



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103509526 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201210198506. 9

(22) 申请日 2012. 06. 17

(73) 专利权人 曹雪娟

地址 400074 重庆市南岸区学府大道 66 号

(72) 发明人 曹雪娟 何丽红 朱洪洲 邹晓翎

刘唐志 李菁若 张一博

(74) 专利代理机构 北京悦成知识产权代理事务

所(普通合伙) 11527

代理人 樊耀峰

(51) Int. Cl.

C09K 5/06(2006. 01)

C04B 22/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1475543 A, 2004. 02. 18,

审查员 许庆蕾

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

多孔基相变储热颗粒及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出了一种多孔基相变储热颗粒及其制备方法,采用孔隙发达、力学性能良好的多孔火山岩作为基体材料,利用其多孔的良好吸附特性,在真空条件下将有机固-液相变材料吸附在基体孔结构中,外表面采用热固性树脂沉浸法包裹,其中为改善相变颗粒的导热性能,在包裹料热固性树脂中添加了导热系数高的导热填料。所制得的多孔基相变储热颗粒具有稳定形状、低渗透、高传导性、储热效果和力学性能优良的特性。

1. 一种多孔基相变储热颗粒的制备方法,其特征在于,所述的多孔基相变储热颗粒以多孔火山岩为基体,其内部吸附储存有机固-液相变材料,外部包覆热固性树脂;其中,所述的多孔火山岩的孔隙率为10%~55%,所述的有机固-液相变材料选自分子量为2000~20000的聚乙二醇;

所述的制备方法包括采用真空吸附法使多孔火山岩吸附和储存有机固-液相变材料以形成吸附颗粒,再采用沉浸法在所述吸附颗粒外部包覆盖含有导热填料的热固性树脂;所述导热填料的掺量为热固性树脂质量的0.1%~0.8%,所述的导热填料为石墨粉;

其中,所述的真空吸附法的步骤如下:

1) 取烘干后的多孔火山岩放入锥形瓶中,抽取真空,并置于高于有机固-液相变材料相变温度的5~10℃水浴中,真空预热0.5~1h;

2) 将干燥处理的有机固-液相变材料放入锥形瓶中,置于高于有机固-液相变材料相变温度的5~10℃水浴中,全部熔融后备用;

3) 将步骤2)的有机固-液相变材料倒入步骤1)的锥形瓶中,有机固-液相变材料的体积以淹没多孔火山岩为准,真空吸附1h,每隔20min关闭一次真空,让多孔火山岩的孔隙形成内外压差,加速气泡逸出以增加吸附量;

4) 将步骤3)的产物倒在预热的网筛上,表干后形成所述吸附颗粒,密封备用。

2. 根据权利要求1的制备方法,其特征在于,所述的多孔火山岩的直径为50mm。

3. 根据权利要求1的制备方法,其特征在于,所述的多孔基相变储热颗粒相变温度为5~80℃之间,相变潜热为20~60J/g。

多孔基相变储热颗粒及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种相变储热材料,具体为一种多孔基相变储热颗粒及其制备方法,可应用于建筑节能工程、交通工程、土木工程等领域。

背景技术

[0002] 自 20 世纪 70 年代能源危机后,相变储能技术在工业节能和新能源领域的应用日益受到重视。随之相变储能的基础和应用研究在世界发达国家迅速崛起并得到不断发展,其研究和应用涉及材料科学、太阳能、工程热物理、空调、建筑节能、采暖及工业废热利用等领域。将相变材料用于建筑节能研究是一种新兴的技术,国外在 20 世纪 90 年代中期开始逐步探索相变材料在建筑行业应用的可行性问题,近年来,国际能源机构也开展了相变储能材料在建筑节能领域方面运用的研究和应用计划,由欧、美、日等一些发达国家参与,相继取得了一些成果。我国在相变储能材料方面的研究起步较晚,近年来,在相变材料热物性及储热理论方面取得了一些进展。

