

权 利 要 求 书

1. 一种贮存热能的方法，它的构成是通过大量贮热介质以热交换关系传输流体，介质包含有在一个温度下与一含水介质相结合的活性刚玉或氧化铝，因而使得含水介质中的水成分在一个变中与活性刚玉结合以及从活性刚玉中相分离。

2. 根据权利要求1的一种方法，其特征为介质的温度在不超过200℃的范围。

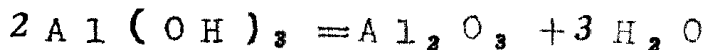
3. 根据权利要求1和2的一种方法，其特征为含水介质包括构成重量不超过100%的水或活性刚玉。

4. 根据权利要求3的一个方法，其特征在于水构成不超过活性刚玉重量的70%。

5. 根据权利要求1、2、3或4的一种方法，其特征在于含水介质包括相变材料，因而水的相变发生温度是变化的。

6. 根据权利要求5的一种方法，其特征在于相变材料是从乙二醇、氯化钠和笼形包合物（Clathrate）中选择的。

7. 根据前面权利要求的任何一个的一种方法，其特征在于活性刚玉是将氢氧化铝加热以下列等式形成的：



因而活性刚玉是具有通过加入或去除热量可以和水相结合或相分离可能性的氧化铝。

8. 根据前面权利要求的任何一个的一种方法，其特征在于温度范围包括熔化与蒸发相变之一或二者都包括。

9. 根据前面权利要求的任何一个的一种方法, 其特征在于活性刚玉是具有 1 mm 到 10 cm 范围内的一个尺寸的分颗粒状、散粒状、或球状形式。

10. 一个用于一贮热系统的贮热介质, 这个介质由活性刚玉及与活性刚玉紧密结合的一种含水介质组成。

11. 根据权利要求10的一种介质, 其特征在于含水介质的比例为活性刚玉重量的 $10 - 100\%$ 。

12. 根据权利要求10或11的一个介质, 其特征在于活性刚玉是在具有 1 mm 到 10 cm 范围内的一个尺寸的分颗粒状、散粒状或球状形式。

13 根据权利要求10、11或12的一种介质, 是由分散在活性刚玉里的烧结铝构成, 以便充满活性刚玉体间的空间。

14. 根据权利要求10-13中的任何一个的一个介质, 其特征在于含水介质包括一相变材料, 因而介质的熔化和/或蒸发温度被改变。

15. 一个由被封闭在一壳体或容器内的大量贮热介质构成的一贮热系统, 它带有热交换装置, 因而热量与贮热介质的物质相交换, 贮热介质由活性刚玉和与活性刚玉紧密结合的含水介质组成, 因而靠着与该物质热交换利用质量中的 变, 热能被传到质中或从物质中传出。

16. 根据权利要求15的一个贮热系统, 其特征为容器对于贮热介质是绝缘容器, 该容器包括用于热交换流体材料通过贮热介质传输的导管。

17. 根据权利要求16的一个系统, 其特征 在于导管中的流体

与热能源相连以便加热或冷却贮热介质。

18. 根据权利要求15, 16或17的一个系统, 其特征在于容器在一个远离其消耗区域的地方补充热能。

19. 根据权利要求16—18中任何一个的一个系统, 其特征在于带有可分离输入和输出端, 以便允许热交换流体流向导管。

20. 根据权利要求17的一个系统, 其特征为热能源冷冻装置而且初级冷冻剂通过所说导管被传递。

21. 一个贮热系统大体如参照附图所描述的那样。

贮热介质

本发明涉及贮热介质，特别涉及在应用范围内具有很高的贮热容量的贮热介质。

在应用范围内，从为加热的目的在相对高的温度下进行的热贮存到在相对低的温度下为空气调节而进行的热贮存还有其它低温用途而使用贮热介质已经被提出。

在选择一个贮热介质时，有很多因素要考虑，在这些因素中有介质的贮热容量，这个容量是与比热相关连的，有时，如果包括介质的相变，还与潜热相关。比如，可以用水作为介质。水具有高比热且在相变成冰或蒸汽中还包括高的潜热，水在使用上也是安全的。然而，水的潜热特性的应用通常要求温度范围包括一个相变，在该温度范围内潜热特征被应用。当所要求的温度范围是低于水的冰点时，这样的潜热特性不能应用。

