



Pannon Egyetem

Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

Természetes eredetű szerves látens hőtároló kalcium-alginát mikrokapszulák fejlesztése

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette:

Németh Bence László

okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Feczkó Tivadar

tudományos főmunkatárs

2023

Bevezetés, célkitűzés

A megújuló hőenergia (napenergia) hazánkban nagy mennyiségben áll rendelkezésre. Az ipari tevékenység során képződő hulladékhő, valamint a háztartási berendezésekből távozó hőenergia visszanyerése egyaránt elhanyagolható mértékű, aminek a legfőbb oka, hogy ezek az energiaforrások nem a megfelelő időpontban és formában állnak rendelkezésre. Az ipari, mezőgazdasági, vagy háztartási energiafelhasználáshoz elengedhetetlen, hogy a szükséges hőmennyiség megfelelő időben, mennyiségben, illetve hőmérsékleti szinten legyen elérhető. Ehhez az időszakosan rendelkezésre álló hőenergiát gazdaságos módon, ésszerű időtartamig, és visszanyerhető formában tárolni kell.

Hazánk energiafelhasználásának egy jelentős részét épületek fűtésére és hűtésére fordítjuk, melynek a „Nemzeti Energiastratégia 2030” szerint a következő évtizedekben legalább 30%-kal történő csökkentését tűzték ki célul. A fázisváltó hőtároló anyagok (PCM) épületszerkezetekben a környezeti hőmérséklet-ingadozásokhoz köthető, valamint a napsugárzásból származó hőmennyiségek átmeneti tárolásával és hasznosításával 15-30 %-kal csökkenthetik az épületek fűtési és klimatizálási energiafelhasználását, ezáltal nagymértékben hozzájárulhatnak a fosszilis energiahordozók kiváltásához, így az üvegházhatású gázok kibocsájtásának mérsékléséhez. Továbbá jelentősen csökkentik a hőingadozást, minőségileg javítják a bent tartózkodók komfortérzetét. A fázisváltó hőtároló anyagokat Magyarországon egyelőre kismértékben használják, a kutatásuk is csekély nemzetközi összehasonlításban. A hatékonyságuk és épületszerkezetekben történő felhasználhatóságuk mikrokapszulázással növelhető. Hazai elterjedésük fontos feltétele, hogy versenyképes árú és gazdaságilag megtérülő magyar fejlesztésű és gyártású mikrokapszulázott termékek álljanak rendelkezésre. A potenciálisan rendelkezésre álló hőtároló anyagok nem megfelelő anyagi és hőtechnikai tulajdonságokkal bírnak: a legtöbb esetben alkalmazott szerves hőtároló anyagok, a paraffin szénhidrogének éghetőek, sőt gyúlékonyak. Nagyobb anyagmennyiségek, vagyis egybefüggő tömb formájában történő alkalmazása esetén nagy a gyúlékonyságra való hajlam, kicsi a fajlagos hőátadó felület, és nagy a szükséges hővezetési úthossz, ami rontja a hőátadás és hőtárolás hatékonyságát. Az építőipari alkalmazás érdekében a felmerülő problémák egyik kiküszöbölési módja a hőtároló anyagok mikrokapszulázása, és kevésbé tűzveszélyes anyagok alkalmazása. A jelenleg forgalmazott szerves fázisváltó anyagoknak egy része környezetvédelmi és életciklus tulajdonságaik szempontjából nem megfelelő tulajdonságúak, elsősorban azért, mert a szabadba kijutásuk vagy élettartamuk végén a természetben nem lebomló anyagok, ezért szennyezik a környezetet. A forgalmazott kapszulák burkolata vagy

