



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00956

(22) Data de depozit: 05/12/2016

(41) Data publicării cererii:  
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR. 313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• IORDOC MIHAI NICOLAE,  
ALEEA TERASEI NR. 4, BL. E 2, SC. 2, ET. 1,  
AP. 28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• TEISANU ARISTOFAN ALEXANDRU,  
STR. PĂDUROIU NR. 3, BL. B25, SC. 1,  
AP. 1, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BARBU IONELA PAULA,  
ȘOS. PANTELIMON NR. 291, BL. 9, SC. C,  
AP. 109, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) STACK DE 1, 5 KW BAZAT PE CELULE TIP REDOX  
CU RECIRCULARE ÎN REGIM CONTINUU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un stack de 1, 5 KW, bazat pe celule de tip redox cu recirculare în regim continuu, destinat stocării energiei pentru aplicații în domeniul surselor regenerabile. Stack-ul conform invenției este alcătuit din patru subsisteme care conțin, fiecare, 18 elemente redox (20), care sunt prevăzute cu niște distribuitoare de intrare (25, 26) și de recirculare (27, 28) a electrolitului, configurate în paralel și legate electric în serie, fiecare element (20) dispunând de un sistem de alimentare cu electrolit independent, 41 de canale paralele, practicate în ramele (6, 7) fiecărui element redox, care asigură irigarea uniformă a unor electrozi (2, 3) din pâslă de grafit, și determină astfel o funcționare optimă a elementului redox, în care fiecare subsistem este alimentat în paralel, determinând o variație a concentrației în procesul electrochimic în același mod în toate elementele redox.

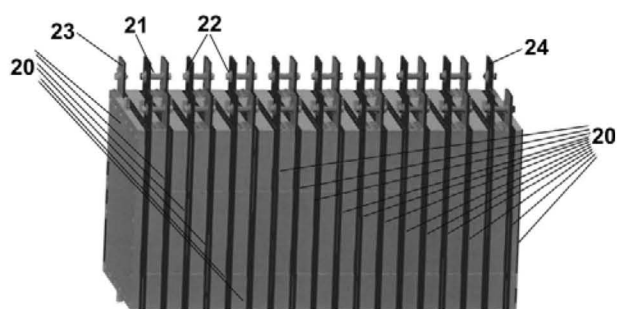
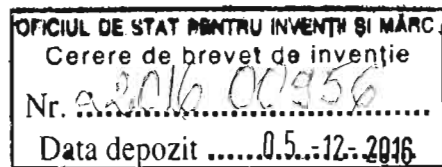


Fig. 2

Revendicări: 1  
Figuri: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art. 32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).





### Stack de 1,5KW bazat pe celule tip redox cu recirculare în regim continuu

Stack de 1,5KW bazat pe celule tip redox cu recirculare în regim continuu destinat stocării de energie pentru aplicații în domeniul surselor regenerabile.

În domeniul surselor de stocare a energiei electrice bazate pe fenomene chimice, *se cunosc soluții tehnice:*

- **Pile de combustie** bazate pe stocarea energiei electrice sub formă de hidrogen și oxigen obținute prin electroliză apei și recombinarea lor în vederea redobândirii stocate în dispozitive speciale.

*Dezavantajele sistemului sunt:*

- stocarea hidrogenului este dificilă, în momentul actual neexistând o soluție tehnică care să evite riscurile manipulării hidrogenului aflat în recipiente presurizate;
- catalizatorii folosiți în pilele de combustie sunt constituiți din metale platnice, deficitare și scumpe; pe parcursul utilizării pilei, catalizatorii se dizolvă treptat în apa rezultată în procesul electrochimic și se pierd;
- randamentul total pe ciclu este limitat de fenomene termodinamice cunoscute la 0.69 (randament teoretic); în realitate, pe tot ciclul – stocare de energie – producere de energie - randamentul nu depășește 52-53%.

- **Acumulatori de energie electrică**, bazate de asemenea pe stocarea de energie electrică în compuși chimici, printr-un proces electrochimic reversibil.