其它贮热介质也已使用，但是由于材料低的比热特性和/或不可能利用材料的任何潜热特性所以它们通常包含着大量该种材料。

一个宽广的应用范围需要着任何被改进的贮热介质。这样的—个介质将开拓多种应用，在这些应用中需要间歇的冷或热供应。然后可在一个基本恒定的速率下用—冷或热源供给贮热介质并且冷或热可根据要求在一间歇基础上提取。

比如，一个需要每天几小时以最大量冷却的空气调节系统可由—以基本上恒定的速率低于最大量运行的冷冻系统来供给，这个最大量

部分来自冷冻系统，部分来自一贮热介质。

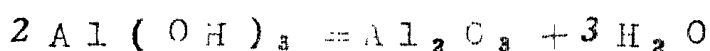
然而，为了使贮热单元有效率，贮热单元应是致密的，这意味着贮热单元必须具有每单位体积高的贮量容量。贮热单元也应在成本上奏效且包含相对低成本的材料，最好是该单元不应包括有毒材料，即这些材料不应具有高的碱度或酸度、排放出有毒蒸汽，换句话说不应对环境成为一危害。

本发明的一个目标是提供一贮热介质及提供一被增强的贮热容量的方法，该容量大于从介质的潜热和／或比热的贡献中可能而来的容量。

根据本发明的一个方面，贮存热能的一个方法包括通过大量贮热介质在热交换关系中传递流体，该介质包含在一温度下与一含水介质相结合的活性刚玉或氧化铝，因而使得含水介质中的水含量在一变中与刚玉相连及相分离。含水介质中的水含量构成不超过刚玉重量的100%是方便的。较好的是水含量少于70%的重量。温度可在一不超过200℃的范围，最好不超过170℃。

含水介质可以基本上全为水或是与一种影响介质相变温度的材料相结合的水。这样的材料可以在乙二醇，氯化钠、笼形包合物（Clathrate）等等中选择。

刚玉可以通过将氢氧化铝以下述反应加热而活化：



来产生活化氧化铝，该氧化铝通过增加或去除水中的热量与水结合或分离。

热交换介质的温度上限最好低于170℃来保证刚玉不会开始转化成烧结刚玉，在这种形式中所希望的变不出现或是被减弱。

如果对介质所希望的温度范围超过含水介质的汽化温度，该介质可能在加质下被保持以阻止这种汽化。

其它物质可被加入该贮热介质如粉末烧结刚玉，它可分散在活化刚玉体间，烧结刚玉具有高的比热，但不能利用介质的。

温度范围可以包括一个温度，在该温度上团块熔化，因而从熔化潜热中获取了贮热效益。

本发明还对一个由活性刚玉或氧化铝及与刚玉完全结合的含水介质提供一贮热介质。

含水介质可以在刚玉为10~100%重量的比例或者，最好为26~80%重量的比例。在低比例含水介质中没有足够的水由刚玉吸收。在高比例含水介质中有多于由刚玉吸收的水。但是含水介质的比例将根据所使用温度范围而不同。

刚玉可以是具有1mm到10cm范围内的一个尺寸的分离的粒状、散粒状或球状形式，最好是4mm。刚玉是从美国铝公司（Alcoa）方便获得的F₁、F200、T60、T162或CPN刚玉且对于含水介质中的水成分是可渗透的。

