



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00605**

(22) Data de depozit: **27.06.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.12.2011 BOPI nr. **12/2011**

(71) Solicitant:
• **IONESCU CAZEMIR BENEDICT,**
STR. GEORGE ENESCU NR. 45, SAT
VLĂDICEASCA, SNAGOV, IF, RO;
• **RADU R. RADU, BD. DECEBAL NR. 17,**
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **IONESCU CAZEMIR BENEDICT,**
STR. GEORGE ENESCU NR. 45, SAT
VLĂDICEASCA, SNAGOV, IF, RO;
• **RADU R. RADU, BD. DECEBAL NR. 17,**
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art.35
alin.(20) din HG nr.547/2008*

(54) MIEZ CU NANO-NICHEL, PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA ȘI INSTALAȚIE PENTRU PRODUCȚIA DE ENERGIE TERMICĂ, ECHIPATĂ CU ASTFEL DE MIEZ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un miez cu nano-nichel, la un procedeu de obținere a acestuia și la o instalație echipată cu un astfel de miez, care produce energie termică. Miezul conform invenției este format dintr-un burete suport cu conductivitate termică ridicată, ca, de exemplu, cupru, nichel, fier, oțel inox, carbon grafitat, carbură de titan și altele asemenea, pe care este depusă o matrice din carbon grafitat cu pori deschși, cu diametrul porilor cuprins între 3...50 nm, care conține în mesoporii deschși nano-cristale de nichel, în porii deschși ai buretelui suportaflându-se un metal alcalin, ca sodiu, potasiu, sau un aliaj al acestora, împreună cu un sistem de catalizatori. Procedeu conform invenției constă în sinteza unei matrice de carbon grafitat, pe pereții celulelor cu porozitate deschisă, utilizând, ca matriță cu arhitectură controlată, un silicat sau un aluminosilicat; porii formați vor servi ca matrice în care se depun nanocristalele de nichel, iar în final porii deschși ai buretelui suport se umplu cu metal alcalin și cu celelalte componente ale sistemului catalitic. Instalația echipată cu unul sau mai multe miezuri cu nanonichel, conform invenției, este formată dintr-un sistem de producere a energiei termice, un sistem de preîncălzire și declanșare a reacțiilor, un sistem schimbător de căldură, tip termosifon, a cărui zonă de evaporare-fierbere este formată dintr-un cilindru (5) metalic, de cupru sau aluminiu, în care sunt săpate niște canale (6) de fierbere cu o rezistență (12) de încălzire a recipientului (1) de producere a căldurii, închis cu un capac (2), o

conductă (3) de alimentare cu hidrogen, prevăzută cu un robinet (4), o zonă de condensare-răcire formată dintr-o cupolă (8) fixată deasupra cilindrului (5) printr-o flanșă (7), o conductă (10) cu un robinet (11) și o serpentină (9) prin care circulă fluidul secundar de răcire și sistemul de izolare termică, și un scut de protecție antiradiații.

Revendicări: 3
Figuri: 8

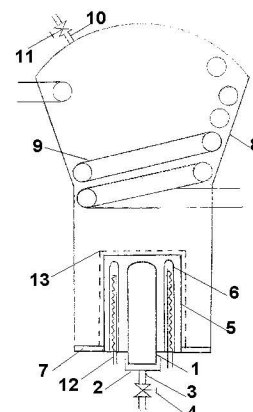


Fig. 4



Miez cu nano-nichel, procedeu de obținere a acestuia și instalație pentru producția de energie termică, echipată cu astfel de miez

Descrierea invenției

Prezenta invenție propune un procedeu și o instalație care generează energie termică, utilizând sistemul nichel-hidrogen. Nano-particulele de nichel absorb hidrogen atomic între nodurile rețelei cristaline. În anumite condiții experimentale acest fenomen poate genera o reacție între nucleele de hidrogen absorbit și nucleele de nichel din nodurile rețelei cristaline, reacție ce are ca efect secundar degajarea unei cantități de energie termică, ce depășește cu mult ordinul de mărime al energiei de reacție din procesele chimice. Acest fapt dă indicii asupra naturii nucleare a interacției între nucleele de nichel și hidrogen.

Procedeu și instalația propusă realizează un control mai precis al temperaturii miezului de nano-nichel, temperatură de care depinde procesul de generare al energiei termice. Controlul strict al temperaturii se realizează atât prin modul de structurare a miezului de nano-nichel cât și prin construcția instalației pentru extragerea energiei termice generate.

Realizări anterioare

Degajări de energie termică și radiații gama la încărcarea cristalelor metalice cu hidrogen au fost semnalate în literatura de specialitate din ultimii zeci de ani. Inițial atenția a fost acordată sistemului paladiu-deuteriu, în urma publicării în 1989 de către Fleischmann și Ponce a fuziunii la rece între nucleele de deuteriu absorbite în rețeaua cristalină a paladiului [1]. În cazul lor încărcarea rețelei cristaline a paladiului se făcea în urma unui proces de electroliză a apei grele. Lipsa de reproductibilitate a experimentelor ulterioare a împiedicat dezvoltarea de aplicații industriale.

Japonezul Yoshiaki Arata a brevetat și a făcut demonstrația unui aparat funcțional care producea energie termică în exces, în urma fuziunii dintre nucleele de deuteriu absorbite în rețeaua cristalină a nano-paladiului [2][3]. Arata încarcă pulberea de nano-paladiu la o temperatură ușor superioară temperaturii Debye a paladiului, temperatură la care absorbția deuteriului este maximă, ca urmare a spațiului lărgit dintre nodurile rețelei paladiului. Scăderea diametrului cristalelor de paladiu favoriza de asemenea absorbția nucleelor de deuteriu ca urmare a creșterii elasticității legăturilor dintre nodurile rețelei cristaline. Arata produce nano-paladiu printr-un procedeu brevetat [4], care conduce la particule de nano-paladiu cu diametrul 3 - 4 nano-metri, dispersate într-o matrice de oxid de zirconiu. Reactorul lui Arata nu a fost aplicat pe scară industrială din cauza materialelor scumpe implicate: paladiul și deuteriul.

Biofizicianul Francesco Piantelli observă pentru prima dată în 1989 exces de energie termică în sistemul nichel-hidrogen și patentează metoda și parat de producere a energiei termice în 1995 [5] și 2010 [6]. Deși în cercetările sale Piantelli demonstrează

clare producerea de reacții nucleare însoțite de exces de căldură, neutroni și raze gama în rețeaua cristalină a nichelului încărcat cu hidrogen, în lucrările publicate [7] [8], el nu reușește să realizeze un prototip care să funcționeze în condiții practice.

Prima demonstrație a unui aparat care produce exces de energie în condiții practice, utilizând sistemul nichel-hidrogen, a fost făcută de Andrea Rossi la 14 ianuarie 2011 la Bologna. Rossi este autorul a două cereri internaționale de brevet [9] [10]. Aparatul lui Rossi este alcătuit în principal dintr-un tub de metal în care se află nano-nichel în atmosferă de hidrogen la o presiune de 2 - 20 bari. Pentru declanșarea producției de energie calorică acest tub este preîncălzit cu o rezistență electrică, la o temperatură cuprinsă între 150°C - 500°C, după care reacția se amorsează și o cantitate mare de căldură este degajată. Căldura propusă este preluată de apa dintr-o manta care înconjură tubul cu pulbere de nano-nichel. Totodată aparatul este prevăzut cu un scut pentru absorbirea radiațiilor care pot apărea pe durata funcționării. Raportul între energia furnizată de rezistența de încălzire și totalul energiei calorice degajate este de $1 \div 8$, $1 \div 10$, aparatul producând $12 \div 15$ kWh. Creșterea acestui raport sau realizarea aparatului la o scară mai mare face dificilă menținerea reacției sub control, în cazul aparatului construit conform brevetului lui Rossi.

Degajarea anormală de căldură în cadrul unor procese chimice a constituit subiectul și unor articole publicate de Randell L. Mills. Mills susține că hidrogenul atomic, în urma unor reacții catalitice cu anumiți ioni a căror stare de ionizare are o energie de ionizare de 27,2 eV sau multiplu de 27,2 eV, poate trece într-o stare subfundamentală cu mare cedare de energie. Această energie este cedată neradiativ catalizatorului capabil să o accepte. Pentru a putea accepta acest transfer neradiativ, de regulă catalizatorul trebuie să treacă într-o stare ionizată a cărei energie să fie egală sau multiplu întreg cu energia cedată de hidrogenul trecut în stare subfundamentală. Un astfel de catalizator pentru formarea hidrogenului în stare subfundamentală (numit hydrino atom de către Mills) este potasiul. Tripla ionizare a potasiului, atunci când $K \rightarrow K^{3+} + 3e$ are o entalpie de reacție de 81,776 eV, ceea ce este echivalent cu $3 \times 27,2$ eV. O intensă emisie de radiație în zona ultravioletului extrem a fost observată la încălzirea hidrogenului atomic în prezența atomilor de potasiu. Hidrogenul în stare subfundamentală rezultat, are un diametru mult mai mic decât atomul de hidrogen aflat în stare fundamentală și ca urmare o mare capacitate de inserție în spațiul intercristalin. Acest hidrogen « hydrino » va forma un ion de hidrură care poate fi observat spectroscopic la frecvența de 110 nm [11] [12].

Din analiza studiilor și realizărilor anterior publicate, rezultă posibilitatea clară a unei degajări mari de căldură în sistemul nichel-hidrogen atunci când sunt îndeplinite concomitent anumite condiții.

