

中图分类号: TB3  
学科分类号: 080701

论文编号: 1028702 20-S027

# 硕士学位论文

## 共晶盐相变蓄冷材料 与换热器性能的优化研究

研究生姓名	谢奕
学科、专业	工程热物理
研究方向	传热传质
指导教师	史波 教授

史波  
谢奕

南京航空航天大学

研究生院 能源与动力学院

二〇二〇年四月

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics  
The Graduate School  
College of Energy and Power Engineering

# **Optimization of Eutectic Salt Phase Change Cold Storage Materials and Heat Exchangers**

A Thesis in

Thermal Physics Engineering

by

Xie Yi

Advised by

Professor Shi Bo

Submitted in Partial Fulfillment  
of the Requirements for the Degree of  
Master of Engineering

January, 2020



## 摘要

空调蓄冷技术通过电力的“移峰填谷”，能够有效缓解用电高峰期的供电压力，是建筑节能减排的有效举措。相变换热器是蓄冷技术中储能与释能的关键部件，其工作性能受相变材料性能与换热器结构共同影响。以  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为主储能物质的共晶盐蓄冷材料具有较高的导热系数、较大的储能密度和安全无毒的优点，在空调蓄冷领域得到广泛关注，但是相分离、循环热衰减等问题制约了其应用和推广。求解复杂换热器内的相变传热问题非常困难，目前主要通过数值模拟和实验的方法对蓄冷器的工作性能及传热过程进行研究，其中数值模拟具有更灵活、经济的优势。本文通过改变增稠剂优化了  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  材料体系的循环稳定性，在 COMSOL 仿真软件中研究了共晶盐热衰减特性对蓄冷器释冷性能的影响，并设计一种能够强化传热的开叉型环肋换热管，探讨了其结构参数和工况参数对释冷过程的影响。主要工作内容如下：

首先，在  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  体系中添加一种新的增稠剂 PAC，通过观察样品相分离程度、分析步冷曲线、测试循环潜热值等方法与目前常用的三种增稠剂进行增稠效果对比。实验结果表明：以 PAC 为增稠剂的体系的稳定性最好，冻-熔循环 200 次后潜热值仅下降 13.1%。

其次，使用 COMSOL 仿真软件建立环肋管蓄冷器的数值模型，以实验制备材料的比热容-温度曲线对显热容法模型中的等效比热项进行修正。设计圆管内熔化实验进行验证，将实验结果与采用修正前、修正后的型的数值计算结果进行对比分析，验证了修正后模型的正确性。

然后，根据 DSC 曲线分析了共晶盐材料热衰减产生的物性变化，采用前述模型在典型环肋管蓄冷器中分析了不同换热温差下材料热衰减对释冷功率、有效释冷时间的影响，并比较了优化后的相变材料对释冷性能的提升效果。结果表明：在换热温差为  $2^\circ\text{C}$  时，共晶盐热衰减使蓄冷器的有效释冷时间下降了 32.5%，改良后的材料将有效释冷时间延长了 30.8%。

最后，通过对环肋式换热管传热过程的数值研究提出了一种开叉型环肋结构，该结构能提高离换热管壁较远区域的传热效果，使相变材料的熔化时间缩短 24.3%。采用控制变量法对开叉型环肋的结构参数进行研究，发现结点距离为 30mm、翅厚比为 0.9、跨距为 7mm 时能够在翅片用量较少的情况下达到良好的传热效果，在翅片间距 9mm 至 15mm 的范围内，最佳无量纲跨距为 0.55。增加换热流体的入口温度和速度可以提高传热效果，在一定程度后提升效果减弱，其最佳值分别为  $14^\circ\text{C}$  和 1.4m/s。

**关键词：**共晶盐， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，相变蓄冷，换热器，数值研究

## ABSTRACT

Air conditioning storage technology can effectively relieve the power supply pressure during the peak period through "peak shifting and valley filling" of electricity, which is an effective measure for building energy conservation and emission reduction. Phase change heat exchanger is a key component of energy storage and energy release in cold storage technology. The eutectic salt cold storage material with  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  as the main energy storage material has the advantages of high thermal conductivity, high energy storage density and safety and non-toxicity, and has been widely concerned in the field of air conditioning cold storage. However, phase separation, cyclic thermal attenuation and other problems restrict its application and promotion. It is very difficult to solve the phase change heat transfer problem in complex heat exchangers. At present, the performance and heat transfer process of the cooler are mainly studied through numerical simulation and experiment, among which numerical simulation is more flexible and economical. In this paper, the cycling stability of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  material system is optimized by changing thickener, the influence of eutectic salt thermal attenuation characteristics on the cooling performance of the accumulator is studied in COMSOL simulation software, a kind of split ring-ribbed heat exchange tube is designed to enhance heat transfer, and the influence of its structure parameters and operating parameters on the cooling process is discussed. The main contents are as follows:

Firstly, a new thickener, PAC, is added to the  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  system to compare the thickening effect with the three thickeners commonly used at present by observing the separation degree of samples, analyzing the step cooling curve, and testing the circulating latent heat value. The experimental results show that the system with PAC as thickener had the best stability, and the latent heat value only decreases by 13.1% after 200 frost-melt cycles.

Secondly, COMSOL simulation software is used to establish the numerical model of the ring-ribbed tube cooler, and the specific heat capacitance-temperature curve of the prepared material is used to correct the equivalent specific heat term in the sensible heat capacity model. The experimental results are compared with the numerical results of the modified and modified type to verify the correctness of the modified model.