根据本发明的另一个方面，提供一个贮热系统，它包括被封闭在一密封容器中的大量贮热介质并具有热交换装置，由此用所说的贮热介质交换热量，贮热介质由活性刚玉或氧化铝及与刚玉紧密结合的含水介质组成，因而靠着与该物质进行的热交换，使用这个物质中的热能被传递到该物质并从物质被传递。

最好的是，该容器对于贮热介质是绝缘容器且包括导管以便热交换流体物质可穿过贮热介质。

本发明的贮热介质具有一相对高的比热和热传导性。因而，在升高和降低介质的温度时，介质的贮热容量超过了仅从特定热计算中所

预期的热量。这是由于来自发生在活性刚玉与介质中的水含量间的化学变化引起的的作用，该变化在热交换开始时导致相对大量的热量交换。因而，化学变化导致了在介质中的放热和吸热反应。

该化学变化至少在一定的温度范围内完全是可逆的，这意味着介质可以用作贮热介质，在这个介质中热能是持续不断地和周期性地加入到介质中及介质中移去。

这个介质的放热和吸热化学反应的性质还须全面分析。但是似乎它是与在活化刚玉与水分子间的反应相连且它包括离子交换。据信，该放热与吸热反应是在大大低于水的冰点的温度范围内发生的。令人惊异地是甚至在水或其它含水介质是固态形式时，当介质温度发生变化时，这种化学变化也发生。吸热变化与放热变化在稍不同的温度上发生，但是只要所用范围包括二种反应，这个化学变化是可逆的。

这个贮热介质从化学上是无毒的，且可相对较便宜地大量获得。

贮热介质可以只包含水作为含水介质，在这种场合下，如果热交换应用的温度范围包括 0°C ，则利用了熔化潜热的全部效能。通过将其它物质加入水中，熔化发生温度可变化且可获得最有用的温度范围。因而含水介质可以是盐水来降低溶解温度。也可为同样目的加入乙二醇。其它可用于这方面的添加物包括硫酸钠和笼形包合物。根据应用，使用这样的含水介质能改进介质的贮热容量将会被了解的，但特别地是在为了冷冻、空调和类似目的，在低温下使用贮热介质的场合。

在冷冻的场合下，热交换流体源可以是冷冻装置而且该流体在冷却贮热介质时作为冷却剂。当介质中的冷度要被抽取时，该冷却剂或其它流体可以用来从介质中移去已贮存的冷度。这种情况通常发生在

当冷冻需求超过冷冻装置的容量之时。

因而，冷冻装置的冷冻容量可以基本上小于系统的最大冷冻需求量而且这样的冷冻需求量是由贮热系统为被限制的周期而提供的。在低冷冻需求量或无冷冻要求期间，冷冻装置可以运行来冷却介质物质以便补充冷冻源。因此，提供的冷冻装置可以具有大体上低于峰值需求量的容量，但是通过贮热介质，它可以满足峰值需求量。

比如，一个冷冻设备可以有比方说在24小时中有8小时的100 KW的需要量，这个需求量在16小时内保持零态。为了取代具有100 KW容量的冷冻设备来满足这种需求，这个设备可以具有 $33\frac{1}{3}$ KW的容量并24小时运行即连续运行。

对于100 KW的冷冻需求量，可以从贮热介质中提供为66 $\frac{2}{3}$ KW并从冷冻设备中提供为 $33\frac{1}{3}$ KW。

贮热介质的物质可以是不同材料的结合，它们中的每一种都参予在所需温度范围内提供所希望的热性质。这样的材料可以装在室形式或材料的封闭形式中，通过这个小室热交换介质根据系统的状态或运行被传递以便冷却或是被冷却。在热交换流体的传递中，贮热介质被冷却或加温而且它可从液体变到固体改变自己的相态或者反而行之，由化学变化来吸收或放出热。贮热介质的不同物质可以被安置在所希望的温度范围内来提供所需的变化以便加强系统的贮热特性。

