

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241693**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431814**

(22) Data zgłoszenia: **18.11.2019**

(51) Int.Cl.

C09K 5/14 (2006.01)

B01J 2/28 (2006.01)

B01J 2/30 (2006.01)

(54) **Granulat kompozytowy o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła
oraz sposób wytwarzania granulatu kompozytowego o podwyższonej
zdolności magazynowania ciepła**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.05.2021 BUP 11/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

21.11.2022 WUP 47/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ OBRANIAK, Łódź, PL

DARIUSZ HEIM, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 241693 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest granulata kompozytowy o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła, znajdujący zastosowanie zwłaszcza w branży budowlanej. Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania granulatu kompozytowego o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła.

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. Nowoczesne technologie budowlane, zwłaszcza budownictwo szkieletowe, pozbawione są masywnych elementów konstrukcyjnych zdolnych do magazynowania ciepła przez co poszukuje się rozwiązań alternatywnych m.in. poprzez wprowadzanie okładzin wewnętrznych modyfikowanych materiałem fazowo-zmiennym (MFZ), (R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review*, artykuł w czasopiśmie *Energy Build.* 42 (2010) 1361–1368 oraz S. E. Kalnæs, B. P. Jelle, *Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities*, artykuł w czasopiśmie *Energy Build.* 94 (2015) 150–176). Dzięki takim rozwiązaniom, możliwe jest niemal izotermiczne magazynowanie dużych ilości energii, pochodzących m.in. od wewnętrznych i słonecznych zysków ciepła. Dzięki temu przegrody wewnętrzne pełnią 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 pełnych przegród budowlanych, głównie ścian i sufitów.

Znane są sposoby wytwarzania kompozytów modyfikowanych materiałem fazowo-zmiennym (MFZ) polegające na bezpośrednim mieszaniu płynnego MFZ z zaczynem cementowym lub gipsowym. Sposoby te opisane zostały m.in. w pracach naukowych: D. W. Hawes, D. Feldman, D. Banu, *Latent heat storage in building materials*, artykuł w czasopiśmie *Energy Build.* 20 (1993) 77–86 oraz D. Feldman, D. Banu, D. W. Hawes, *Development and application of organic phase change mixtures in thermal storage gypsum wallboard*, artykuł w czasopiśmie *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 36 (1995) 147–157. W przypadku wyrobów ceramicznych, wypalanych w wysokich temperaturach wprowadzanie MFZ w strukturę materiału polega na ciśnieniowej impregnacji gotowych komponentów (R. M. Novais, G. Ascensão, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, *Lightweight dense/porous PCM-ceramic tiles for indoor temperature control*, artykuł w czasopiśmie *Energy Build.* 108 (2015) 205–214.). 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 (D. W. Hawes, D. Banu, D. Feldman, *The stability of phase change materials in concrete*, artykuł w czasopiśmie *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 27 (1992) 103–118).

Znana jest także technologia mikroenkapsulacji MFZ z wykorzystaniem polimerów do wytwarzania trwałych, cienkowarstwowych powłok (G. Alva, Y. Lin, L. Liu, G. Fang, *Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review*, artykuł w czasopiśmie *Energy Build.* 144 (2017) 276–294). Enkapsulacja prowadzi do uzyskania drobnych cząstek MFZ otoczonych powłoką akrylową (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*, artykuł w czasopiśmie *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73 (2017) 983–999). Szczelność tak uzyskanych mikropowłok jest bardzo wysoka, natomiast stosunkowo niewielki jest udział procentowy samego MFZ w odniesieniu do udziału materiału powłoki. Wpływa to niekorzystnie na zdolności do wnikania ciepła w głąb warstwy poprzez zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła uzyskanego materiału (Z. Chen, G. Fang, *Preparation and heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material slurry: A review*, artykuł w czasopiśmie *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 15 (2011) 4624–4632). Zenkapsulowany MFZ jest łatwo aplikowany jako dodatek do produktów gipsowo-cementowych, niemniej aby efekt energetyczny był zadowalający konieczny jest duży udział objętościowy MFZ w zaczynie (Y. Konuklu, M. Ostry, H. O. Paksoy, P. Charvat, *Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications*, artykuł w czasopiśmie *Energy Build.* 106 (2015) 134–155). 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 (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*, artykuł w czasopiśmie *Energy Conversion and Management* 77 (2014) 586–596). 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.