*Dezavantajele sistemului sunt:*

- toate tipurile de acumulatori care se utilizează în prezent prezintă fenomenul pierderii parțiale a energiei stocate prin fenomenul de autodescărcare, cauzat de reacții chimice la interfața care au loc și în absența unui curent de sarcină;
- capacitatea de stocare depinde puternic de temperatură, putând scădea până la 20% din capacitatea nominală la temperaturi scăzute (0°C);
- cele mai multe tipuri de acumulatori chimici sunt afectate de fenomenul de "memorie", care constă în reducerea capacității nominale atunci când încărcarea și descărcarea se face aleator și la 100% din valoarea prescrisă de fabricant.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că, rezolva apariția curgerii preferențiale în urma degradării materialului din care este realizat electrodul (pâslă de grafit, care este aplicat în toate soluțiile constructive cunoscute), ceea ce conduce la scăderea suprafeței pe care are loc schimbul de sarcină într-un element și conduce implicit la scăderea curentului debitat; invenția a rezolvat această problemă prin schimbarea geometriei sistemului de curgere a electrolitului, și anume prin practicarea unor canale paralele pe partea opusă față de membrana. De asemenea sistemul de alimentare cu electrolit al elementelor este în configurație de tip "paralel", având avantajul că, la un moment dat, concentrația electrolitului în specia activă redox este aceeași în toate elementele stack-ului, și deci, toate lucrează în același regim. De asemenea, o altă problemă rezolvată de invenție constă în creșterea densității de energie cu până la 100% prin mărirea solubilității sulfatului de vanadil în soluție apoasă prin adăugarea de electroliți suplimentari.

**Stack de 1,5KW bazat pe celule tip redox cu recirculare în regim continuu**, conform invenției înlătura dezavantajele menționate prin aceea că, este alcătuit din patru subsisteme care conțin fiecare câte 18 elemente redox, care sunt prevăzute cu distribuitoare de intrare și de recirculare a electrolitului configurate în paralel, și legate electric în serie, fiecare element dispunând de un sistem de alimentare cu electrolit independent, asigurându-se astfel depanarea și întreținerea simplă și rapidă; modul de circulație a electrolitului printr-un element se desfășoară prin 41 de canale paralele practicate în ramele respectiv, care asigură irigarea uniformă a electrozilor de pâslă de grafit respectiv și determină astfel funcționarea optimă a elementului; fiecare subsistem fiind alimentat în paralel, variația concentrației speciei care se oxidează, respectiv reduce, în procesul electrochimic variază în același mod în toate elementele; acest fapt permite funcționarea tuturor elementelor într-un regim identic și nu permite apariția diferențelor între rezistența internă ale diferitelor elemente.

#### **Avantajele invenției sunt următoarele:**

- timpul de stocare al energiei este nelimitat;
- capacitate de stocare este de asemenea nelimitată pentru un dispozitiv dat, ea depinzând numai de volumul rezervoarelor de electrolit;
- randamentul pe ciclu întreg (stocare – generare) este mai mare decât al tuturor sistemelor bazate pe stocarea energiei electrice sub forma chimică, existând sisteme care se afla deja pe piața care au un randament de peste 80%;
- timpul de încărcare este cel mai scurt dintre toate sistemele de stocarea de energie chimică, în cazul realimentării cu electrolit;
- durata de viață mare (peste 10 000h);
- siguranță în funcționare;
- poate fi descărcat la valori mari de curent (100% din valoare curentului pe ecuația de funcționare, limitat doar de rezistență internă a unui element);
- nu prezintă fenomenul de “memorie”, putând fi încărcat practic la orice valoare de curent, putând fi astfel mai ușor de integrat în sistemele de energie regenerabilă;

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătura cu figurile 1-7 care reprezintă:

În figura 1, se reprezintă modul de realizare a unei celule redox independente, care este alcătuită astfel:

O membrană schimbătoare de protoni, material: polimer perfloretlenic tip NAFION, **1**, un electrod pozitiv, material: pâslă de grafit, **2**, un electrod negativ, material: pâslă de grafit **3**, un colector de curent pozitiv material: placă de grafit expandat, **4**, un colector de curent negativ, material: placă de grafit expandat, **5**, o ramă compartiment pozitiv, material: placă de polipropilena, **6**, o ramă compartiment negativ, material: placă de polipropilena, **7**, un ștuț de ieșire electrolit din compartimentul pozitiv, material: PVC, electrolit  $V^{4+}$ , **8**, un ștuț de ieșire electrolit din compartimentul negativ, material: PVC, electrolit  $V^{3+}$ , **9**, un ștuț de intrare electrolit în compartimentul pozitiv, material: PVC, electrolit  $V^{5+}$ , **10**,

Un ștuț de intrare electrolit în compartimentul negativ (material: PVC, electrolit  $V^{2+}$ ), **11**, un conector electric al colectorului pozitiv de curent, material: tabla de alamă cu grosimea de 1mm, **12**, un conector electric al colectorului negativ de curent (material: tabla de alamă cu grosimea de 1mm), **13**, 22 de piulițe îngropate de pe partea ramei corespunzătoare compartimentului pozitiv, material: oțel inoxidabil 304, **14**, 22 prezoane, material: oțel inoxidabil 304, **15**, 22 de izolatoare electrice ale ansamblului de strângere material: tub de TEFLON, **16**, alte 22 de piulițe îngropate de pe partea ramei corespunzătoare compartimentului negativ, material: oțel inoxidabil 304, **17**, șase garnituri de etanșare, material: placă de VITON cu grosimea de 1mm, **18**; două șaibe de contact electric, material: alamă cu grosimea de

2mm, **19**.