[0003] 相变储热是利用相变材料物态转变过程中伴随的能量吸收和释放而进行的,是一种潜热储存方式,由于相变潜热比物质的比热容大,其储热密度比显热储存高得多,且具有在相变过程中温度基本保持不变的特性。物质的相变形式有固-固、固-液、液-气和固-气四种,其中固-液相变过程,材料的体积变化甚小,且相变潜热高,因此,固-液相变被认为是最可行的相变储热方式,也是目前具有最大实用价值的相变储热方式。目前国内外研制的作为固-液相变储能材料主要包括无机类和有机类两种,但当相变物质处于液相状态时往往都会面临流动和渗漏的问题,影响其使用效果,故必须进行适当的封装处理,如采用胶囊包裹、无机介质吸附等方式。

[0004] 中国专利 CN1294229C“多孔石墨基相变储能复合材料及其制备方法”和 CN101144006“一种相变储能砂浆及制备方法”中采用多孔石墨为吸附基体;CN1303181C“建筑用相变储能复合材料”中采用的多孔材料为膨胀黏土、膨胀页岩、膨胀珍珠岩或膨胀粉煤灰;CN1303182C“相变储能陶粒及其制备方法”中采用多孔黏土、页岩、膨胀珍珠岩陶粒为基体;CN101121876“一种利用膨胀珍珠岩制备复合相变材料的方法”和 CN101671136“一种基于相变蓄热的新型储能保温砂浆的制备方法”中采用膨胀珍珠岩为载体;CN101348708“有机无机复合相变材料的制备方法”中无机多孔矿物为膨胀珍珠岩、海泡石、沸石或凹凸棒土;CN101747868A“一种复合相变储能材料及其制备方法”和 CN101798497A“复合相变储能材料及其制备方法”中均以埃洛石为基体。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种以多孔火山岩为基体的多孔基相变储热颗粒及其制备方法,该材料来源广泛、成本低廉、储热效果和力学性能良好。

[0006] 本发明提出的多孔基相变储热颗粒,以多孔火山岩为基体,其内部吸附储存固-液相变材料,外部包覆含有导热填料的热固性树脂膜层;该多孔火山岩孔隙率 10%~

55%，固-液相变材料的体积百分率为8%~50%，外覆盖层厚度以热固性树脂与吸附后的多孔玄武岩相变颗粒的质量比表示，即8%~20%，导热填料的掺量为热固性树脂质量的0.1%~0.8%。

[0007] 所述多孔基相变储能颗粒的基体为多孔火山岩，火山岩是火山爆发后由形成的多孔形石材，因其在表面均匀布满气孔，同时具有抗风化、耐高温、吸声降噪、吸水防滑阻热、调节空气湿度，改善生态环境；导电系数小、无放射性、永不褪色等特性，已成为一种新型的功能型环保材料。该火山岩直径为50mm，高径比为1和2的圆柱体试件单轴抗压强度达21.5MPa和69.4MPa，力学性能良好。将火山岩破碎后用标准筛筛分：31.5mm、26.5mm、19mm、16mm、13.2mm、9.5mm、4.75mm、2.36mm等，制成多孔集料。

[0008] 所述有机固-液相变材料为石蜡、聚乙二醇类(分子量2000~20000)、脂脂酸和脂肪醇类及其衍生物等一种或多种的混合。

[0009] 所述外层包覆料为热固性树脂，热固性树脂A组份为液体环氧树脂或不饱和聚酯，B组份为相应的固化组份。

[0010] 所述导热填料为金属铝粉或铜粉、石墨粉，导热填料占包覆料质量的0.1%~0.8%。

[0011] 本发明提出的多孔基相变储热颗粒的制备方法为：采用真空吸附法利用多孔火山岩孔隙吸附储存固-液相变材料，再采用沉浸法封装，在火山岩颗粒表面包覆含有金属粉或石墨粉的热固性树脂膜层，常温固2~4天。