Aceste condiții pot fi enumerate astfel:

1. Gradul de încărcare cu hidrogen al rețelei cristaline a nichelului. Un grad ridicat de încărcare se realizează prin :
 - 1.a) Divizarea înaltă a cristalului de nichel până la dimensiuni de ordinul nanometrilor. Înalta divizare a cristalului de nichel asigură o mare suprafață de contact între nichel și hidrogen și în același timp o creștere a elasticității legăturilor dintre nodurile rețelei cristaline. Prin creșterea elasticității nodurilor rețelei cristaline este influențată pozitiv capacitatea de găzduire a nucleelor de hidrogen în spațiul intercristalin al nichelului. Păstrarea gradului înalt de divizare a cristalului de

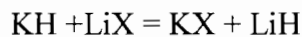
nichel este foarte importantă, deoarece la temperatura la care are loc reacția de degajare de căldură, există o mare tendință a nano-particulelor de nichel, spre sinterizare, deci spre unirea lor în particule tot mai mari. Anularea tendinței de sinterizare se face prin izolarea și blocarea nano-cristalelor de nichel sau paladiu într-o matriță ceramică de oxid de zirconiu [4].

1.b) Temperatura la care se face absorbția maximă de hidrogen este temperatura Debye a structurii cristaline a metalului plus 20 - 30°C. Pentru nichel temperatura Debye este 450 grade K, adică 177°C.

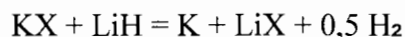
1.c) Desorbția efectuată asupra nano-cristalelor de nichel. Pentru obținerea unei încărcări maxime cu hidrogen a nano-nichelului este necesară desorbția anterioară a altor specii moleculare sau atomice ce ar putea bloca suprafața nano-cristalelor. Pentru aceasta nano-cristalele se supun unui proces de desorbție, condus la o temperatură cuprinsă între 350°C ÷ 500°C și vid înaintat ($p < 10^{-4} \div 10^{-7}$ mbarr) [13] [14].

1.d) Presiunea hidrogenului gazos favorizează pătrunderea nucleelor de H în spațiul intercristalin al nichelului. Presiunea hidrogenului este utilizată în intervalul 2 ÷ 25 barr [5] [9] [10].

2. Gradul de cristalinitate, ordonare a rețelei nano-particulelor de nichel. Reacțiile dintre hidrogenul absorbit în rețea și nucleele atomilor de nichel din nodurile rețelei, se produc sub presiunea vibrațiilor nodurilor rețelei cristaline. Lipsa unui grad înalt de cristalinitate conduce la imposibilitatea realizării reacțiilor și implicit la încetarea degajării de căldură.
3. Existența unui sistem catalitic regenerativ, care să asigure alimentarea cu hidrogen atomic reactiv, eventual hidrogen aflat în stare subfundamentală (hydrino atomi) cu diametrul atomic redus este o altă condiție ce trebuie asigurată. Conform referinței bibliografice [12], un sistem catalitic ce produce hydrino atomi este sistemul format din următoarele reacții chimice:



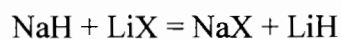
unde X este Cl sau Br, și



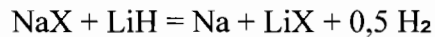
În a doua reacție K este mai volatil decât Li, din această cauză se evaporă și echilibrul reacției se deplasează spre dreapta. K evaporat condensează într-o zonă mai rece a reactorului unde împreună cu hidrogenul proaspăt introdus, regenerează KH.

În regenerarea KH are rol și matricea de carbon grafitat care găzduiește nano-nichelul. Carbonul grafitat reacționează cu K, pentru a forma compuși de intercalare între straturile de grafit. Ulterior, acești compuși de intercalare pot lega hidrogen între straturile de grafit catalizând formarea KH. Urme de antracen și fenantren aflate în matricea de carbon grafitat acționează ca și catalizator în regenerarea KH.

O altă pereche de reacții chimice folosite la obținerea hydrino hidrogenului este:



unde X = Cl, Br și



Alt sistem catalitic generator de hidrino este nichelul Raney, dopat cu 0,5 ÷ 1 % NaOH și Na metalic [11].

Mills recomandă ca sistem generator de hidrino și MoI_2 și hidrogen atomic.

În conceperea procedurii de obținere a miezului de nano-nichel și instalației propuse în acest brevet, s-a plecat de la necesitatea realizării simultane a tuturor condițiilor enumerate mai sus. Realizarea acestor condiții se face atât prin modul de obținere a nano-nichelului cât și prin controlul strict al temperaturii în masa de nano-nichel a reactorului.

Întrucât încărcarea rețelei cristaline cu hidrogen, declanșarea reacțiilor în spațiul intercrystalin și menținerea acestora, se face în condiții stricte de temperatură, ieșirea din intervalul de temperatură admis ducând la încetarea reacției sau chiar la distrugerea sistemului de nano-cristale, controlul precis al temperaturii devine cheia utilizării practice a căldurii degajate în sistemul nichel-hidrogen. Reactorul încetează să funcționeze la scădere sau creșterea temperaturii dincolo de intervalul admis.

Controlul temperaturii trebuie asigurat în trei etape distincte:

- 1) Etapa preîncălzirii nano-nichelului în vederea încărcării cu hidrogen. Este importantă asigurarea temperaturii optime pe durata încărcării rețelei cristaline cu hidrogen.
- 2) Etapa declanșării reacțiilor din interiorul rețelei cristaline. Declanșarea reacțiilor este condiționată de posibilitatea variației rapide a temperaturii în masa reactorului, pentru producerea șocului termic necesar.
- 3) Etapa exploatarea căldurii produse prin reacțiile din interiorul rețelei cristaline. În această etapă devine foarte important modul de extracție a căldurii produse. O extragere în exces a căldurii, duce la o scădere a temperaturii nano-nichelului, sub temperatura la care vibrațiile cristaline întrețin reacțiile din interiorul rețelei și ca urmare, la încetarea producerii de energie. O extragere insuficientă, conduce la creșterea temperaturii în rețeaua cristalină, până la nivelul la care aceasta se dezorganizează și vibrațiile nodurilor nu mai asigură sincronicitatea necesară desfășurării reacțiilor. În plus, creșterea temperaturii masei peste o anumită valoare poate conduce și la pierderea ireversibilă a stării de divizare a nano-nichelului ca urmare a sinterizării.

Descrierea procedurii de obținere a miezului de nano-nichel și a instalației de producere a energiei termice

Elementele de noutate propuse se referă la structura miezului, la procedeul de obținere a acestuia și a instalației pentru producerea de energie termică, care sunt subordonate cerinței de control strict a temperaturii miezului de nano-nichel. S-a avut în vedere creșterea conductivității miezului de nano-nichel, asigurarea extragerii unui flux de căldură ridicat concomitent cu asigurarea unui sistem de autoreglare intrinsec

schimbătorului de căldură, destinat stabilizării temperaturii miezului cu nano-nichel, în intervalul de temperatură impus.

Descrierea metodei de obținere a miezului pe bază de nano-nichel

Miezul are o structură complexă având ca suport un burete cu pori deschiși. În figura numărul 1 este prezentată o secțiune prin sistemul de generare a energiei termice alcătuit din: recipient metalic sub presiune 1, capac 2, prevăzut cu conductă de alimentare hidrogen 3, garnitură de cupru pentru etanșare 4 și din miezul cu nano-nichel al instalației. Pe pereții celulelor buretelui 6 este generată o matrice de carbon grafitat 7 cu mesoporozitate controlată în porii 8 căreia sunt distribuite particulele de nano-nichel. Buretele 6 cu pori deschiși 8 este realizat din: spumă metalică (cupru, nichel, fier, inox), spumă de carbon sau carbon grafitat, spumă de siliciură de carbon, carbură de titan etc. Diametrul porilor deschiși este cuprins în intervalul 0,1 mm ÷ 2 mm.

Buretele 6 cu pori deschiși are rolul de a asigura un flux caloric corespunzător atât prin conductivitatea termică ridicată a sa, cât și prin sodiul, potasiul sau aliajul NaK (40% ÷ 90%) care umplu porii deschiși. Sodiu, potasiu sau aliajul acestora au dublu rol: de fluid de transport a căldurii de la matricea de carbon grafitat la peretele recipientului sistemului de producere a energiei termice, dar și de element al sistemului de catalizatori.

Matricea de carbon grafitat, care îmbracă pereții celulelor buretelui este sintetizată pe o tehnologie recentă, care produce materiale din carbon sau carbon grafitat cu pori ordonați (ordered pore systems). Materialele poroase sunt clasificate conform IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) după diametrul porilor în trei clase. Materialele cu pori sub 2 nm sunt denumite materiale microporoase (zeoliții). Materialele cu pori de dimensiuni între 2 nm și 50 nm formează clasa materialelor mesopore (exemplu familia materialelor mesopore M-14S sau SBA). Materialele cu pori peste 50 nm formează clasa materialelor macroporoase.

În cazul sintezei nano-nichelului pentru prezentul brevet, ne interesează clasa materialelor mesopore, și în cazul acestei clase carbonul și carbonul grafitat cu înaltă ordine a porilor. Aceste materiale se obțin plecând de la un silicat ordonat de tipul MCM-41, SBA-15 sau MCM-48, SBA-1, care servește ca matriță cu arhitectură controlată și pori cu distribuție regulată, numit „hard template”, peste care se depune un strat de carbon sau carbon grafitat.