În figura 2 se reprezintă un ansamblu de 18 celule elementare legate în serie, care este alcătuită astfel: 18 celule elementare redox flow, **20**, 17 juguri de curent filetate, material: bronz, **21**, 17 elemente filetate care asigură montarea jugurilor de curent, material: oțel inoxidabil 304, **22**, o bornă negativă a grupului de 18 celule elementare, material: alamă, **23**, o bornă pozitivă negativ a grupului de 18 celule elementare, material: alamă, **24**.

În figura 3 se reprezintă un grup de 18 celule redox flow montat în rack și racordat la distribuitorul de electrolit, care este alcătuit astfel: un distribuitor de intrare a electrolitului în compartimentul negativ, material: PVC, **25**, un distribuitor de intrare a electrolitului în compartimentul pozitiv, material: PVC, **26**; un distribuitor de ieșire a electrolitului din compartimentul pozitiv, material: PVC, **27**, un distribuitor de ieșire a electrolitului din compartimentul negativ, material: PVC, **28**.

În figura 4 se reprezintă un stack-ul de 72 de celule redox flow, conectate la sistemele de distribuție a electrolitului și de recirculare către tancurile de electrolit a electrolitului care a trecut prin celule, care este alcătuit astfel: patru ansambluri de câte 18 redox flow celule elementare, **29**, opt distribuitoare de intrare a a celor două specii de electrolit în celulele redox flow, **30**, opt distribuitoare de ieșire a celor două specii electrolit din celulele redox flow, **31**, două pompe peristaltice care asigură circulația prin celulele stack-ului a celor două specii de electrolit, **32**, un sistem mecanic de asamblare a stack-ului care conține 72 de celule redox flow elementare, material, oțel tip R44, galvanizat, **33**. Asamblarea grupului de celule și a distribuitoarelor de electrolit este asigurată cu ajutorul unor elemente realizate din tabla de oțel galvanizat, asigurate de asemenea cu ajutorul unor elemente filetate astfel încât atât montarea cât și demontarea sunt ușor de realizat

Modul de funcționare al celulei redox elementare

Electrolitul care conține specia redox activă,  $V^{5+}$ , pătrunde în compartimentul pozitiv prin intermediul ștuțului **8** și este distribuit pe toată suprafața electrodului pozitiv **2** cu ajutorul canalelor cu care este prevăzută rama compartimentului pozitiv; în mod similar, electrolitul care conține specia redox activă  $V^{2+}$  pătrunde în compartimentul negativ prin intermediul ștuțului **9** și este distribuit pe toată suprafața electrodului negativ **3** cu ajutorul canalelor cu care este prevăzută rama compartimentului negativ. Reacția chimică redox are loc prin intermediul membranei schimbătoare de protoni **1**. După reacție, electrolitul din ambele compartimente, care mai conține specii redox active, este evacuat către tancurile de electrolit prin intermediul ștuțurilor **10**, respectiv **11**. Sarcinile electrice sunt preluate prin intermediul colectoarelor de curent **4** respectiv **5** și sunt trimise în circuitul electric al sarcinii prin intermediul conectoarelor electrice **12** respectiv **13**. Șaibele de contact electric **9** asigură o presiune de strângere constantă și uniformă pe suprafața colectoarelor de curent și evită strivirea materialului din care sunt confecționate acestea. Grafitul expandat a fost ales ca soluție tehnică pentru confecționarea colectoarelor de curent deoarece convine din punct de vedere al rezistenței la coroziunea electrolitului. Acest material are însă proprietăți mecanice slabe. Etanșarea compartimentelor în care pătrunde electrolitul este asigurată de garniturile din VITON **18**, iar etanșarea cu ajutorul elementelor de strângere compuse din câte două piulițe îngropate **14** respectiv **17** și prezonul **15**. Izolarea electrică a ansamblului elementelor de strângere se realizează cu ajutorul izolatorului **16**.

Această soluție tehnică permite înlocuirea ușoară a oricărui element care nu mai funcționează normal. Distribuția electrolitului și evacuarea din compartimentele celulelor elementare se realizează prin intermediul unor distribuitoare hidraulice, câte două pentru fiecare grup de câte 18 celule elementare. Circulația lichidului este asigurată de către două pompe peristaltice **32**, care au capacitatea maximă de 4l/minut, corespunzătoare puterii maxime a stack-ului.

Modul de funcționare a grupurilor de câte 18 celule elementare

Electrolitul pătrunde în cele 18 celule elementare prin intermediul distribuitoarelor de electrolit **25** și respectiv **26** și este recirculat prin intermediul distribuitoarelor de electrolit **27** și respectiv **28**.

