

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 440256 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **440256**

(22) Data zgłoszenia: **2022.01.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.31 BUP 31/2023**

(51) MKP:

C09K 5/14 (2006.01)

B01J 2/28 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL; STO
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y):

**DARIUSZ HEIM, Łódź, PL
ANDRZEJ OBRANIAK, Łódź, PL
DARIUSZ CZARNY, Pomiechówek, PL
WOJCIECH SZCZEPAŃSKI, Rudka, PL**

(74) Pełnomocnik:

Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:

**Kruszywo w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła,
do zastosowań budowlanych oraz sposób wytwarzania tego kruszywa**

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest kruszywo w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych, o granulometrii 0,5 - 5 mm, który stanowi rdzeń w postaci aglomeratu parafiny oraz drobnoziarnistego aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm, otoczony materiałem o uziarnieniu do 0,5 mm, zawierającym szkło wodne, które charakteryzuje się tym, że rdzeń granulatu zawiera 8,1 – 44,8% wagowych parafiny, zaś otoczka rdzenia składa się z trzech kolejno nałożonych na rdzeń warstw, warstwy drobnoziarnistego spoiwa zawierającego krzemian wapnia, wodorotlenek wapniowy, proszek polimerowy, krzemionkę, wypełniacze mineralne oraz dodatki, warstwy wodnego roztworu silikatu na bazie szkła wodnego potasowego, zawierającego spoiwo nieorganiczne, dyspersję polimerową, związki alifatyczne oraz stabilizatory i odpieniacze, oraz warstwy drobnoziarnistego spoiwa o składzie jakościowym i ilościowym oraz w ilości jak poprzednia warstwa drobnoziarnistego spoiwa. Zgłoszenie dotyczy także sposobu wytwarzania kruszywa o opisanym powyżej składzie.

Kruszywo w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych oraz sposób wytwarzania tego kruszywa

Przedmiotem wynalazku jest kruszywo w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych oraz sposób wytwarzania tego kruszywa.

Jednym ze sposobów poprawy efektywności energetycznej budynków i komfortu cieplnego użytkowników jest skuteczne magazynowanie zysków ciepła w celu uniknięcia okresowego przegrzewania pomieszczeń i wykorzystania ich w okresach o podwyższonym zapotrzebowaniu na energię. Zdolność takiego magazynowania zapewniają elementy o dużej pojemności cieplnej (magazynowanie w postaci ciepła właściwego). Nowoczesne technologie budowlane, zwłaszcza budownictwo szkieletowe, pozbawione są masywnych elementów konstrukcyjnych zdolnych do magazynowania ciepła, przez co poszukuje się rozwiązań alternatywnych między innymi poprzez wprowadzanie okładzin wewnętrznych modyfikowanych materiałem fazowo-zmiennym (MFZ) [1] i [2]. Dzięki takim rozwiązaniom, możliwe jest niemal izotermiczne magazynowanie dużych ilości energii, których źródłem w budynkach są m.in. wewnętrzne i słoneczne zyski ciepła, w postaci ciepła utajonego przemiany fazowej. Dzięki temu przegrody wewnętrzne mogą pełnić rolę magazynu ciepła o bardzo dużej pojemności. Główne problemy techniczne to trudność aplikacji trwałych i szczelnie zamkniętych struktur w formie na przykład granulatów, w warstwy wewnętrzne pełne przegród budowlanych, głównie ścian i sufitów.

Znane są sposoby wytwarzania kompozytów modyfikowanych materiałem fazowo-zmiennym (MFZ), polegające na bezpośrednim mieszanii płynnego MFZ (z grupy kwasów tłuszczowych) z zaczynem cementowym lub gipsowym. Sposoby te opisane zostały między innymi w pracach naukowych [3] oraz [4].

W przypadku wyrobów ceramicznych, wypalanych w wysokich temperaturach wprowadzanie MFZ w strukturę materiału polega na ciśnieniowej impregnacji gotowych wyrobów MFZ [5].

Podstawową wadą wymienionych sposobów jest brak trwałości uzyskanych kompozytów oraz częściowa utrata wprowadzonego MFZ po wielu cyklach przemiany fazowej. Ponadto modyfikacja zaczynów cementowych i gipsowych MFZ istotnie zmniejsza wytrzymałość końcowego produktu [6].