Tehnologia preparării carbonului poros de înaltă ordine implică următorii pași:

1. prepararea unui silicat cu porozitate controlată ce va servi de matriță,
2. introducerea în pori a unui precursor de carbon prin impregnare sau depunere chimică a vaporilor,
3. polimerizarea și carbonizarea precursorului de carbon cu formarea unui material compozit organic-anorganic,
4. înlăturarea matriței anorganice de silicat.

Variante ale acestei tehnologii sunt prezentate pe larg în „Template nanoscale porous carbons” [15].

În continuare vom prezenta câteva exemple concrete de sinteză a nano-nichelului utilizat la construcția miezului instalației.

Exemplul nr.1

Voi arăta modul de lucru pentru obținerea unui carbon grafitat cu mesopori ordonați, plecând de la o rășină fenolică ca sursă de carbon, un compus al fierului ca și catalizator de grafitare, silică ca aditiv și copolimer Pluronic F-127 ca agent formator de structură poroasă.

Sinteza rășinii fenolice

80 de grame de fenol se topesc la 42°C, sub agitare cu o soluție apoasă de NaOH (17 g soluție de 20% în procente de masă). După 10 minute 14,1 g de formaldehidă se adaugă sub formă de picături. Amestecul rezultat se agită timp de o oră la 70°C, după care se răcește la temperatura camerei. Se neutralizează la PH = 7 prin tratare cu o soluție de HCl (2 M). Se înlătură apa prin evaporare în vid la 48°C. Produsul final se dizolvă în etanol cu formarea unei soluții de concentrație 20% rășină în etanol.

Sinteza carbonului grafitat cu mesopori ordonați

Se dizolvă 0,7g Ni(NO₃)₂, apă 0,4g și 16 g tribloc copolimer Pluronic F-127 în 6 g etanol la 40°C. După formarea soluției se adaugă soluția de rășină fenolică în etanol, anterior preparată (50 g soluție de 20% rășină în alcool). Amestecul rezultat îl vom numi soluția A. Vom prepara soluția B prin adăugarea a 20,8 g tetraetilortosilicat (TEOS) în soluție de HCl (10 g soluție de 0,2 M) și agităm la 40°C timp de 30 minute. Se amestecă soluția A cu soluția B timp de 30 minute. Cu această soluție se impregnează buretele de nichel fasonat în prealabil după forma recipientului sub presiune. Se lasă 6 ore la temperatura camerei pentru evaporarea alcoolului. Se polimerizează rășina prin introducerea buretelui de nichel în cuptor, la 100°C pentru 24 ore. Matricea de carbon grafitat se formează prin tratarea buretelui de nichel timp de două ore, sub atmosferă de azot, la 800°C în cuptor. După răcire buretele se spală cu soluție de NaOH (4M) la 40°C pentru înlăturarea matriței de silică. Rezultă o matrice de carbon grafitat având mesopori ordonați de diametru 5 ÷ 7 nm, funcție de tratamentul aplicat. În pori se găsesc nanoparticule de NiO, ce ulterior vor fi reduse cu hidrogen la nano-nichel.

Exemplul nr.2

Se prepară o soluție alcoolică de rășină fenolică după cum s-a indicat în exemplul nr.1. Se scufundă un burete de nichel în soluția de rășină 20% în alcool, se lasă să se evapore parțial alcoolul și se pudrează cu un silicat mesoporos de tip MCM-41, FSM-16, SBA-15 sau MCM-48 și SBA-1, amestecat 1:1 cu ftalocianat de nichel. Se lasă 6 ore la temperatura camerei pentru evaporarea totală a alcoolului. Se încălzește 24 ore la 100°C, pentru reticularea rășinii fenolice, după care buretele astfel tratat se încălzește la 900°C, în atmosferă de argon sau azot pentru 3 ore. La suprafață buretelui de nichel se formează un material compozit carbon-silica. După tratarea cu o soluție de NaOH (1M în amestec de 1:1 apă etanol), la 80°C, silica este înlăturată prin dizolvare lăsând pe burete o matrice de carbon grafitat cu mesopori de 3nm diametru, în care se află nano-particule de nichel, rezultate din condensarea vaporilor rezultați la descompunerea termică a ftalocianatului de nichel. Ftalocianatul de nichel acționează în acest caz ca precursor de carbon. Prezența nichelului în compoziții de descompunere acționează și cu rol de catalizator de grafitare a carbonului depus. Matricea de grafit formată prezintă o suprafață de peste 1000 mp/g, cu

un volum al porilor de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ și diametrul porilor de 3 nm (dacă se pleacă de la SBA-15).

Sinteza SBA-15

Surfactantul P-123 (12 g) se dizolvă în soluție apoasă de HCl (2M, 360 ml). Se amestecă la 38°C timp de 12 ore, până ce surfactantul este complet solubilizat. 25,2 g de TEOS se adaugă soluției formate și se amestecă viguros 8 minute, după care se lasă la 38°C timp de 12 ore. Ulterior se ridică temperatura la 100°C și se lasă încă 24 ore. Produsul se filtrează, usucă și calcinează la 550°C timp de 5 ore pentru eliminarea surfactantului.

Descrierea instalației destinată producerii de energie termică

Instalația este alcătuit din:

1. sistemul de generare a energiei termice, echipat cu miez cu nano-nichel,
2. sistemul de preîncălzire și declanșarea reacțiilor din interiorul rețelei cristaline,
3. sistemul schimbător de căldură,
4. scutul termic și antiradiații.

Sistemul de generare a energiei termice este format dintr-un recipient 1 ce poate fi alimentat cu hidrogen la o presiune de $2 \div 25$ barr și care conține nano-particule de nichel cristalin alături de sistemul catalizator. Nano-particulele sunt dispuse într-o matrice 7 cu porozitate controlată deschisă de cărbune grafitat, bun conducător de căldură și electricitate, cu rol multiplu. Matricea împiedică sinterizarea nano-particulelor, dar are și rol de suport cu mare suprafață în desfășurarea reacțiilor din sistemul catalitic. Totodată matrița de carbon grafitat 7 conduce căldura la și de la nano-particule la buretele suport 6. Matrița de carbon grafitat 7 este dezvoltată pe pereții celulelor deschise ale buretelui suport 6. Printre celulele deschise ale buretelui suport circulă sodiu sau potasiu metalic, sau un aliaj eutectic al acestora. Rolul sodiului și al potasiului este dublu: de fluid de răcire dar și element în sistemul catalitic.

Această structură formată din nano-nichel, matriță carbon grafitat, burete suport, metal alcalin, asigură o conductivitate termică ridicată a miezului sistemului de generare a energiei termice, conductivitate necesară transportării fluxului de energie termică. Conductivitatea termică a unui buret din spumă metalică de cupru, cu densitatea de $0,3 \text{ g/cm}^3$ este de 3% din conductivitatea cuprului masiv adică de ordinul a 12 W/mK . Această conductivitate este apropiată de conductivitatea oțelurilor inox din care este făcut recipientul subpresiune ($12 \div 45 \text{ W/mK}$). Prin introducerea sodiului și potasiului metalic în celulele deschise ale buretelui suport, conductivitatea masei din recipient crește de 10 ori ajungând la o conductivitate în jurul valorii $100 \div 120 \text{ W/mK}$.

Față de datele raportate în literatură [9] [10], acest mod de realizare a structurii sistemului de producere a energiei termice asigură o deconcentrare a producției de energie termică la o densitate de 30 W/cm^3 volum recipient cu nano-nichel, față de 90 W/cm^3 sau mai mult raportați anterior. Acest lucru crează condiții mai bune de transfer a energiei generate, cu păstrarea unui gradient de temperatură moderat în interiorul recipientului.

Exemplul nr.3

Pentru un volum al recipientului sub presiune egal cu 160 cm^3 (cilindru cu înălțimea $h=13 \text{ cm}$ și $r=1,5 \text{ cm}$, cantitatea de energie degajată este de ordinul $4 \div 4,5 \text{ KWh}$. Pentru o conductivitate termică a masei încărcate în recipient de 100 W/mK , adică 1 W/cmK , diferența de temperatură dintre mijlocul recipientului și suprafața exterioară nu depășește $30 \div 40^\circ\text{C}$.

Sistemul schimbător de căldură

Acest sistem trebuie să asigure extragerea unui flux de căldură mare și să aibă o conductanță termică variabilă care să permită menținerea temperaturii sistemului de generare a energiei termice la valoarea optimă dorită. O extragere prea mare de căldură ar conduce la scăderea temperaturii sistemului sub limita de funcționare și ca urmare la oprirea generării. O extragere insuficientă ar crește temperatura în sistem până la valori la care structura sistemului s-ar deteriora ireversibil, urmată de încetarea generării.

Automatizarea unui sistem schimbător de căldură cu circulație de apă, în care prin variația debitului apei s-ar urmări păstrarea temperaturii constante în sistemul de generare, este practic imposibilă când temperatura peretelui sistemului de generare depășește 220°C .

Acest lucru este cauzat de modul în care variază fluxul de căldură dintre un perete încălzit și masa de apă, funcție de diferența dintre temperatura peretelui și temperatura de fierbere a apei. Această variație este exprimată în curba lui Nokiyama (figura numărul 2).

