(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102844104 A
(43)申请公布日 2012.12.26

(21)申请号 201180010786.X

(22)申请日 2011.01.12

(30)优先权数据
61/294,392 2010.01.12 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.08.23

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2011/021007 2011.01.12

(87)PCT申请的公布数据
WO2011/088132 EN 2011.07.21

(71)申请人 西尔万资源公司
地址 美国加利福尼亚州圣卡洛斯

(72)发明人 尤金·提尔斯

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245
代理人 陈燕娴

(51)Int.Cl.
B01J 13/16(2006.01)

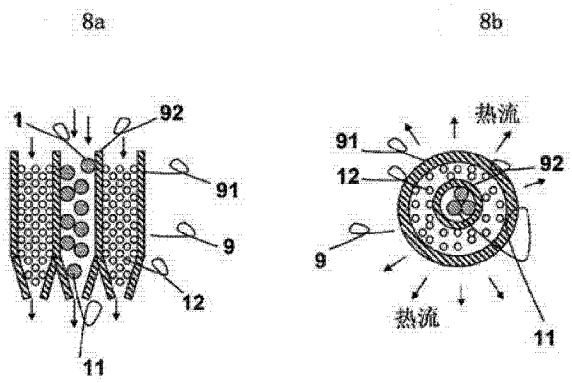
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54)发明名称

导热接口

(57)摘要

本发明的实施例提供了用于在120℃到1300℃的温度范围内进行热量管理的系统和方法。所述系统包括各种导热腔体，所述腔体被构造为容纳具有球形、圆筒形或者其它形状的导热装置，并且所述导热装置吸收在较宽温度范围内的热量，并且以恒定温度长时间释放所述热量。



CN 102844104 A

1. 一种热量管理系统，包括多个导热颗粒，其中每个颗粒包括被封装在外部容器中的内部导热介质，所述外部容器相对于所述热源是惰性的；并且所述系统能够在 120℃到 1300℃之间的温度范围内从热源快速获取热量，然后以恒定温度长时间地释放热量。

2. 根据权利要求 1 所述的系统，其中所述导热介质具有从盐、金属和陶瓷组分中选择的材料，并且能够通过从热源吸收熔融热从环境中去除热量。

3. 根据权利要求 1 所述的系统，其中所述容器具有从金属、塑料或者陶瓷组分中选择的材料，所述材料不会与热源发生反应并且不会与导热介质发生反应。

4. 根据权利要求 2 所述的系统，其中导热介质具有在 120℃到 1300℃范围内的熔化温度。

5. 根据权利要求 2 所述的系统，其中所述导热介质包括从氯化物、氯氧化物、氟化物、硫酸盐、亚硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、砷酸盐、铝酸盐、溴化物、铬酸盐、氢化物、锰酸盐、硅酸盐、硫化物、钛酸盐、碲化物、硒化物、氧化物、氢氧化物、金属及其混合物中选择的材料。

6. 根据权利要求 2 所述的系统，其中导热介质包括具有比所述熔化温度高至少 100℃的沸点或分解温度的物质。

7. 根据权利要求 2 所述的系统，其中所述导热介质包括在其熔化温度上具有非常低的蒸汽压力的物质。

8. 根据权利要求 2 所述的系统，其中所述导热介质包括两种或两种以上可在特定的温度发生化学反应从而吸收反应热量的物质。

9. 根据权利要求 8 所述的系统，其中所述导热介质在特定的温度分解从而向环境释放反应热量。

10. 根据权利要求 3 所述的系统，其中所述容器包括从铜、铝、铬、铁、铅、镁、镍、金属合金、如碳氟化合物或含氯氟烃等高温塑料，以及如硅酸盐、氧化铝等陶瓷和类似的不易熔组份中选择的材料。