hordozóanyaga mesterséges polimerekből (pl. fenol-formaldehid gyanták, metakrilátok) áll, melyek környezetvédelmi szempontból szintén hátrányosak, és az épületek lebontása után nem deponálhatók. A beépített fázisváltó anyagok hulladék építőanyagtól való elválasztása rendkívül energiaigényes, sok esetben kivitelezhetetlen, így komoly környezetvédelmi kockázatot rejt magában. Ezek a tulajdonságok globálisan is gátolják a mikrokapszulázott hőtároló anyagok elterjedését és épületszerkezetekben való hasznosítását. A magyarországi elterjedést tovább hátráltatja, hogy ilyen termékeket a gyakorlat számára itthon még egyáltalán nem állítanak elő, főként azért, mert az iparban hiányzik a megfelelő tulajdonságú PCM mikrokapszulák létrehozásához szükséges tudás és technológia. Megnehezíti a mikrokapszulázott fázisváltó anyagok gyakorlati hasznosítását, hogy épületszerkezeti elemekben, valamint a hagyományos hőszigetelő anyagokat potenciálisan felváltó, nagy termikus tömegű, innovatív hőszigetelő rendszerekben, néhány külföldi kivételtől eltekintve, eddig még nem vizsgálták kellő mélységben és léptékben azok hőtechnikai viselkedését, széleskörű alkalmazhatóságát.

A munkám célja biológiai eredetű fázisváltó anyagokból és hordozóból környezetbarát, hőtároló mikrokapszulák kifejlesztése, az előállítási technológia léptéknövelése és az új termékek hőtechnikai tulajdonságainak és viselkedésének meghatározása. Célkitűzéseim között szerepel, hogy a kifejlesztendő anyagi rendszer megfelelő stabilitási tulajdonságokkal rendelkezzen, vagyis a használat időtartama alatt külső hatásokkal (elsősorban a hőingadozással, mechanikai igénybevételekkel, mikroorganizmus-fertőzésekkel) szemben ellenálló legyen. Követelmény, hogy a mikrokapszulák lehetőleg maximális hőtároló kapacitással, hővezetési és hőátadási tulajdonságokkal bírjanak. Fontos feladat, hogy a kifejlesztett anyagi rendszer, így a mikrokapszulák anyaga és felhasználási tulajdonságai minőségi javulást jelentsenek a meglévő, ismert PCM rendszerekhez képest. Ebből a célból természetes eredetű anyagokat használtam a mikrokapszulák töltetében és hordozó- vagy bevonó anyagában egyaránt. Szem előtt kell tartani, hogy a mikrokapszulák megfelelő élettartam tulajdonságokkal bírjanak: épületszerkezeti elemekben hosszú időn át (20-30 évig) ne romoljon a minőségük, de élettartamuk befejezése után (az épület lebontása, a törmelék deponálása vagy másodlagos feldolgozása esetén) gyorsan lebonthatóak legyenek, káros anyagok képződése nélkül.

Kísérleti munka

Paraffin fázisváltó hőtároló anyagot (PCM) tartalmazó kalcium-alginát mag-héj szerkezetű mikrokapszulákat határfelületi koacerváció/ionos keresztkötéssel, majd hőkezeléssel állítottam elő. A folyamat optimalizálásához a Statistica szoftver felhasználásával 3 szintes, 3 faktoros Box-Behnken kísérlettervezési modellt alkalmaztam. A mikrokapszulák formázásánál a három legfontosabb műveleti paraméter, a nátrium-alginát és kalcium-klorid koncentráció továbbá a nátrium-alginát gélesítő oldat és a maganyag kontakt idejének befolyását vizsgáltam a keletkező részecskék méretére és paraffintartalmára. Nagy viszkozitású nátrium-alginát alkalmazásával a paraffintartalmat lényegesen megnőveltem, majd az így optimalizált módszerrel paraffin helyett kókuszolaj PCM-et mikrokapszuláztam. A minden összetevőjében biológiai eredetű hőtároló mikrokapszulákat ezüst-nitrát nátrium-aszkorbáttal történő redukciójával létrehozott ezüst nanorészecskékkel funkcionalizáltam annak érdekében, hogy a gyors bakteriális és penészgomba fertőzéstől megvédjem azokat.