Fluxul de căldură pierdut de perete crește de la valori de 10 W/dm^2 corespunzătoare temperaturii peretelui mai mică sau egală cu temperatura de fierbere a apei, la valori de 10.000 W/dm^2 pentru o creștere a temperaturii peretelui cu 30°C peste temperatura de fierbere a apei. Apoi odată cu creșterea în continuare a temperaturii peretelui până la 220°C fluxul scade brusc până la valoarea minimă de 150 W/dm^2 . Creșterea temperaturii peretelui în continuare face ca fluxul schimbat să crească din nou. Aceste mari variații ale fluxului de căldură transmis pe interval de temperaturi impuse peretelui, creează o instabilitate a sistemului de reglat. Această problemă este depășită prin extragerea căldurii produse prin termosifon cu utilizarea ca fluid de răcire a DOWTHERM tip A, lichid cu temperatura de fierbere, la presiunea atmosferică, de 255°C și cu stabilitate termică asigurată până la 400°C . Prin creșterea presiunii din termosifon temperatura de fierbere a DOWTHERM tip A, poate fi crescută după dorință. (de exemplu temperatura de fierbere egal 355°C pentru presiunea egal $5,8 \text{ barr}$). Să presupunem că dorim stabilizarea temperaturii sistemului de producere a căldurii la 370°C . În acest caz se creează o presiune în termosifon de $5,8 \text{ barr}$, pentru care temperatura de fierbere a fluidului de răcire este de 355°C . Prin această alegere a diferenței dintre temperatura peretelui sistemului și temperatura fluidului de răcire de 15°C , am poziționa sistemul în porțiunea C-D a curbei lui Nokiyama. În această porțiune a curbei variații mici ale temperaturii peretelui sistemului provoacă variații foarte mari ale fluxului de căldură transmis, stabilizând astfel temperatura peretelui. Totodată în această porțiune valorile fluxului de căldură sunt mari de ordinul $2500 \div 3500 \text{ W/dm}^2$, asigurând extragerea cantităților de căldură mari degajate în rețeaua nano-nichelului. Creșterea temperaturii peretelui sistemului de producție a căldurii, conduce la creșterea rapidă a fluxului transmis, limitând astfel temperatura sistemului. Pe de altă parte scăderea temperaturii sistemului sub limita încetării reacțiilor din rețeaua nano-nichelului,

nu se poate produce datorită scăderii bruște a fluxului de căldură când temperatura sistemului scade și se apropie de temperatura de fierbere a fluidului de răcire. Această construcție a sistemului asigură atât extragerea unui flux de căldură mare cât și stabilizarea temperaturii sistemului la o valoare prestabilită, fixată prin alegerea temperaturii de fierbere a fluidului de răcire. Prin reglarea presiunii din termosifon în limitele $1 \div 5,8$ barr, temperatura de fierbere poate fi aleasă în intervalul $255^{\circ}\text{C} \div 355^{\circ}\text{C}$. Căldura preluată de vaporii fluidului de răcire este cedată apoi unui sistem de serpentine de răcire cu mare suprafață de condensare, prin care curge un fluid secundar de răcire.

În figurile 3, 4 și 5 sunt arătate 3 variante constructive de realizare a sistemului schimbător de căldură.

Sistemul schimbător de căldură din figura 3 este un termosifon a cărui zonă de evaporare-fierbere este constituită dintr-un cilindru de metal 5, cu conducție termică ridicată (cupru sau aluminiu) în care sunt săpate canalele 6 în care are loc fierberea. Cilindrul de metal 5 asigură în primă etapă transportul de căldură de la rezistența d încălzire 12 către recipientul sistemului de producere a căldurii 1, iar apoi conduce căldura produsă către canalele 6, spre fluidul de răcire. Sistemul de producere a căldurii 1 este format dintr-un recipient sub presiune, închis cu un capac 2, prevăzut cu o conductă de alimentare 3 cu hidrogen și robinetul 4. Recipientul 1 este umplut cu o structură formată din burete metalic, matrice carbon grafitat, nano-nichel, sistem de catalizatori și metal alcalin. Zona de condensare-răcire este formată dintr-o cupolă 8 fixată deasupra cilindrului metalic 5 prin flanșa 7. Prin conducta 10 și robinetul 11 se asigură în cupolă presiunea dorită în intervalul $1 \div 6$ barr. În spațiul cupolei 8 se află serpentina 9 prin care curge fluidul secundar de răcire.

În figura numărul 4 este descrisă o variantă a termosifonului din figura 3. Această variantă asigură extragerea unui flux de căldură mai mare, prin utilizarea unei suprafețe intensificatoare de fierbere 13. Intensificatorul de fierbere poate fi o spumă metalică cu celule deschise și diametrul celulelor de ordinul $0,3 \div 3$ mm lipită pe exteriorul cilindrului metalic 5, sau canale săpate în cilindrul 5.

O astfel de structură de canale și pereți creează a suprafață de evaporare-fierbere neizotermică, în care temperatura de suprafață a peretelui metalic este diferită între vârful pereților canalelor și fundul canalelor. Ca urmare a acestui gradient de temperatură un flux de căldură apare prin metal între cele două zone, având rolul de a apropia cele două temperaturi și de a le plasa de o parte și alta a punctului D de flux maxim, de pe curba lui Nakiyama.

Acest efect de stabilizare a temperaturii la suprafața metalului permite degajarea unui flux mare de căldură fără riscul intrării în zona DE a curbei urmată de supraîncălzirea suprafeței metalului.

În figura 5 este prezentată o variantă de schimbător de căldură în care zona de evaporare-fierbere a termosifonului este realizată pornind de la un schimbător de căldură în plăci. Corpul evaporatorului-fierbător este format dintr-un sandwich de două tipuri de plăci metalice. Un tip de placă 1 găzduiește sistemul de producere a căldurii 2 și tuburile cu rezistențe electrice de preîncălzire 3. Celălalt tip de placă 2 conține o degajare și împreună cu fețele exterioare ale plăcilor de tip 1, formează zona de evaporare-fierbere. Este de dorit ca în zona de evaporare-fierbere, fețele exterioare ale plăcilor de tip 1 să fie acoperite cu o suprafață de intensificare a fierberii de tipul celei descrise în exemplul anterior. Sandwich-ul de plăci de tip 1 și tip 2 este ținut laolaltă prin intermediul a două

flanșe de capăt 4. Fiecare flanșă de capăt 4 este prevăzută cu o conductă 5 care conduce vaporii formați prin fierbere către zona de condensare-răcire.

În figura 6 este prezentată o secțiune laterală a unei plăci de tip 1. În corpul metalic 1 este săpat spațiul pentru sistemul de producere a căldurii 2 (un recipient paralelipipedic), două spații pentru tuburile rezistențelor de preîncălzire 3 și două orificii 4 circulare care fac legătura între zonele de evaporare-fierbere formate.

În figura 7 este prezentată o vedere laterală a unei plăci de tip 2, care are săpată la interior o degajare, care împreună cu fețele exterioare ale plăcilor de tip 1 formează zona de evaporare-fierbere.

Figura 8 reprezintă o flanșă de capăt 4, împreună cu capacul 2 purtător al conductei 5, de transport al vaporilor către zona de condensare-răcire. Tot prin conducta 5 fluidul condensat și răcit se întoarce în zona de evaporare-fierbere. Flanșa de capăt 4 are 4 orificii 3 prin care trec barele filetate de strângere a sandwich-ului de plăci.

Schimbătorul de căldură cu plăci este recomandat pentru cantități de căldură produsă mai mari, de ordinul $10 \div 20$ KWh. Numărul de plăci poate fi mărit funcție de cantitatea de căldură necesară.

Exemplul nr.4

Un schimbător de căldură cu plăci, având trei plăci tip 1 cu dimensiunile plăcilor de 13cm x 10cm x 2,5cm, ar avea trei recipiente în regim sistem de producere a căldurii, cu volumul util de 260cm³ fiecare, ce ar produce peste 23 KWh căldură. În acest caz fluxul cedat de plăcile tip 1 fluidului de răcire ar fi de aproximativ 3000 W/dm², un flux realizabil pe porțiunea CD a curbei lui Nokiyama, în cazul utilizării ca fluid de răcire a DOWTHERM tip A. Pentru o stabilizare a temperaturii peretelui plăcii tip 1, la 370°C, este necesar să se mențină în camera de evaporare-fierbere, o presiune de 5,8 barr, ce ar asigura o temperatură de fierbere a DOWTHERM tip A de 355°C.

Referințe bibliografice

- [1] "Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium" de M. Fleischmann și S. Pons în Journal of electro analytical chemistry – martie 1989
- [2] United States Application 20060153752
- [3] "Establishment of the solid fusion reactor" de Yoshiaki Arata și Zhang-Yue Chang
- [4] United States Application 20070169852
- [5] Patent EP 0767962B1, 1995
- [6] Patent WO 2010058288A1
- [7] "Large excess heat production in Ni-H systems" în Nuovo cimento, vol. 111A, nr.11, pp.1233, noiembrie 1998 de S. Focardi; V. Gabbani, V. Montalbano, F. Piantelli, S. Veronesi
- [8] "Neutron emission in Ni-H systems" în Nuovo cimento, vol. 112A, pp.921, 1999 de Battaglia, L. Daddi, S. Focardi, V. Gabbani, V. Montalbano, F. Piantelli, P.G. Sona, S. Veronesi
- [9] WO 2009/125444A1
- [10] EP 02559998A1

- [11] "Spectroscopic identification of a novel catalytic reaction of potassium and atomic hydrogen and the hydride ion product" de R.L Mills
- [12] "Commercializable power source using heterogeneous hydride catalysts" în International Journal of Hydrogen Energy, vol.35, issue 2, pag. 395-419, ianuarie 2010 de R.L. Mills, K. Akhtar, G. Zhao, Z. Chang, J. He, X. Hu și G. Chu
- [13] „Large excess heat production in Ni-H systems” în Nuovo Cimento, vol. 111A, noiembrie 1998 de S. Focardi; V. Gabbani, V. Montalbano, F. Piantelli, S. Veronesi
- [14] Patent WO 2010058288A1
- [15] "Template nanoscale porous carbons" în Nanoscale 2010, 2, pag. 639-659 de Yong de Xia, Zhuxiang Yong și Robert Mokaya
- [16] Patent USP 3.384.160