11. 根据权利要求 3 所述的系统，其中所述容器的内表面涂覆不与所述导热介质发生反应的物质。

12. 根据权利要求 3 所述的系统，其中所述容器的外表面涂覆不与热源发生反应的物质。

13. 权利要求 9 所述的系统，其中所述容器的涂覆层包括从碳化物、氧化物、硅酸盐、聚合物、金属或者其它类似的不与所述导热介质发生反应的组份中选择的材料。

14. 根据权利要求 10 所述的系统，其中所述容器的涂覆层包括从碳化物、氧化物、硅酸盐、聚合物、金属或者其它类似的不与所述导热介质发生反应的组份中选择的材料。

15. 根据权利要求 1 所述的热量管理系统，其中所述导热颗粒包括多种适应于一定温度范围的相变材料，使得所述系统能够在各个恒定温度上从所述颗粒中回收热量。

16. 根据权利要求 13 所述的系统，其中所述热源包括来自进行放热反应的化学反应的废热。

17. 根据权利要求 13 所述的系统，其中所述热源包括来自炼钢转炉的废热。

18. 根据权利要求 13 所述的系统，其中所述热源包括来自工业锅炉的废热。

导热接口

技术领域

[0001] 本发明涉及热管理技术领域。具体地，本发明的实施例涉及从工业运行中存储热量，并且在长时间内以恒定温度回收所述热量的系统和方法。

背景技术

[0002] 今天的很多工业操作都会产生大量的废热，这些废热在蒸发塔(即冷却塔)中耗散，被传导给冷却水，转化为蒸汽，或者在周围环境中被浪费掉。同时，众多的工业活动在性质上是间歇性的，因此在这些活动中所生成的热量不是连续的，而是只持续有限的时间，并且这些热源的温度剧烈地变化，因而使得热回收和热循环困难而且繁琐。结果，大量的能量被常规地浪费在冷却水蒸汽、低品位蒸汽中，或者仅仅被耗散掉，因而造成这些工业操作不必要的高能耗。

[0003] 而且，在石化工业中很多放热聚合反应要求精确的温度控制，这通常采用具有冷却水的双壁反应器来实现。然而，尽管所述反应器在外壳内和湍流中使用了大量的冷却水，温度控制仍然是困难的，因为热量贯穿内反应器腔室生成并且远离冷却壁。而且，这些冷却系统生成大量对于有效的热回收来说温度过低的冷却水。结果，这些石化操作浪费了大量的热量和水，并且在排出这些废水之前给水处理设施带来了实质性的损耗。

[0004] 熔融盐系统已被开发用于在高温下存储热量，并且主要与太阳能聚集器一起使用。所述系统依靠熔融热，每单位质量的熔融热通常明显大于其比热容，并且能够在凝固或冻结过程中持续地释放所述热量。金属钠也被用于更高温度下的热存储，尽管在采用钠的情况下主要通过将液态钠加热到更高温度产生热存储。常规的熔融盐系统和熔融钠系统主要受困于两个主要问题：当系统失败并且盐和钠冻结时如何处置，以及需要抽取高温半沾滞介质。

[0005] 相应地，需要一种廉价的导热介质，该介质能够在高温下吸热，能够长时间以恒定温度传递热量，其几乎或完全不需要维护并且性能可靠，并且即使在所述导热介质被冻结的情况下其也能够容易地操作。

[0006] 大量技术与使用熔融盐进行能量或热管理或存储有关。然而，这些技术中的绝大多数与本发明不具有相关性，因为它们涉及不同的功能。其中，很多技术是关于离子交换树脂的，一部分与聚合物系统有关，并且一部分与热塑性有关，这些全部都是涉及有机聚合物的，并且众所周知的是在相对中等的温度下它们对热分解的敏感性；其它的技术关于对很少被封装的烃类沉积物和物质的地下热处理，或者关于相变油墨，墨粉成份以及成像系统。有些技术关于医药或生物系统，而另外一些关于火焰或火灾阻燃剂，全部这些都与应用相变盐的热管理或存储系统没有任何关系。

[0007] 很多技术采用相变材料，其中主要是盐，并且很多技术采用各种盐的共晶成份，但是它们几乎不被封装，因此它们都存在凝固过程中的冻结问题。

[0008] 有些技术涉及基于相变材料的能量存储系统，并且应用与所述热存储系统相连的热管，热存储系统包含热交换器。其它技术应用通过轧制工艺被压制成粉末形式并且被封

装的相变材料。然而，采用热交换器时使用熔融盐所遇到的常规问题会被加重，而所采用的封装方法涉及到昂贵的生产工艺而且限于简单的形状。

[0009] 其它的技术采用水合金属硝酸盐，其能够使固态和液态之间的密度变化最小化。然而，水合盐在加热时会迅速地脱去附着水，并且该化学变化通常在达到这些物质的融点时或者在此之前发生。因此，任何游离的水都很可能被蒸发，导致任何封装物内部压力累积。相应地，这些技术的关键特征使得它们不适用于这里所述的应用。

[0010] 有些技术涉及结晶抑制剂的应用，以便降低相变材料凝固的温度，而其它技术应用使用单独的结晶成核剂的类似系统。

[0011] 其它的技术涉及通过使用各种相变盐材料以及多孔载体结构存储在一个广泛的温度范围内的热量的方法。然而，在所有此类相变系统中共同存在的困难是缺少流动性，即随着相变材料冻结，其停止流动。