Zarówno technologia mikroenkapsulacji jak i szybkoobrotowego mieszania charakteryzuje się wysoką energochłonnością i w efekcie znacznie pogarsza opłacalność wykorzystania obu technologii, co sprawia, że do dnia dzisiejszego nie stały się one powszechne.

Dostępne na rynku mikrokapsułki zawierające materiał fazowo-zmienny z grupy parafin charakteryzują się niewielką średnicą granulatu, około 50–300 mikronów. Powstają one w wyniku procesu mikroenkapsulacji materiału fazowo-zmiennego otoczkowanego polimerem akrylowym, który jest procesem złożonym, a przez to także bardzo kosztownym. Szczelność tak uzyskanych mikropowłok jest bardzo wysoka, natomiast stosunkowo niewielki jest udział procentowy samego MFZ w odniesieniu do udziału materiału powłoki. Wpływa to niekorzystnie na zdolności do wnikanie ciepła w głąb warstwy poprzez zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła uzyskanego materiału. Ponadto mikrokapsułki te charakteryzują się niską wytrzymałością mechaniczną oraz niską odpornością na działanie ognia.

Celem wynalazku było dostarczenie produktu pozbawionego opisanych powyżej niedogodności.

Pierwszym aspektem wynalazku jest granulát kompozytowy o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła zawierający rdzeń z materiałem fazowo-zmiennym z grupy parafin oraz otoczkę charakteryzującą się tym, że ma granulometrię od 0,5 do 5 mm, przy czym rdzeń granulatu stanowi aglomerat parafiny oraz drobnoziarnistego aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm zawierający od 9,1 do 42,8% wagowych parafiny, a otoczkę stanowi szkło wodne, którego powierzchnia powleczone jest drobnoziarnistym aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm.

Granulát kompozytowy według wynalazku charakteryzuje się znacznie wyższą wytrzymałością mechaniczną, zwłaszcza odpornością na ściskanie wynikającą ze struktury granulki powstałej z rdzenia powstałego w wyniku zmieszania dwóch różnych materiałów, aluminium i parafiny, które następnie pokryte są otoczką ze szkła wodnego.

Mimo tego, że sama parafina jest materiałem palnym to granulát według wynalazku posiada zwiększoną odporność na działanie ognia – większą ognioodporność.

Granulát kompozytowy według wynalazku charakteryzuje się większym udziałem procentowym materiału fazowo-zmiennego w odniesieniu do udziału materiału powłoki, korzystnie wpływa na zdolność do wnikanie ciepła w głąb warstwy poprzez zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła uzyskanego materiału.

Drugim aspektem wynalazku jest sposób wytwarzania granulatu kompozytowego o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła według pierwszego aspektu wynalazku na drodze granulacji w granulatorze, charakteryzujący się tym, że jako materiał sypki, z którego wytwarza się granulát stosuje się drobnoziarniste aluminium, o wilgotności od 0,1 do 5,0% i uziarnieniu do 0,5 mm, przy czym najpierw do granulatora wprowadza się drobnoziarniste aluminium 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 ciała 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 drobnoziarnistym aluminium wprowadzanym do złoża w takiej ilości, że stosunek masy drugiej porcji aluminium do masy granulowanego złoża jest równy 100–500 g na 1000 g złoża, po czym kontynuuje się proces, mieszając złożo w granulatorze przez czas 1–5 minut.

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

Korzystnie parafinę wprowadza się w postaci kropeł o średnicy 0,01–0,5 mm.

Korzystnie parafinę wprowadza się pod ciśnieniem 10–40 kPa.

Korzystnie parafinę wprowadza się przy pomocy dysz o średnicy wylotowej równej 0,5–1,5 mm.

Korzystnie roztwór szkła wodnego wprowadza się w postaci kropeł o średnicy 0,01–0,50 mm.

Korzystnie roztwór szkła wodnego wprowadza się pod ciśnieniem 10–40 kPa.