Revendicări

Se revendică următoarele:

1. Un miez cu nano-nichel, cu o structură complexă formată din: un burete suport, pe care este depusă o matrice din carbon grafitat care conține în mesoporii deschiși nano-cristale de nichel. În porii deschiși ai buretelui suport se află un metal alcalin, sodiu, potasiu sau aliajul acestora împreună cu un sistem de catalizatori.
 - 1.1. Buretele suport este făcut dintr-un material cu conductivitate termică ridicată și stabilitate chimică, ca de exemplu: cupru, nichel, fier, oțel-inox, carbon grafitat, siliciură de carbon, carbură de titan etc. Diametrul porilor deschiși ai buretelui este cuprins în intervalul $0,1 \div 2$ mm.
 - 1.2. Matricea din carbon grafitat depusă pe pereții porilor deschiși ai buretelui suport, are o porozitate ordonată, cu pori deschiși al căror diametru este cuprins în intervalul $3 \div 50$ nm.
 - 1.3. Nano-cristalele de nichel au diametrul în intervalul $3 \div 50$ nm, și se află în porii deschiși ai matricei de carbon grafitat.
2. Un procedeu de obținere a unui miez cu nano-nichel având structură complexă, descris la revendicare numărul 1.
 - 2.1. Procedeu de obținere constă în sinteza unei matrice de carbon grafitat pe pereții celulelor cu porozitate deschisă, ale unui burete suport. Sinteza matricei de carbon grafitat, utilizează ca matriță cu arhitectură controlată, un silicat sau alumino-silicat cu structură ordonată. După obținerea matricei de carbon grafitat, porozitatea controlată, deschisă, se obține prin solubilizarea și îndepărtarea matriței cu arhitectură controlată. Porii formați vor servi ca matrice în care se depun nano-cristalele de nichel. După depunerea nano-cristalelor de nichel, porii deschiși ai buretelui suport se umplu cu metal alcalin, sodiu, potasiu sau aliajul acestora și cu celelalte componente ale sistemului catalitic.
3. O instalație pentru producerea de energie termică, echipată cu unul sau mai multe miezuri cu nano-nichel, alcătuită din:
 - sistemul de producere a energiei termice,
 - sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor în interiorul rețelei cristaline a nano-nichelului,
 - sistemul schimbător de căldură,
 - sistemul de dizolare termică și scutul de protecție antiradiații.
 - 3.1. Sistemul de producere a energiei termice este format dintr-un recipient, prevăzut cu capac și garnitură de etanșare. Recipientul conține la interior miezul cu nano-nichel. Capacul este prevăzut cu o conductă de alimentare a hidrogenului sub presiune.
 - 3.2. Sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor este format din tuburi cu rezistențe electrice. Tuburile sunt amplasate în corpul schimbătorului de căldură, în apropierea recipientului ce conține miezul de nano-nichel.
 - 3.3. Sistemul schimbător de căldură, care asigură autoreglarea temperaturii miezului cu nano-nichel, utilizează termosifonul.
 - 3.3.1. Sistemul schimbător de căldură realizează autoreglarea temperaturii miezului de nano-nichel prin utilizarea ca fluid de răcire în sistemul

termosifon, a unui fluid cu temperaturi de fierbere mai mică, dar apropiată de temperatura la care se produc reacțiile în rețeaua nano-nichelului.

- 3.3.2. Sistemul schimbător de căldură permite varierea temperaturii de fierbere a fluidului de răcire, prin reglarea presiunii din interiorul termosifonului. Prin varierea temperaturii de fierbere a fluidului de răcire se alege valoarea la care se autoreglează temperatura miezului cu nano-nichel.
- 3.3.3. Sistemul schimbător de căldură realizează intensificarea fluxului de căldură preluat prin utilizarea unei structuri de tip intensificator de fierbere, ce poate fi un burete metalic cu celule deschise, cu diametrul celulelor cuprins între 0,5 ÷ 2,5 mm, sau o rețea de canale săpate în peretele metalic al schimbătorului. Prin realizarea unei suprafețe de schimb de căldură neizotermice, intensificatorul de fierbere asigură extragerea unui flux de căldură mai mare, în condiții de autoreglare a temperaturii miezului cu nano-nichel.

50

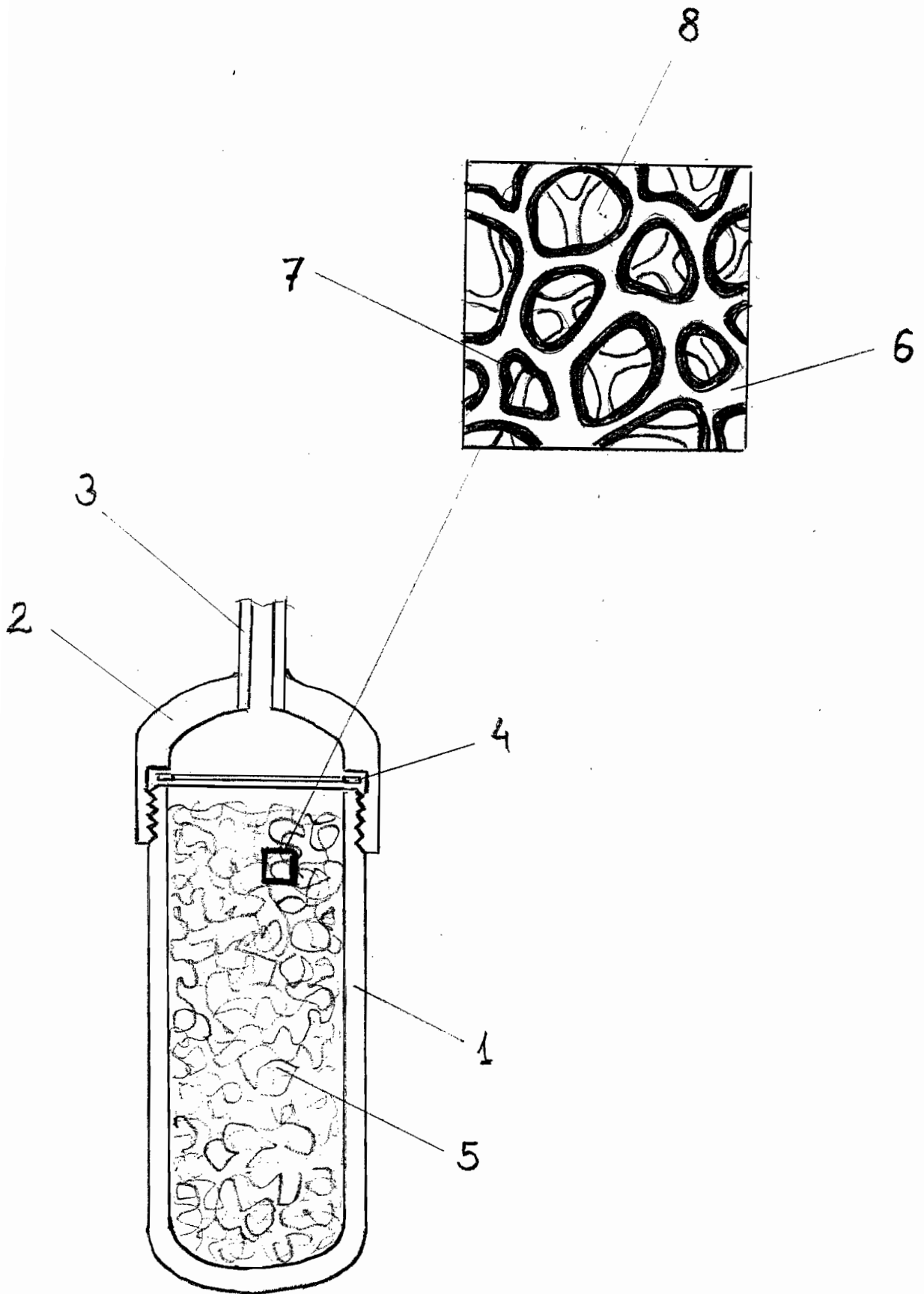
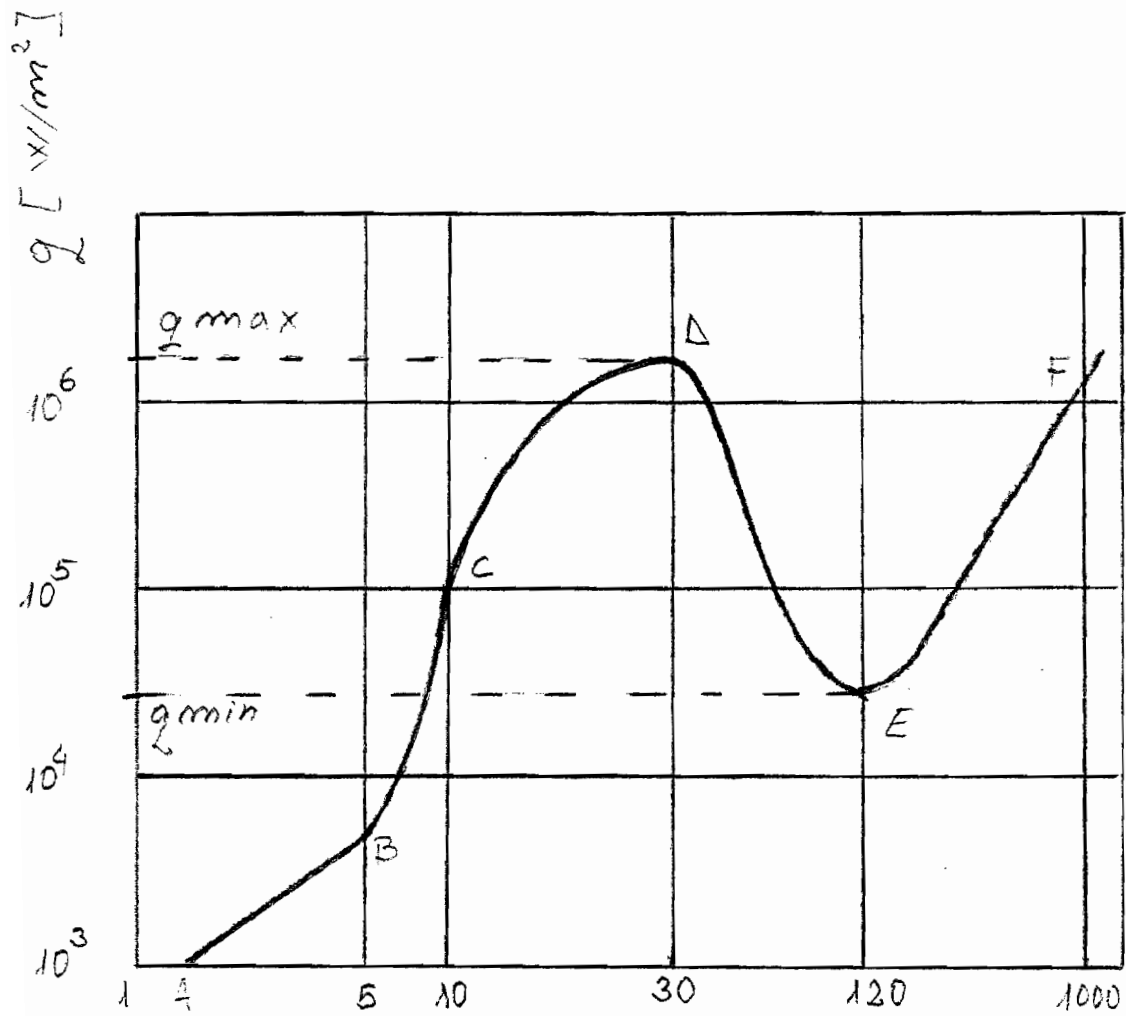