[0012] 其它技术采用所述无水亚硫酸钠和类似的相变盐以及相关的热交换器，所述热交换器被构造为在整个所述相变材料上提供均匀的热分布。然而，该系统的常见不足与上文所述的一样，即随着冻结所述材料完全丧失流动性。

[0013] 其它方法采用热管和用于从热管中刮削盐的共晶体的机构，而熔融盐提供用于使水沸腾的热量。然而，共晶体成分表明如下问题：所述盐混合物易于对附随相变盐的物质表现出更大的可溶性。

发明内容

[0014] 本发明的实施例提供了一种改进的热量管理方法，其允许在 120℃到 1300℃范围内从多种热源中快速获取热量，并且随后以恒定温度长时间地释放所述热量。所述系统可以包括被封装在外部容器中的内部导热介质，所述外部容器可以是圆柱形、球形或者其它形状，并且其相对于所述热源是惰性的。所述导热介质可以包括盐，金属，或者陶瓷组份，并且能够通过从热源吸收熔融热来消除热量。封装容器可以包括不会与热源发生反应并且不会与导热介质发生反应的金属、塑料或者陶瓷组份。在所述系统的实施例中，所述封装容器的大小和形状是由所述热源的性质和化学特性决定的，并且是由每单位体积和每单位时间上在散热或放热方面的导热要求所决定的。

附图说明

[0015] 图 1a 和 1b 是封装导热装置的两个实施例的正视图。

[0016] 图 2a 和 2b 是具有内涂层的导热装置的实施例。

[0017] 图 3a 和 3b 是具有内、外涂层的导热装置的正视图。

[0018] 图 4a 和 4b 示出了在不同的导热反应器构造内部的导热装置的两个可能的实施例。

[0019] 图 5a 是双壁石化反应器腔室的示意图。

[0020] 图 5b 是具有无定向导热装置的简化石化反应器。

[0021] 图 6 是具有热回收腔室的碱性氧气炼钢转炉的示意图。

[0022] 图 7 是具有热回收腔室的双通炉系统的示意图。

[0023] 图 8a 和 8b 是具有导热装置的同轴热回收双腔室的正视图和俯视图。

具体实施方式

[0024] 以下作为优选示例或者参照一幅或多幅附图来列举本发明的一些实施例。然而，特定实施例的任何公开内容均只是示例性的，本发明的保护范围不限于此。

[0025] 本发明的实施例包括在各种工业操作中用于热量管理、回收和循环的系统、方法和装置。优选实施例提供了一种用途广泛的吸热腔室，其可以在120℃到1300℃之间的温度范围内工作，并且其提供了在与该范围相似的温度上在几个小时、几天或者几个月内无需用户介入的全自动热回收。例如，在此公开的系统能够运行2个月、4个月、6个月或8个月而无需用户控制或介入。在优选实施例中，所述系统能够自动运行1年、2年、3年、4年、5年、6年、7年、8年或者更长时间。

[0026] 本发明的实施例提供了各种形状和尺寸的封装导热装置，用于以与可获得的废热总量及其温度成比例的速率进出导热腔室。因此，将导热装置封装于刚性、防渗的外壳内使得该装置在机械系统的重力推动下流动，而与被封装的材料(通常是盐或者盐的混合物)的状态无关，从而提供了流动性。当热量可获得时，其迅速被所述被封装的相变材料所吸收，所述相变材料首先升温直至达到其熔点，然后继续吸收熔融热直至全部被封装的材料熔解。当需要热量时，所述被封装的材料被传递至其它的导热腔室，在这里熔解的相变材料开始凝固，从而释放之前吸收的所述熔融热。

[0027] 导热腔室可以采用与可获得的热总量、热量可获得的时长以及其温度相适应的任何形状和尺寸。这三个变量决定了所采用的所述导热装置的尺寸和形状，以便其具有与热量可获得时间相同的导热腔室停留时间，并且其相变材料的质量与可获得的热量总量和温度相适应。

[0028] 所述导热腔室的重要特性是它们允许导热装置移动进出所述腔室，例如通过重力流，其它形式的机械传动也可以被采用。

[0029] 导热装置的重要特性是它们耐久、造价低廉，而且热高效。耐久性要求在所述装置的封装材料和其内部相变材料之间没有化学作用。低成本制造要求所封装的相变材料被封装于容易制造的防渗容器中，例如卷曲的金属圆筒，金属或陶瓷球体，或者类似容器。热高效性要求封装金属的厚度小、导热性良好，并且其不与提供热量的外部环境，或者所述相变材料的内部环境发生化学反应。

