



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00604

(22) Data de depozit: 30/08/2017

(41) Data publicării cererii:
28/02/2019 BOPI nr. 2/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO

(72) Inventatori:
• PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL. 21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ROMERO- SANCHEZ MARIA DOLORES,
C. HERNANEZ CORTES 9 PO1A, ELDA,
ALICANTE, ES;
• MOTOC ADRIAN MIHAIL, STR. PAȘCANI
NR. 9, BL. TD35, SC. A, ET. 10, AP. 64,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE MICRO-ÎNCAPSULARE A MATERIALELOR
CU SCHIMBARE DE FAZĂ ANORGANICE, PE BAZĂ
DE AZOTAT DE POTASIU ÎNTR-UN ÎNVELIȘ ANORGANIC
NANOSTRUCTURAT DIN OXID DE ZINC CU APLICAȚII
ÎN STOCAREA ENERGIEI TERMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de micro-încapsulare a unor materiale anorganice pe bază de azotat de potasiu într-o matrice nanostructurată din oxid de zinc cu utilizare în sisteme de stocare a energiei termice la temperaturi peste 300°C. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că învelișul nanostructurat de oxid de zinc este precipitat pe particule de azotat de potasiu dispersate în soluție alcoolică de azotat de zinc la pH

de circa 9 cu hidroxid de potasiu, urmat de tratament solvotermal în autoclavă la 200°C timp de 2 h și presiune de argon de 40 atm și uscarea-granularea suspensiilor rezultate prin pulverizare și clasarea granulelor în intervalul de dimensiuni de 20...50 μm.

Revendicări: 1
Figuri: 5



Procedeu de micro-încapsulare a materialelor cu schimbare de fază anorganice pe bază de azotat de potasiu într-un înveliș anorganic nanostructurat din oxid de zinc cu aplicații în stocarea energiei termice

Invenția se referă la un procedeu de micro-încapsulare a unor materiale anorganice pe bază de azotat de potasiu cu rol de material cu schimbare de fază într-o matrice nanostructurată din oxid de zinc cu aplicații potențiale în stocarea energiei termice la temperaturi în domeniul 300-500°C. Este cunoscut faptul că sistemele de stocare a energiei termice (TES) sunt clasificate în trei grupuri conform mecanismului utilizat pentru stocarea căldurii: stocarea sensibilă a căldurii prin încălzirea sau răcirea unui mediu solid (de exemplu apă, nisipul, săruri topite, roci, apa fiind în acest caz cea mai ieftină opțiune); stocarea energiei latente la trecerea din fază solidă în fază lichidă și invers a unor materiale numite materiale cu schimbare de fază (PCM) și stocarea termo-chimică (TCS) care utilizează reacții chimice pentru a stoca și elibera energie termică. TES au devenit de importanță vitală în recuperarea căldurii reziduale din procesele industriale și în domeniul energiilor regenerabile utilizând instalațiile bazate pe concentrarea energiei solare, astfel încât căldura solară să poată fi stocată pentru producerea de electricitate atunci când lumina solară nu este disponibilă.

Cu toate progresele realizate, sistemele de stocare a energiei termice se confruntă cu diferite probleme cum ar fi: lipsa stabilității termice a materialelor stocatoare de energie și/sau probleme de coroziune atunci când se lucrează la temperaturi înalte, în care stocarea are loc în domeniul temperaturilor de 120 la 600°C (1,2). În special pentru sistemele de stocare a energiei termice la instalațiile de concentrare a energiei solare, temperatura schimbării de fază (temperatura de topire) trebuie să fie de minim 300 °C pentru a putea stoca energia termică. Diverse materiale anorganice (metale, săruri, eutectice) au fost identificate pentru utilizare potențială ca materiale cu schimbare de fază având temperatura de topire în intervalul 300-500°C (3-6), dintre acestea azotatul de sodiu (NaNO₃) și azotatul de potasiu (KNO₃) fiind deja utilizate în rezervoarele de stocare la instalațiile de concentrare a energiei solare.

