



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00348

(22) Data de depozit: 16.05.2012

(41) Data publicării cererii:
30.12.2013 BOPI nr. 12/2013

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

(72) Inventatori:
• HRISTEA GABRIELA,
STR. TÂRGU NEAMȚ NR.34, BLOC A 17,
SC.D, AP. 50, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MILITARU ADRIAN GIGI, STR. ROTUNDĂ
NR.15, BL.H23, SC.2, ET.4, AP.28,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• LIPCINSKI DANIEL, STR. LABORATOR
NR.123, BL. V14, SC.2, AP.50, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL CARBONIC COMPOZIT PENTRU
DESALINIZAREA CAPACITIVĂ A APEI DE MARE ȘI
PROCEDEU DE OBȚINERE

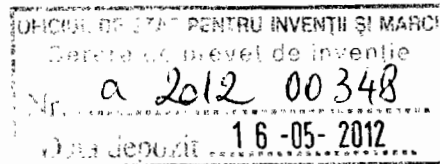
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit pentru desalinizarea apei de mare, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Materialul conform invenției este obținut prin impregnarea unui material carbonic activat cu hidrogel organic, preparat în prealabil prin policondensarea de rezorcinol cu formaldehidă, după care compozitul rezultat este supus îmbătrânirii timp de 48 h, la o temperatură de 85°C; în continuare este eliminată apa, din care rezultă un gel care este supus unui

tratament termic la o temperatură de 900... 1000°C, materialul compozit rezultat având o densitate aparentă de 0,14...0,80 g/cmc, un sistem de pori cu dimensiuni mai mici de 2 nm și o rezistență electrică de 0,5...10 Ω

Revendicări: 2
Figuri: 1





Material carbonic compozit pentru desalinizarea capacitiva a apei de mare si procedeu de obtinere

Inventia se refera la un **material carbonic compozit** pentru desalinizarea capacitiva a apei de mare si procedeu de obtinere pe baza de xerogeluri carbonice; materialul compozit conform inventiei se utilizeaza ca material de electrod in sisteme de deionizare capacitiva a apei.

Se cunosc:

aerogeluri carbonice - materiale similare xerogelurilor carbonice, cu destinatie tratamente de desalinizare a apei de mare; aceste materiale sunt utilizate drept electrozi in dispozitive de tip deionizare capacitiva (CDI); tot in acest sens pentru desalinizarea apei de mare au fost utilizati electrozi realizati din carbon activ (pulbere);

xerogelurile carbonice- materiale poroase obtinute prin piroliza gelurilor umede. Aerogelurile difera de xerogeluri in principal prin sistemul de pori dezvoltat ca urmare a metodei de eliminare a apei (aerogelurile: eliminarea apei se face in conditii supercritice; xerogelurile se obtin prin evaporarea convectiva/in vid/ a gelurilor precusoare). Intre cele doua materiale diferenta esentiala rezida in porozitate, in sistemul de pori format in urma procesarii, care, in cazul aerogelurilor in general este mult mai uniform (ca dimensionalitate si distributie) fata de sistemul poros al xerogelurilor.

desalinizare capacitiva: metoda de desalinizare a apei de mare sau/si a apei sarate (saramuri) prin tehnica deionizarii capacitive

deionizare capacitiva (CDT :capacitive deionization technology-[1]): a fost identificata si testata prima data ca o potentiala metoda alternativa de desalinizare masiva in laboratoarele Lawrence Livermore (Berkeley SUA). *Principiul tehnologiei CDI*: electrozi cu suprafata specifica mare incarcati electric pot adsorbi cantitativ diferite componente ionice din apa. Pina in prezent in ciuda activitatii considerabile de cercetare relativ la sistemele CDI nu s-a depasit stadiul de statie pilot, instalatie de laborator sau unitati demonstrative pentru a se ajunge la nivelul comercializarii. Cel mai important aspect al acestei tehnologii il constituie materialul de electrod .

Companii care activeaza in domeniul CDI: *Biosource Inc. si Sabrex of Texas, Capacitive Deionization Technology Systems Inc., ENPAR Technologies Inc. Ontario Canada*. Se mentioneaza ca toate tehnologiile amintite fac uz de aerogeluri carbonice ca material de electrod.