[0030] 在优选实施例中，如图1A和1B所示，所述导热装置(1)包括一个圆筒或球体，其包括被相变材料(3)所填充的封装材料(2)或类似的形状，所述相变材料可以是无机盐或者盐的混合物。所述圆筒或球形由金属制成，例如铜或铝或者类似的廉价金属。在其它的实施例中，所述封装材料(2)可以是薄陶瓷或者聚合物材料，通过加入金属粉末或金属刮片实现热传导。在优选的实施例中，所述封装材料(2)包括卷曲的铝、铜或类似金属管，焊接管，或者固定了螺钉的管或类似形状。

[0031] 图2a和2b示出了所述导热装置(1)的另一可选实施例，其中所述封装材料的内表面涂覆一层惰性物质(21)，其与封装材料(2)或者相变材料(3)不发生化学反应。在本申请中所使用的“不发生化学反应”包括完全不发生反应的材料，还包括发生化学反应，但是该化学反应如此缓慢或轻微以至于其不会对导热装置的材料或结构的化学性质造成可察觉的影响的材料。合适的涂层包括电沉积金属和合金，涂料，陶瓷组份或聚合物。在铜、铝

和类似材料上的廉价涂层的例子包括碳化物、氮化物和氧化物。涂覆方法的例子包括化学气相沉积，静电沉积，阳极氧化，电解以及喷涂。在腐蚀工程手册(Handbook of Corrosion Engineering)一书中提供了与腐蚀或者涂覆相关的有用信息，其全部内容结合于此作为参考。

[0032] 图 3a 和 3b 示出了导热装置(1)的另一种实施例，其中封装材料(2)的内、外表面全部涂覆惰性物质(21)和(31)，所述惰性物质不与封装材料(2)，相变材料(3)以及所述导热装置工作的外部环境中任何一个发生化学反应。合适的涂层包括电沉积金属和合金，涂料，陶瓷组份或聚合物。在铜、铝和类似材料上的廉价涂层的例子包括碳化物、氮化物和氧化物。涂覆方法的例子包括化学气相沉积，静电沉积，阳极氧化，电解以及喷涂。

[0033] 图 4 示出了导热腔室(4)的一个可能的实施例，其包括一个容纳多个导热装置(1)的圆筒结构，所述导热装置(1)随机地分布以便为包含热量的液态介质提供足够的孔隙度。也可以采用其它的几何形状来容纳所述导热装置。本领域技术人员能够理解圆筒形或者长方形仅是示例，也可以采用其它形状以适应在不同工业应用中由热源类型造成的空间限制。

[0034] 图 5a 是双壁石化反应器的简化示意图，其是包含放热反应的催化工艺的典型代表。在图 5a 中，反应器(6)包括两个同心圆筒形罐体，允许冷却水从开口(62)流入并且从开口(63)流出，以便为反应器腔室(61)内产生的放热提供冷却。所述反应器广泛用于在化学工业中控制反应温度，并且广为人知的是需要大量的冷却水并且大量使用水泵。图 5b 示出了简化的反应器结构，其包括反应器(6)，所述反应器包括一个单罐体和多个导热装置(1)，所述导热装置为放热反应提供了更有效的冷却。

[0035] 图 6 示出了对钢铁工厂中基本的氧气转炉(7)的热回收。典型地，这些转炉以特殊耐火材料(71)作为内衬，并且在最开始充入来自高炉的熔融铁(72)、部分助熔剂以及部分用于冷却所述熔融铁的废钢(73)。一旦转炉被填充，氧气喷枪(74)将氧气吹入熔融铁以便氧化熔融铁中的过量的碳，并且生成钢。氧气与熔融铁中溶解的碳之间的反应是高放热的反应，提高了熔融填充物的温度，并且生成了大量温度通常超过 1500℃的热汽。所述含有大量 CO_2 的热汽从转炉顶部排出并且被收集在罩体(75)内。所述热汽带有大量的热量，这些热量主要被在导热腔室(5)内部流动的导热装置(1)所获得，所述导热装置在所述腔室内的停留时间精确地与由所述热汽产生的热量总量相适应。

[0036] 图 7 示出了对工业锅炉(8)的热回收。通常，燃烧器(81)通过在燃烧室内燃烧燃料提供必要的热量。热态燃烧气体最初将热量传导至多个高压蒸汽管(82)，然后传导到多个水沸腾管(83)，以及预热器腔(84)，最后从烟囱(85)排出。连接到所述烟囱(85)的导热腔室(5)通过将热量传导到多个导热装置(1)回收在高温烟气中包含的热量，所述导热装置(1)以与获得高温烟气中包含的热量所需要的停留时间成比例的速度移动穿过所述腔室(5)。