Znana jest także technologia mikroenkapsulacji MFZ w trwałych, cienkowarstwowych powłokach z polimerów do wytwarzania [7]. Enkapsulacja prowadzi do uzyskania drobnych cząstek MFZ otoczonych powłoką akrylową [8]. Szczelność tak uzyskanych mikropowłok jest bardzo wysoka, natomiast stosunkowo niewielki jest udział procentowy samego MFZ w materiale powłoki. Wpływa to niekorzystnie na zdolności do wnikania ciepła w głąb warstwy poprzez zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła uzyskanego materiału [9]. Zenkapsulowany MFZ jest łatwo aplikowany jako dodatek do produktów gipsowo-cementowych, ale aby efekt energetyczny był zadowalający konieczny jest duży udział objętościowy MFZ w zaczynie [10]. Podstawową wadą jest natomiast wysoki koszt produkcji samego mikrogranulatu, co wynika ze złożoności technologii jego wytwarzania.

Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują także na możliwość bezpośredniego mieszania płynnego MFZ z roztopionym polietylenem o niskiej gęstości (LDPE). W wyniku mieszania obu składników przy wysokich prędkościach obrotowych mieszadła możliwe jest uzyskanie jednolitej, stabilnej struktury [11]. Jest to technologia stosunkowo nowa i nie została jeszcze sprawdzona pod względem efektywności energetycznej i zdolności do trwałego łączenia znacznych ilości MFZ. Pozwala ona na uzyskanie gotowych, płytowych produktów, nie zaś granulatu, dla którego istnieją znacznie większe możliwości dalszego wykorzystania.

Inną nową technologią jest makroenkapsulacja MFZ w matrycach ze spienionego metalu. Pierwsze prace teoretyczne na ten temat będą opublikowane w roku 2022 [12]. Zarówno technologia mikroenkapsulacji jak i szybkoobrotowego mieszania charakteryzuje się wysoką energochłonnością, co czyni obie technologie mało opłacalnymi i sprawia, że nie są one powszechnie stosowane. Technologia makroenkapsulacji w spienionych metalach jest aktualnie na etapie badań, zaś jedyne doniesienia dotyczą głównie analiz numerycznych. Nieznana jest skuteczność i trwałość tego typu rozwiązań.

Dostępne obecnie na rynku mikrokapsułki zawierające MFZ z grupy parafin charakteryzują się niewielką średnicą rzędu 50 – 300 mikronów. Otrzymuje się je w procesie mikroenkapsulacji MFZ w otoczce z polimeru akrylowego, który to proces jest procesem złożonym, a przez to także bardzo kosztownym. Ponadto mikrokapsułki te charakteryzują się niską wytrzymałością mechaniczną oraz niską ognioodpornością.

Z opisów zgłoszeń patentowych P. 431814, P. 431815, P. 431821, P. 431827 znane są granulaty kompozytowe o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, o granulometrii 0,5 - 5 mm, których rdzeń stanowi aglomerat parafiny oraz drobnoziarnistego aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm zawierający 9,1 - 42,8% wagowych parafiny, a otoczkę stanowi szkło wodne, którego powierzchnia jest powleczone drobnoziarnistą mączką wapienną, drobnoziarnistym gipsem budowlanym, drobnoziarnistym cementem budowlanym lub drobnoziarnistym gipsem budowlanym, o uziarnieniu do 0,5 mm.

