(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 105018035 A
(43)申请公布日 2015.11.04

(21)申请号 201410177445.7

(22)申请日 2014.04.29

(71)申请人 宝山钢铁股份有限公司
地址 201900 上海市宝山区富锦路 885 号
申请人 中国科学院过程工程研究所

(72)发明人 甘菲芳 丁玉龙 石洪志 金翼
吕卫东 叶峰 黄夏兰 葛志伟
郭水华 冷光辉

(74)专利代理机构 上海三和万国知识产权代理事务所(普通合伙) 31230
代理人 章鸣玉 陶芾

(51)Int.Cl.
C09K 5/02(2006.01)
C04B 41/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种储热材料封装包的制备方法,包括将碳酸钠、碳酸锂按照质量比为 4 :1 ～ 1 :1 混合研磨均匀,然后与氧化镁按质量比为 1 : 2 ～ 4 :1 混合研磨均匀 ;按每克石墨加入 0.01 ～ 0.1 克硅酸钠溶液的比例混合均匀,形成涂层配料 ;将涂层配料平铺模具底部,放入尺寸小于模具的空心圆柱体挡板,向挡板内侧添加储热材料,向挡板外侧添加涂层配料体系,抽出挡板,上面再添加一层涂层配料 ;以 5 ～ 30kPa 的压力,保压 0.5min ～ 10min,压制成圆柱状,脱模为成型样品,放入电炉,通入惰性气氛后高温烧结。本发明的储热材料封装包,导热率提高了 30％以上,循环使用次数超过了 16000 次,寿命比现有技术提高了 3 倍以上。

CN 105018035 A

1. 一种高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，包括涂层和封装在内的储热材料，其特征在于：包括以下步骤：

(1) 储热材料制备：将碳酸钠、碳酸锂按照质量比为 4：1 ～ 1：1 混合研磨均匀得到二元熔融盐，然后将二元熔融盐和氧化镁按质量比为 1：2 ～ 4：1 混合，研磨均匀后形成碳酸钠碳酸锂－氧化镁复合体系；

(2) 涂层制备：涂层原料为高导热耐腐蚀石墨和水玻璃配料，水玻璃模数为 0.9 ～ 1.3，然后按照每克石墨体系加入 0.01 ～ 0.1 克水玻璃的比例混合均匀，形成涂层配料；

(3) 将上述涂层配料平铺模具底部，再放入尺寸小于模具的空心圆柱体挡板，向挡板内侧添加碳酸钠碳酸锂－氧化镁复合体系，向挡板外侧添加涂层配料体系，之后抽出挡板，上面再添加一层涂层配料；

(4) 以 5 ～ 30kPa 的压力，保压时间为 0.5min ～ 10min，压制成圆柱状，脱模为成型样品；将上述成型样品放入电炉，通入惰性气氛后高温烧结。

2. 根据权利要求 1 所述的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，其特征在于，步骤 (4) 所述成型样品置于石墨坩埚中后再放入电炉。

3. 根据权利要求 1 所述的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，其特征在于，所述高温烧结的加热温度为 530-660℃。

4. 根据权利要求 3 所述的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，其特征在于，所述高温烧结的加热温度为 550-650℃。

5. 根据权利要求 1 所述的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，其特征在于，步骤 (4) 所述高温烧结后，降温至室温。

6. 根据权利要求 1 所述的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，其特征在于，所述涂层的厚度为 5 ～ 10mm。

7. 根据权利要求 1 所述的储热材料封装包的制备方法，其特征在于，所述惰性气体为氮气或氩气。

一种高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料科学领域，特别涉及到一种高温复合相变储热材料与防腐涂层一体式封装的制备方法。

背景技术

[0002] 提高能源转换和利用效率是我国实施可持续发展战略必须优先考虑的重大课题。在许多能源利用系统中存在着能量供应和需求不匹配的矛盾，造成能量利用不合理性和大量浪费。目前，工业上高温烟气和高温余热的排放量达 57000m3/h、温度 900 ～ 1100℃。长期排放不仅浪费资源，也对大气环境造成了不可忽视的热污染。回收利用上述高温废热在解决环境热污染的同时，还可以将之转化为可利用的能源形式，具有重要的应用价值和社会效益。高温相变材料尤其是金属相变材料具有高熔点、储热密度高、吸 / 放热过程近似等温、过程易控制等优点，可满足回收高温烟气和高温余热的要求，是目前储热技术领域的研究热点。而无机盐在高温相变储热应用领域中具有极大的优势，所以目前高温储热相变材料以无机盐或合金为主要成分。熔融盐，但在实际应用中的缺点也十分突出 :熔盐是一类十分重要的储热材料，具有使用温度较高、潜热大、储热密度高、过冷度小、成本低等优点，受到国内外广泛关注。但是熔盐在高温时具有较强的腐蚀性能，对容器的防腐蚀性能要求很高，特别高温 (500℃以上) 熔盐储热材料基本上对所有的不锈钢都有腐蚀，严重制约这熔盐储热材料规模化应用，使熔盐的使用温度较高、高相变热焓及低成本的优势难以充分发挥，因此发展一体式复合储热材料与耐熔盐腐蚀的涂层，促进熔盐类储热材料的工业化应用具有重要的意义。