[0012] 上述制备方法中，真空吸附法步骤如下：

[0013] 1) 取烘干后的多孔集料放入锥形瓶中，抽取真空，并置于高于所选相变材料相变温度的5~10℃水浴中，真空预热0.5~1h；

[0014] 2) 将干燥处理的固-液相变材料放入锥形瓶中，置于高于所选相变材料相变温度的5~10℃水浴中，全部熔融后备用；

[0015] 3) 将液体相变材料倒入多孔集料锥形瓶中，体积以淹没多孔集料为准，真空吸附1h，每隔20min关闭一次真空，让多孔集料孔隙形成内外压差，加速气泡逸出以增加吸附量；

[0016] 4) 将吸附颗粒倒在预热的网筛上，表干后密封备用。

[0017] 上述制备方法中，沉浸法封装步骤如下：

[0018] 1) 称取热固性树脂A剂，加入适量导热填料，快速搅拌至均匀；

[0019] 2) 按配比加入固化组份B剂，快速搅拌约10min，使混合物充分混合；

[0020] 3) 静置，待合适稠度时加入吸附颗粒，调和均匀；

[0021] 4) 取出包覆相变颗粒，摊铺在聚四氟乙烯板上，注意颗粒间不要互相粘连，待热固性树脂常温固化3~4天即可。

[0022] 本发明制备的多孔基复合相变储热颗粒相变温度为5~80℃之间，相变潜热20~60J/g。本发明的热特性参数均采用耐驰综合热分析仪STA449C，将相变储热颗粒磨细取样所测。

[0023] 本发明采用的多孔火山岩作为固-液相变材料的吸附基体，破碎后得到多孔火山岩集料粒径可控，孔隙率和孔径发达，力学性能良好，非常适合作固-液相变材料的储存基体，外表面包覆一层低渗透性膜层，进一步提高了其储存可靠性和储热稳定性，同时为改善

传热性能,在外覆膜层中添加导热系数高的导热填料,增强多孔基相变储热颗粒的传热功能。此外,多孔火山岩来源广泛、价格低廉、力学性能好、制备工艺简单、易实现工业化生产,因此该多孔基相变储热颗粒可直接应用于水泥混凝土、沥青混合料中,用作建筑节能、路面降温等领域的应用。

具体实施方式

[0024] 实施例 1。

[0025] 取粒径为 19 ~ 26.5mm 的多孔火山岩破碎集料,测得孔隙率为 43.8%;选用相变温度为 62℃、相变潜热为 196J/g 的国产 64# 石蜡为固-液相变材料。多孔集料于 105℃ 中烘干 12h,放入锥形瓶中,抽真空,于 75℃ 水浴中,真空预热 30min;将熔融液体石蜡倒入多孔集料锥形瓶中,体积以淹没多孔集料为准,真空吸附 1h,每隔 20min 关闭一次真空;取出吸附颗粒置于网筛上表干,浸入调配均匀的液体环氧 A 剂、固化组份 B 剂和适量石墨粉的混合液体中,慢速搅拌,使吸附颗粒表面均匀包覆环氧膜层,取出摊铺在聚四氟乙烯板上,注意颗粒间不要互相粘连,待环氧树脂常温固化 3 天即可。石蜡在相变颗粒中的有效含量约 17%;相变颗粒的相变温度为 62.1℃,相变潜热为 33.1J/g。