Z ww. opisów zgłoszeń patentowych znany jest także sposób wytwarzania ww. granulatów kompozytowych polegający na tym, że najpierw do granulatora wprowadza się aluminium o wilgotności 0,1 - 5,0% i uziarnieniu do 0,5 mm oraz w takiej ilości, aby stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora był równy 0,1 - 0,4, a następnie przez 5 - 10 minut prowadzi się proces granulacji z równoczesnym natryskiwaniem granulowanego złoża parafiną, o temperaturze przemiany fazowej ciało stałe - ciecz do 35°C, dostarczaną do złoża w temperaturze 20 - 30°C, w ilości 200 - 750 g na 1000 g złoża, po czym przez 2 - 6 minut kontynuuje się proces granulacji złoża bez nawilżania parafiną, a następnie przez 2 - 5 minut nawilża się złożo 50 - 99% wodnym roztworem szkła wodnego o temperaturze 10 - 30°C, w ilości 100 - 500 g na 1000 g złoża. W dalszej kolejności prowadzi się proces otoczkowania wilgotnych powierzchni granul drobnoziarnistą mączką wapienną, drobnoziarnistym gipsem budowlanym, drobnoziarnistym cementem budowlanym lub drobnoziarnistym gipsem budowlanym, wprowadzanymi do złoża w takiej ilości, że stosunek masy mączki wapiennej, gipsu budowlanego, cementu budowlanego lub gipsu budowlanego do masy granulowanego złoża jest równy 100 - 500g na 1000g złoża, po czym kontynuuje się proces mieszając złożo w granulatorze przez czas 1 - 5 minut.

Granulat kompozytowy wg ww. zgłoszeń nie w każdych warunkach termicznych wykazuje szczelność, co wynika z zastosowania do ich wytwarzania roztworu szkła wodnego i mineralnych dodatków otoczkujących i nie jest zapewniona podwyższona wytrzymałość tego granulat na ściskanie.

Celem wynalazku jest wytworzenie kruszywa w postaci granulatu, o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych, nie wykazującego niedogodności ww. materiałów kompozytowych.

Kruszywo w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych, o granulometrii 0,5 - 5 mm, który stanowi rdzeń w postaci aglomeratu parafiny oraz drobnoziarnistego aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm, otoczko-
wany materiałem o uziarnieniu do 0,5 mm, zawierającym szkło wodne, **według wynalazku**, charakteryzuje się tym, że rdzeń granulatu zawiera 8,1 – 44,8% wagowych parafiny, zaś otoczka rdzenia składa się z trzech kolejno nałożonych na rdzeń warstw, war-
stwy drobnoziarnistego spoiwa zawierającego w procentach wagowych: 7 -12% krze-
mianu wapnia, 5 -10% wodorotlenku wapniowego, 1,5 -3% proszku polimerowego, 40 –
60% krzemionki, 20 – 30% wypełniaczy mineralnych oraz do 1% dodatków, w ilości 150-
1000 g na 1000 g złoża drobnoziarnistego, warstwy wodnego roztworu silikatu na bazie
szkła wodnego potasowego, zawierającego w procentach wagowych: 18 – 25% spoiwa
nieorganicznego, 18 – 25% dyspersji polimerowej, do 1,5% związków alifatycznych oraz
do 0,5% stabilizatorów i odpieniaczy, w ilości 80-550 g na 1000 g drobnoziarnistego złoża,
oraz warstwy drobnoziarnistego spoiwa o składzie jakościowym i ilościowym oraz w ilości
jak poprzednia warstwa drobnoziarnistego spoiwa.

Sposób wytwarzania kruszywa w postaci granulatu o podwyższonej zdolności maga-
zynowania ciepła, do zastosowań budowlanych, o granulometrii 0,5 - 5 mm, o składzie
określonym powyżej, polegający na wprowadzeniu do granulatora talerzowego alumi-
nium o wilgotności 0,1 - 5,0% wagowych i uziarnieniu do 0,5 mm, następnie prowadze-
niu procesu granulacji aluminium z równoczesnym natryskiwaniem granulowanego
złoża parafiną, oraz na otoczkowaniu tak otrzymanego rdzenia, **według wynalazku**
charakteryzuje się tym, że do granulatora wprowadza się aluminium w takiej ilości, aby
stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora był
równy 0,08-0,45 i proces granulacji aluminium prowadzi się w czasie 4-12 minut
z równoczesnym natryskiwaniem granulowanego aluminium parafiną o temperaturze
przemiany fazowej ciała stałe – ciecz nie wyższej niż 40°C, dostarczaną do złoża
o temperaturze 25–60°C, w ilości 150 – 1000 g na 1000 g aluminium. Następnie po-
wierzchnie wilgotnych granul otoczkuje się w czasie 2-8 minut drobnoziarnistym spoi-
wem o składzie i w ilości podanymi powyżej, granule otoczkowane spoiwem nawilża
się przez 2-6 minut wodnym roztworem silikatu o składzie i w ilości podanymi powy-
żej, o temperaturze 8-35°C i w końcu nawilżone powierzchnie granul otoczkuje się

ponownie drobnoziarnistym spoiwem o składzie i w ilości podanymi powyżej, w czasie 2 – 8 minut, po czym złoże miesza się jeszcze w granulatorze w czasie 1-8 minut.