Cu toate acestea, principala limitare în utilizării materialelor cu schimbare de fază pentru stocarea energiei termice o reprezintă încorporarea lor în sistemele corespunzătoare sau în materialele

suport, care necesită încapsularea în containere pentru a evita problemele de compatibilitate sau de reactivitate cu instalația de stocare (coroziunea rezervoarelor metalice) și pierderea eficacității acestora. Pentru a rezolva aceste probleme, au fost propuse diferite metode de macro-încapsulare (dimensiunile capsulelor >1 mm) și micro-încapsulare (dimensiuni de particule de ordinul μm) a materialelor cu schimbare de fază la temperaturi joase (materiale organice și anorganice) folosind în principal învelisuri polimerice (7-12). După cunoștințele noastre, există doar câteva lucrări din literatura de specialitate în care s-a utilizat macroîncapsularea sărurilor anorganice ca materiale cu schimbare de fază la temperaturi peste 300°C . Astfel, în (13) zincul metalic, azotatul de zinc- NaNO_3 , clorura de magneziu- MgCl_2 și amestecuri eutectice cu temperaturi de topire mai mari de 300°C au fost încapsulate folosind recipiente cilindrice din materiale pe bază de nichel sau oțel inoxidabil, cu dimensiuni de ordinul mm sau cm. În (14) săruri topite pe bază de azotați au fost sigilate în tuburi metalice pentru izolarea lor permanentă. În (15) încapsularea sărurilor topite cum ar fi azotații de sodiu sau potasiu sub formă de pelete cu dimensiunea medie de 27 nm au fost acoperiți cu un polimer flexibil, urmat de o acoperire metalică (Ni, Cu, Zn, aliaje Zn-Fe, etc.) prin procese chimice sau și electrolitice.

Principalele probleme legate de utilizarea metodelor propuse de micro-încapsulare pentru materialele cu schimbare de fază pentru stocarea energiei la temperaturi ridicate sunt legate de stabilitatea termică și la coroziune a învelișului microcapsulelor la temperaturi peste 300°C , de controlul procesului de micro-încapsulare pentru a asigura compatibilitatea între materialul cu schimbare de fază și cel de micro-încapsulare și de menținerea unei bune conductivități termice a învelișului astfel încât temperatura și entalpia de topire a materialului cu schimbarea de fază să nu fie modificată.

Prezenta invenție elimină dezavantaje menționate mai sus prin utilizarea unui proces de formare a unui înveliș anorganic pe bază de oxid de zinc nanostructurat în condiții solvotermale la temperaturi sub 250°C pe particulele dispersate de azotat de potasiu cu rol de material cu schimbare de fază, urmat de uscarea și granulara suspensiei obținută prin pulverizare în jet de aer cald (spray drying), cu obținerea directă a micro-capsulelor cu dimensiuni de 25-50 μm și un raport gravimetric între învelișul de ZnO și materialul micro-încapsulat KNO_3 cuprins între 1:1 și 5:1, de preferință 1:1 până la 2:1 pentru a asigura formarea unui înveliș continuu și o conductibilitate termică bună.

Tabelul 1 prezintă compoziția fazică a azotatului de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid de zinc nanostructurat cu raportul gravimetric ZnO: KNO₃ de 1:1.

Tabelul 2 prezintă valorile temperaturilor de topire și solidificare și respectiv entalpiilor de topire și solidificare ale KNO₃ inițial și micro-încapsulat în învelișul nanostructurat de ZnO

Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 prezintă difractograma de fază prin DRX pentru proba micro-încapsulată solvotermal cu un raport gravimetric înveșis ZnO : miez KNO₃ = 1:1, după uscare prin spray drying.

Figura 2 prezintă analiza prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) a azotatului de potasiu micro-încapsulat în matricea de oxide zinc nanostructurat prin procedeul solvotermal.

Figura 3 prezintă analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) realizată pe o zonă din miezul pulberii micro-încapsulate

Figura 4 prezintă analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) realizată pe o zonă din învelișul pulberii micro-încapsulate

Figura 5 prezintă analiza prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) a micro-capsulelor a azotatului de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid zinc nanostructurat prin procedeul solvotermal.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției fără ca acesta să limiteze utilizarea acezstui procedeu în domeniul tehnic propus.