Asigurarea legării electrice în serie a celor 18 celule elementare este realizată cu ajutorul jugurilor de curent **21** și a elementelor filetate **22**. Fiecare grup de câte 18 celule elementare este prevăzut cu câte o bornă de curent negativă, **23**, respectiv pozitivă, **24**.

Modul de funcționare a stack-ului format din 72 celule elementare (4 grupuri)

Din considerente de asigurare a circulației electrolitului precum și privind simplificarea mentenanței, celulele elementare au fost grupate în 4 grupuri de câte optsprezece celule, **29**. Fiecare grup este prevăzut cu distribuitoare de electrolit **30** respectiv **31**. Legarea în serie între celulele elementare este realizat prin intermediul unor juguri **21** care sunt atașate de colectorii de curent **4** cu ajutorul unor elemente filetate **22**, astfel încât contactul electric este optim iar montarea și demontarea unei celule elementare este foarte simplă. Asamblarea grupului de celule și a distribuitoarelor de electrolit este asigurată cu ajutorul a trei elemente realizate din tabla de oțel galvanizat **33**, asigurate de asemenea cu ajutorul altor elemente filetate (ne figurate) astfel încât atât montarea cât și demontarea sunt ușor de realizat.

Intervenția asupra unui grup împarte se realizează numai mai prin demontarea ansamblului din structura stack-ului mare, apoi prin înlocuirea elementelor defecte.

În figurile 5, 6 și 7 sunt reprezentate vederile laterale, respectiv frontale și de jos ale stack-ului, conform invenției, care conține cele patru grupuri a câte 18 celule elementare.

Ansamblul stack de 1.5KW bazat pe celule tip redox cu recirculare în regim continuu, conform invenției, este format din patru subsisteme, fiecare subsistem fiind alcătuit din câte 18 elemente. Construcția adoptată rezolvă problema accesului rapid în vederea mentenanței și eventualelor înlocuiri ale elementelor, astfel încât, prin demontarea unui număr foarte mic de repere se pot realiza toate aceste operații.

Din punct de vedere al curgerii electrolitului, toate elementele sunt configurate în paralel, fiind alimentate cu electrolit prin intermediul unei pompe peristaltice cu debit reglabil între valoare de 100% (pentru puterea nominală) și până la valoarea minimă de 5%. Din punct de vedere electric, celulele stack-ului, în număr de 72, sunt configurate în serie. Sistemul electronic de achiziție de date asociat stack-ului, controlat de un PLC, asigură monitorizarea funcționării stack-ului și comanda pompa peristaltică în funcție de curentul debitat pe sarcină.

Conform figurii 2, un element, este alcătuit din următoarele părți funcționale:

- Rama de distribuție a electrolitului pe toată suprafața electrodului, conform figurii 1, care este realizată din polipropilena și asigură o suprafață udată de 900cm<sup>2</sup>;
- Rama colectorului de curent, conform figurii 1, care este realizată din grafit expandat, având rolul de a asigura contactul electric cu electrodul și de a transfera curentul generat spre sarcină prin intermediul terminalelor, care este realizată din grafit expandat presat,
- Electrocul, conform figurii 1, care preia curentul electric generat de fenomenele redox ce au loc la interfața cu membrana schimbătoare de protoni, realizat din pâslă de grafit cu suprafața activă de 900cm<sup>2</sup>;
- Membrana schimbătoare de protoni, conform figurii 1, cu suprafața activă de 2 x 900cm<sup>2</sup> care este realizată din polimeri fluorurați tratați chimic în soluții concentrate de acizi minerali. Rolul membranei este de a asigura transferul de sarcină între cele două compartimente ale elementului și de a asigura separarea speciilor redox diferite, prezente în compartimentele elementului în vederea efectuării reacției chimice care generează energia.
- Sistemul de etanșare, conform figurii 1, realizat din elastomeri fluorurați rezistenți la acțiunea electrolitului;
- Sistemul de asamblare, conform figurii 1, constând din elemente filetate, care asigură etanșarea elementului;

- Sistemul de racordare la circuitul de electrolit, conform figurii 1, care constă din fittinguri din polipropilene care asigură înserarea și scoaterea rapidă a unui element din circuitul de fluid.