Granulację prowadzi się w granulatorze talerzowym korzystnie przy szybkości obrotowej talerza granulatora 8–25 obrotów/minutę.

Parafinę wprowadza się korzystnie w postaci strugi lub kropel o średnicy 0,01 – 0,5 mm, korzystnie pod ciśnieniem 10 - 40 kPa.

Parafinę wprowadza się korzystnie za pomocą dysz o średnicy wylotowej równej 0,5-2,0 mm.

Roztwór silikatu wprowadza się korzystnie w postaci strugi lub kropel o średnicy 0,01–0,50 mm, korzystnie pod ciśnieniem 10 - 40 kPa.

Roztwór silikatu wprowadza się za pomocą dysz korzystnie o średnicy wylotowej równej 0,8-2,0 mm.

Kruszywo w postaci granulatu według wynalazku charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, zwłaszcza odpornością na ściskanie, wynikającą ze struktury granulki powstałej z rdzenia powstałego w wyniku zmieszania dwóch różnych materiałów aluminium i parafiny, która następnie pokrywa się dwoma otoczkami ze spoiwa i jedną otoczką z silikatu. Mimo tego, że sama parafina jest materiałem palnym to kruszywo według wynalazku charakteryzuje się zwiększoną ognioodpornością. Nadto kruszywo według wynalazku charakteryzuje się większym udziałem procentowym materiału fazowo-zmiennego w odniesieniu do udziału materiału powłoki, co korzystnie wpływa na zdolność wnikania ciepła w głąb warstwy poprzez zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła uzyskanego materiału. Kruszywo według wynalazku cechuje również podwyższona wytrzymałość i szczelność, co wynika z utworzenia dwóch warstw otoczki oraz zastosowania silikatu i spoiwa.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie kruszywa w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych wynikającej z ciepła przemiany fazowej parafiny zawartej w granulach oraz podwyższonej zdolności do przewodzenia ciepła w wyniku zastosowania aluminium. Sposobem według wynalazku otrzymuje się sypkie zaglomerowane złoże ziarniste zawierające zarówno składniki przewodzące ciepło jak i umożliwiające jego magazynowanie w postaci ciepła utajonego przemiany. Otrzymane złoże można łatwo magazynować, transportować i dozować. Nawilżanie złoża parafiną zapewnia efektywne wykorzystanie

zysków ciepła, natomiast nawilżanie granul roztworem silikatu i dwukrotne powlekanie spoiwem zapewnia szczelność utworzonych granul oraz uzyskanie granulatów o wymaganej i podwyższonej wytrzymałości mechanicznej. Otoczkowanie spoiwem zapewnia uzyskanie granul suchych na powierzchni zewnętrznej bez konieczności ich suszenia, tworzących niezbrylające się złoże o sypkości, pozwalającej na swobodny transport granulatów do kolejnych operacji technologicznych i zapewniających szczelność tak utworzonego kompozytu oraz podwyższoną wytrzymałość. Ponadto powłoka zewnętrzna jest tożsama pod względem chemicznym z powszechnie stosowanymi tynkami mineralnymi. Kruszywo otrzymane sposobem według wynalazku może być używane jako wypełniacz, istotnie zwiększając pojemność cieplną warstw wykonanych z materiałów tradycyjnych. Rozmiary granul kruszywa wytworzonych sposobem według wynalazku są bardziej racjonalne w kontekście ich przyszłego zastosowania w wyprawach tynkarskich i wylewkach o grubościach od kilku do kilkudziesięciu milimetrów. Sposób według wynalazku jest procesem nieskomplikowanym o niższej energochłonności w porównaniu ze sposobami znanymi ze stanu techniki, co pozwala na ograniczenie kosztów produkcji kruszywa.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższe przykłady.