Then, according to the DSC curve, the physical property change of eutectic salt material caused by thermal attenuation is analyzed, the influence of material thermal attenuation on cooling power and effective cooling time under different heat exchange temperature difference is analyzed in typical

annular tube cooler by using the aforementioned model, and the improvement effect of optimized phase change materials on cooling performance is compared. The results show that when the heat transfer temperature difference of 2°C, eutectic salt thermal decay make effective interpretation of the cold storage tanks time dropped by 32.5%, modified materials have extended their effective interpretation of the cold by 30.8%.

Finally, a kind of open-ended ring-ribbed structure is proposed through the numerical study of the heat transfer process of the ring-ribbed heat exchange tube, which can improve the heat transfer effect of the region far from the wall of the heat exchange tube and shorten the melting time of phase change material by 24.3%.The control variable method is used to study the structural parameters of the split ring ribs, and it is found that when the junction distance is 30mm, the wing thickness ratio is 0.9, and the span is 7mm, good heat transfer effect can be achieved under the condition of less fin consumption. The optimal dimensionless span is 0.55 in the range of fin spacing between 9mm and 15mm.Increasing the inlet temperature and velocity of the heat transfer fluid can improve the heat transfer effect, but the lifting effect will weaken after a certain degree. The optimal values are 14°C and 1.4m/s, respectively.

**Keywords:** Eutectic Salt,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  , Phase Change Cold Storage, Heat Exchanger, Numerical Study

## 目录

摘要 .....	I
ABSTRACT.....	III
目录 .....	V
图表清单 .....	VIII
注释表 .....	X
第一章 绪论 .....	1
1.1 课题研究背景.....	1
1.2 课题研究目的及意义.....	2
1.3 相变蓄冷技术的国内外研究进展.....	3
1.3.1 相变蓄冷材料的研究进展.....	3
1.3.2 相变蓄冷器的研究进展.....	5
1.3.3 小结 .....	7
1.4 本课题研究内容.....	8
第二章 共晶盐蓄冷材料的制备及优化.....	10
2.1 实验部分 .....	10
2.1.1 实验材料.....	10
2.1.2 实验仪器设备.....	10
2.1.3 步冷曲线测试.....	11
2.1.4 潜热值与循环稳定性测试.....	13
2.1.5 导热系数测试.....	14
2.2 实验结果与分析.....	15
2.2.1 成核剂与熔点降低剂的选用 .....	15
2.2.2 增稠剂的选用.....	16
2.2.3 潜热值与循环稳定性分析.....	18
2.2.4 密度与导热系数测量结果.....	19
2.4 本章小结 .....	20
第三章 相变传热理论及数值模拟方法.....	21
3.1 相变传热问题的数学描述.....	21
3.1.1 纯物质的相变传热问题.....	21

3.1.2 多组分材料的相变传热问题.....	22
3.2 相变传热问题的数值解法.....	24
3.2.1 焓法模型.....	25
3.2.2 显热容法模型.....	25
3.3 环肋式换热管传热模型的建立.....	26
3.3.1 物理模型.....	27
3.3.2 数学模型.....	27
3.3.3 数学模型的修正.....	28
3.3.4 边界条件与求解器设置.....	29
3.3.5 网格划分与无关性验证.....	30
3.3.6 COMSOL 模型验证.....	31
3.4 本章小结.....	32
第四章 共晶盐热衰减对释冷性能的影响.....	34
4.1 蓄冷器的实际工况与评价因素.....	34
4.1.1 空调蓄冷系统的实际工况.....	34
4.1.2 释冷性能的评价因素.....	35
4.2 共晶盐复合材料热衰减对释冷性能的影响.....	35
4.2.1 材料热循环前后的 DSC 曲线对比.....	35
4.2.2 材料热衰减对释冷性能的影响.....	37
4.2.3 改良后材料对释冷性能的提升.....	39
4.3 本章小结.....	41
第五章 环肋式换热管传热规律与结构优化.....	42
5.1 环肋式换热管的强化传热规律.....	42
5.1.1 环肋的强化传热效果.....	42
5.1.2 传热能力的评价因素.....	43
5.1.3 环肋结构的优化.....	45
5.2 开叉型环肋的最佳结构参数.....	49
5.2.1 结点距离对传热的影响.....	49
5.2.2 翅厚比对传热的影响.....	50
5.2.3 跨距对传热的影响.....	51
5.2.4 无量纲跨距对传热的影响.....	52
5.3 换热流体参数对开叉型环肋管传热性能的影响.....	54



5.3.1 入口温度对传热的影响.....	54
5.3.2 入口速度对传热的影响.....	55
4.4 本章小结 .....	55
第六章 总结与展望 .....	57
6.1 研究总结 .....	57
6.2 展望 .....	58
参考文献 .....	59
致谢 .....	63
在学期间发表的学术论文以及科技成果.....	64

