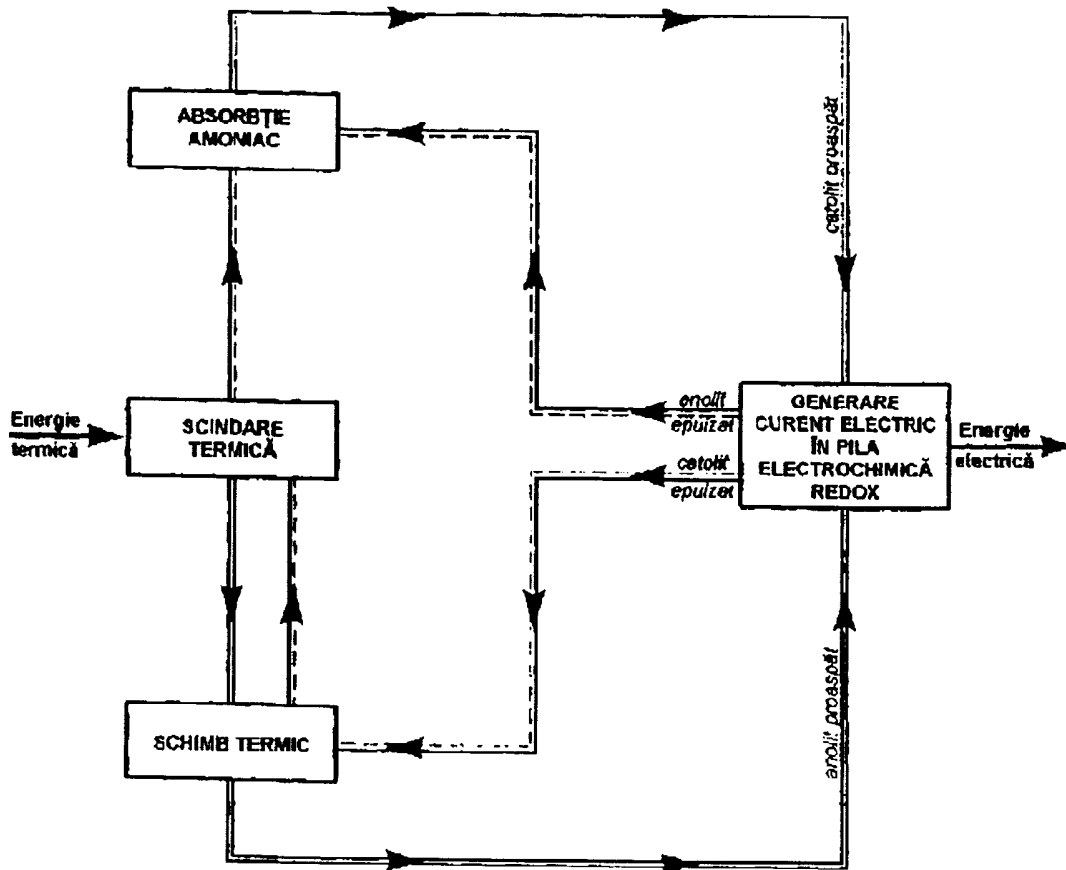


Fig. 4

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

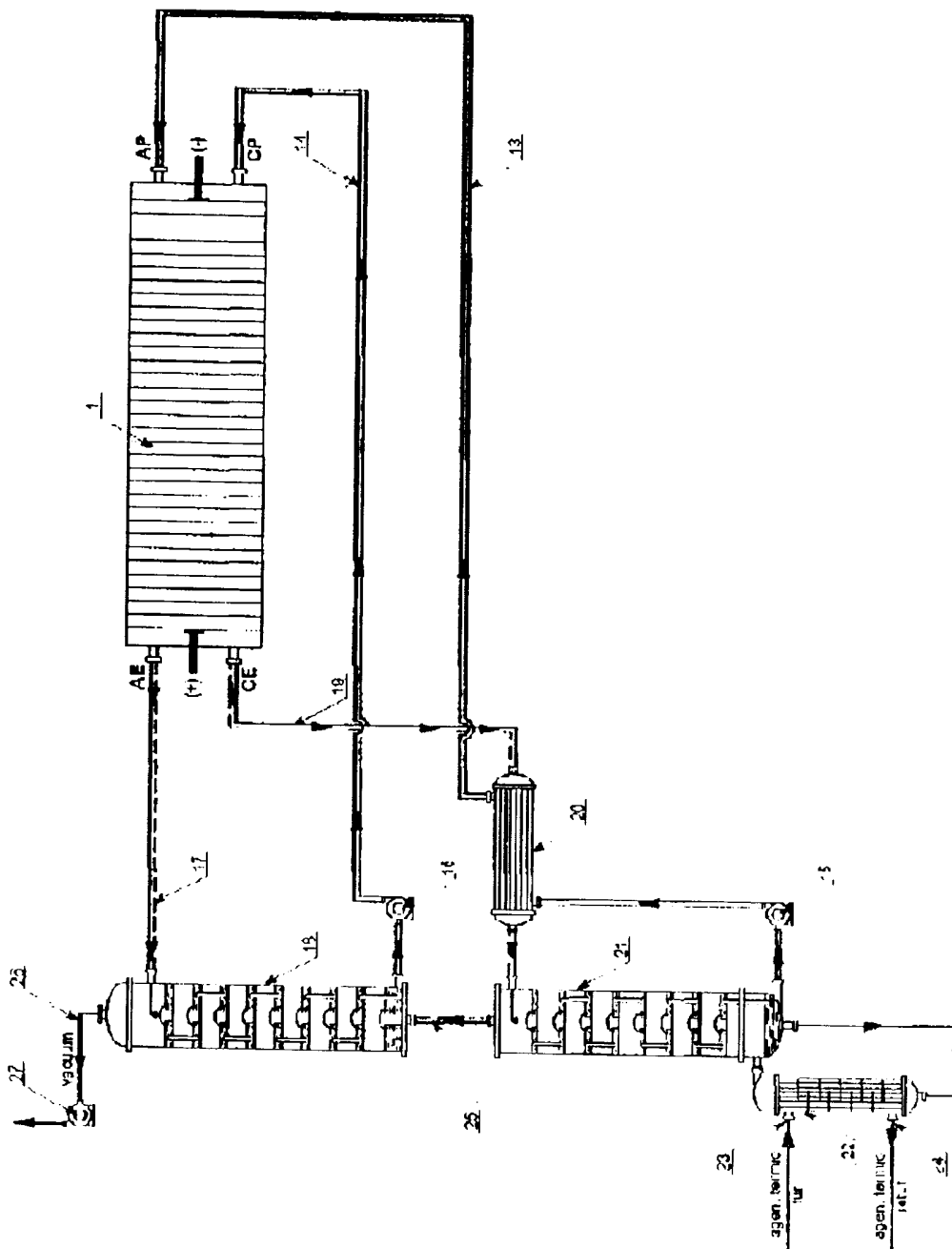


Fig. 5