Przykład 1.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 800 g przesianego na sicie o wielkość oczek 0,5 mm, sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze otoczenia i o wilgotności równej 0,2%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,08, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 8 obrotów/minutę, zwilżano złoże przez 4 minuty parafiną o temperaturze 35°C, użytą w ilości 320 g (400 g na 1000 g złoża w granulatorze), wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny kroplami o średnicy 0,01-0,5 mm, pod ciśnieniem 10 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,0 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 2 minuty otoczkowano wilgotne złoże drobnoziarnistym spoiwem o nazwie handlowej Sto-Faserputz, zawierającym w procentach wagowych: 7 - 12% krzemianu wapnia, 5 - 10% wodorotlenku wapniowego, 1,5 - 3% proszku polimerowy, 40-60% krzemionki, 20 - 30% wypełniaczy mineralnych oraz do 1% dodatków, dostarczonym w ilości 448 g (400 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze)

i następnie dostarczono do tak utworzonych suchych na powierzchni aglomeratów roztwór wodny silikatu o nazwie handlowej Sto-Prim Silikat, składającego się w procentach wagowych: z 18-25% spoiwa nieorganicznego, 18-25% dyspersji polimerowej, do 1,5% związków alifatycznych oraz do 0,5% stabilizatorów i odpieniaczy, w ilości 235,2 g (150 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze), wprowadzany strugą przez dyszę hydrauliczną, pod ciśnieniem 10 kPa przez 2 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,0 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silikatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 270,48 g (150 g na 1000 g złoża sypkiego drobnoziarnistego w granulatorze) spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie złoża przez 4 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złożo, w którym frakcja granulometryczna 1 - 5 mm stanowiła 91%, niepyłące się, niezbrylające i nie wymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 42 N.

Przykład 2.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 2000 g przesianego na sicie o wielkości oczek 0,5 mm, sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze otoczenia i o wilgotności równej 0,5%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,2, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 12 obrotów/minutę, zwilżano złożo przez 10 minut parafiną o temperaturze 35°C, użytą w ilości 1600 g (800g na 1000 g złoża w granulatorze), wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny strugą, pod ciśnieniem 20 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,5 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 4 minuty otoczkowano wilgotne złożo dostarczając do niego suche drobnoziarniste spoiwo Sto-Faserputz o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 2160 g (600 g na 1000 g złoża w granulatorze), a następnie dostarczono do tak utworzonych, suchych na powierzchni aglomeratów roztwór wodny silikatu Sto-Prim Silikat o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 1728 g (300 g na 1000 g złoża w granulatorze), wprowadzany przez dyszę hydrauliczną, kroplami

o średnicy 0,01 - 0,5 mm pod ciśnieniem 15 kPa przez 2 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,0 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silikatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 5990,4 g (800g na 1000g znajdującego się w talerzu granulatora) sypkiego drobnoziarnistego spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie złoża przez 4 minuty. Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złożo w którym frakcja granulometryczna 1–5 mm stanowiła 93%, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 49 N.

Przykład 3.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 1500 g przesianego na sicie o wielkości oczek 0,5 mm, sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze otoczenia i o wilgotności równej 0,5%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,15, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 15 obrotów/minutę, zwilżano złożo przez 12 minut parafiną o temperaturze 40°C, użytą w ilości 600 g (400 g na 1000 g złoża w granulatorze), wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny strugą, pod ciśnieniem 30 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 0,5 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 6 minut otoczkowano wilgotne złożo dostarczając do niego suche drobnoziarniste spoiwo Sto-Faserputz o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 420 g (400 g na 1000 g złoża w granulatorze), a następnie dostarczono do tak utworzonych suchych na powierzchni aglomeratów roztwór wodny silikatu Sto-Prim Silikat o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 378 g (200 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze), wprowadzany przez dyszę hydrauliczną, kroplami o średnicy 0,01 - 0,5 mm pod ciśnieniem 10 kPa przez 2 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,0 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silikatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 434,7 g (150 g na 1000 g znajdującego się

w talerzu granulatora złoza sypkiego drobnoziarnistego spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie złoza przez 3 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złoze w którym frakcja granulometryczna 1 – 5 mm stanowiła 92%, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 48 N.