[0037] 图 8a 和 8b 示出了用于从所述导热装置(1)中回收有用热量的系统(9)的正视图和俯视图。在图 8a 中，两个同轴腔室(91)和(92)使具有非常高的温度的高温导热装置(11)将热量传导至低温导热装置(12)，以便延长在低温上的热回收时间。从而，具有非常高的温度但是持续有限时间的已获得热量在较低的温度上在连续的基础上变得可用。本领域技术人员可以理解，不同的结构可以被用于从高温到低温传导热量，并且也可以采用不同于圆

筒形或长方形的其它形状。

[0038] 所述导热装置可以用任何合适的材料制作。用于封装所述相变介质的材料的例子包括但不限于金属、玻璃、复合材料、陶瓷、塑料、石材、纤维状材料、纤维素材料和类似材料。如果需要可以使用混合材料。本领域技术人员能够根据特定目标而确定合适的材料。所选择的材料优选地能够承受得住长期高温使用而没有明显的解体、破裂及其它损坏，或者不会向环境渗透有毒物质。如果需要，不同尺寸的装置可以由不同材料制作。例如，用于高温导热装置的封装材料可以用金属制作，例如钢、钛或者各种合金，并且所述相变介质可以包括具有高熔点的盐。所选择的材料优选地能够耐受热处理造成的破损、锈蚀或者解体。表 1 列举了各种金属的熔点和熔融热，以便选择合适的封装材料。

[0039] 表 1

配方	熔点（摄氏）	熔融热	单位
Na	97.5	31.72	千卡 / 千克
S	119	9.10	千卡 / 千克
Sn	231.8	14.09	千卡 / 千克
Bi	271.3	12.22	千卡 / 千克
Cd	320.9	13.67	千卡 / 千克
Pb	327.3	5.85	千卡 / 千克
Zn	419.5	28.11	千卡 / 千克
Sb	630.5	39.42	千卡 / 千克
Mg	651	87.91	千卡 / 千克
Al	659.7	76.68	千卡 / 千克
Au	1063	15.05	千卡 / 千克
Cu	1083	32.01	千卡 / 千克
Mn	1220	64.02	千卡 / 千克
Ni	1455	70.95	千卡 / 千克
Co	1495	5.97	千卡 / 千克
Fe	1535	64.98	千卡 / 千克
Pd	1549.4	36.11	千卡 / 千克
Ti	1725	100.09	千卡 / 千克
Zr	1857	36.55	千卡 / 千克
Cr	1930	79.07	千卡 / 千克

[0040] 表 2 列举了各种盐并且提供了按升序排列的熔点，以及相应的熔融热。表 2 中的信息用于为不同的工业应用和各种温度上的热回收选择合适的相变介质。

表 2

配方	熔点（摄氏）	熔融热	单位
CaCl2+6H2O	28.33333	39.55	千卡 / 千克
Na3PO4	36.11111	66.67	千卡 / 千克
BiBr3	218	11.13	千卡 / 千克
BiCl3	233.5	5.68	千卡 / 千克
SnCl2	246	16.00	千卡 / 千克
LiNO3	264	87.80	千卡 / 千克
ZnCl2	283	40.60	千卡 / 千克
NaNO3	310.5556	62.78	千卡 / 千克
KNO3	338.8889	47.22	千卡 / 千克
PbBr2	373	11.70	千卡 / 千克
CdI2	387	10.00	千卡 / 千克
PbI2	402	17.90	千卡 / 千克
LiI	450	10.60	千卡 / 千克
PbCl2	501	20.30	千卡 / 千克
Sb2S3	550	33.00	千卡 / 千克
Ca(NO3)2	561	31.20	千卡 / 千克
CdCl2	568	28.80	千卡 / 千克
CuCl2	620	26.40	千卡 / 千克
MnCl2	650	58.40	千卡 / 千克
NaI	651	35.10	千卡 / 千克
Sb2O3	656	46.30	千卡 / 千克
KI	686	24.70	千卡 / 千克
MgBr2	700	45.00	千卡 / 千克
Li2MoO4	705	24.10	千卡 / 千克
MgCl2	708	82.90	千卡 / 千克
BiF3	727	23.30	千卡 / 千克
KBr	730	42.00	千卡 / 千克
BaI2	740	44.22	千卡 / 千克
KCl	776	85.90	千卡 / 千克
NaCl	800	123.97	千卡 / 千克
LiF	842	91.10	千卡 / 千克
KF	846	111.90	千卡 / 千克
PbF2	855	7.60	千卡 / 千克
CdSO4	1000	22.90	千卡 / 千克
CdF2	1100	35.90	千卡 / 千克
PbS	1114	17.30	千卡 / 千克
PbSO4	1170	31.60	千卡 / 千克
Li2SiO3	1204	80.20	千卡 / 千克
MgF2	1266	94.70	千卡 / 千克
BaF2	1354.5	26.00	千卡 / 千克
CaF2	1360	52.50	千卡 / 千克
CaSiO3	1540	115.40	千卡 / 千克
Cr2O3	2435	27.60	千卡 / 千克