Celule electrochimice cu electrozi de aerogel carbonic: astfel de celule electrochimice constau in stive de electrozi (perechi de electrozi dispusi fata in fata) si care sub o incarcare de potential functioneaza in mod capacitiv (pentru indepartarea diversilor contaminanti dintr-un efluent lichid). Electrodializa cu membrane bipolare poate fi utilizata pentru indepartarea sarurilor neutre in componentele lor acide sau bazice astfel incat reciclarea sa devina posibila cu minime riscuri pentru mediu. Electrodializa insa nu este un proces 100% eficient generand curenti de apa cu

dilutii diferite de NaNO_3 pe linga HNO_3 si NaOH . Electrozii de aerogel carbonic pot fi utilizati pentru indepartarea NaNO_3 dintr-un efluent, concentrandu-l pentru reciclare intr-o celula de electroodializa. Solutiile (apa de tratat) sunt trecute prin stive de electrozi de aerogel carbonic, fiecare avand o suprafata specifica mare (400- 1000m²/g) si o rezistivitate electrica scazuta (< de 40m Ω cm). Dupa polarizare anionii si cationii sunt indepartati din electrolit de catre campul electric impus si mentinuti in stratul dublu electric format la suprafata electrozilor. Acest proces este capabil sa indeparteze si alte impuritati ca de ex: metale grele dizolvate sau coloizi in suspensie.

Materialele cunoscute si utilizate pina in prezent ca electrozi in dispozitive cu tehnologie de tip deionizare capacitiva a apei prezinta **urmatoarele dezavantaje**:

carbonul activ, carbonul sticlos, spumele carbonice, diferitele tipuri de grafit sintetic si recent aerogelurile carbonice se comporta diferit in raport cu structura si proprietatile lor atunci cand sunt folosite ca electrozi in dispozitive de tratare a apei. Carbonul activ este ieftin dar conductivitatea sa electrica este nesatisfacatoare (aproape non conductiv) datorata in principal caracterului sau amorf. Carbonul tratat intre 600 si 800^oC (asa numitul carbonul "soft" manifesta o capacitate electrochimica raportata la greutate de 2 sau 3 ori mai mare decat a grafitului dar dezavantajul major il reprezinta ireversibilitatea capacitatii electrochimice (ca valoare) si instabilitatea la revenire (poor cycle stability). Aerogelurile carbonice desi elimina o serie din dezavantajele enumerate mai sus presupune o *tehnologie costisioare* ce implica uscarea supercritica- la temperatura CO₂ lichid (raportat la un modul de desalinizare capacitiv – dintre toate elementele modulului pretul electrodului este cel mai mare) si un *timp indelungat de procesare* (2 saptamani cu tehnologia existenta pentru obtinerea de masa activa la nivelul sutelor de grame).

Ca tehnologie, *desalinizarea capacitiva* are **ca dezavantaje majore**: 1. inexistenta datelor operationale pe termen lung (necesare pentru sisteme de dimensiuni industriale) si 2. dificultatea de a preconiza durata de viata a electrodului si/sau efectul de colmatare a electrodului datorat conditiilor biologice/chimice –din aceleasi considerente expuse la pct.1.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia: obtinerea unui material carbonic compozit care sa prezinte caracteristici fizico-chimice, morfologie si structura care sa faciliteze adsorbtia (sorbtia fizica) anumitor saruri din apa de mare , respectiv ioni ca : Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2+} , Fe_2^+ , NH_4^+

Scopul inventiei: obtinerea unui material carbonic compozit cu un sistem de pori controlabil in domeniul nanometrilor, sa prezinte stabilitate chimica si fizica, conductivitate electrica (la plafonul cerut de aplicatie), robustete si manevrabilitate.

Material carbonic compozit pentru desalinizarea capacitiva a apei de mare si procedeu de obtinere, conform inventiei, pe baza de geluri organice de tip rezorcina-formaldehida (RF), inlatura dezavantajele mai sus mentionate prin aceea ca se realizeaza in 5 etape:

in prima etapa se obtine un hidrogel organic in urma policondensarii rezorcinolului (R) cu formaldehida (F) (raport molar R:F de 1:2; raport molar catalizator (C) :R:C de 1: 200; 1: 500; 1:1000) in prezenta unui catalizator bazic;

in a doua etapa o impaslitura carbonica activata in prelabil este impregnata (cu 3%) cu hidrogelul obtinut in prima etapa;

in a treia etapa materialul compozit rezultat in urma impregnarii este supus imbatranirii la 850C timp de 48 de ore;

in etapa a patra-a etapa apa din materialul compozit rezultat in etapa 3 este dizlocuita printr-un schimb de solvent timp de 48 de ore prin refluxare;

in etapa cinci gelul organic rezultat in etapa 4 este supus unui tratament termic pina la o temperatura maxima de 900-1000°C in atmosfera controlata; materialul rezultat se caracterizeaza prin: densitate aparenta: 0.14-0.80 g/cm³; S_{BET} :100-900 m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm), conductiv electric, R: 0.5-10 Ω.; capacitate electrochimica : 10 μF/cm²-500 mF/cm²