Przykład 4.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 4500 g przesianego na sicie (wielkość oczek 0,5 mm) sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze otoczenia i o wilgotności równej 0,5%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,45, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 10 obrotów/minutę, zwilżano złoze przez 12 minut parafiną o temperaturze 40°C, użytą w ilości 3600 g (800 g na 1000 g złoza w granulatorze), wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny strugą, pod ciśnieniem 30 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 2 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 8 minut otoczkowano wilgotne złoze dostarczając do niego suche drobnoziarniste spoiwo Sto-Faserputz o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 2160 g (450 g na 1000 g złoza w granulatorze), a następnie dostarczono do tak utworzonych suchych na powierzchni aglomeratów roztwór wodny silikatu Sto-Prim Silikat o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 5872,5 g (500 g na 1000 g złoza znajdującego się w granulatorze), wprowadzany przez dyszę hydrauliczną, kroplami o średnicy 0,01 - 0,5 mm pod ciśnieniem 18 kPa przez 6 minut w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,5 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silikatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoza w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 7927,9 g (450 g na 1000 g złoza znajdującego się w granulatorze), sypkiego drobnoziarnistego spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc druga otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie otoczkowanego złoza przez 4 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złożo, w którym frakcja granulometryczna 1 – 5 mm stanowiła 86%, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 54 N.

Przykład 5.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 1000 g przesianego na sienie (wielkość oczek 0,5 mm) sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze otoczenia i o wilgotności równej 0,5%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,1, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 18 obrotów/minutę, zwilżano złożo przez 5 minut parafiną o temperaturze 50°C, użytą w ilości 150 g (150 g na 1000 g złoża w granulatorze), wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny strugą, pod ciśnieniem 10 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 3 minuty otoczkowano wilgotne złożo dostarczając do niego suche drobnoziarniste spoiwo Sto-Faserputz o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 278,5 g (250 g na 1000 g złoża w granulatorze), a następnie dostarczono do tak utworzonych suchych na powierzchni aglomeratów roztwór silkatu Sto-Prim Silikat o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 143,75 g (100 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze), wprowadzany przez dyszę hydrauliczną, kroplami o średnicy 0,01 - 0,5 mm pod ciśnieniem 10 kPa przez 4 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 0,8 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silkatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 237,2 g (150 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze), sypkiego drobnoziarnistego spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc drugą otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie dwukrotnie otoczkowanego złoża przez 2 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złożo, w którym frakcja granulometryczna 1–5 mm stanowiła 86%, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 41 N.

Przykład 6.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 3000 g przesianego na sicie (wielkość oczek 0,5 mm) sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze otoczenia i o wilgotności równej 0,5%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,35, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 12 obrotów/minutę, zwilżano złożę przez 5 minut parafiną o temperaturze 55°C, użytą w ilości 1200g i w proporcji 400 g na 1000 g złoża, wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny kroplami o średnicy 0,01-0,5 mm, pod ciśnieniem 20 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 6 minut otoczowano wilgotne złożę dostarczając do niego suche drobnoziarniste spoiwo Sto-Faserputz o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 1050 g i w proporcji 250 g na 1000 g złoża, a następnie dostarczono do tak utworzonych suchych na powierzchni aglomeratów roztwór silikatu Sto-Prim Silikat o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 1575g i w proporcji 300 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze, wprowadzany przez dyszę hydrauliczną, kroplami o średnicy 0,01-0,5 mm pod ciśnieniem 15 kPa przez 4 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,2 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silikatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 1706,25 g w proporcji 250 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze, sypkiego drobnoziarnistego spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc drugą otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie dwukrotnie otoczkowanego złoża przez 8 minut.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złożę w którym frakcja granulometryczna 1–5 mm stanowiła 92%, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 47 N.

Przykład 7.