因而具有小量材料的相对小的系统可以以相对高的热交换速率来提供相对大的热容量。因而，系统可以在所希望的热交换和热贮存循环中运行，不需要高容量的加热或冷冻装置。

冷冻或加热装置可以在有效的、满负荷情况下运行，因为一个较低容量冷冻或加热装置可以在满负荷和热能被贮存的情况运行，甚至

是在冷冻或加热需求量很低或不存在的条件下，也是如此。

贮热介质的小室或封闭体可以被冷却或在一个远离其贮热性质可被利用的位置上补充。在这种场合，热交换流体通过带有冷冻或加热装置的一个区域的小室被传递，在另一区域小室可与热交换流体相连，因而小室的贮热容量被利用。

贮热介质可以用在相对高的温度，比如为了热水加热目的而贮存热。为了这个目的，可以将材料加入含水介质来提高含水介质的沸点或汽化。另一方面或此外，可以将介质包含在一加压封闭体中来提供这样的升高的温度。作为另一个的可选择的方法，气体或蒸汽可被允许产生，然后包含在一接受器中，可以被加质，以便能利用汽化的潜热及逆转汽化过程。

为了说明本发明的效益，已经进行了实验，下面是一个例子：

一个由 73.64 Kg 饱和活性刚玉组成，并完全与 36.67 Kg 的水混合的贮热介质。

刚玉是由 Alcoa 提供的 F 200 刚玉。

水是由英国 Telford 的公共供应源获得的

活性刚玉是具有平均为 3 mm 直径尺寸的球状刚玉。根据这个等式已通过加热氢氧化铝分离出水。



刚玉 (氧化铝) 水

在一个量热器中最初干燥的刚玉与水完全混合，该量热器由一绝缘容器组成，绝缘容器中为了热交换流体安置了一系列平行导管。将贮热介质放在容器中围绕着导管且热交换流体被沿着导管传递以便在 30 小时内在 -20 °C 到 +42 °C 温度范围内改变介质的温度。在这

些温度变化中，需要用来导致温度变化的热量被测量。

这个在30小时内为将刚玉/水混合物的温度从 -20°C 升至 $+42^{\circ}\text{C}$ 的所测量的热量输入是 28.37 kW 。

可以将这个热输入与已计算的热量需求相比较，这个热需求量用于提高加入水的热需求量的干燥刚玉的温度，通过同样的温度范围，用成分的已知比热和水的熔化潜热。因而使用下列数据：

冰点以下水的比热

$$-2.095\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C}$$

刚玉的比热

$$-0.4\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C}$$

水的熔化潜热

$$-335\text{ kJ/kg}$$

冰点以上水的比热

$$-4.187\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C}$$

对于将温度以 -20°C 升至 0°C 总的理论热需求量为：

$$\text{水 } 36.67\text{ kg} \times 2.095\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C} \times 20 = 1536.47\text{ kJ}$$

$$\text{刚玉 } 73.64\text{ kg} \times 0.4\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C} \times 20 = 589.12\text{ kJ}$$

$$\text{总计 } 2125.59\text{ kJ}$$

由于熔化潜热引起的总热需求量为：

$$\text{水 } 36.67\text{ kg} \times 335\text{ kJ/kg} = 12284.45\text{ kJ}$$

刚玉

没有

用于将温度从 0°C 升至 42°C 的总的理论热需求量为：

$$\text{水 } 36.67\text{ kg} \times 4.187\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C} \times 42 = 6448.57\text{ kJ}$$

$$\text{刚玉 } 73.64\text{ kg} \times 0.4\text{ kJ/kg/}^{\circ}\text{C} \times 42 = 1237.15\text{ kJ}$$

$$\text{总计 } 7685.72\text{ kJ}$$

因此总的可比较热需求量为：

$$2125.59 + 12284.45 + 7685.72 = 22095.76 \text{ kJ}$$

在30小时中这需要6,137 kW的热输入。

将这个结果与同28,37 kW的水混合的刚玉的实际热输入需求量相比较。

因而显示出20,233 kW的热输入可以归因于在混合物中由一化学反应引起的。已经发现吸热/放热可逆反应对于一已给出温度并不是特殊的而是在这个规定的温度范围内连续的热输入/输出。