[0041] 除了相变材料外，包含氧化还原反应（REDOX）的化学反应也可以提供热存储和受

控的热释放从而能够作为介质用于导热应用。例如，碳酸盐 / 碳酸氢反应通常包括能够随着微小的温度变化而逆转的化学变化。如碳酸氢铵在温度改变若干摄氏度时分解为碳酸铵，并且这一反应的热量能够被吸收或释放，从而提供了与相变材料相类似的功能。

[0042] 在本发明的应用中，氧化还原反应（REDOX）包括其中交换一个或多个电子的反应，从而包含了比只将氧气作为氧化剂的反应范围更宽的化学反应。

[0043] 典型地，本发明中关注的化学反应包括反应物之一是有机材料的化学反应。该化学反应的特征在于反应的热量明显取决于系统的温度。

[0044] 本领域技术人员可以理解，本专利的方法和装置能够并且可能适用于实现所述目标并且取得所述结果和优点，以及各种其它的优点和益处。这里所述的方法、流程和装置是优选实施例的代表，并且是示例性的，并非旨在作为对本发明保护范围的限制。本领域技术人员可以对其进行改变并进行其它应用，这些改变和应用均包含在本发明的精神之内并且被所公开的范围所定义。

[0045] 这里所示例性描述的本发明能够在省略这里没有专门公开的任何一个或多个元件和限制的情况下工作。这里所采用的术语和表达被用来作为描述性术语而不是限定性术语，并且采用上述术语和表达并非旨在排除这里所示出和描述的特征或部分的等同替换形式。可以理解在本发明所公开的范围内可以进行各种改变。因此，应该理解的是，尽管本发明已经通过优选实施例和可选特征加以专门描述，但对这里所公开的概念所进行的改变和变形对本领域技术人员而言是可以预见的，这些改变和变形也落入由本专利所定义的本发明的保护范围之内。

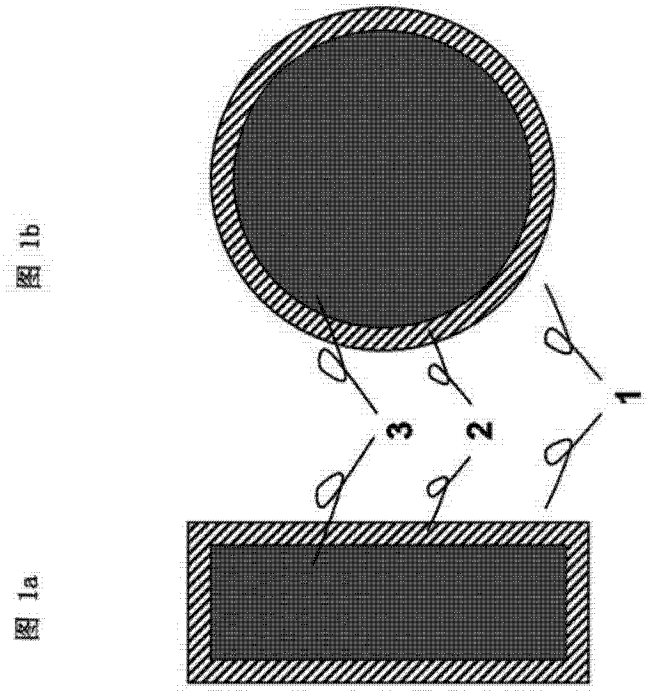
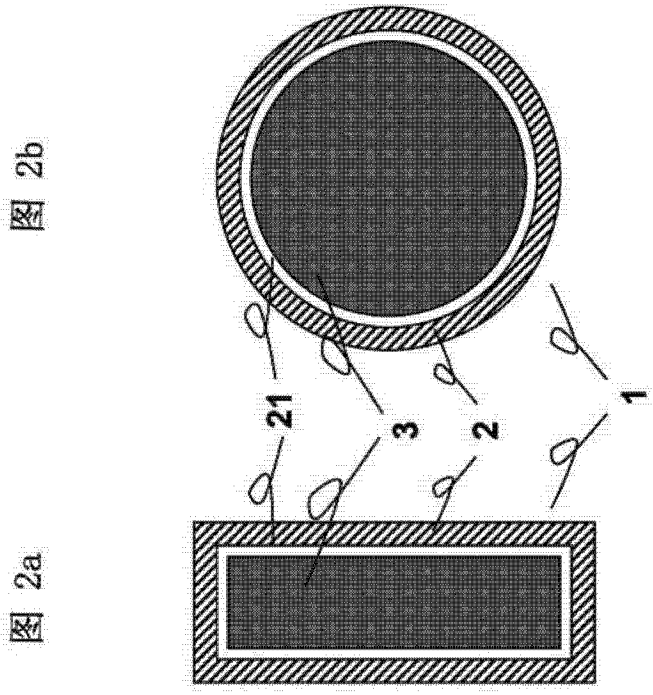