[0003] 专利 CN1328107A “一种无机盐 / 陶瓷复合储热材料及其制备方法”介绍了一种高温相变储热材料，主要原料为 $Na_2CO_3$20-30％，BaC0318-28％，MgO44-50％，$Bi_2O_3$3-7％，或成分为 $Na_2SO_4$45-53％，$SiO_2$42-52％，$Bi_2O_3$3-7％。配料后球磨，烘干加压成型，高温烧结，温度为 850℃ -1000℃。该制备工艺简单。该方法实际对防腐蚀性还没有做到很好的控制。专利 CN100999657A “有机物 / 膨胀石墨复合相变储热材料及其制备方法与储热装置”公开了采用饱和脂肪酸或直链烷烃为相变材料，与石墨复合，被填充在高导热金属容器中并封装，用于快速冷却电子元件运行时芯片所产生的热量。其解决的是在贮热过程中存在的过冷、相分层及低导热系数问题，没有涉及耐腐蚀的问题。

发明内容

[0004] 因此，本发明要解决的技术问题是针对目前纯熔盐储热材料以及熔盐 / 陶瓷复合储热材料存在泄漏、腐蚀的问题，提供一种高温复合储热材料及防腐蚀涂层一体式封装的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案是 :

[0006] 一种高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法，包括涂层和封装在内的储热材料，包括以下步骤 :

[0007] (1) 储热材料制备 :将碳酸钠、碳酸锂按照质量比为 4 :1 ～ 1 :1 混合研磨均匀得到二元熔融盐,然后将二元熔融盐和氧化镁按质量比为 1 :2 ～ 4 :1 混合,研磨均匀后形成碳酸钠碳酸锂 - 氧化镁复合体系 ;

[0008] (2) 涂层制备 :涂层原料为高导热耐腐蚀石墨和水玻璃配料,水玻璃模数为 0.9 ～ 1.3,然后按照每克石墨体系加入 0.01 ～ 0.1 克水玻璃的比例混合均匀,形成涂层配料 ;

[0009] (3) 将上述涂层配料平铺模具底部,再放入尺寸小于模具的空心圆柱体挡板,向挡板内侧添加碳酸钠碳酸锂 - 氧化镁复合体系,向挡板外侧添加涂层配料体系,之后抽出挡板,上面再添加一层涂层配料 ;

[0010] (4) 以 5 ～ 30kPa 的压力,保压时间为 0.5min ～ 10min,压制成圆柱状,脱模为成型样品 ;将上述成型样品放入电炉,通入惰性气氛后高温烧结。

[0011] 水玻璃即硅酸钠溶液,人们习惯用模数来体现水玻璃中 SiO_2 和 Na_2O 的相对组成,及 SiO_2 与 Na_2O 的摩尔比。商品购买时只用模数来表明产品规格。

[0012] 根据本发明的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法,优选的是,步骤 (4) 所述成型样品置于石墨坩埚中后再放入电炉。

[0013] 根据本发明的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法,优选的是,所述高温烧结的加热温度为 530-660℃ .

[0014] 进一步地,所述高温烧结的加热温度为 550-650℃ .

[0015] 根据本发明的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法,优选的是,步骤 (4) 所述高温烧结后,降温至室温。

[0016] 根据本发明的高温复合储热材料及防腐涂层一体式封装制备方法,优选的是,所述涂层的厚度为 5 ～ 10mm。该厚度可以达到较好的效果,当然也可以为根据需要选择其他厚度,如 3-20mm。

[0017] 优选的是,所述惰性气体为氮气或氩气。

[0018] 为了解决盐类复合材料的腐蚀问题,本发明将本身也比较耐腐蚀的陶瓷材料作为基体,将无机盐和陶瓷基体进行复合。但熔盐相变的使用过程中,不可避免地会产生液相,尤其在高温条件下无机盐具有较强的腐蚀性,对盛装的容器提出极为苛刻的要求。对系统的保温性和安全性则提出了更高的要求。本发明的特点就是克服以往发明技术的缺点,制备了高温复合相变储热材料与防腐涂层一体式封装体。本发明不是采用单一熔融盐,也不是采用熔融盐负载陶瓷基体 MgO 形成的二元或三元或四元复合储热材料的方法,而是采用石墨和硅酸钠作为防腐蚀涂层配料,进行冷压一体式成型,制备出 $Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/ 石墨一体式耐腐蚀高导热的高温复合相变储热材料。利用该方法制备的高温储热材料储热密度达 380 ～ 550kJ/kg,导热率为 3.0 ～ 4.1w/m.k。