Stack de 1.5KW bazat pe celule tip redox cu recirculare în regim continuu, conform invenției funcționează în modul următor:

Electrolitul corespunzător compartimentului negativ, respectiv pozitiv al celulelor redox flow elementare este adus la intrarea pompelor peristaltice în mod gravitațional din cele două tancuri de electrolit (nu figurează, deoarece nu fac obiectul revendicării), de unde, prin intermediul distribuitorilor de intrare este trimis în celulele elementare. Pompa este acționată astfel încât debitul de electrolit este fie constant, fie proporțional cu puterea debitată pe sarcină. După ce reacția electrochimică a avut loc, iar o parte din ioni corespunzători speciilor active sau redus, respectiv oxidat în cursul reacției chimice redox, electrolitul, care mai conține specii ionice active este recirculat către tancuri. Pentru buna funcționare a stack-ului, supravegherea tensiunilor electrice pe fiecare celulă elementară trebuie făcută atât la încărcare cât și la descărcare.

Spre deosebire de stack-urile utilizate în prezent, stack-ul conform invenției permite remedierea defecțiunilor (căderilor) prin înlocuirea discretă a unui singur element, fără demontarea întregului ansamblu, care de obicei conduce la înlocuirea în totalitate a elementelor de electrochimie și etanșare; Determinarea funcționării corecte se face ca și în cazul stack-urilor existente în prezent prin monitorizarea tensiunii pe fiecare element în parte și reclamarea defecțiunii în momentul în care abaterea de la valorile prescrise depășește 20%;

De asemenea, spre deosebire de sistemele similare actuale, la care circulația fluidului se face în configurație "în serie", fiecare subsistem este alimentat în paralel, astfel încât variația concentrației speciei care se oxidează, respectiv reduce, în procesul electrochimic variază în același fel în toate elementele. Acest fapt permite funcționarea tuturor elementelor într-un regim identic și nu permite apariția diferențelor între rezistența internă ale diferitelor elemente. În acest fel este evitată uzura prematură și apariția defecțiunilor și scăderilor de randament.

Noutatea constă în modul de circulație a electrolitului printr-un element care se desfășoară prin 41 de canale paralele, care asigură irigarea uniformă a electrodului de pâslă de grafit și determină astfel funcționarea optimă a elementului. De asemenea, spre deosebire de sistemele similare actuale, la care circulația fluidului se face în configurație "în serie", fiecare subsistem este alimentat în paralel, astfel încât variația concentrației speciei care se oxidează, respectiv reduce, în procesul electrochimic variază în același fel în toate elementele. Acest fapt permite funcționarea tuturor elementelor într-un regim identic și nu permite apariția diferențelor între rezistența internă ale diferitelor elemente. În acest fel este evitată uzura prematură și apariția defecțiunilor și scăderilor de randament.

## Revendicare

Stack de 1.5KW bazat pe celule tip redox cu recirculare în regim continuu, caracterizat prin aceea că, este alcătuit din patru subsisteme care conțin fiecare câte 18 elemente redox (20), care sunt prevăzute cu distribuitoare de intrare (25), (26) și de recirculare (27), (28) a electrolitului configurate în paralel, și legate electric în serie, fiecare element (20) dispunând de un sistem de alimentare cu electrolit independent, asigurându-se astfel depanarea și întreținerea simplă și rapidă; modul de circulație a electrolitului printr-un element (20) se desfășoară prin 41 de canale paralele practicate în ramele (6) respectiv (7), care asigură irigarea uniformă a electrozilor de pâslă de grafit (2) respectiv (3) și determină astfel funcționarea optimă a elementului (20); fiecare subsistem fiind alimentat în paralel, variația concentrației speciei care se oxidează, respectiv reduce, în procesul electrochimic variază în același mod în toate elementele (20); acest fapt permite funcționarea tuturor elementelor (20) într-un regim identic și nu permite apariția diferențelor între rezistența internă ale diferitelor elemente.