Exemplul 1.

O cantitate de 32,10 g pulbere de azotat de zinc hidratat cu 4 molecule de apă (ZnNO₃)₂*4H₂O de puritate analitică a fost dizolvată sub agitare mecanică într-un vas cilindric de sticlă în 700 ml etanol de concentrație 99%. În soluția conținând ionii de Zn (II) obținută au fost adăugate sub agitare 5 g pulbere de azotat de potasiu KNO₃ de puritate analitică. În continuare s-au adăugat sub agitare 50 ml soluție hidroxid de sodiu cu concentrația 3M până la atingerea unui pH alcalin de aproximativ 9,0 astfel încât ionii de zinc din soluție să precipite pe pulberea dispersată de KNO₃. Suspensia obținută a fost introdusă în vasul unei autoclave și tratată timp de 2 ore la 200⁰C sub o presiune de 40 atm. argon. După terminarea procesului, suspensia tratată solvotermal a fost uscată prin pulverizare cu ajutorul unui aparat spray drying, suspensia fiind introdusă printr-o duză cu diametrul de 2,5 mm, iar temperatura aerului în camera de sprayere fiind de 200⁰C. Pulberea

colectată a fost clasată granulometric pe un sistem de sitare cu vibrație, separându-se pulberile cu granulația cuprinsă într 20 și 50 μ m.

Carcacterizarea prin difracție de raze X a pulberii uscată evidențiază prezența fazei inițiale de material dispersat KNO₃ și formarea fazelor cristaline de ZnO ca fază cristalină nou formată majoritară și hidroxi-azotat de zinc hidratat ca fază minoritară.

Analiza morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) însoțită de analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) evidențiază obținerea de pulberi micro-încapsulate constând dintr-un miez format din cristale de KNO₃ pe care sunt depuse cristale aplatizate transparente de ZnO.

Spectrul DSC pentru un ciclu de încălzire și răcire a probei evidențiază apariția maximului endoterm corespunzător topirii și maximului exoterm corespunzător solidificării azotatului de potasiu iar valorile temperaturilor și entalpiilor de topire și respectiv solidificare sunt prezentate în tabelul 2, evidențiind capacitatea materialelor cu schimbare de fază pe bază de azotat de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid de zinc nanostructurat obținut prin procedeul propus de stocare a energiei termice la temperaturi peste 300⁰C.

Tabelul 1. Analiza fazică din difracția de raze X a probelor de KNO₃ micro-încapsulat solvotermal în înveliș de ZnO cu un raport gravimetric înveș: material PCM 2:1, după uscare prin spray drying

Faze cristaline detectate	% gr.	Dimensiuni medii de cristalit (nm)
KNO ₃	56,1	103
ZnO	40,3	37
Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	3.6	

Tabelul 2. Temperaturile de topire și solidificare și respectiv entalpiilor de topire și solidificare ale KNO₃ inițial și micro-încapsulat în învelișul nanostructurat de ZnO

Proba	T _t (°C)	ΔH _t (J/g)	T _s (°C)	ΔH _s (J/g)
KNO ₃ micro-încapsulat în ZnO	335,8	38.62	311	47.97

Revendicări:

1. Procedeu de micro-încapsulare a materialelor cu schimbare de faza anorganice pe bază de azotat de potasiu într-un înveliș anorganic nanostructurat din oxid de zinc cu aplicații în stocarea energiei termice la temperaturi peste 300°C, caracterizat prin aceea că învelișul nanostructurat din oxid de zinc este precipitat pe particulele de azotat de potasiu dispersate în soluția alcoolică de azotat de zinc la pH cca. 9,0 cu hidroxid de potasiu, urmat de tratament solvotermal în autoclavă timp de 2 ore la 200°C și presiune de argon de 40 atm. și uscarea-granularea suspensiilor obținute prin pulverizare cu ajutorul unui aparat spray drying la o temperatură a aerului în camera de sprayere de 200°C și clasarea granulelor în intervalul de dimensiuni de 20-50 μm.