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono 1000 g przesianego na sicie (wielkość oczek 0,5 mm) sypkiego, drobnoziarnistego aluminium o temperaturze

otoczenia i o wilgotności równej 0,5%, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosił 0,1, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 15 obrotów/minutę, zwilżano złożę przez 6 minut parafiną o temperaturze 50°C, użytą w ilości 400 g (400 g na 1000 g złoża w granulatorze), wprowadzaną przez zraszacz hydrauliczny kroplami o średnicy 0,01-0,5 mm, pod ciśnieniem 20 kPa. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1 mm. Po zakończeniu nawilżania przez 5 minut otoczowano wilgotne złożę dostarczając do niego suche drobnoziarniste spoiwo Sto-Faserputz o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 1400 g (1000 g na 1000 g złoża w granulatorze), a następnie dostarczono do tak utworzonych suchych na powierzchni aglomeratów roztwór silikatu Sto-Prim Silikat o składzie jakościowym i ilościowym podanym w przykładzie 1, w ilości 840 g (300 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze) wprowadzany przez dyszę hydrauliczną, kroplami o średnicy 0,01-0,5 mm pod ciśnieniem 15 kPa przez 4 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa zraszacza wynosiła 1,0 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem silikatu Sto-Prim Silikat, do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono w celu ponownego otoczkowania wilgotnych powierzchniowo granul 1820 g (500 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze), sypkiego drobnoziarnistego spoiwa Sto-Faserputz o składzie ziarnowym poniżej 0,5 mm i wilgotności 0,1%, który przylepiał się do wilgotnych powierzchni aglomeratów tworząc drugą otoczkę i następnie kontynuowano mieszanie dwukrotnie otoczkowanego złoża przez 6 minut.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulowane złożę w którym frakcja granulometryczna 1–5 mm stanowiła 90%, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 57 N.

Literatura:

- [1] R. Baetens, B.P. Jelle, A. Gustavsen, Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review, *Energy Build.* 42 (2010) 1361–1368.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.03.026>.
- [2] S.E. Kalnæs, B.P. Jelle, Phase change materials and products for building

- applications: A state-of-the-art review and future research opportunities, *Energy Build.* 94 (2015) 150–176. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.02.023>.
- [3] D.W. Hawes, D. Feldman, D. Banu, Latent heat storage in building materials, *Energy Build.* 20 (1993) 77–86. [https://doi.org/10.1016/0378-7788\(93\)90040-2](https://doi.org/10.1016/0378-7788(93)90040-2).
- [4] D. Feldman, D. Banu, D.W. Hawes, Development and application of organic phase change mixtures in thermal storage gypsum wallboard, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 36 (1995) 147–157. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)00168-R](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)00168-R).
- [5] R.M. Novais, G. Ascensão, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Lightweight dense/porous PCM-ceramic tiles for indoor temperature control, *Energy Build.* 108 (2015) 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.09.019>.
- [6] D.W. Hawes, D. Banu, D. Feldman, The stability of phase change materials in concrete, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 27 (1992) 103–118. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90113-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90113-4).
- [7] G. Alva, Y. Lin, L. Liu, G. Fang, Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review, *Energy Build.* 144 (2017) 276–294. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.03.063>.
- [8] Y.E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, S. Ushak, A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 983–999. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.159>.
- [9] Z. Chen, G. Fang, Preparation and heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material slurry: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4624–4632. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.090>.
- [10] Y. Konuklu, M. Ostry, H.O. Paksoy, P. Charvat, Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications, *Energy Build.* 106 (2015) 134–155.

<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.07.019>.

- [11] A. Trigui, M. Karkri, I. Krupa, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material, *Energy Convers. Manag.* 77 (2014) 586–596.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.034>.
- [12] J.S. Baruah, V. Athawale, P. Rath, A. Bhattacharya, Melting and energy storage characteristics of macro-encapsulated PCM-metal foam system, *Int. J. Heat Mass Transf.* 182 (2022) 121993.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121993>.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kruszywo w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych, o granulometrii 0,5 - 5 mm, który stanowi rdzeń w postaci aglomeratu parafiny oraz drobnoziarnistego aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm, otoczko- wany materiałem o uziarnieniu do 0,5 mm, zawierającym szkło wodne, **znamiennie tym**, że rdzeń granulatu zawiera 8,1 – 44,8% wagowych parafiny, zaś otoczka rdzenia składa się z trzech kolejno nałożonych na rdzeń warstw, warstwy drobnoziarnistego spoiwa zawierającego w procentach wagowych: 7 -12% krzemianu wapnia, 5 -10% wodorotlenku wap- niowego, 1,5 -3% proszku polimerowego, 40 – 60% krzemionki, 20 – 30% wypełniaczy mineralnych oraz do 1% dodatków, w ilości 150- 1000 g na 1000 g złoża drobnoziarni- stego, warstwy wodnego roztworu silikatu na bazie szkła wodnego potasowego, zawiera- jącego w procentach wagowych: 18 – 25% spoiwa nieorganicznego, 18 – 25% dyspersji polimerowej, do 1,5% związków alifatycznych oraz do 0,5% stabilizatorów i odpieniaczy, w ilości 80-550 g na 1000 g drobnoziarnistego złoża, oraz warstwy drobnoziarnistego spo- iwa o składzie jakościowym i ilościowym oraz w ilości jak poprzednia warstwa drobnoziar- nistego spoiwa.