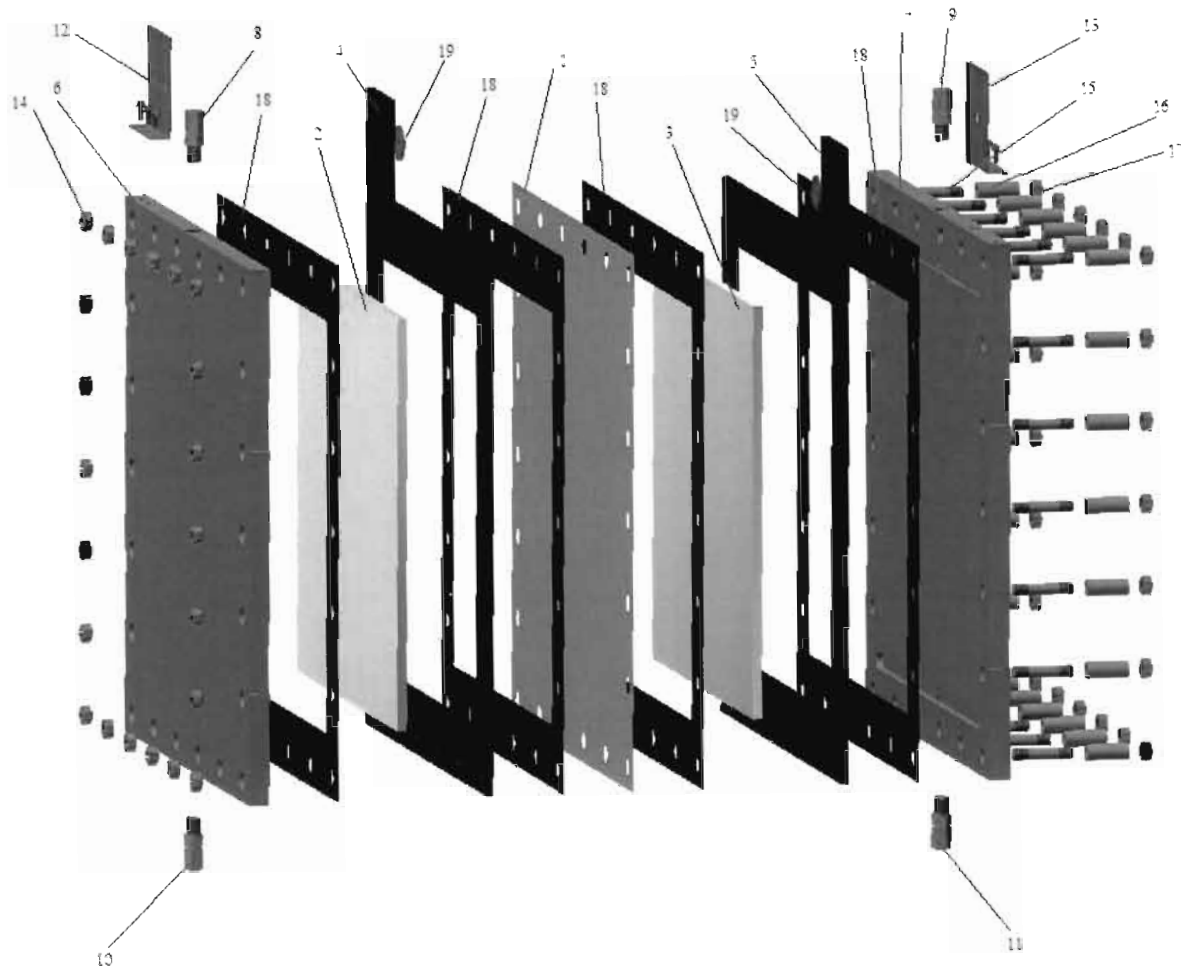


Figura 1



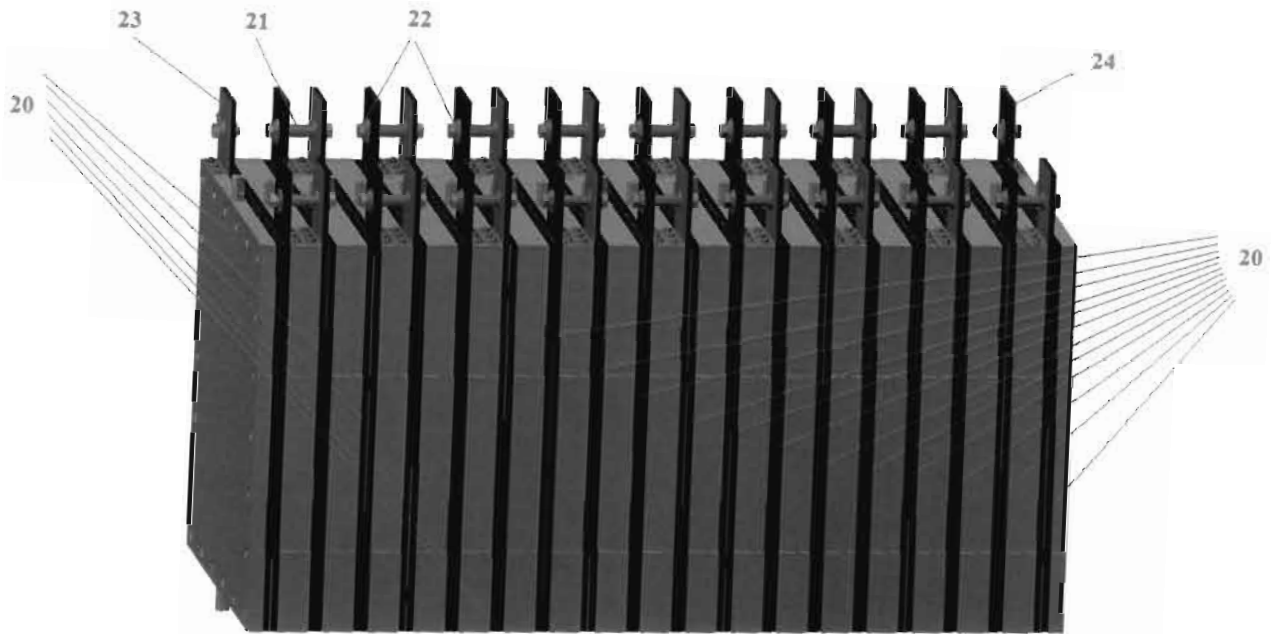


Figura 2