## 图表清单

图 1.1 相变蓄冷空调机组示意图.....	1
图 1.2 相变储能系统在不同研发阶段的流程图.....	2
图 1.3 相变蓄冷材料分.....	3
图 1.4 蓄冷球式蓄冷槽.....	6
图 1.5 内部纵肋圆管传热模型.....	6
图 1.6 双开角纵向翅片管结构.....	7
图 1.7 环肋结构的换热管.....	7
图 2.1 典型的纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 步冷曲线.....	11
图 2.2 热电偶测温的基本线路.....	12
图 2.3 步冷曲线测试系统示意图与实验装置.....	12
图 2.4 热流型 DSC 结构示意图和实验仪器.....	13
图 2.5 Hot-Disk 探头.....	14
图 2.6 添加不同质量分数 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{KCl}$ 的步冷曲线.....	15
图 2.7 各样品的步冷曲线图.....	16
图 2.8 各样品经过 200 次冻-熔循环后的相分离情况.....	17
图 2.9 各样品的 DSC 循环测试结果.....	18
图 2.10 最终材料体系的 DSC 测试曲线.....	19
图 2.11 试管倾倒时的材料状态.....	19
图 3.1 任意形状相变区域的凝固过程.....	22
图 3.2 多组分材料相变区域的凝固过程.....	23
图 3.3 物理模型简化示意图.....	27
图 3.4 理论模型和实际情况的 DSC 对比图.....	28
图 3.5 基于材料的比热容曲线和拟合曲线.....	30
图 3.6 模型局部的网格划分示意图.....	30
图 3.7 不同网格数量下相变材料域的焓值曲线.....	31
图 3.8 圆管内熔化实验.....	31
图 3.9 两种模型模拟与实验测量的圆管中心温度.....	32
图 4.1 常规空调蓄冷系统示意图.....	33
图 4.2 两种材料循环前后的 DSC 测试结果.....	35
图 4.3 两种材料循环前后的比热容-温度曲线.....	36
图 4.4 不同入口温度下, 改良前材料热衰减对释冷功率的影响.....	37
图 4.5 材料循环前后有效释冷时间的下降比例.....	38
图 4.6 不同入口温度下, 两种材料循环后的释冷功率.....	39
图 4.7 改良后材料有效释冷时间的增加比例.....	40

图 5.1 光管释冷过程的温度云图.....	42
图 5.2 环肋管释冷过程的温度云图.....	42
图 5.3 环肋管释冷过程的固液相分布情况.....	43
图 5.4 光管与环肋管释冷过程中材料比焓的变化情况.....	44
图 5.5 翅厚与翅片间距对熔化时间的影响.....	44
图 5.6 翅片用量相同时, 结构对熔化时间的影响.....	45
图 5.7 不同径向区域内材料的比焓情况.....	46
图 5.8 开叉型环肋的截面示意图.....	46
图 5.9 开叉型环肋管释冷过程中的固液相分布情况.....	47
图 5.10 开叉型环肋管不同径向区域材料的比焓情况.....	47
图 5.11 开叉型环肋管中材料的比焓情况.....	47
图 5.12 同一时刻不同结点距离下的固液相分布情况.....	48
图 5.13 不同结点距离下材料的熔化时间.....	49
图 5.14 翅厚比示意图.....	49
图 5.15 同一时刻不同翅厚比下的局部固液相分布情况.....	50
图 5.16 不同翅厚比下材料的熔化时间.....	50
图 5.17 同一时刻不同跨距下的局部固液相分布情况.....	51
图 5.18 不同跨距下材料的熔化时间.....	51
图 5.19 不同翅片间距下无量纲跨距对熔化时间的影响.....	53
图 5.20 不同换热流体入口温度对熔化时间的影响.....	54
图 5.21 不同换热流体入口速度对熔化时间的影响.....	54

注释表

$R$	试样和参比物的臂热阻	$R_b$	桥式热阻
$R_g$	气体泄漏热阻	$i_s$	试样热流
$i_R$	参比端热流	$T$	仪器内温度
$T_s$	试样温度	$T_R$	参比物温度
$\Delta T$	试样与参比物的温差	$T_s$	固相区域温度
$t$	时间	$\rho_s$	固相区域密度
$c_s$	固相区域比热容	$k_s$	固相区域导热系数
$\dot{q}_s$	固相区域体积热源	$\nu$	运动粘度
$T_l$	液相区域温度	$\rho_l$	液相区域密度
$c_l$	液相区域比热容	$k_l$	液相区域导热系数
$\dot{q}_l$	液相区域体积热源	$F(\vec{n}, t)$	固-液界面
$\vec{n}$	界面法向	$q_{sn}$	固相沿界面法向的热流密度
$q_{ln}$	液相沿界面法向的热流密度	$L$	材料的相变潜热
$\rho$	材料密度	$T_{ms}$	糊状与固相区域的界面温度
$T_{ml}$	糊状与液相区域的界面温度	$f_s$	糊状区域内的固相成分
$T_i$	$t=0$ 时液体的温度	$T_0$	$x=0$ 时边界处温度
$a_s$	固相区的热扩散系数	$s_1(t)$	固相界面位置
$s_2(t)$	液相界面位置	$\dot{q}$	体积热源功率
$C_p$	显热比热容	$f_1$	液相率
$T'_s$	材料相变开始时的温度	$T'_l$	材料相变结束时的温度
$C_{p0}$	近似比热容	$H_s$	材料固态下的饱和比焓
$H_l$	材料液态下的饱和比焓	$C_s$	材料固态下的显热容
$C_l$	材料液态下的显热容	$H(x, y, z, t)$	焓场
$C_{p,e}$	等效比热	$m_s$	试样的质量
$C_{p,s}$	试样的比热容	$C_{p,o}$	标准蓝宝石的比热容
$m_o$	标准蓝宝石的质量	$y_o$	蓝宝石与空盘的 $y$ 轴量程差
$y_s$	试样与空盘的 $y$ 轴量程差	$K$	等效传热系数
$F$	换热面积	$\Delta t_m$	换热流体的对数平均温差
$c_h$	换热流体比热容	$q_m$	换热流体质量流量

$T_{h1}$	换热流体进口温度	$T_{h2}$	换热流体出口温度
$q_i$	系统释冷率	$Nu_f$	努塞尔数
$Re_f$	雷诺数	$Pr_f$	普朗特数