现在在一贮热系统中的贮热介质的一个应用的例子将参照附图被加以描述，在图中

图1是一贮热室的剖面示意图。

图2是图1中小室的剖面侧视图。

图3是示出了一个贮热系统中贮热室的联合的示意图。

图4是另一个贮热系统的示意图。

图5是示出了在一个贮热补给站上贮热室的应用的简图。

图6是示出了当用在冷冻时的一个贮热室的简图。

图7是贮热室另一种形式的透视图。

参看附图，首先参看图1和图2，示出了一个贮热室10，它可以是根据所要求的贮热容量的一个尺寸。而且这个室可以与其它室以串联或并联安置来提供适应性。室10是一个具有绝缘壁11的绝缘封闭体而且这个封闭体交换流体含有多个螺旋形或凸起的盘管19，这个盘管是串联或并联的。

在壁11与盘管19间的空间充满了颗粒状、散粒状、球状活性刚玉15，烧结刚玉或其它小尺寸的适合的材料如粉末可充满活性刚

玉体之间的空间。水本身或水和相变材料，如氯化钠，被加入使刚玉饱和以便与刚玉紧密接触。

盘管 19 一个接一个被支撑并埋在刚玉及含水介质中，在所示出的排列中，盘管是并联到共用管座 17 与 18 上的，以便转向回来平衡流动，或盘管可以一个与另一个串联。

因而，室 10 提供了一个贮热元件，在它之中由刚玉和含水介质组成的贮热介质被冷却或加热，这种冷却或加热是通过作为冷却剂热交换流体经过盘管的传输进行的。补充后的贮热室然后可以用作冷却或加热容量的源，这是通过将热交换流体流经该处以便从介质中去掉及补充热量。

现在参看图 3，一个设备中示出了一个室 10，这个设备包括与室相连的冷冻装置 20 来围绕着盘管 19 传输冷却剂。一个三通阀 21 控制着热交换流体通过室 10，通过一个热负荷 22 及经过一个泵 23 返回冷冻装置 20 的流动。阀 21 的操作使得该设备可以运行以便只冷却室 10 和/或通过热负荷 22 来传输冷却剂。

参看图 4，将一个热交换室 10 结合到一个冷却器 30 中，初级冷却剂用来将热传递到室 10。加入一个洗流 (flooded) 型热交换器 31 使得能够在贮热介质 15 中发生冷却，而且将交换器 31 以串联形式与蒸发器 32 相连。转换开关 33 使得一个冷却压缩机 34 可以在补充过程中冷却该室。通过这种手段，系统提高了效能。如果这个系统的应用不需要流体如乙二醇，则在第二冷却剂线路中不需要它，如果系统在 +5 °C 时提供冷却水的情形。

参看图 5 和图 6，示出了一个设备，在该设备中室 10 在一个地方补充，这个地方不同于使用其热交换容量的地方。在图 5 中，该室

通过可分离接合处 2 5 与冷冻装置或热发生装置 2 0 相连，因而冷却剂或加热流体通过该室由泵 2 3 来传输。

在脱离接合处 2 5 后，室 1 0 可以移到另一处图 6，在图 6 中室是与一个负载 2 2 可分离地联连着，该负载 2 2 需要被加热或冷却，而热交换流体通过该负载由一个泵 2 6 来传输，该泵将热和冷从负载传输到室。

利用室的冷或热的场所可以冷冻或加热装置 2 0，在一个不能进入的地方。

这个可分离接合处将含有适当的自我封闭阀以便在室被卸下时保持热交换流体。

在室的冷却或加热效果用尽之后，在冷冻区域再次补充能量。

这是比较高赞赏的即本发明的贮热介质可以以不同方式放置 1 2 安排，这种方式考虑到从冷冻或加热装置来的一个热交换流体要冷却或加热介质。可以用一个不同的热交换介质从冷却或加热运行中同时或在不同时间内降低或增加这种材料的贮热容量。