Korzystnie roztwór szkła wodnego wprowadza się przy pomocy dysz o średnicy wylotowej dyszy równej 1,0–2,0 mm.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie granulatu kompozytowego o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła 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 złożo ziarniste zawierające zarówno składniki przewodzące ciepło jak i umożliwiające jego magazynowanie w postaci ciepła utajonego przemiany. Otrzymane złożo można łatwo magazynować, transportować i dozować. Nawilżanie złoża parafiną zapewnia efektywne wykorzystanie zysków ciepła, natomiast powlekanie granul roztworem szkła wodnego zapewnia szczelność utworzonych granul oraz uzyskanie granulatów o wymaganej wytrzymałości mechanicznej. Z kolei otoczkowanie drobnodziarnistym aluminium zapewnia uzyskanie granul suchych na powierzchni zewnętrznej bez konieczności ich suszenia, tworzących niezbrylające się złożo o sypkości pozwalającej na swobodny transport granulatów do kolejnych operacji technologicznych. Granulaty otrzymane sposobem według wynalazku mogą być używane, zamiast dotychczas stosowanych materiałów magazynujących ciepło.

Rozmiary granulatów wytworzonych sposobem według wynalazku są bardziej racjonalne w kontekście ich przyszłego zastosowania w zaprawach tynkarskich i wylewkach o grubościach od kilku do kilkudziesięciu milimetrów.

Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według wynalazku jest nieskomplikowanym procesem o niższej energochłonności względem sposobów znanych ze stanu techniki, co pozwala na ograniczenie kosztów produkcji granulatu kompozytowego.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład 1

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono przesiane na sicie (wielkość oczek 0,5 mm) sypkie, drobnodziarniste aluminium o wilgotności równej 0,2% w ilości 1000 g, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosi 0,1, po czym talerz granulatora wprowadzono w ruch obrotowy. Po wprowadzeniu materiału w granulatorze w ruch cyrkulacyjny przy szybkości obrotowej talerza 10 obrotów/minutę, zwilżano złożo przez 5 minut parafiną o temperaturze 25°C, w ilości 500 g na 1000 g złoża, wprowadzaną przez dyszę hydrauliczną kroplami o średnicy 0,01–0,5 mm, pod ciśnieniem 10 kPa. Średnica wylotowa dyszy wynosiła 1,0 mm. Po zakończeniu nawilżania kontynuowano mieszanie złoża przez 3 minuty, aż utworzone w taki sposób aglomeraty uzyskały zagęszczoną strukturę i sferyczne kształty i następnie dostarczono do niego 90% roztwór szkła wodnego sodowego w ilości 200 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze wprowadzanym przez dyszę hydrauliczną, pod ciśnieniem 15 kPa przez 3 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa dyszy wynosiła 1,5 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem szkła wodnego do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono 200 g sypkiego drobnodziarnistego aluminium o składzie ziarnowym z zakresu (0–0,5 mm) i wilgotności 0,2% i kontynuowano mieszanie złoża przez 3 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulaty o składzie granulometrycznym z zakresu 1–5 mm, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 35 N.

Przykład 2

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono przesiane na sicie (wielkość oczek 0,315 mm) sypkie, drobnodziarniste aluminium o wilgotności równej 0,2% w ilości 2000 g, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosi 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 30°C, w ilości 100 g na 1000 g złoża, wprowadzaną przez dyszę hydrauliczną kroplami o średnicy 0,01–0,5 mm, pod ciśnieniem 10 kPa. Średnica wylotowa dyszy wynosiła 1,0 mm. Po zakończeniu nawilżania kontynuowano mieszanie złoża przez 2 minuty, aż utworzone w taki sposób aglomeraty uzyskały zagęszczoną strukturę i sferyczne kształty i następnie dostarczono do niego 60% roztwór szkła wodnego sodowego w ilości 300 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze wprowadzanym przez dyszę hydrauliczną, pod ciśnieniem 15 kPa przez 3 minuty w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa dyszy wynosiła 1,5 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem

szkła wodnego do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono 800 g sypkiego drobnoziarnistego aluminium o składzie ziarnowym z zakresu (0–0,5 mm) i wilgotności 0,2% i kontynuowano mieszanie złoża przez 2 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulaty o składzie granulometrycznym z zakresu 1–5 mm, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 25 N.