Inventia prezinta urmatoarele **avantaje**:

relativ la caracteristicile materialului carbonic obtinut:

- obtinerea unei dimensiuni de pori controlabila in domeniul mezo si microporilor (1-50nm);
- controlul dimensiunii de pori prin schimbarea concentratiei reactantilor;
- suprafata specifica a xerogelului carbonic cuprinsa intre 100-900 m²/g (fara a fi impregnat in substratul pila carbonica) ;
- densitate aparenta a materialului compozit xerogel-pasla carbonica: 0.14- 0.80 g/cm³;
- tehnologie ne-costisitoare (ceea ce implica un cost redus de obtinere a materialului de electrod)
- relativ la obtinerea aerogelurilor carbonice –materiale similare xerogelurilor carbonice ce fac obiectul acestei inventii si folosite in scopuri identice .
- materialele carbonice obtinute sunt conductive d.p.v. electric: rezistenta electrica de ordinul **Ω (0.5-10Ω)**.
- .capacitate electrochimica : **25 μF/cm²- 700 mF/cm²**
- chimia suprafetei complexa - posibilitati de functionalizare;

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura cu figura nr. 1 care reprezinta:
Fig. 1. Voltametrie ciclica pentru material carbonic pe baza de xerogel carbonic testat in H₂SO₄ 1M

Conform inventiei pentru realizarea materialului carbonic pe baza de xerogel carbonic utilizat ca material de electrod , se folosesc urmatoarele materii prime:

- rezorcinol, 99% (Alpha Aesar)
- formaldehida 37%- p.a.
- Na_2CO_3 99.8% anhidru.
- Impaslitura carbonica (6.35 mm grosime, 99% C)

Pentru obtinerea materialului carbonic conform inventiei, materiile prime se dozeaza si se prelucreaza dupa tehnologia urmatoare:

Etapa 1: POLICONDENSARE

Rezorcinolul (R) solid impreuna cu solutia de formaldehida (F) se introduc intr-unVas Berzelius prevazut cu agitare; se porneste agitarea timp de 2 ore pina la dizolvarea completa a rezorcinolului. Dupa dizolvare, in amestecul de reactie este introdus Na_2CO_3 (C) amestecandu-se in continuare. Amestecul de sinteza este lasat la temperatura camerei 24h in vid. Raportul molar R:F folosit este de 1:2 iar raportul molar C:R utilizat a fost de 1:200; 1:500 , 1:1000

Etapa 2. IMPREGNARE

Pisla carbonica (utilizata ca substrat pentru xerogelul organic) dezaerata initial la 105°C in vid si activata prin tratare cu HNO_3 30% este impregnata cu gelul (3%) din etapa 1 prin autoclavare la 80 barr un timp determinat.

Etapa 3. IMBATRANIRE

Materialul compozit rezultat in urma impregnarii este supus imbatranirii la 85°C timp de 48 de ore;

Etapa 4: SCHIMB DE SOLVENT

Apa ramasa in materialul compozit rezultat in etapa 3 este dizlocuita printr-un schimb de solvent timp de 48 de ore prin refluxare.

Etapa 5: PIROLIZA

in etapa cinci compozitul rezultat in etapa 4 este supus unui tratament termic realizat dupa un palier termic prestabilit de la temperatura camerei pina la o temperatura maxima de $900-1000^\circ\text{C}$ in atmosfera controlata. Viteza de incalzire: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ Materialul obtinut are consistenta solida/monolitica si forma geometrica bine definita. Gelul organic impregnat initial in pasla carbonica devine la finalul acestui tratament termic un **xerogel carbonic**.

In continuare se prezinta caracteristici ale materialului obtinut conform procedeeului descris.