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

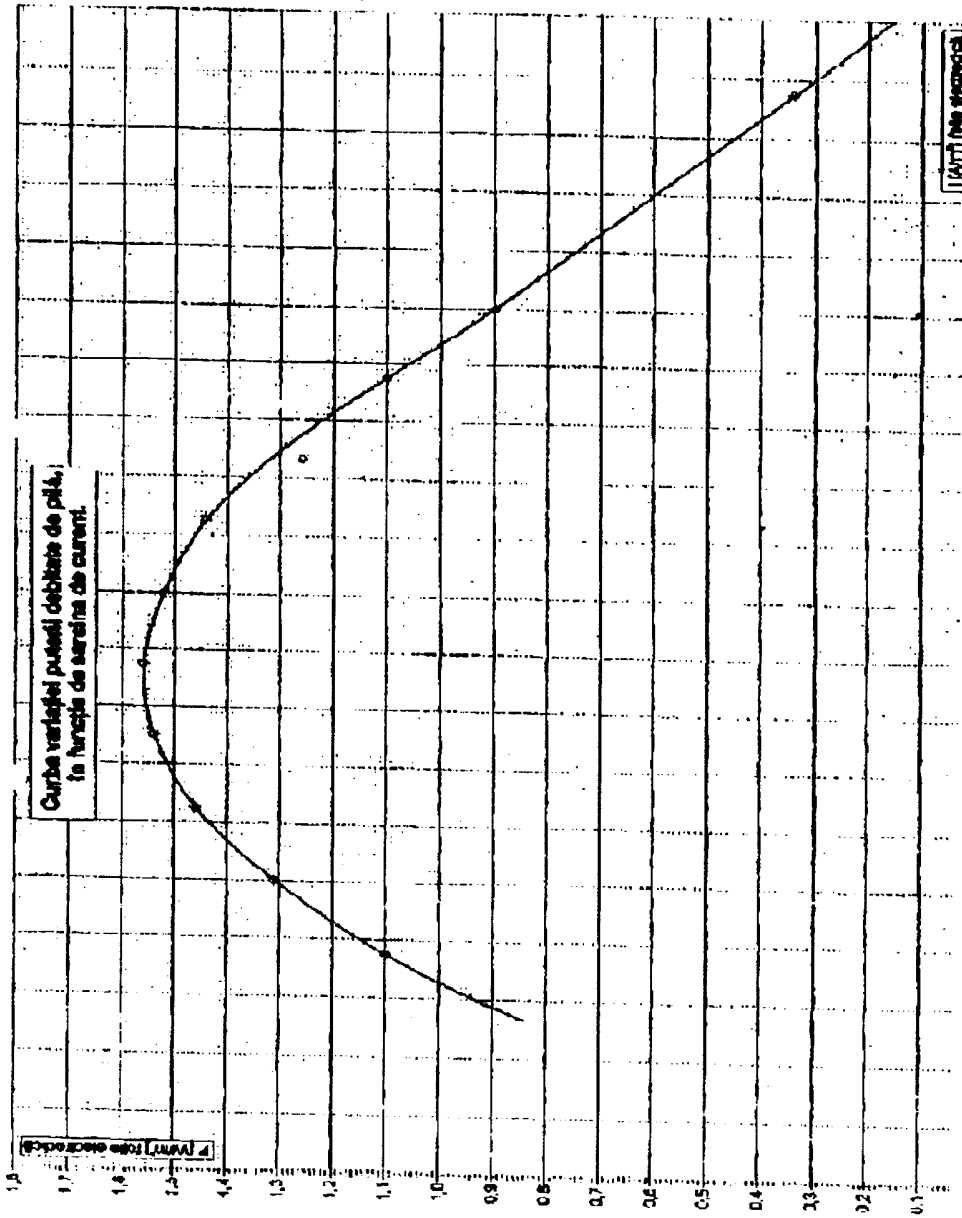


Fig. 6

(51) Int.Cl.

H01M 6/36 (2006.01);

H01M 6/26 (2006.01)