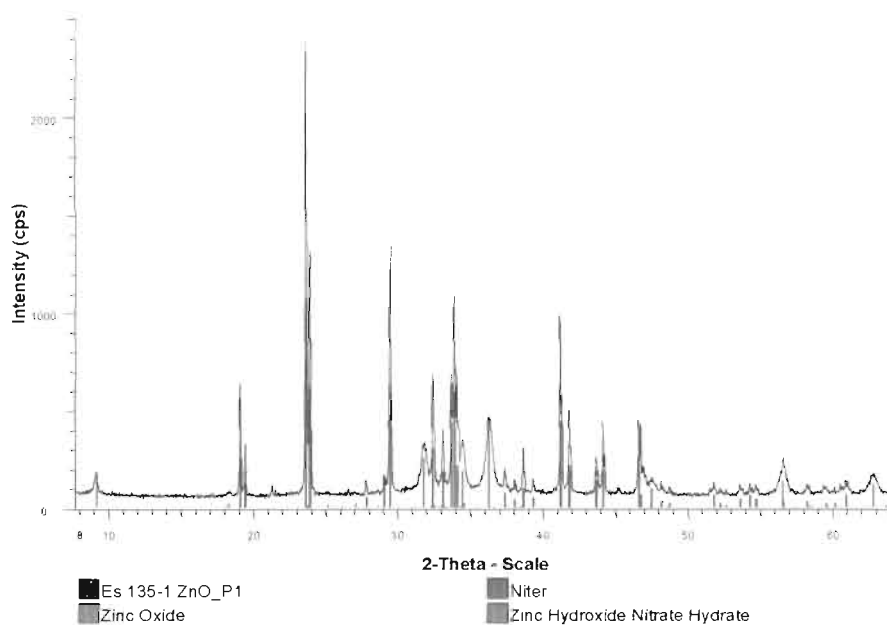


Figura 1. Difractograma de fază prin DRX pentru proba micro-încapsulată solvotermal cu un raport gravimetric înveșiş $\text{ZnO} : \text{miez } \text{KNO}_3 = 1:1$, după uscare prin spray drying

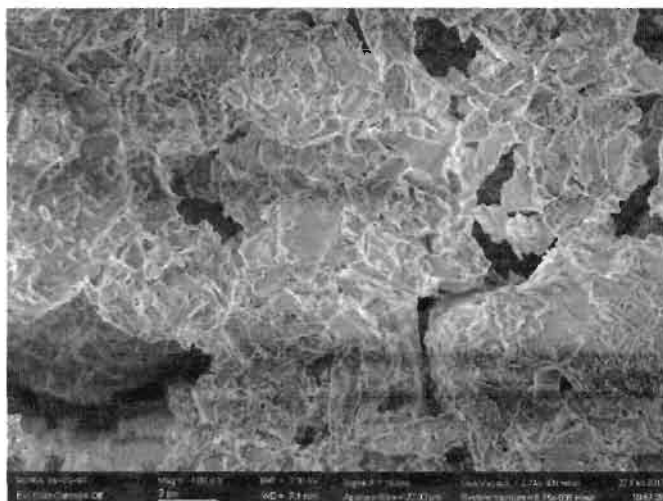


Figura 2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) pentru proba micro-încapsulată solvotermal cu un raport gravimetric înveșiş $\text{ZnO} : \text{miez } \text{KNO}_3 = 1:1$, după uscare prin spray drying