figura nr. 1



$$\Delta T_e = T_{\text{perete}} - T_{\text{natuzhnie}} \text{ [}^\circ\text{C]}]$$

figura nr. 2

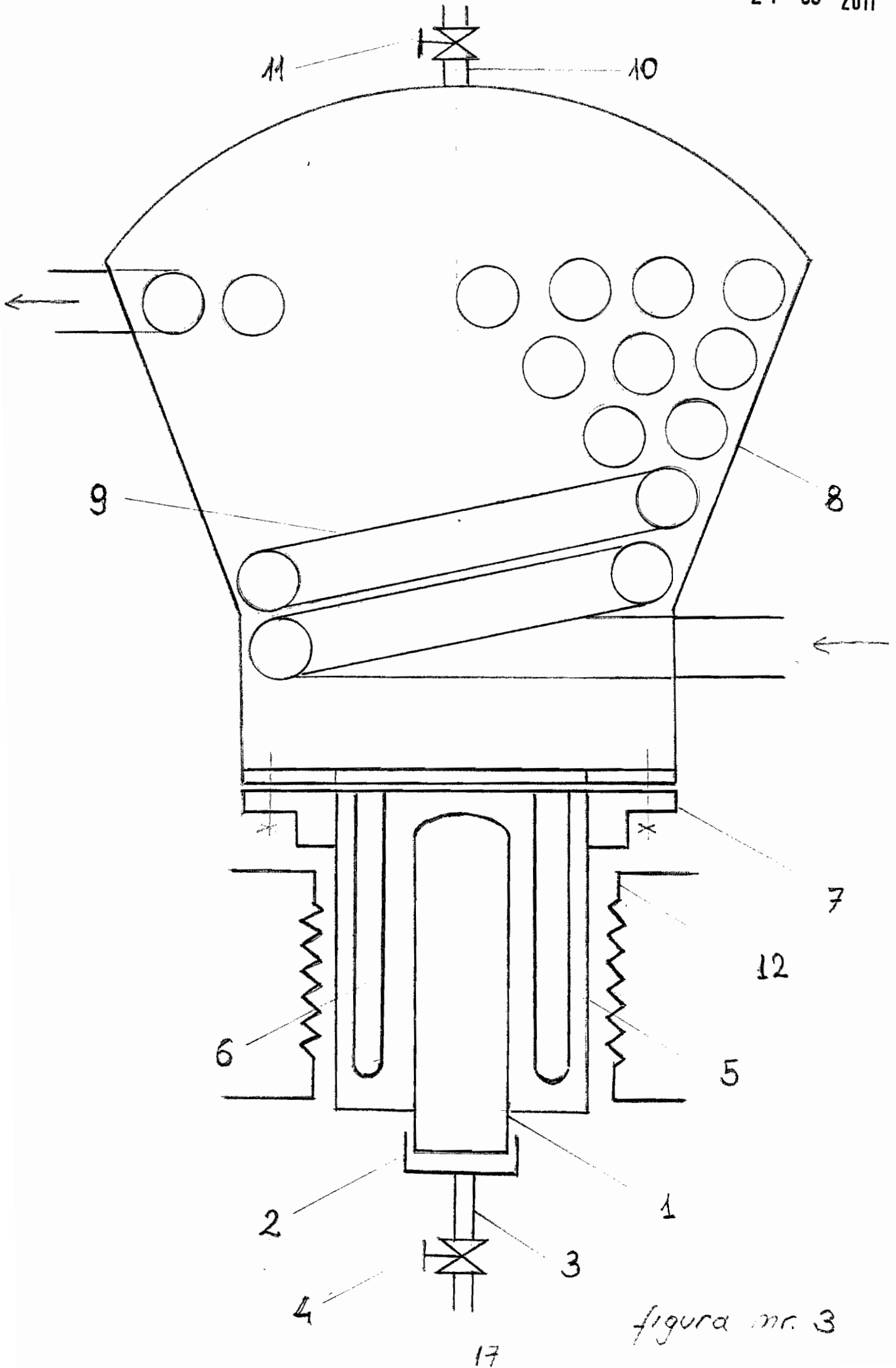


figura nr. 3

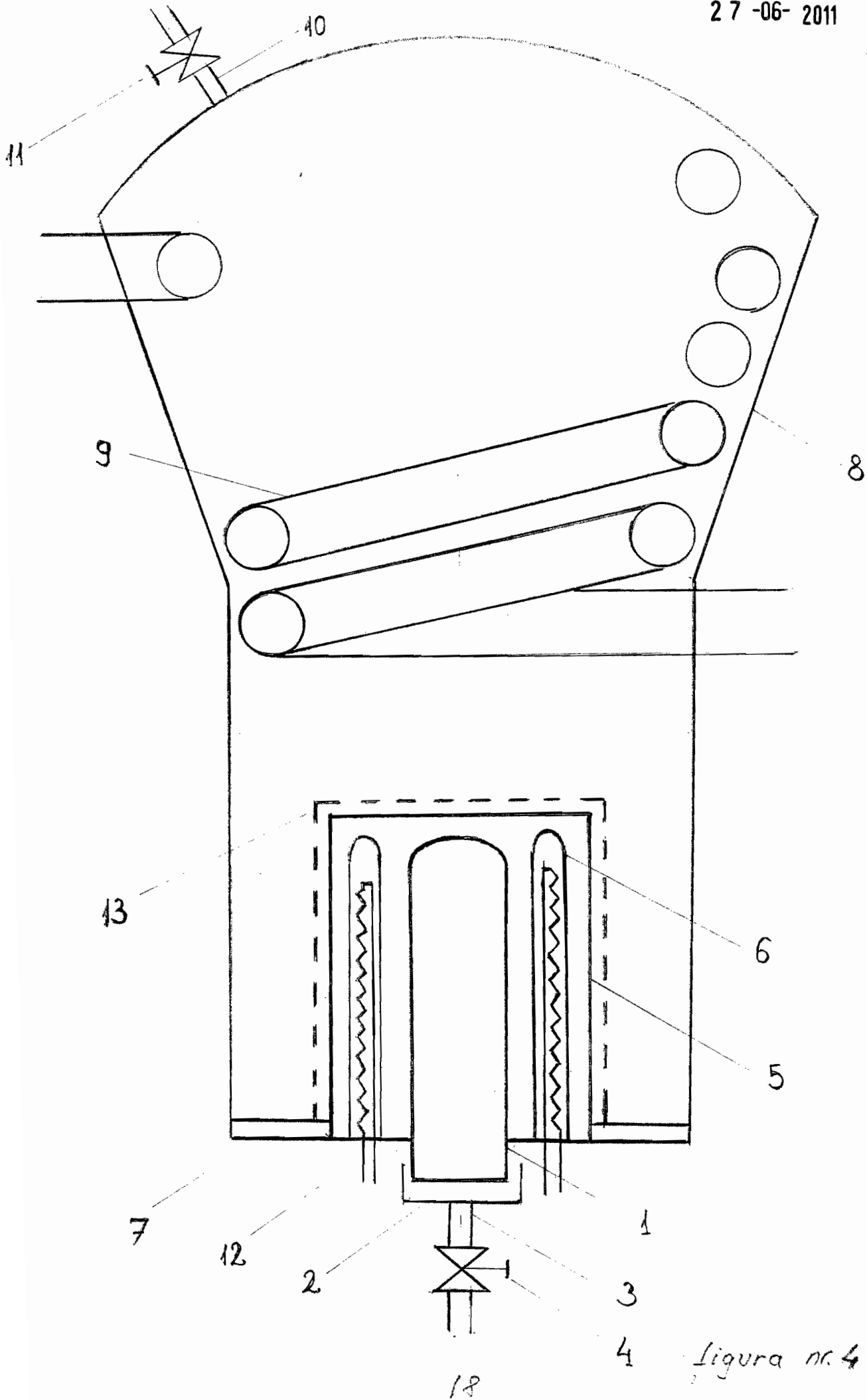


figura nr. 4

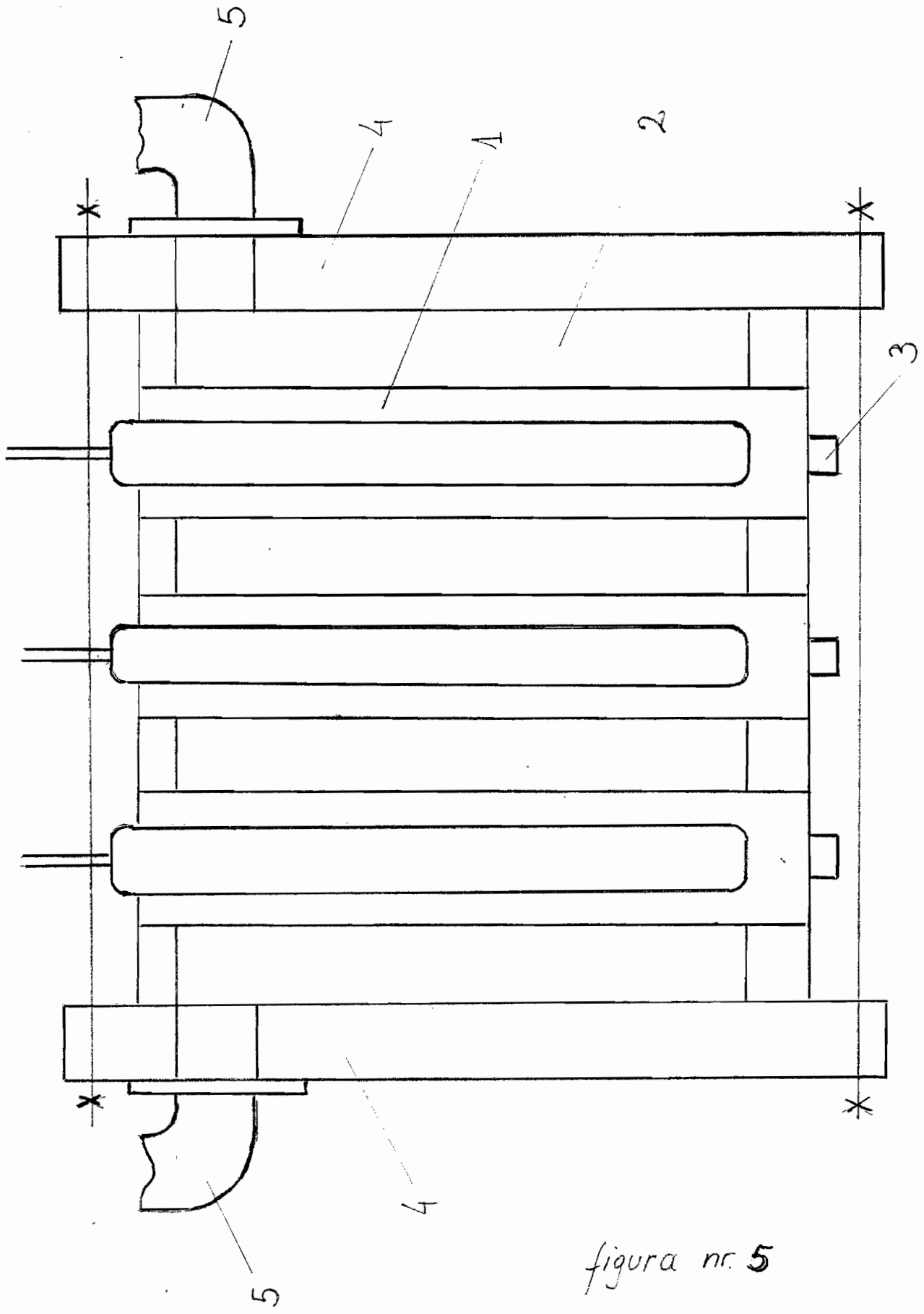


figura nr. 5

48

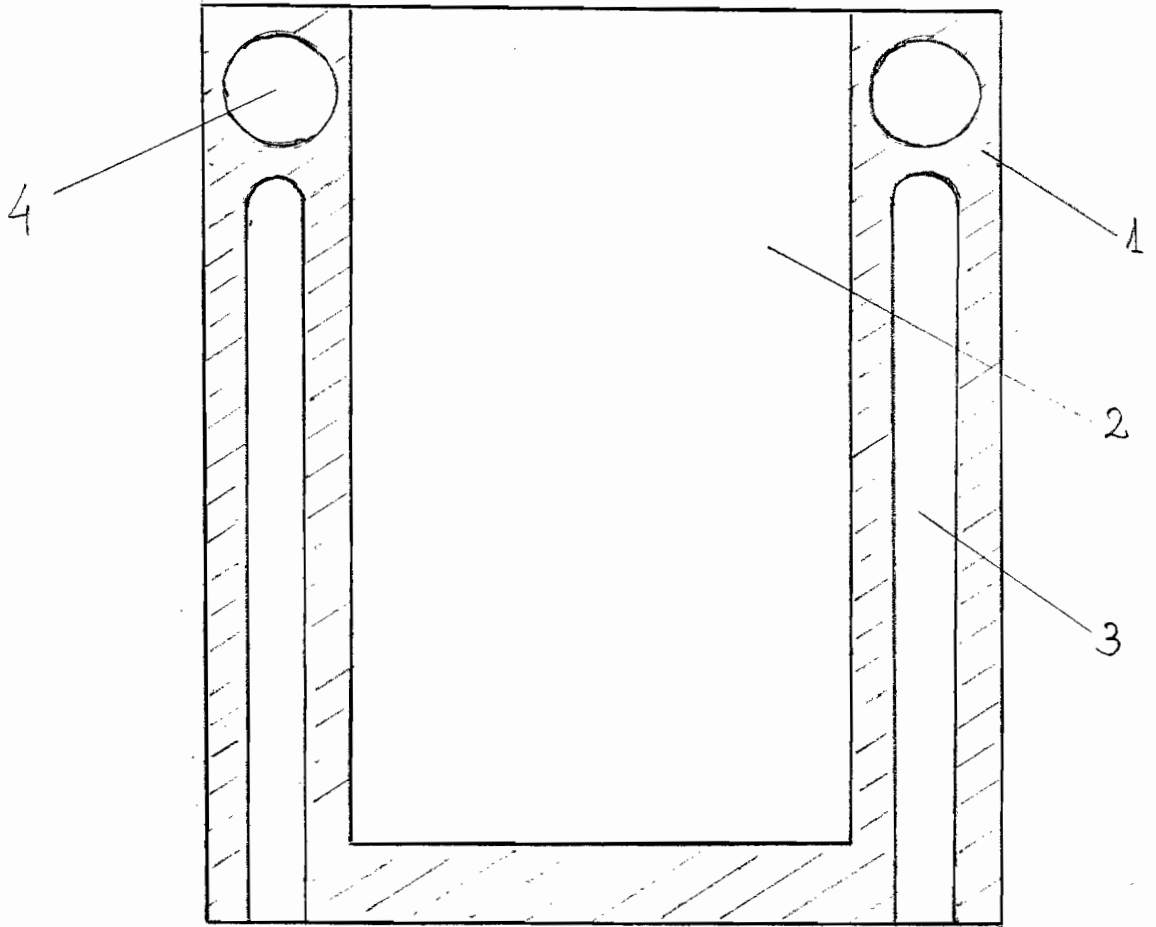


figura nr. 6

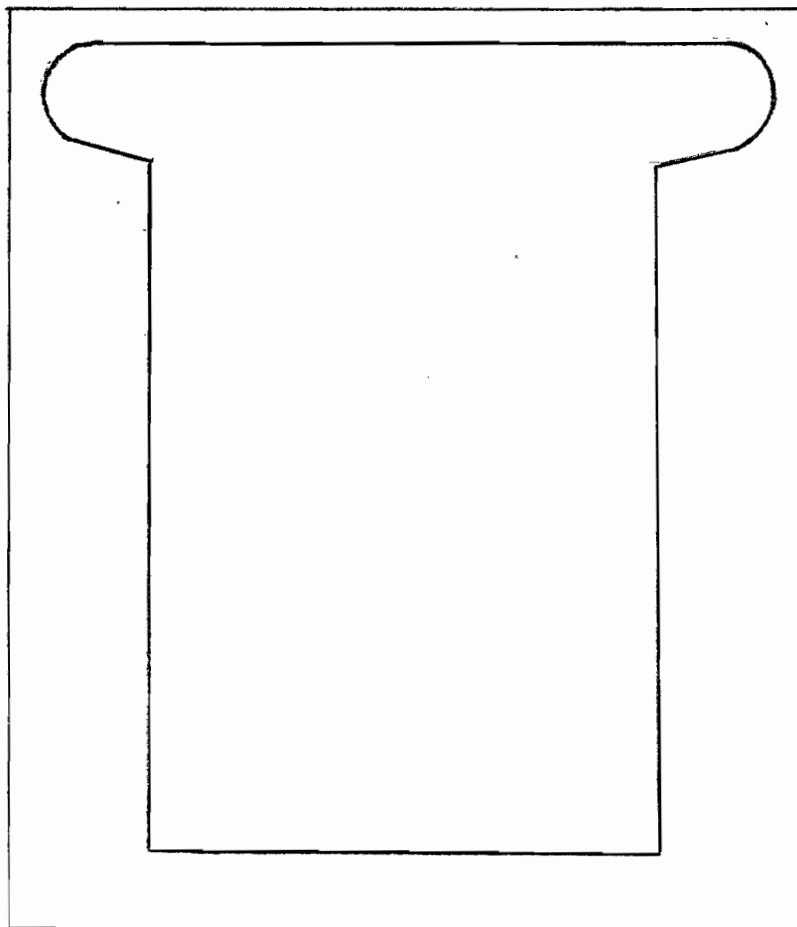


figura nr. 7

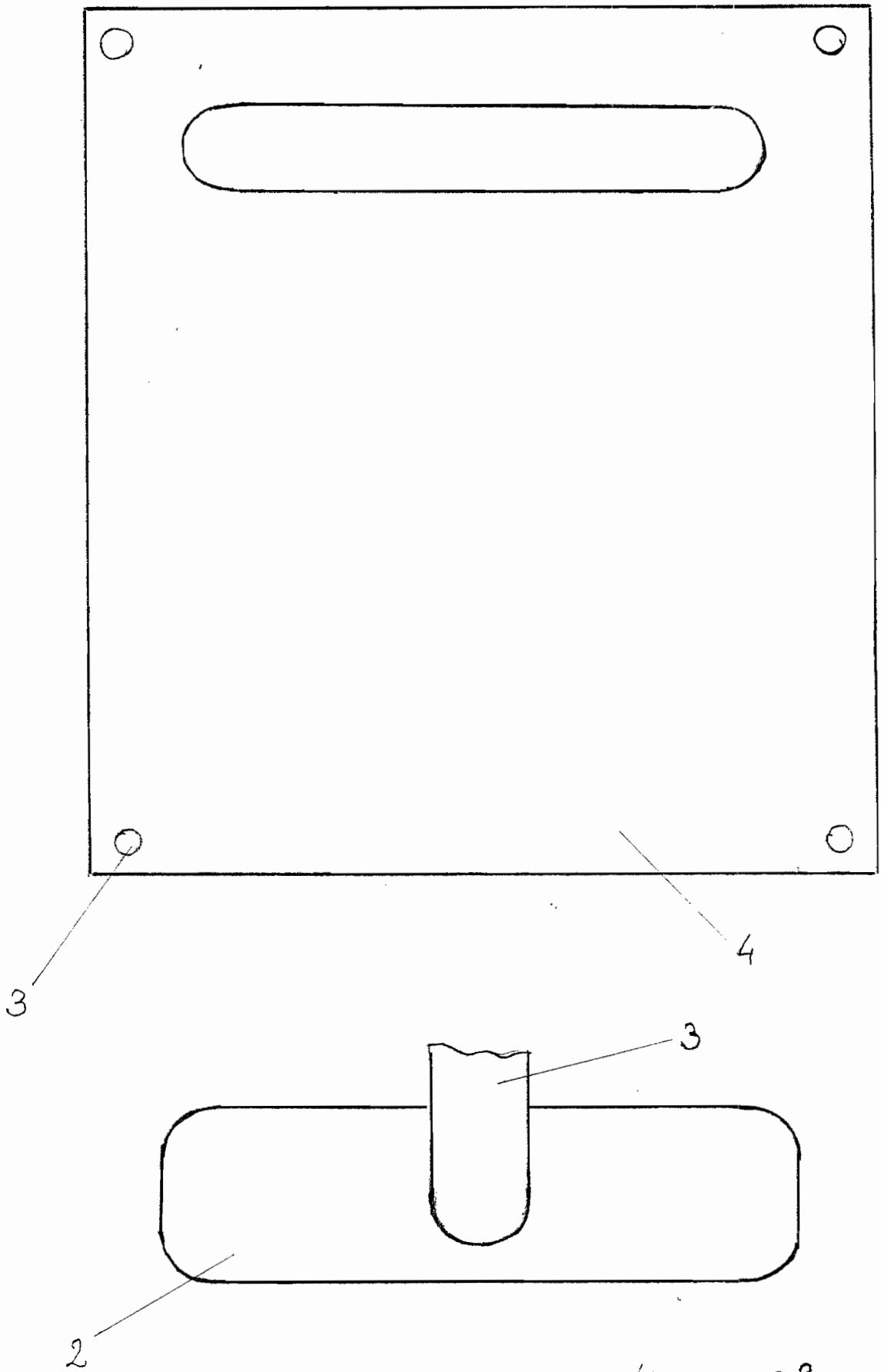
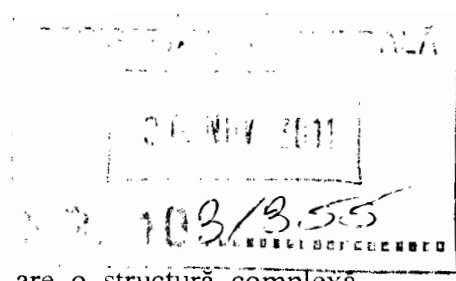


figura nr. 8



Se revendică următoarele:

1. Un miez cu nano-nichel, caracterizat prin aceea că are o structură complexă formată din: un burete suport, pe care este depusă o matrice din carbon grafitat care conține în mesoporii deschiși nano-cristale de nichel. În porii deschiși ai buretelui suport se află un metal alcalin, sodiu, potasiu sau aliajul acestora împreună cu un sistem de catalizatori.
2. Buretele suport, conform revendicării 1, este caracterizat prin aceea că este făcut dintr-un material cu conductivitate termică ridicată și stabilitate chimică, ca de exemplu: cupru, nichel, fier, oțel-inox, carbon grafitat, siliciură de carbon, carbură de titan etc. Diametrul porilor deschiși ai buretelui este cuprins în intervalul $0,1 \div 2$ mm.
3. Matricea din carbon grafitat depusă pe pereții porilor deschiși ai buretelui suport, conform revendicării 1, este caracterizată prin aceea că are o porozitate ordonată, cu pori deschiși al căror diametru este cuprins în intervalul $3 \div 50$ nm.