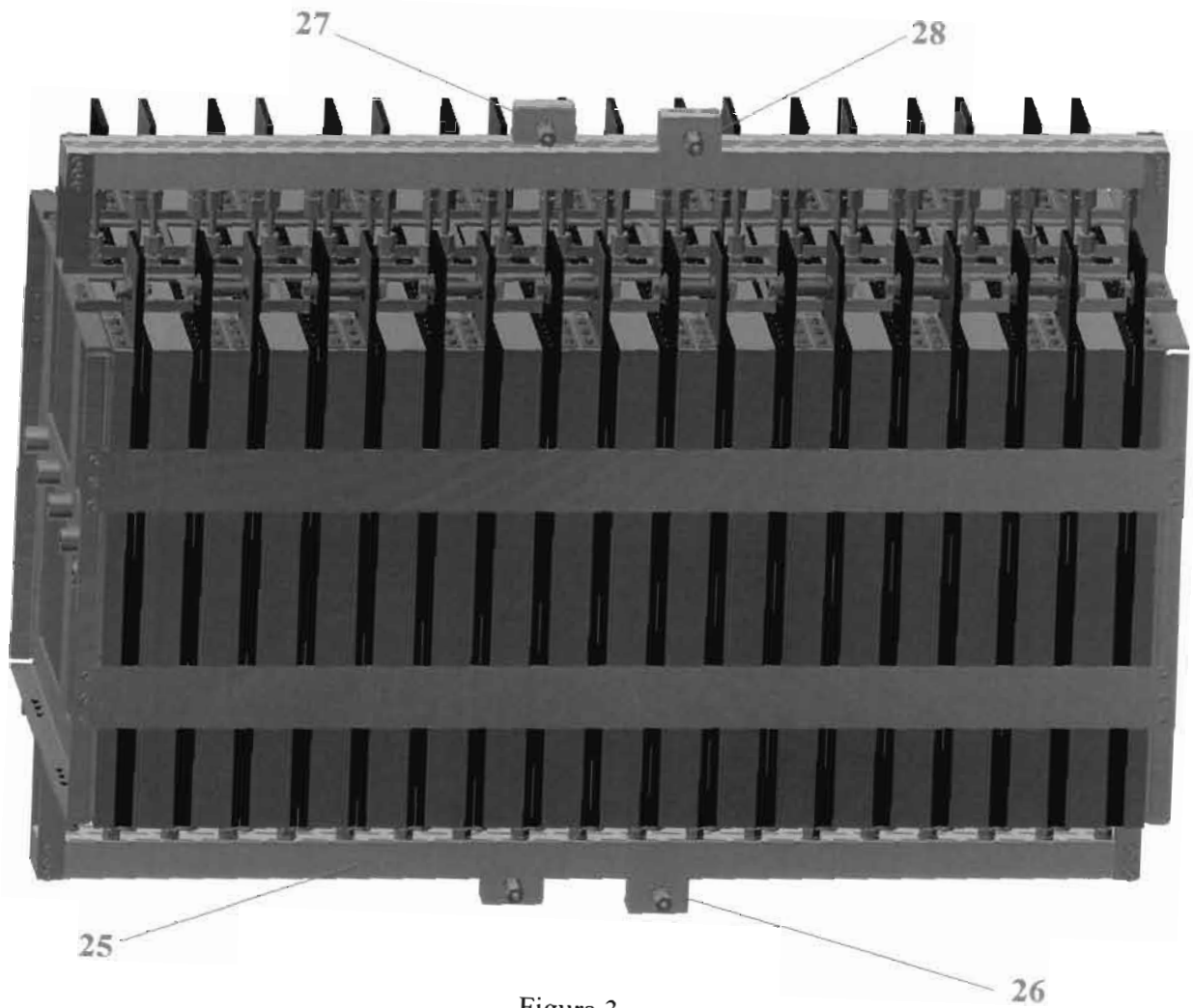


Figura 3

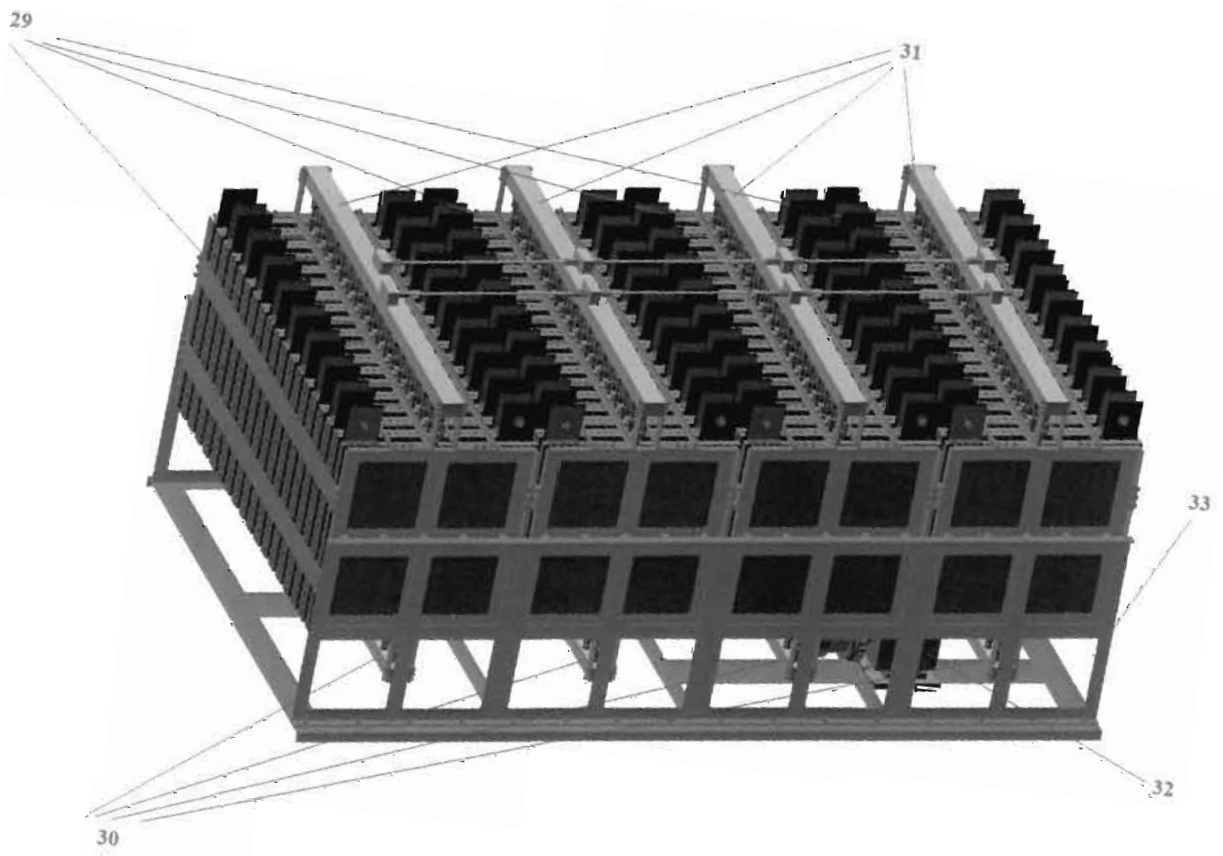


Figura 4