A mikrokapszulák szemcseméretét és alakját optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltam. A mikrokapszulák hozamát gravimetriával határoztam meg. Az ezüst nanorészecskék méretét dinamikus fényszórás módszerével, Zetasizer Nano ZS készülékkel mértem. A mikrokapszulák morfológiáját FEI Apreo pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Az FTIR spektrumokat Jasco FT/IR-4600 rendszeren vettem fel. A hőtároló mikrokapszulák termikus viselkedésének analízisére Setaram μ DSC3evo típusú differenciális pásztázó kalorimétert (DSC) használtam. A kiértékelést a Calistro Processing (v1.12) szoftver segítségével oldottam meg. Az olvadási és fagyási entalpiák meghatározásánál, valamint a termikus folyamatok kezdő, illetve befejező hőmérsékleti pontjainak számításához alapvonal integrációs eljárást használtam. A kapszulák ciklikus hőterhelés-állóságának vizsgálata saját tervezésű és kiépítésű gyorsított öregedés vizsgáló berendezéssel történt 1000 gyorsított fűtési-hűtési ciklus elvégzésével, és ismételt DSC vizsgálattal. A termogravimetriás méréseket Setaram LabsysEvo termikus analizátorral végeztem, áramló, nagy tisztaságú szintetikus levegő atmoszférában. Az ezüst-tartalom meghatározása induktív csatolású plazmához kapcsolt tömegspektrométerrel (ICP-MS) történt. Az ezüst nanorészecskék összetételét röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) elemeztük (EA 125 electron spectrometer). Az ezüst nanorészecskéket tartalmazó és nem tartalmazó kalcium-klorid-kókuszolaj mikrokapszulák antibakteriális hatékonyságát Salmonella szerovar Typhimurium SJW2536 törzsön teszteltem, a penészgátló hatást Paecilomyces variotii, Trichoderma viride és Penicillium funiculosum fajokon vizsgáltam.

Tézisek

1. **tézis:** Kidolgoztam egy ciklikusan alkalmazott határfelületi koacervációs/térhálósítási módszert paraffin fázisváltó anyagot (PCM) tartalmazó, kétrétegű kalcium-alginát héjjal ellátott látens hőtároló mikrokapszulák előállítására. A kidolgozott módszer jelenleg is szabadalmi védettséget élvez. Az alkalmazott folyamatparaméterek hatását 3-szintű 3 faktoros Box-Behnken kísérleti tervezéssel és statisztikai értékeléssel vizsgáltam. Bizonyítottam, hogy a mikrokapszulák paraffintartalmát elsősorban a kalcium-klorid koncentrációja és az érintkeztetési idő befolyásolja, de a nátrium-alginát koncentráció is kulcsparaméter a folyamatban.

Az általam előállított kalcium-alginát-paraffin hőtároló kapszulák egységes méretűek, mag-héj szerkezetűek, nem porózus kétrétegű alginát bevonattal bírnak, és optimális paraméterek esetén maximum 48 m/m % paraffin tartalommal rendelkeznek. Termikus elemzéssel és az ismételt hőciklus tesztek alkalmazásával igazoltam az előállított mikrokapszulák szivárgás mentességét, jó termikus stabilitását és megfelelő mechanikai szilárdságát. [S1]

2. **tézis:** A kalcium-alginát-paraffin mikrokapszulák előállítása során a kis viszkozitású (14 mPas) helyett nagy viszkozitású (950 mPas) nátrium-alginátot felhasználva és a folyamatot Box-Behnken kísérlettervezéssel optimalizálva a hőtároló kapszulák maximális paraffintartalmát 81,5 m/m %-ra növeltem. Bebizonyítottam, hogy a nátrium-alginát viszkozitása az elérhető paraffin tartalom szempontjából döntő fontosságú, mivel a viszkozitásának jelentős növelése esetén lényegesen kisebb mennyiség is elegendő volt az oldatában lévő paraffin emulgeálásához. [S2]
3. **tézis:** A kifejlesztett kalcium-alginát héjba paraffin helyett kókuszolajat mikrokapszulázva környezetbarát, biológiai eredetű, biodegradábilis hőtároló mikrokapszulákat hoztam létre. A kapszulaképzéshez használt nagy viszkozitású nátrium-alginát lehetővé tette a paraffinhoz hasonlóan magas kókuszolaj PCM tartalom (81,1 m/m %) elérését a kapszulákban. A magas kókuszolaj-tartalmat a kioldásos módszer mellett, differenciális pásztázó kalorimetriával mért olvadási (84,7 J/g) és fagyási (84,5 J/g) látens hőkapacitás értékek mérésével is alátámasztottam. [S2]
4. **tézis:** A kidolgozott látens hőtároló mikrokapszulák laboratóriumi léptékű előállításának műveleti lépéseit továbbfejlesztettem és pilot léptékű méretig növeltem. A pilot léptékű előállítás során a PCM magok összetapadásának megakadályozására air-lift rendszerű keverővel ellátott pilot méretű csepegtető- és gélesítő berendezést