## 第一章 绪论

### 1.1 课题研究背景

作为世界上人口基数最大的发展中国家<sup>[1]</sup>，我国经济的迅猛发展离不开能源的大规模开发与应用。然而，化石能源的不可持续发展、人均资源匮乏的问题引起了社会各界越来越广泛的重视，提高能源利用率、节能减排、低碳环保是近年来经济发展的一大趋势<sup>[2]</sup>。

在过去的十年里，我国城镇居民总人数增幅接近 50%，从之前的 4.8 亿增加到 7.1 亿，大规模城镇化促进了居民住宅及商业楼房的建设速度。目前，我国每年新增建筑面积超过 20 亿平方米，约占全球每年新增建筑面积的 50%，但其中达到国家强制性建筑节能标准的不到 20%，且每年有超过八成的新增建筑是高耗能建筑，其平均建筑能耗达到欧洲发达国家的 2 倍以上<sup>[3]</sup>。随着城市规模的扩大和以煤炭为主的能源结构的改变，用电高峰负荷问题日益严重。大多数城市的电网在高峰期供电不足，经常拉闸限电，而在低谷期电力过剩，有电送不出、配不上，峰谷差可达到最大负荷的 30%至 50%<sup>[4]</sup>。为了克服电力峰谷差严重的现状，保证国民经济的正常运转，国家工业电力部等召开工作会议时指出：在全国推行峰谷分时电价政策，通过经济杠杆促使电力负荷需求侧管理（DSM），鼓励工业和民间充分利用现有电力设备采用和开发低谷电力，即实现电力的“移峰填谷”<sup>[5]</sup>。目前，全国各省市的峰谷分时电价政策已经得到有效实施，低谷电价只有高峰电价的 1/2，部分地区甚至只有 1/7<sup>[6]</sup>。

在建筑总能耗中，尤其是夏季用电高峰期，空调能耗占比可达 30%<sup>[7]</sup>。针对空调的蓄冷技术是一种节能减排的有效手段，相变蓄冷机组系统如图 1.1 所示，其工作原理是在用电低谷期通过相变材料将冷量储存起来，并在用电高峰期释能，不仅可以缓解高峰期压力，还能够利用优惠的谷峰电价节省经济支出。因此，空调蓄冷技术成为了近年来建筑节能减排方面的研究热点<sup>[8]</sup>。

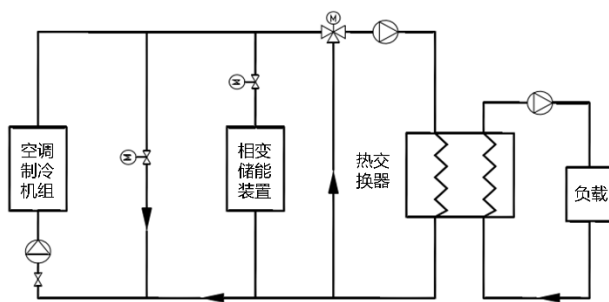


图 1.1 相变蓄冷空调机组示意图

## 1.2 课题研究目的及意义

目前,显热蓄冷和相变蓄冷是应用最广泛的两种蓄冷方式<sup>[10]</sup>,其中相变蓄冷因为其储能密度高、适用范围广、蓄冷温度波动范围小等特点在建筑节能方面有着明显的优势<sup>[11]</sup>。完整的相变储能系统需要包含三个基本组成部分:(1)在指定温度范围内,有合适的相变材料。(2)为了盛装相变材料,需要有合适工作环境的容器。(3)需要有合适的换热器,这台换热器可以有效地将能量从热源传给相变材料,再从相变材料传输至使用单元。相变材料研究和换热器研制是开发一套优秀的相变储能系统必备的两个因素,两者相辅相成,系统的工作性能主要受相变材料物性参数、传热部件结构尺寸的影响<sup>[12]</sup>,关于相变储能系统的研发步骤可以用图 1.2 所示的流程图来表示<sup>[13]</sup>。