在一个冷冻状态或一个加热状态里贮热介质有许多应用。

作为一个例子在冷冻状态中，贮热介质可用于食品的贮存或加工。在一个食品贮存系统中，比如在一个零售单位，可使用一个中央冷冻设备。冷冻设备的需求在开与关的时间中变化所以可在中央冷冻设备中的一贮热系统中使用贮热介质以便在零售单位的购买区域中贮存各个冷冻单位的热需求量。

对于食品冷冻单位的冷却剂供应是来自该贮热介质系统，这样的冷却剂是与由冷冻设备向贮存系统提供的不同的冷却剂。

参看图 7，贮热介质也可在一个冷冻区域中在冷却之后作为冷却

剂用于一个封闭外壳或密封装置 40 里，这个密封装置直接经受这样的冷冻。这样一个冷却密封装置将可作为运动创伤的“冰袋”或在另一方面提供一长寿的冷度源。密封装置 40 可以在一端在 40 A 端绝缘，40 A 端远离应用于创伤区域的端。这个封闭体是由韧性材料构成的以形成所需形状。

这样一个密封装置也可用作加热源，比如在保持食品的热度方面。

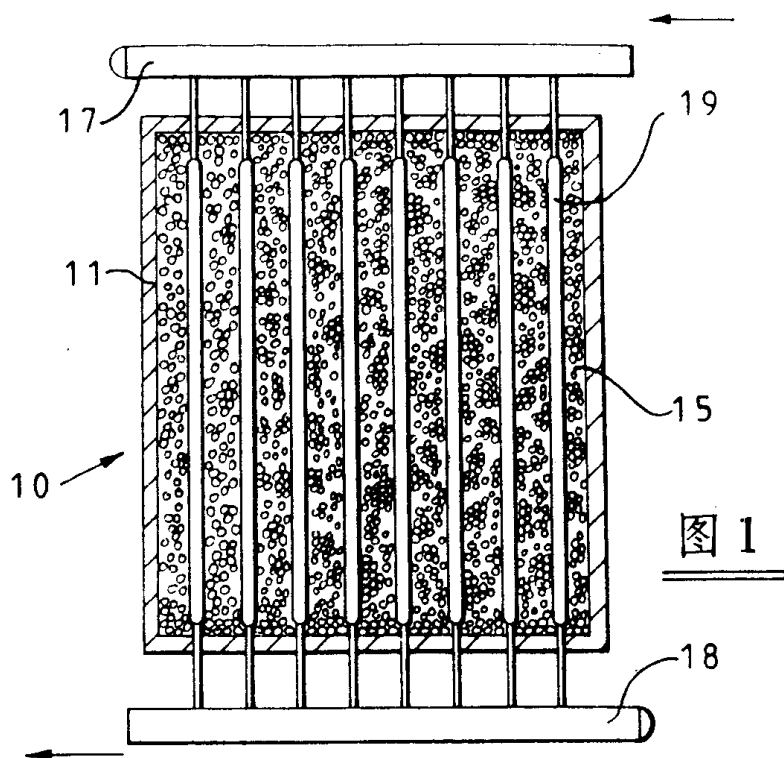


图 1

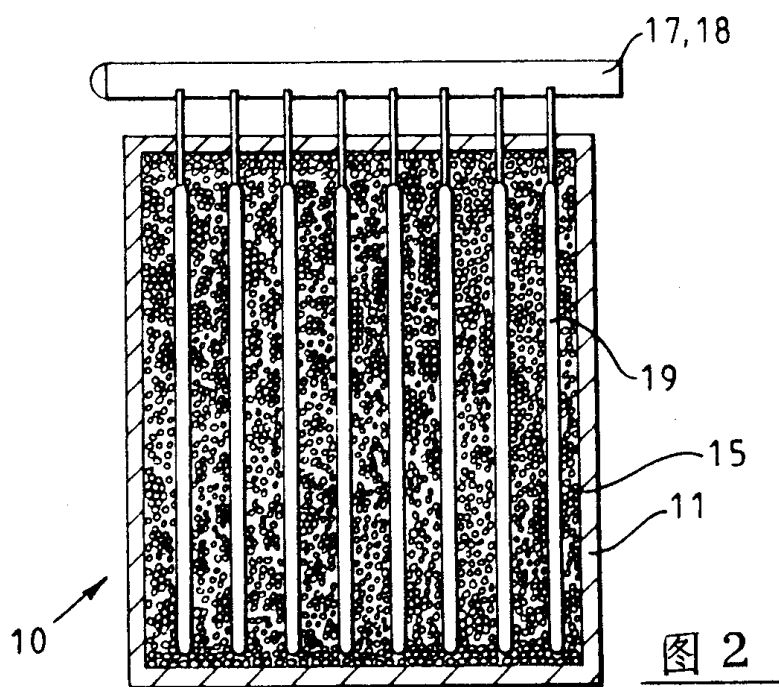


图 2

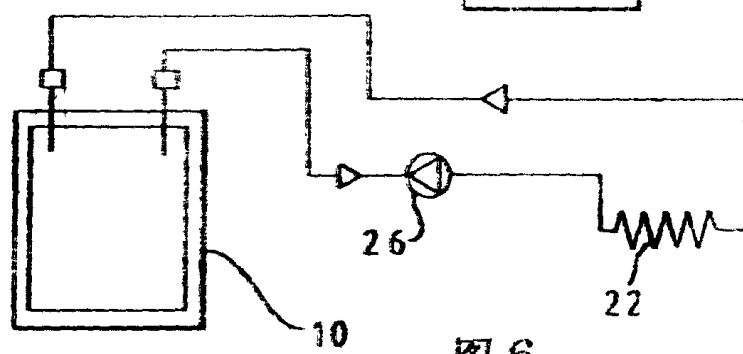
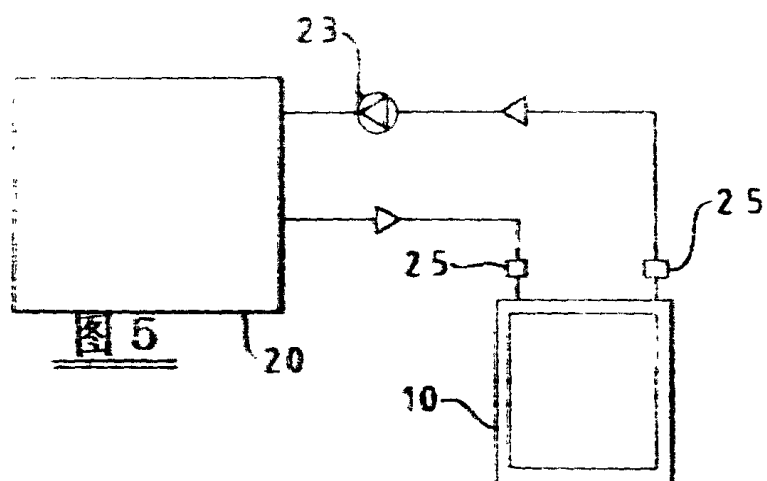
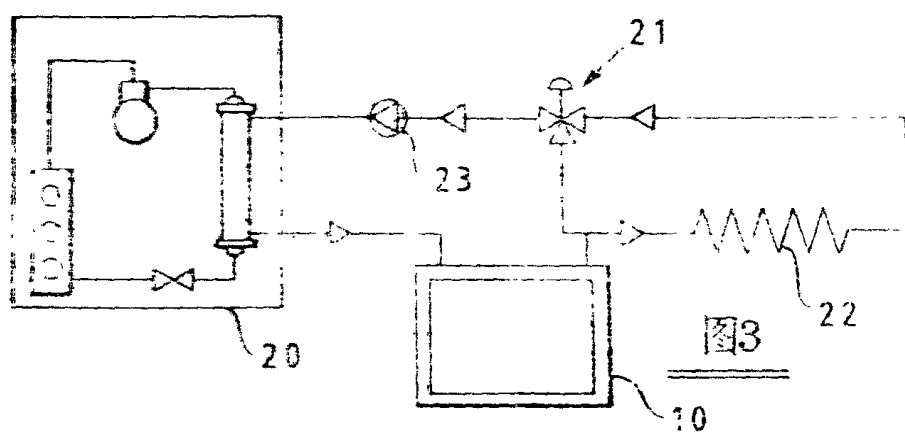