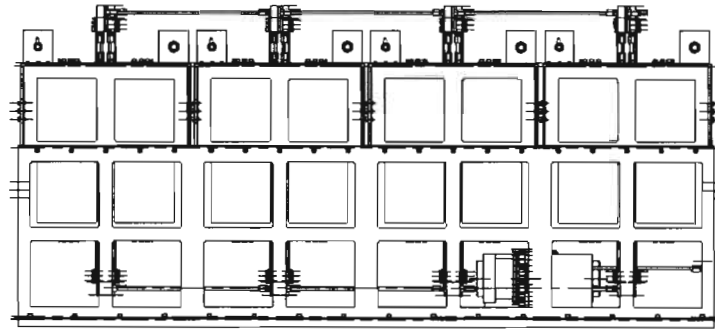


Figura 5

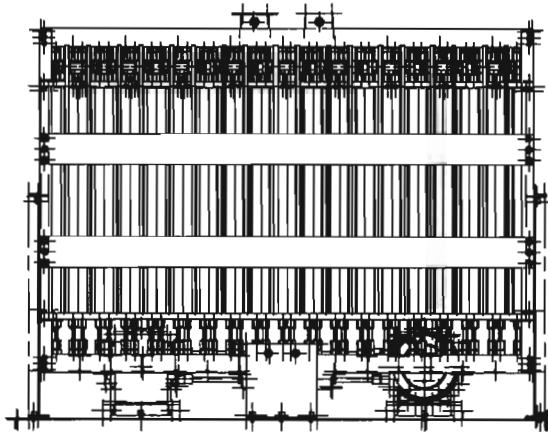


Figura 6



Figura 7