fejlesztettem ki. A magrészecskék gélesítő oldatba adagolására biztonsággal alkalmazható, Fix-Mix^(R) keverőelemeket tartalmazó pilot léptékű adagolórendszert alakítottam ki. A léptéknövelt szárításhoz fluidizált ágyas, kúpos betétellátott szárítóberendezést adaptáltam.

5. **tézis:** A kalcium-alginát-kókuszolaj PCM mikrokapszulák héját ezüst nanorészecskékkel funkcionizáltam, miután ezüst nanorészecskéket az ezüst-nitrát környezetbarát redukciójával állítottam elő. A mikrokapszulák gravimetriás és DSC analízissel igazolt magas kókuszolaj-tartalma ezüst nanorészecskék jelenlétében is elérhető volt. A mikrokapszulák hőtároló képessége 200 felfűtési-lehűtési ciklus után sem változott, ami igazolja a megfelelő termikus és mechanikai stabilitásukat. A legmagasabb ezüst-koncentráció (1,3 m/m % a teljes kapszula tömegére vonatkoztatva) alkalmazásával a vizsgált baktériummal és a három gombatörzzsel szemben hatékony antimikrobiális hatást állapítottam meg. [S3]

Tézisek alapjául szolgáló közlemények

[S1] Németh, B., Németh, Á.S., Tóth, J., Fodor-Kardos, A., Gyenis, J., Feczkó, T. Consolidated microcapsules with double alginate shell containing paraffin for latent heat storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 143 (2015) 397–405. **IF: 4,732, D1.**

[S2] Németh, B., Németh, S.Á., Ujhidy, A., Tóth, J., Trif, L., Gyenis, J., Feczkó, T. Fully bio-originated latent heat storing calcium alginate microcapsules with high coconut oil loading. *Solar Energy*, 170 (2018) 405-414. **IF: 4,674, Q1.**

[S3] Németh, B., Németh, Á.S., Ujhidy, A., Tóth, J., Trif, L., Jankovics, H., Kriszt, B., Dobolyi, C., May, Z., Gyenis, J., Feczkó, T.: Antimicrobial functionalization of Ca alginate-coconut oil latent heat storing microcapsules by Ag nanoparticles. *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 11998–12014. **IF: 5.164, Q1.**

Az értekezéshez kapcsolódó egyéb saját közlemények

[S4] Feczkó, T., Kardos A. F., Németh, B., Trif, L., Gyenis, J. Microencapsulation of n-hexadecane phase change material by ethyl cellulose polymer. *Polym. Bull.* 71 (2014) 3289-3304. **IF: 1,438, Q2.**

[S5] Feczkó, T., Trif, L., Németh, B., Horak, D. Silica-coated poly(glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate) beads containing organic phase change materials. *Thermochimica Acta*, 641 (2016) 24-28. **IF: 2,236, Q2.**

[S6] Németh, B., Ujhidy, A., Tóth, J., Gyenis, J., Feczkó T.: Testing of microencapsulated phase-change heat storage in experimental model houses under winter weather conditions. *Build. Environ.* 204 (2021) 108119. **IF: 7,093, D1.**

[S7] Németh, B., Ujhidy, A., Tóth, J., Ferencz, M., Kurdi, R., Gyenis, J., Feczkó T. Power consumption of model houses with and without PCM plaster lining using different heating methods. *Energy Build.* 284 (2023) 112845. **IF: 7,201, D1.**