图 4

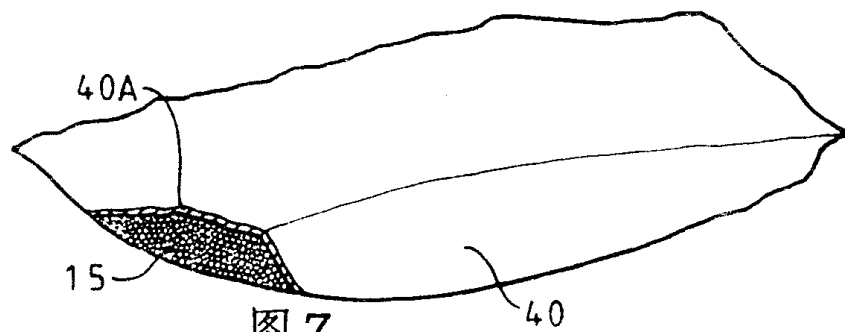
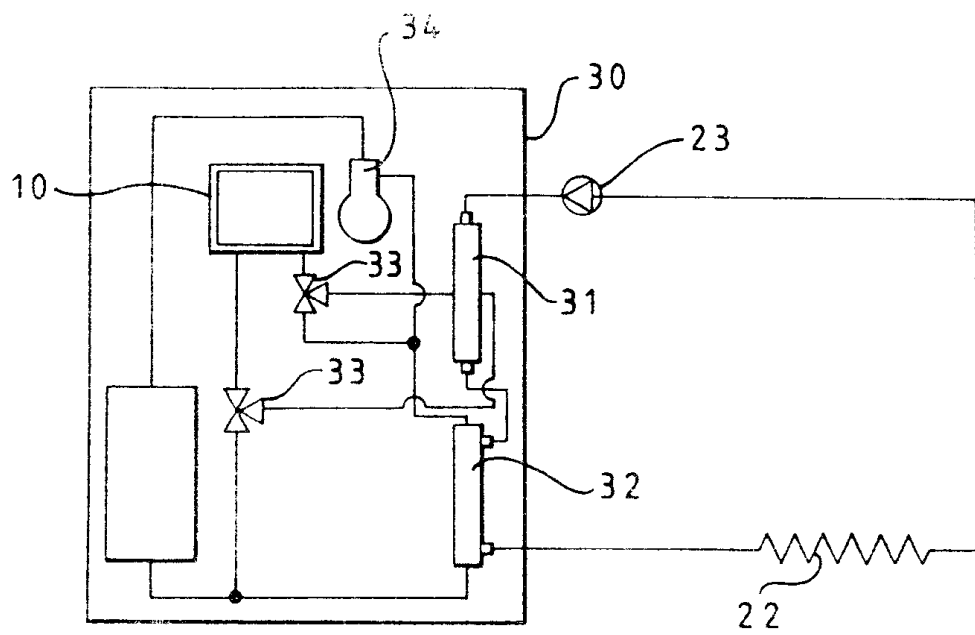


图 7