图 1a 图 1b



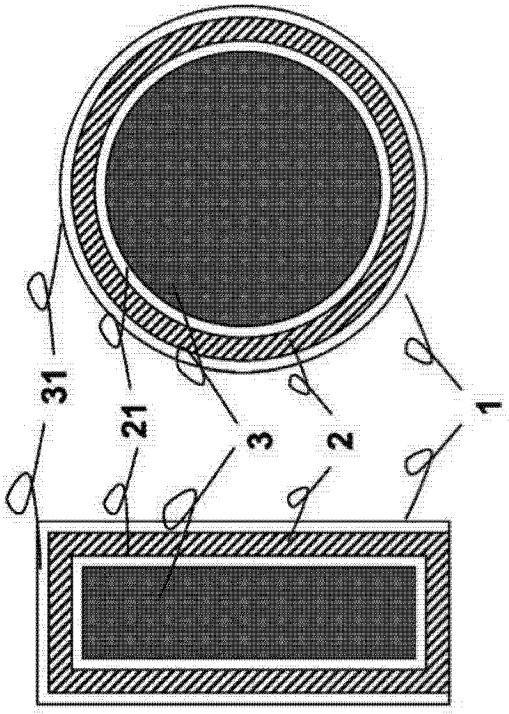


图 3a

图 3a

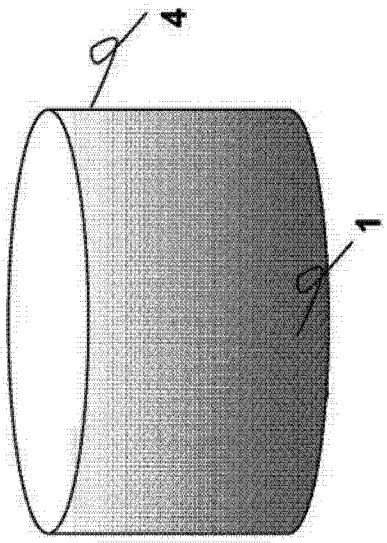


图 4-a

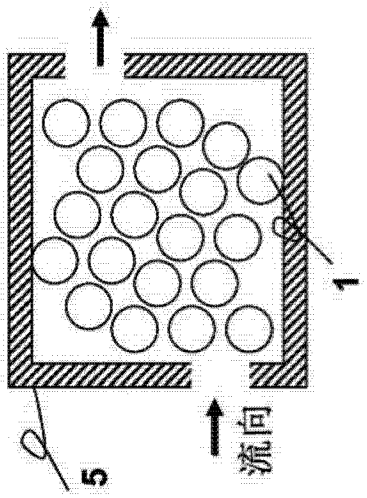


图 4-b

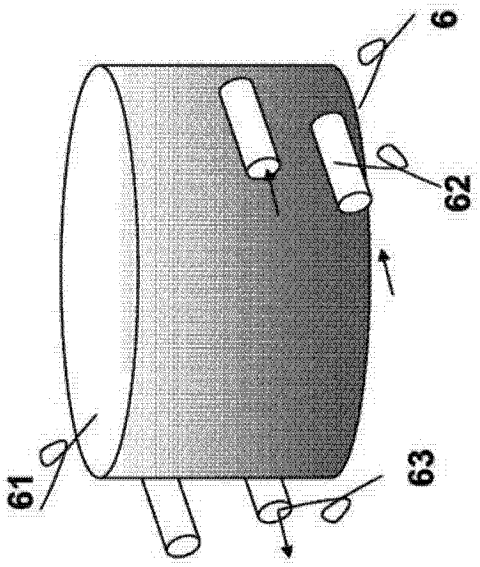


图 5-a