[0026] 实施例 2。

[0027] 取粒径为 16 ~ 19mm 的多孔火山岩破碎集料,测得孔隙率为 39.2%;选用相变温度为 47℃、相变潜热为 219J/g 的聚乙二醇 4000 作为固-液相变材料。多孔集料于 105℃ 中烘干 12h,放入锥形瓶中,抽真空,于 70℃ 水浴中,真空预热 30min;将熔融液体聚乙二醇 4000 倒入多孔集料锥形瓶中,体积以淹没多孔集料为准,真空吸附 1h,每隔 20min 关闭一次真空;取出吸附颗粒置于网筛上表干,浸入调配均匀的液体环氧 A 剂、固化组份 B 剂和适量石墨粉的混合液体中,慢速搅拌,使吸附颗粒表面均匀包覆环氧膜层,取出摊铺在聚四氟乙烯板上,注意颗粒间不要互相粘连,待环氧树脂常温固化 3 天即可。聚乙二醇 4000 在相变颗粒的有效含量约 15.2%;相变颗粒的相变温度为 47.2℃,相变潜热为 32.3J/g。

[0028] 实施例 3。

[0029] 取粒径为 13.2 ~ 16mm 的多孔火山岩破碎集料,测得孔隙率为 35.4%;选用相变温度为 55℃、相变潜热为 250.3J/g 的十八醇作为固-液相变材料。多孔集料于 105℃ 中烘干 12h,放入锥形瓶中,抽真空,于 65℃ 水浴中,真空预热 30min;将熔融液体十八醇倒入多孔集料锥形瓶中,体积以淹没多孔集料为准,真空吸附 1h,每隔 20min 关闭一次真空;取出吸附颗粒置于网筛上表干,浸入调配均匀的液体不饱和聚酯 A 剂、固化组份 B 剂和适量的铝粉的混合液体中,慢速搅拌,使吸附颗粒表面均匀包覆不饱和聚酯膜层,取出摊铺在聚四氟乙烯板上,注意颗粒间不要互相粘连,待环氧树脂常温固化 3 天即可。十八醇在相变颗粒的有效含量约 14%;相变颗粒的相变温度为 55.6℃,相变潜热为 34.3J/g。

[0030] 实施例 4。

[0031] 取粒径为 9.5 ~ 13.2mm 的多孔火山岩破碎集料,测得孔隙率为 30.6%;选用相变温度为 45℃、相变潜热为 188.1J/g 的聚乙二醇 2000 作为固-液相变材料。多孔集料于 105℃ 中烘干 12h,放入锥形瓶中,抽真空,于 60℃ 水浴中,真空预热 30min;将熔融液体聚乙二醇 2000 倒入多孔集料锥形瓶中,体积以淹没多孔集料为准,真空吸附 1h,每隔 20min 关闭一次真空;取出吸附颗粒置于网筛上表干,浸入调配均匀的液体环氧 A 剂、固化组份 B 剂和

适量石墨粉的混合液体中,慢速搅拌,使吸附颗粒表面均匀包覆环氧膜层,取出摊铺在聚四氟乙烯板上,注意颗粒间不要互相粘连,待环氧树脂常温固化 3 天即可。聚乙二醇 2000 在相变颗粒的有效含量约 12.4%;相变颗粒的相变温度为 45.3°C,相变潜热为 23.1J/g。

[0032] 实施例 5。

[0033] 取粒径为 4.75 ~ 9.5mm 的多孔火山岩破碎集料,测得孔隙率为 26.4%;选用相变温度为 41.7°C、相变潜热为 228.1J/g 的二十二酸作为固-液相变材料。多孔集料于 105°C 中烘干 12h,放入锥形瓶中,抽真空,于 50°C 水浴中,真空预热 30min;将熔融液体二十二酸倒入多孔集料锥形瓶中,体积以淹没多孔集料为准,真空吸附 1h,每隔 20min 关闭一次真空;取出吸附颗粒置于网筛上表干,浸入调配均匀的液体环氧 A 剂、固化组份 B 剂和适量铝粉的混合液体中,慢速搅拌,使吸附颗粒表面均匀包覆环氧膜层,取出摊铺在聚四氟乙烯板上,注意颗粒间不要互相粘连,待环氧树脂常温固化 3 天即可。二十二酸在相变颗粒的有效含量约 11.2%;相变颗粒的相变温度为 42.1°C,相变潜热为 24.7J/g。