Caracteristici ale materialelor carbonice, pe baza de xerogel carbonic obtinute conform inventiei:

- densitate aparenta: **0.14-0.80 g/cm³**;
- S_{BET} : 100-900m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm),
- conductiv electric, Rezistenta electrica: 0.5-10 Ω.;
- capacitate electrochimica : 25 μF/cm²- 700 mF/cm²
- forma monolitica aspect sticlos.
- culoare: neagra

Revendicari:

1. Material carbonic compozit pentru desalinizarea capacitiva a apei de mare si procedeu de obtinere, pe baza de xerogel carbonic destinat tratamentelor de desalinizare a apei de mare si utilizat ca material de electrod in dispozitive de deionizare capacitiva a apei, pe baza de geluri organice de tip rezorcina -formaldehida, **caracterizat prin aceea ca se realizeaza in 5 etape:**

in prima etapa se obtine un hidrogel organic in urma policondensarii rezorcinolului (R) cu formaldehida (F) (raport molar R:F de 1:2; raport molar catalizator (C) :R:C de 1: 200; 1: 500; 1:1000) in prezenta unui catalizator bazic;

in a doua etapa o impaslitura carbonica activata in prelabil este impregnata (3%) cu hidrogelul obtinut in prima etapa;

in a treia etapa materialul compozit rezultat in urma impregnarii este supus imbatranirii la 85°C timp de 48 de ore;

in etapa 4 apa din materialul compozit rezultat in etapa 3 este dizlocuita printr-un schimb de solvent timp de 48 de ore prin refluxare;

in etapa 5 gelul organic rezultat in etapa 4 este supus unui tratament termic pina la o temperatura maxima de 900- 1000°C in atmosfera controlata; materialul rezultat se caracterizeaza prin: densitate aparenta: 0.14-0.80 g/cm³; S_{BET} :100-900m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm), conductiv electric, R: 0.5-10 Ω.; capacitate electrochimica : 10 μF/cm²- 500 mF/cm²

2. Material carbonic conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca, se realizeaza pe baza de xerogel carbonic utilizat ca material de electrod , si se folosesc materii prime:

- rezorcinol, 99% (Alpha Aesar)
- formaldehida 37%- p.a.
- Na₂CO₃ 99.8% anhidru.
- Impaslitura carbonica (6.35 mm grosime, 99% C)

prezinta urmatoarele caracteristici:

- densitate aparenta:**0.14-0.80 g/cm³**;
- S_{BET} :100-900m²/g, sistem de pori majoritar microporos (pori mai mici de 2 nm),
- conductiv electric, Rezistenta electrica: 0.5-10 Ω.;
- capacitate electrochimica : 25 μF/cm²- 700 mF/cm²
- forma monolitica aspect sticlos.
- culoare: neagra

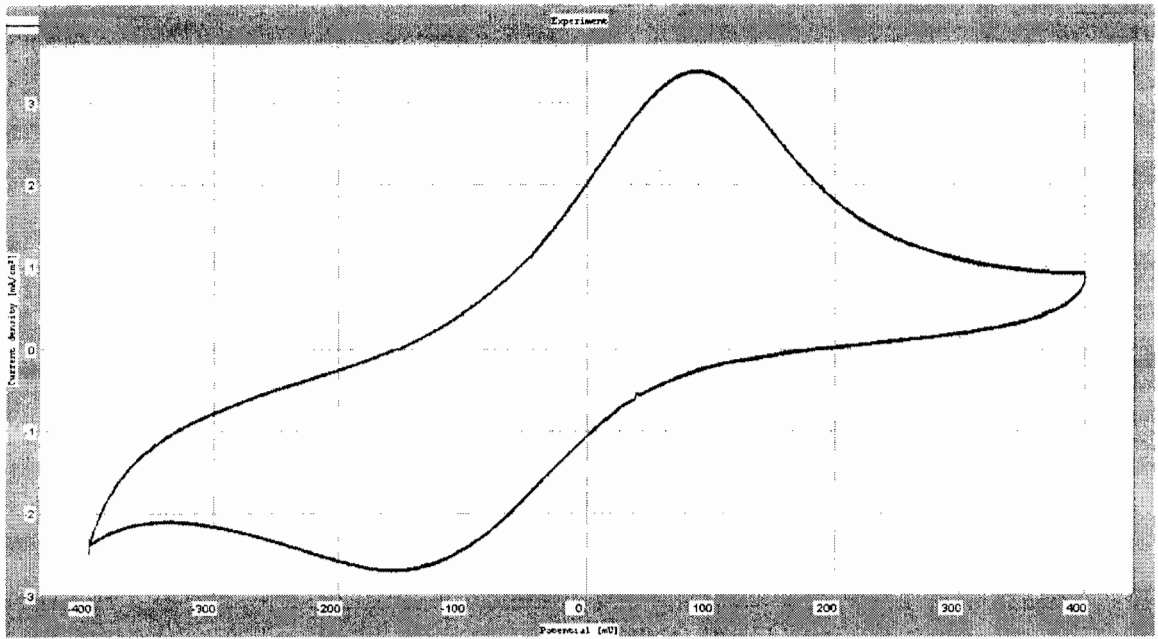


Fig. 1