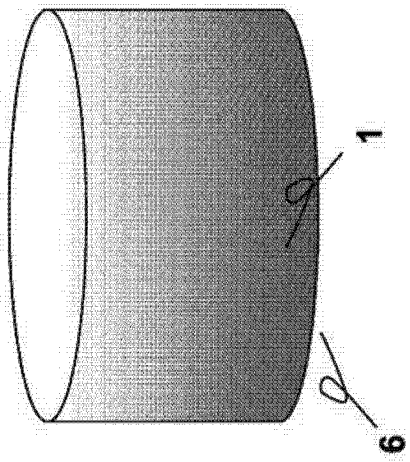


图 5-b

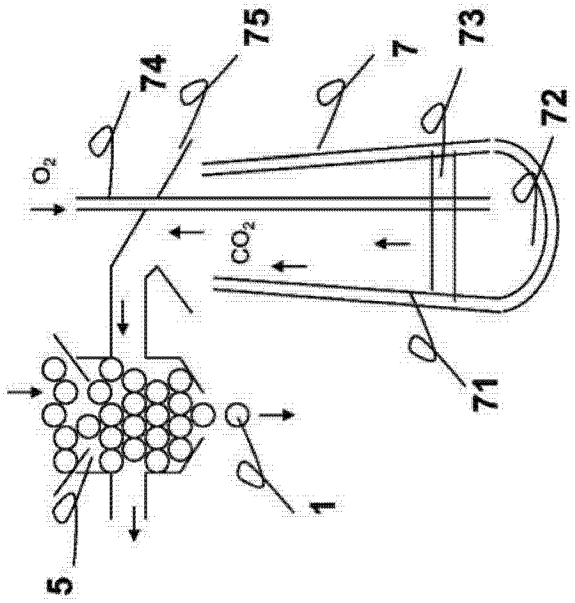


图 6

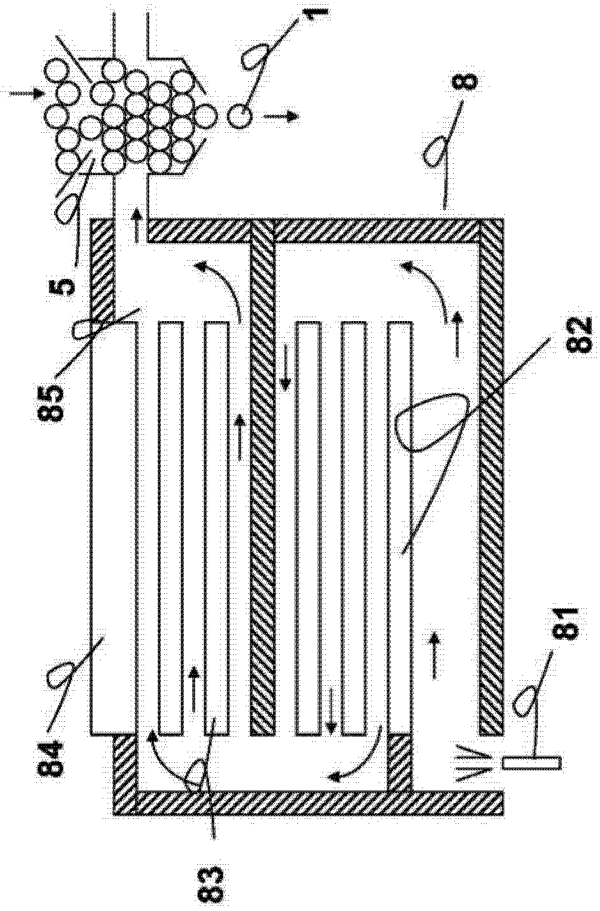


图 7

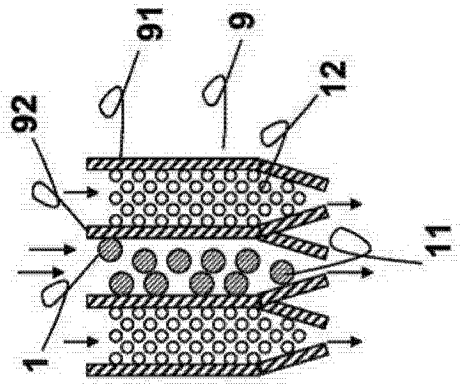


图 8a

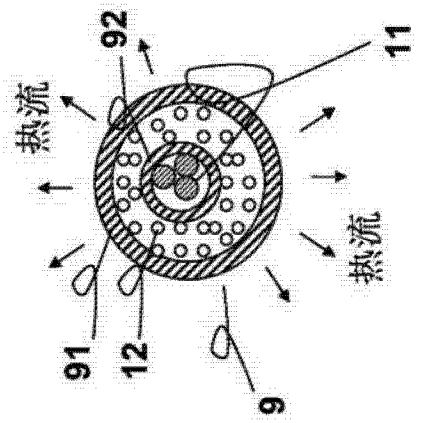


图 8b