Przykład 3

W talerzu granulatora o działaniu okresowym umieszczono przesiane na sicie (wielkość oczek 0,5 mm) sypkie, drobnoziarniste aluminium o wilgotności równej 0,2% w ilości 1500 g, przy czym stosunek objętości wprowadzonego aluminium do objętości talerza granulatora wynosi 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 złoże przez 7 minut parafiną o temperaturze 25°C, w ilości 300 g na 1000 g złoża, wprowadzaną przez dyszę hydrauliczną kroplami o średnicy 0,01–0,5 mm, pod ciśnieniem 10 kPa. Średnica wylotowa dyszy wynosiła 1,0 mm. Po zakończeniu nawilżania kontynuowano mieszanie złoża przez 2 minuty, aż utworzone w taki sposób aglomeraty uzyskały zagęszczoną strukturę i sferyczne kształty i następnie dostarczono do niego 80% roztwór szkła wodnego sodowego w ilości 300 g na 1000 g złoża znajdującego się w granulatorze wprowadzanym przez dyszę hydrauliczną, pod ciśnieniem 15 kPa przez 6 minut w trakcie obrotów talerza granulatora. Średnica wylotowa dyszy wynosiła 1,5 mm. Po powleczeniu uzyskanych granul roztworem szkła wodnego do tak utworzonego złoża w trakcie obrotów talerza dostarczono 300 g sypkiego drobnoziarnistego aluminium o składzie ziarnowym z zakresu (0–0,5 mm) i wilgotności 0,2% i kontynuowano mieszanie złoża przez 3 minuty.

Po zatrzymaniu granulatora otrzymano granulaty o składzie granulometrycznym z zakresu 0,5–5 mm, niepyłące się, niezbrylające i niewymagające suszenia, cechujące się dużą sypkością i odpornością na ściskanie przekraczającą 30 N.

Zastrzeżenia patentowe

1. Granulat kompozytowy o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła zawierający rdzeń z materiałem fazowo-zmiennym z grupy parafin oraz otoczkę **znamienny tym**, że ma granulometrię od 0,5 do 5 mm, przy czym rdzeń granulat stanowi aglomerat parafiny oraz drobnoziarnistego aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm zawierający od 9,1 do 42,8% wagowych parafiny, a otoczkę stanowi szkło wodne, którego powierzchnia powleczone jest drobnoziarnistym aluminium o uziarnieniu do 0,5 mm.
2. Sposób wytwarzania granulat kompozytowego o podwyższonej zdolności magazynowania ciepła według zastrz. 1 na drodze granulacji w granulatorze **znamienny tym**, że jako materiał sypki, z którego wytwarza się granulat stosuje się drobnoziarniste aluminium, o wilgotności od 0,1 do 5,0% i uziarnieniu do 0,5 mm, przy czym najpierw do granulatora wprowadza się drobnoziarniste aluminium 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 ciała 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 złoże 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 drobnoziarnistym aluminium wprowadzanym do złoża w takiej ilości, że stosunek masy drugiej porcji aluminium do masy granulowanego złoża jest równy 100–500 g na 1000 g złoża, po czym kontynuuje się proces, mieszając złoże w granulatorze przez czas 1–5 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 albo 3 **znamienny tym**, że parafinę wprowadza się w postaci kropel o średnicy 0,01–0,5 mm.

5. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 4 **znamienny tym**, że parafinę wprowadza się pod ciśnieniem 10–40 kPa.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 5 **znamienny tym**, że parafinę wprowadza się przy pomocy dysz o średnicy wylotowej równej 0,5–1,5 mm.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 6 **znamienny tym**, że roztwór szkła wodnego wprowadza się w postaci kropeł o średnicy 0,01–0,50 mm.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 6 **znamienny tym**, że roztwór szkła wodnego wprowadza się pod ciśnieniem 10–40 kPa.
9. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 8 **znamienny tym**, że roztwór szkła wodnego wprowadza się przy pomocy dysz o średnicy wylotowej dyszy równej 1,0–2,0 mm.