4. Nano-cristalele de nichel, conform revendicării 1, sunt caracterizate prin aceea că au diametrul în intervalul $3 \div 50$ nm, și se află în porii deschiși ai matricei de carbon grafitat.
5. Un procedeu de obținere a unui miez cu nano-nichel, caracterizat prin aceea că se realizează prin sinteza unei matrice de carbon grafitat pe pereții celulelor cu porozitate deschisă, ale unui burete suport. Sinteza matricei de carbon grafitat, utilizează ca matriță cu arhitectură controlată, un silicat sau alumino-silicat cu structură ordonată. După obținerea matricei de carbon grafitat, porozitatea controlată, deschisă, se obține prin solubilizarea și îndepărtarea matriței cu arhitectură controlată. Porii formați vor servi ca matrice în care se depun nano-cristalele de nichel. După depunerea nano-cristalelor de nichel, porii deschiși ai buretelui suport se umplu cu metal alcalin, sodiu, potasiu sau aliajul acestora și cu celelalte componente ale sistemului catalitic.
6. O instalație pentru producerea de energie termică, echipată cu unul sau mai multe miezuri cu nano-nichel, caracterizată prin aceea că este alcătuită din:
 - sistemul de producere a energiei termice,
 - sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor în interiorul rețelei cristaline a nano-nichelului,
 - sistemul schimbător de căldură,
 - sistemul de izolare termică și scutul de protecție antiradiații.