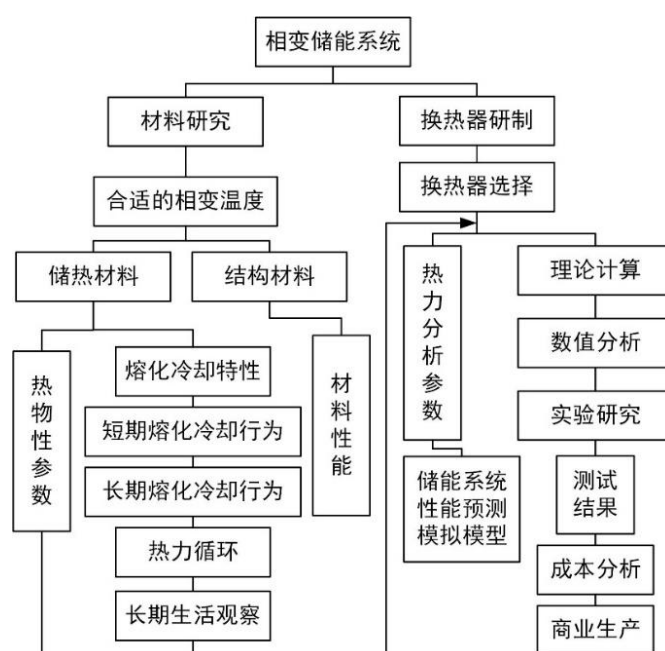


图 1.2 相变储能系统在不同研发阶段的流程图

相变传热过程是一个复杂、非线性、具有移动边界的过程,其特点是在熔化或凝固过程中存在一个固-液界面,在这个随时间移动的界面上,热量以潜热的形式吸收或释放,该问题称为斯蒂芬问题<sup>[14]</sup>。经过多年的理论研究,Neumann<sup>[15]</sup>等学者已经通过各种方法给出了相变问题的精确分析解,其中主要有移动热源法、近似分析法、准稳态法、摄动法和嵌入法等<sup>[16]</sup>。但是在相变换热器设计方面,其工作性能不仅受到材料热物性参数影响,还受到换热器结构、换热管及翅片材料、换热流体参数等影响。传统的换热器设计方法已经不适用,针对相变换热器的经验公式法<sup>[17]</sup>等虽然能够在设计上提供一定的便利性,但是仅限于特定且简单的几何结构,对于不同结构的换热器设计则需要大量的经验公式和设计曲线,其结果正确性也很难得到保证。数值法是利用商用 CFD 软件对相变传热问题进行模拟计算的一种先进方法,通过输入相变换热器

内部各部分的参数，可以准确模拟相变换热器的工作情况，得到较为准确的储能、释能功率等有效参数<sup>[18]</sup>。

目前，空调用相变蓄冷器普遍存在着材料性能或者结构设计不佳的问题，该问题降低了蓄冷器的储能、释能能力，严重影响了其节能效果，成为相变蓄冷空调难以大规模商业化的瓶颈<sup>[19]</sup>。因此，优化相变材料性能及蓄冷器结构，提升系统的换热能力，对空调蓄冷技术和建筑节能减排的发展具有重要意义。

## 1.3 相变蓄冷技术的国内外研究进展

### 1.3.1 相变蓄冷材料的研究进展

针对实际应用工况，相变材料必须具备合适的相变温度、较高的储能密度、优良的导热性和稳定性、低廉的价格以及安全无毒等特性<sup>[20]</sup>，在空调蓄冷领域，应用较多的材料主要有冰、有机相变材料和无机相变材料三种，其分类如图 1.3 所示。作为传统的蓄冷方式，冰蓄冷虽然蓄冷量大，但它的相变温度为  $0^{\circ}\text{C}$ ，蓄冷所需温度比常规空调的蒸发温度低  $8\text{--}10^{\circ}\text{C}$ ，不仅难以匹配常规制冷机机型，还会造成制冷机 COP 降低  $30\text{--}40\%$ ，因此，冰蓄冷空调工作时比常规空调的冷水机组的耗电量增加约  $30\%$ ，使蓄冷节能的优势大打折扣<sup>[21]</sup>。有机和无机相变材料通过筛选和多元共晶混合可以使其相变温度范围处于  $5\text{--}12^{\circ}\text{C}$ ，这不仅能够适应空调常规机型实现良好的蓄冷效果，还避免了 COP 的降低，受到国内外学者的广泛关注<sup>[22]</sup>。

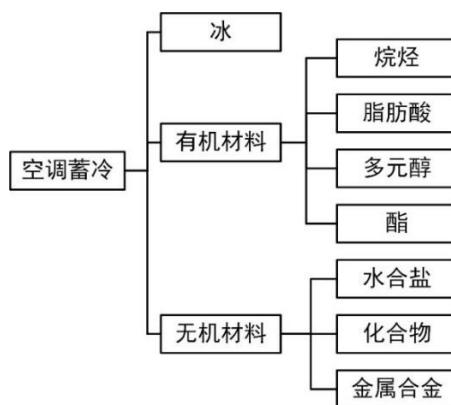


图 1.3 相变蓄冷材料分类

有机相变蓄冷材料主要分为两大类，一是以石蜡为代表的多烷烃，二是其它脂肪酸、酯、醇等多组分有机物<sup>[23]</sup>。石蜡是一种经典有机相变材料，其整体主由碳、氢、碳碳单键和碳氢单键组成，其相变温度和潜热值一般随着碳原子数的增加而增加。石蜡作为有机相变材料的重要优点是化学性质稳定、相变潜热相对较高、无过冷度以及无相分离现象。由于纯石蜡的密度为  $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，导热系数仅  $0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，故其主要的缺点在于单位体积的潜热值较低，储放能时传



热缓慢<sup>[24]</sup>。脂肪酸、酯、醇等多组分有机物种类繁多,属性各异。其相变潜热普遍较高、无过冷度、稳定性好,缺点和石蜡一样,较低的导热系数成为了发展瓶颈,同时多元醇、脂肪酸还普遍存在闪点低、有毒性等缺点。所以,针对有机相变蓄冷材料的改进研究主要集中在提高导热系数方面。德国 Schumann Sasol 公司<sup>[25]</sup>研制、开发了基于石蜡混合物的 RT 系列产品,该系列产品的相变温度在 3-9℃不等,相变潜热均保持在 170J/g 以上。陈杨华<sup>[26]</sup>等人通过在 Schumann Sasol 公司的 RT6 产品中添加纳米碳管,制备出相变温度 5-8℃,潜热值 137.6-142.7J/g,液态导热系数为 0.28W/(m·K)的复合蓄冷材料,循环测试后稳定性较好。吴学红<sup>[27]</sup>等人研究了添加不同质量分数纳米碳管后石蜡的热物性,他们发现添加质量分数为 5%的纳米碳管能够使纯石蜡的导热系数提升 40%,与此同时潜热值降低了约 15%。Ahmet Sari<sup>[28]</sup>等人将公山羊酸、棕榈酸、膨胀石墨进行复合,制备出三元混合物 PCM,通过测试,加入质量分数为 10%的膨胀石墨后,混合材料的导热系数提升了约 58%,循环后性能依然良好。章学来<sup>[29]</sup>等人以质量比为 81:19 的正辛酸/月桂酸二元有机材料为基液,分别添加不同含量的纳米氧化铁、纳米氧化铝、纳米铜和羟基化多壁碳纳米管进行研究,结果表明,加入适量的纳米成分不影响基液的相变温度,其导热系数提高了 21.9%,达到 0.35 W/(m·K),相变潜热略增至 135 J/g。