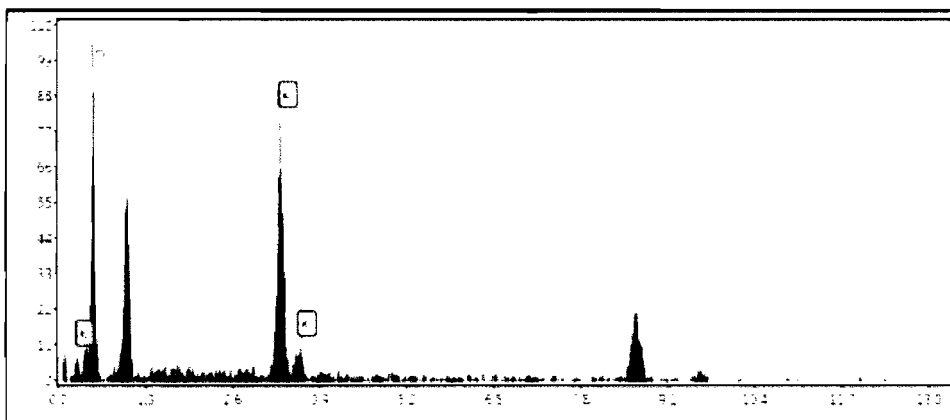


Figura 3: Analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) realizată pe o zonă din miezul pulberii micro-încapsulate

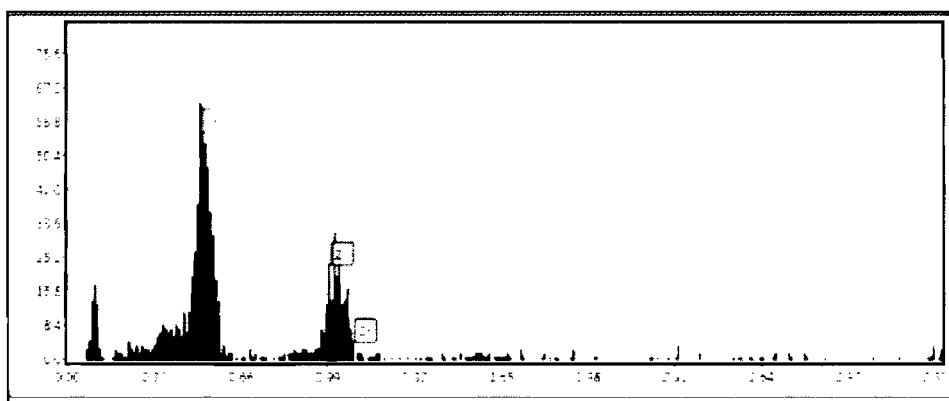


Figura 4: Analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) realizată pe o zonă din învelișul pulberii micro-încapsulate

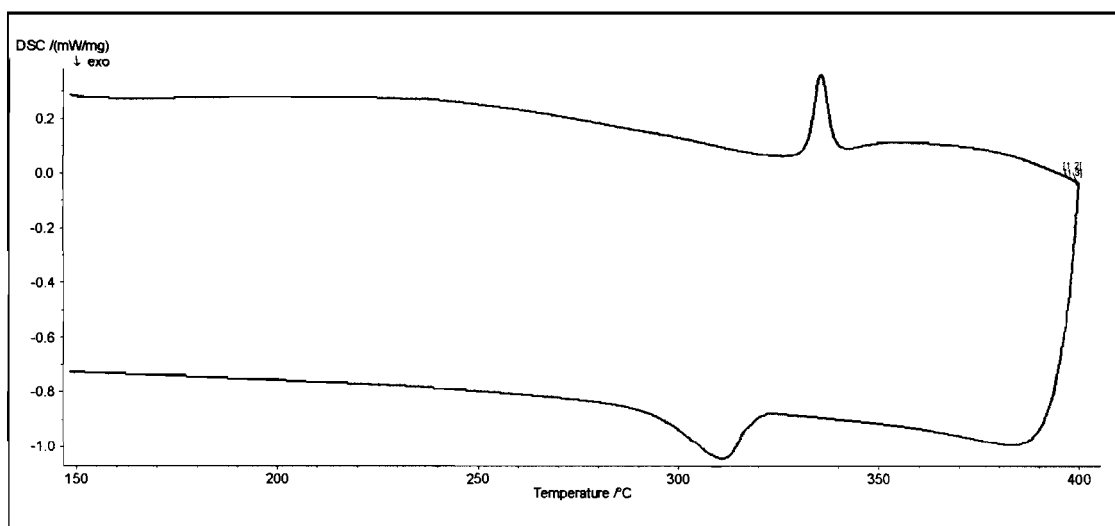


Figura 5: Analiza prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) a micro-capsulelor a azotatului de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid zinc nanostructurat prin procedeul solvotermal.