2. Sposób wytwarzania kruszywa w postaci granulatu o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, do zastosowań budowlanych, o granulometrii 0,5 - 5 mm, o skła- dzie określonym w zastrzeżeniu 1, polegający na wprowadzeniu do granulatora talerzo- wego aluminium o wilgotności 0,1 - 5,0% wagowych i uziarnieniu do 0,5 mm, następ- nie prowadzeniu procesu granulacji aluminium z równoczesnym natryskiwaniem gra- nulowanego złoża parafiną, oraz na otoczkowaniu tak otrzymanego rdzenia, **znamienny tym**, że do granulatora wprowadza się aluminium w takiej ilości, aby stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora był równy 0,08-0,45 i pro- ces granulacji aluminium prowadzi się w czasie 4-12 minut z równoczesnym natryski- waniem granulowanego aluminium parafiną o temperaturze przemiany fazowej ciała stałe – ciecz nie wyższej niż 40°C, dostarczaną do złoża o temperaturze 25–60°C, w ilości 150 – 1000 g na 1000 g aluminium, następnie powierzchnie wilgotnych granul otoczkuje się w czasie 2-8 minut drobnoziarnistym spoiwem o składzie i w ilości

podanymi w zastrzeżeniu 1, granule otoczkowane spoiwem nawilża się przez 2-6 minut wodnym roztworem silikatu o składzie i w ilości podanymi w zastrzeżeniu 1, o temperaturze 8-35°C i w końcu nawilżone powierzchnie granul otoczkuje się ponownie drobnoziarnistym spoiwem o składzie i w ilości podanymi w zastrzeżeniu 1, w czasie 2 – 8 minut, po czym złożę miesza się jeszcze w granulatorze w czasie 1-8 minut.

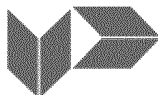
3. Sposób według zastrz.2, **znamienny tym**, że granulację prowadzi się w granulatorze talerzowym przy szybkości obrotowej talerza granulatora 8–25 obrotów/minutę.

4. Sposób według zastrz.2, **znamienny tym**, że parafinę wprowadza się w postaci strugi lub kropel o średnicy 0,01–0,5 mm, pod ciśnieniem 10-40 kPa.

5. Sposób według zastrz.2, **znamienny tym**, że parafinę wprowadza się za pomocą dysz o średnicy wylotowej równej 0,5-2,0 mm.

6. Sposób według zastrz.2, **znamienny tym**, że roztwór silikatu wprowadza się w postaci strugi lub kropel o średnicy 0,01–0,50 mm, pod ciśnieniem 10-40 kPa.

7. Sposób według zastrz.2, **znamienny tym**, że roztwór silikatu wprowadza się za pomocą dysz o średnicy wylotowej równej 0,8-2,0 mm.



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.440256

Klasyfikacja zgłoszenia: C09K5/14 (2006.01), B01J2/28 (2006.01), B01J2/30 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C09K5, B01J2, C04B14, C04B20, C04B24		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: bazy UPRP, Epoquenet (EPODOC, WPI), STN (CAplus), Google		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL 431827 A1 (POLITECHNIKA ŁÓDZKA, PL) 31.05.2021 r.	1-7
A	US 2021278142 A1 (UNIV WUHAN SCIENCE & TECH, CN) 09.09.2021 r.	1-7
A	CN 104479635 A (NAT UNIV DONG HWA, CN) 01.04.2015 r.	1-7
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Wioleta Świerczyńska

data 04.08.2022r.

Naczelnik Wydziału

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane do wersji zastrzeżeń patentowych z daty zgłoszenia.