无机相变蓄冷材料主要包括水合盐、无机化合物和金属合金。其中无机化合物主要指一些氰化物、碳酸盐、碳酸氢盐,潜热值普遍偏小,且多数具有腐蚀性和毒性,难以在蓄冷系统中得到广泛应用<sup>[30]</sup>。金属合金由于其极高的导热系数和潜热值在激光系统和小型电子设备冷却<sup>[31]</sup>中发挥着不可替代的作用,但也因为具有较高的密度难以在空调蓄冷中得到有效应用。水合盐是无机相变材料中最具有前景的一种,其原理是通过结晶水结合和脱离过程中产生吸放热,达到似于储能放能的效果,它们的体积储能密度、导热系数和价格优势非常明显,但是存在一定的过冷和相分离问题。当液态物质冷却到“凝固点”以下温度时才开始结晶凝固的现场称为过冷,无机水合盐多次熔化-凝固循环后部分盐类未溶于水而沉于底部的分层现象称为相分离<sup>[32]</sup>,加入成核剂和增稠剂是解决上述问题的有效手段,由于未发现不同成核剂和增稠剂的普适规律,寻找的手段主要依靠爱迪生法。虽然有不少水合盐如  $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的相变温度集中在 8-15℃,但均存在化学性质不稳定、不易制备、对环境和人体有害等缺点。目前应用与空调蓄冷的大多数无机材料均以  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为主储能材料<sup>[33]</sup>,其熔点为 32.4℃,潜热值 251.2J/g,导热系数达到了 0.54 W/(m·K),研究发现,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  中添加  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  等盐类可以降低其熔点,达到空调蓄冷的温度要求。日本九州电力公司和三菱化工公司<sup>[34]</sup>联合研制了一种以  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为主要成分的“优态盐蓄冷材料”,该材料以 2wt.% 的羧甲基纤维素钠为增稠剂,3wt.% 的硼砂为成核剂,循环 100 次后潜热值从 179J/g 降至 122J/g,导热系数经测试为 0.75 W/(m·K),且不存在过冷度。Marks<sup>[35]</sup>等研究发现在  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  体系中加入约 2wt.% 的聚丙烯酰胺或聚丙烯酸钠可以提高其循环稳定性,经过 1600 次热循环后储

能力下降约 30%。刘欣<sup>[36]</sup>等研究了国内外学者对于  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  体系的研究, 总结出硼砂是最理想的成核剂, 加入 3wt.% 的硼砂可以基本消除过冷度, 羧甲基纤维素钠在各中常用增稠剂中表现效果最佳, 但是其不耐盐性仍会导致相分离现象。徐笑锋<sup>[37]</sup>等研究发现加入 1.25wt.% 的聚丙烯酸钠使体系具有良好的稳定性, 他们开发出一种相变温度为  $6.4^\circ\text{C}$ , 潜热值  $141\text{J/g}$ , 导热系数  $0.547\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  的复合蓄冷材料, 可以在食品保鲜冷链中得到推广。

### 1.3.2 相变蓄冷器的研究进展

早在 20 世纪 80 年代, 冰蓄冷技术的应用和发展推动了以冰为材料的各类相变换热器的发明和改进。1990 年, 美国的研究人员呼吁在建筑上应用推广蓄冷技术, 开始对蓄冷系统的理论设计、数值仿真和节能效果进行研究, 到 1999 年底, 我国也已有 70 余项蓄冷工程建设实例<sup>[38]</sup>。冰蓄冷换热器的理论研究和实验经验对以后的研究起到了重要的铺垫作用, 应用最多的结构有以下三种<sup>[39]</sup>:

(1) 冰盘管式。直接将空调蒸发器的换热盘管置于蓄冰槽内, 蓄冰时由内向外将槽内水冻成冰, 融冰时将其直接与温度较高的空调末端回水接触换热, 短时间内可获得大量低温冷冻水。

(2) 内融冰式。在蓄冷槽内埋入金属盘管, 蓄冰时冷水机组制出的低温乙二醇水溶液流过金属盘管, 将周围的水冻成冰, 融冰时将与末端热交换后温度升高的乙二醇水溶液流过盘管, 吸收冷量降温, 再与末端进行热交换。

(3) 动态制冰式。循环水泵将蓄冰槽内的水不断喷洒至蒸发器表面结成一薄冰, 等冰层达到一定厚度 (一般在  $5\text{mm}$  左右) 时, 引入压缩机排气加热蒸发器表面, 使冰层脱落, 如此不断制冰和收集冰。该方法最大的优点是传热效率和制冰效率非常高。

有机和无机相变材料无法像冰一样与系统内的水直接接触换热, 必须隔着金属等器壁间接换热, 内融冰式换热器的构造对此比较有借鉴意义, 但是相变材料较低的导热系数增大了管外热阻, 管外的强化换热设计是十分重要的。

美国 CRYOGEL 公司<sup>[40]</sup>研发出一款外表面似高尔夫球的凹凸波纹冰球, 其外壳采用高密度聚乙烯, 表面设计有 16 个圆形凹坑。该设计的巧妙之处在于, 凹坑的收缩和膨胀恰好抵消了冰相变时的体积膨胀, 经过实验测试, 随着蓄冰时球内外对数平均温差的增加, 蓄冰时间有显著缩短, 经过 2 小时, 蓄冷量占比最多为 40%。