7. Sistemul de producere a energiei termice de la revendicarea numărul 6 se caracterizează prin aceea că este format dintr-un recipient, prevăzut cu capac și garnitură de etanșare. Recipientul conține la interior miezul cu nano-nichel. Capacul este prevăzut cu o conductă de alimentare a hidrogenului sub presiune.
8. Sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor, de la revendicarea numărul 6 se caracterizează prin aceea că este format din tuburi cu rezistențe electrice. Tuburile sunt amplasate în corpul schimbătorului de căldură, în apropierea recipientului ce conține miezul de nano-nichel.
9. Sistemul schimbător de căldură de la revendicarea numărul 6 se caracterizează prin aceea că realizează autoreglarea temperaturii miezului cu nano-nichel prin utilizarea ca fluid de răcire, în sistem termosifon, a unui fluid cu temperatură de fierbere mai mică, dar apropiată de temperatura la care se produc reacțiile în

rețeaua nano-nichel. Prin reglarea presiunii în interiorul termosifonului, se variază temperatura de fierbere a fluidului de răcire și se alege valoarea la care se autoreglează temperatura miezului cu nano-nichel.

10. Sistemul schimbător de căldură de la revendicarea numărul 6 se caracterizează și prin aceea că realizează intensificarea fluxului de căldură preluat de la miezul de nano-nichel, prin utilizarea unei structuri de tip intensificator de fierbere, ce poate fi un burete metalic cu celule deschise, cu diametrul celulelor cuprins în intervalul $0,5 \div 2,5$ mm sau o rețea de canale săpate în peretele metalic.