[0019] 本发明与现有技术相比的有益效果是 :

[0020] 1. 克服单一储热材料的不足,充分发挥复合材料的优势,采用高导石墨不仅解决熔融盐的腐蚀性能,又加强了热传导性,提高了储热材料的热交换效率。

[0021] 2. 将高温相变熔融盐和涂层经压块即直接封装,封装后即得到一体式涂层包覆高温复合相变储热材料。该方法制备工艺简单,成本低,更适合工业化大规模生产。

[0022] 3. 本发明制备的储热材料使用寿命长,应用中安全可靠,使用更加广泛。

[0023] 采用上述一体式结构,其结构简单,确保储热系统的安全可靠性,热交换效率高。

[0024] 本发明所提供的产品不仅可以用于工业余热回收的高温复合相变储热材料，同时还可以用于太阳能光热利用，以及储热的大型弃风电利用、高温烟气回收、冷－热－电联用系统，以及复合材料的合成等许多领域。

具体实施方式

[0025] 实施例 1：

[0026] 取 6 克碳酸钠和 6 克碳酸锂和 18 克氧化镁混合研磨均匀配制成 30 克无机盐／陶瓷基体混合物，称取该混合物 20 克。取涂层原料石墨 5 克和 0.5 克 0.9 模数硅酸钠溶液进行配料。将上述涂层配料 2 克，先一部分均匀分布在模具底部，再放入尺寸小于磨具的空心圆柱体挡板，向挡板内侧添加碳酸钠碳酸锂－氧化镁复合体系中，向挡板外侧添加涂层配料体系，之后抽出挡板，上面再添加一层涂层配料。在液压机上成型压力为 6Mpa，保压时间 10min，脱模取出压制后的试样置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至 550℃，保温 1h 后降至室温。最终产物为耐腐蚀防泄漏 $Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/ 石墨一体式封装储热材料。利用该方法制备的高温储热材料储热密度达 380kJ/kg，导热率为 3.0w/m.k。

[0027] 实施例 2：

[0028] 取 8 克碳酸钠和 2 克碳酸锂和 10 克氧化镁混合研磨均匀配制成 20 克无机盐／陶瓷基体混合物，称取该混合物 15 克。取涂层原料石墨 10 克和 0.05 克 1.3 模数硅酸钠溶液进行配料。将上述涂层配料 5 克，先一部分均匀分布在模具底部，再放入尺寸小于磨具的空心圆柱体挡板，向挡板内侧添加碳酸钠碳酸锂－氧化镁复合体系中，向挡板外侧添加涂层配料体系，之后抽出挡板，上面再添加一层涂层配料。在液压机上成型压力为 15Mpa，保压时间 2min，脱模取出压制后的试样置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至 650℃，保温 30min 后降至室温。最终产物为耐腐蚀防泄漏 $Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/ 石墨一体式封装储热材料。利用该方法制备的高温储热材料储热密度达 433kJ/kg，导热率为 3.6w/m.k。

[0029] 实施例 3：

[0030] 取 20 克碳酸钠和 10 克碳酸钠和 7.5 克氧化镁混合研磨均匀配制成 37.5 克无机盐／陶瓷基体混合物，称取该混合物 14 克。取涂层原料石墨 10 克和 0.1 克 1.1 模数硅酸钠溶液进行配料。称取涂层配料 2 克，先一部分均匀分布在模具底部，再放入尺寸小于磨具的空心圆柱体挡板，向挡板内侧添加碳酸钠碳酸锂－氧化镁复合体系中，向挡板外侧添加涂层配料体系，之后抽出挡板，上面再添加一层涂层配料。在液压机上成型压力为 30Mpa，保压时间 0.5min，脱模取出压制后的试样置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至 600℃，保温 40min 后降至室温。最终产物为耐腐蚀防泄漏 $Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/ 石墨一体式封装储热材料。利用该方法制备的高温储热材料储热密度达 550kJ/kg，导热率为 4.1w/m.k。

[0031] 无石墨涂层封装制备的 $Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO 储热材料储热密度基本不变，但其导热率＜ 2.1w/m.k，循环使用次数不超过 5000 次。在通过实施例 1、实施例 2 和实施例 3 所制备的 $Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/ 石墨一体式封装高温复合相变储热材料及涂层，$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/ 石墨导热率提高了 30％以上，由于同时防熔融盐泄漏，循环使用次数都超过了 16000 次，寿命提高了 3 倍以上。