郭茶秀<sup>[41]</sup>等借鉴了冰球式蓄冷的构造, 建立了蓄冷球的物理模型, 在计算机中通过自定义材料的热物性模拟了熔点为  $8^\circ\text{C}$  的相变材料在蓄冷球中的凝固过程, 其蓄冷槽构造如图 1.4 所示。经过模拟计算, 蓄冷开始 3500s 后材料完全凝固, 而在开始的 600s 内, 单个蓄冷球的凝固

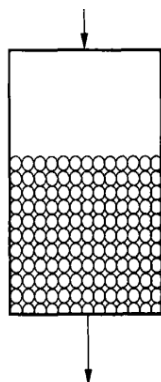


图 1.4 蓄冷球式蓄冷槽

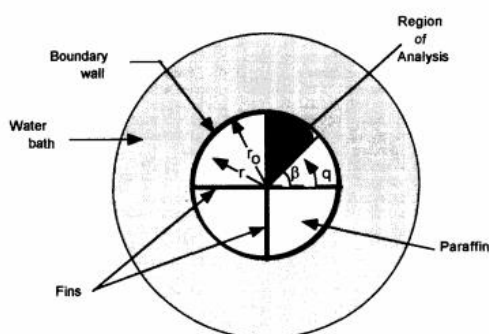


图 1.5 内部纵肋圆管传热模型

卢寒冰<sup>[44]</sup>基于管外纵肋的换热器模型设计了一种双开角纵向翅片管式相变换热器,为肋片增加双开角结构以增大传热面积,其构造如图 1.6 所示。他通过测试石蜡的热物性,在 FLUENT 软件中进行数值研究,模拟结果表明:翅片开角  $\theta=60^\circ$  时石蜡熔化所需时间较短;翅片厚度和

高度的增加有利于较小熔化时间，但达到临界值后，变化趋势减小；翅片开角的位置离基管距离越远，强化传热效果越好。

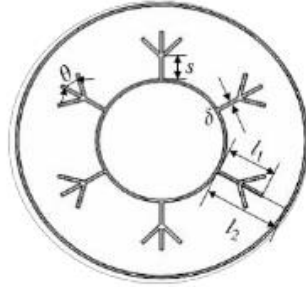


图 1.6 双开角纵向翅片管结构

陈卫红<sup>[45]</sup>等对圆管外直肋的相变换热器进行了数学建模，假设相变材料的各项物性为常量，通过 FLUENT 软件研究了肋片数量和尺寸对于相变过程的影响，他们发现安装翅片能够明显缩短相变时间，提高翅片有效换热面积能够缩短相变时间，但也会减少系统的体积储能密度。

Agyenim<sup>[46]</sup>等以 RT58 有机相变材料为实验工质，在水平圆筒中对其传热特性进行了数值模拟实验研究，研究中采用圆管外环肋结构的相变蓄冷换热器，如图 1.7 所示。结果表明，在一定温度范围内，换热系数与流体进口温度呈二次关系。将进料口换热流体温度提高 21.9%，蓄能时换热系数提高了 45.3%，释能时换热系数提高了 16.6%，若将 PCM 蓄热系统集成到空气源热泵中以满足英国普通建筑的供暖需求，随着换热器传热能力的改善，蓄热系统的规模可以减少 30%。



图 1.7 环肋结构的换热管

### 1.3.3 小结

空调相变蓄冷器的性能与相变材料性质、换热器结构紧密相关。相变材料方面，冰作为早期的蓄冷材料存在使系统 COP 降低的问题，逐渐被相变温度更高的有机和无机材料所取代。目前研制的有机材料的导热系数范围在 0.2-0.35W/(m·K)，共晶盐材料的导热系数范围在 0.54-0.76W/(m·K)，研究表明，相变材料的导热系数对换热效果影响较大，导热系数过低制约了有机蓄冷相变的发展。共晶盐蓄冷材料具有较好的储能密度和较高的导热系数，但是存在过冷和

相分离的问题，其中过冷问题通过加入硼砂等成核剂已经得到了较好的解决，如果能改善相分离现象，即提高循环稳定性的话，那么它将比有机材料的获得更大的优势，表 1.1 对三种主要的蓄冷材料的各项性质进行了归纳。

表 1.1 不同蓄冷材料性质比较

材料名称	相变温度范围	体积储能密度	导热系数	过冷度	相分离	系统 COP
冰	0℃	较高	中等	无	无	较低
有机材料	5-12℃	较低	较低	无	无	较高
共晶盐材料	5-12℃	中等	较高	存在	存在	较高

相变蓄冷器设计方面，虽然相变换热的机理与普通换热有所区别，但是典型的换热器造型和强化换热思路在相变换热器设计中仍占有重要参考意义，在相变材料中设置翅片能够增大传热面积，有效提升传热效果。相关研究主要以数值研究为先导，实验研究为验证。数值研究比实验研究有着更灵活更便捷的优势，所以在设计时多采用数值方法掌握传热规律，优化结构尺寸。研究方法一般是先采集材料的热物性参数，再通过 CFD 软件中的相变模型进行数值模拟，得出优化设计方案后通过实验进行验证。

综上所述，目前对共晶盐相变蓄冷器的研究主要存在以下三个问题：

（1）蓄冷器性能与相变材料紧密相关，而共晶盐材料经过多次相变后会产生相分离现象，同时伴随潜热值的下降，材料的缺陷成为其应用推广的阻碍。

（2）在对蓄冷器的数值研究中，FLUENT 软件中的凝固/融化模型对相变材料的物性参数默认为常量，事实上，相变材料在反应过程中是非常物性的，其物性变化对换热的影响不可忽略。

（3）由于相变材料具有较低的导热系数与流动性，相变换热器与常规换热器的设计方法不同，目前相变换热器普遍存在由于结构设计不合理导致换热性能不佳的问题。

## 1.4 本课题研究内容

本文针对上述问题进行了以下主要工作：

（1）对国内外应用较多的相变蓄冷材料优缺点和换热器结构进行总结和概括，阐述了不同种类相变材料的改进方向以及蓄冷器的优化设计思路。

（2）通过增稠剂的对比实验，对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐体系的循环稳定性进行优化，制备出一种适合空调蓄冷工况的共晶盐储能材料，并测出实验材料的各项热物性参数曲线为数值计算做铺垫。

（3）使用有限元仿真软件COMSOL建立环肋管式蓄冷器的数值模型，基于相变材料的物性曲线对显热容法模型进行修正，并通过圆形管内融化实验验证该模型的正确性。

(4) 在典型环肋式换热管中对释冷过程进行数值研究, 采用实验测得的相变材料数据, 研究了不同换热温差下共晶盐材料热衰减对蓄冷器性能的影响, 将优化后的材料数据代入模拟, 分析优化后材料对释冷性能的提升效果。

(5) 通过研究环肋式换热管的传热规律, 找出其在传热方面存在的缺陷, 针对该问题设计开叉型环肋结构进行强化传热并比较了优化效果。通过控制变量研究了开叉型环肋的结点距离、翅厚比、跨距、无量纲跨距等参数对传热的影响, 找到最佳设计点。改变换热流体入口条件分析其对传热的影响并得到最佳工况。

## 第二章 共晶盐蓄冷材料的制备及优化

目前, 研究人员通过加入增稠剂以缓解共晶盐蓄冷材料的相分离现象, 常用的增稠剂有羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺和聚丙烯酸钠等, 但是材料体系经过多次热循环后仍会有一定程度的性能退化现象, 称为循环热衰减。本实验针对该问题, 选用一种新型的增稠材料聚阴离子纤维素进行对比实验, 聚阴离子纤维素是近年来出现的一种水溶性纤维素醚类衍生物, 作为新型增稠、悬浮剂在石油钻井、纺织等化工行业应用广泛<sup>[47]</sup>, 它与羧甲基纤维素钠的应用场合基本一致且具有更强的耐盐性、保水性等优点, 非常适合共晶盐相变材料体系。本章将研究重点放在增稠剂的选择和优化上, 在相同实验条件下比较了四种增稠剂对  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  体系相分离和循环稳定性的作用效果, 结合各增稠剂的作用机理对实验结果进行解释, 挑选出综合效果最好的一种增稠剂并测出其各项物性参数。

### 2.1 实验部分

#### 2.1.1 实验材料

本实验选用  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为主储能材料; 硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )为成核剂; 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )和氯化钾( $\text{KCl}$ )为熔点降低剂; 羧甲基纤维素钠(CMC)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠(PAAS)和聚阴离子纤维素(PAC)为备选增稠剂。实验材料清单如表 2.1 所示:

表 2.1 实验材料清单

名称	分子量	成产厂家	纯度
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381	上海鑫达精细化工有限公司	分析纯
$\text{NH}_4\text{Cl}$	53	阿拉丁试剂(上海)有限公司	分析纯
$\text{KCl}$	75	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
CMC	160	天津市光复精细化工研究所	分析纯
PAM	$\geq 3,000,000$	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
PAAS	$\geq 3,000,000$	杭州聚涛生物科技有限公司	分析纯
PAC	50,000	河北天越环保科技有限公司	分析纯

#### 2.1.2 实验仪器设备

实验所用仪器名称和型号、精度等参数如表 2.2 所示。

表 2.2 实验设备清单

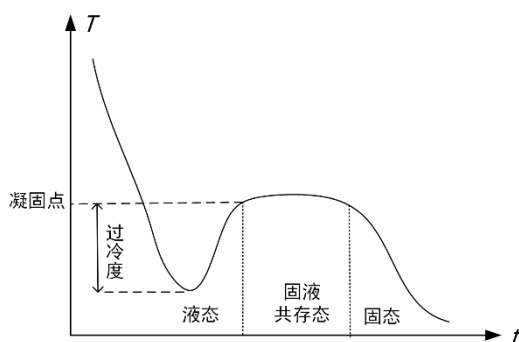
设备名称	型号	精度	成产厂家
电子天平	ES-1000HA	$\pm 0.01\text{g}$	苏州博泰伟业电子科技有限公司
恒温水浴槽	CD-200F	$\pm 0.03^\circ\text{C}$	优莱博技术(北京)有限公司
热电偶	K 型	$\pm 0.1^\circ\text{C}$	深圳市鑫博恒业科技有限公司
数据采集仪	34972A	$\pm 0.1\mu\text{V}$	美国安捷伦科技有限公司
差示扫描量热仪	DSC 250	$\pm 0.08\%$	美国 TA 仪器公司
热常数分析仪	TPS 3500	$\pm 3\%$	瑞典 Hot Disk 公司

### 2.1.3 步冷曲线测试

#### 2.1.3.1 步冷曲线与过冷度

将样品加热至某一温度，记录冷却过程中样品温度随时间的变化曲线称为步冷曲线。关于相变材料的步冷曲线可以反映出不同温度下的固液相态、相变转折温度和过冷度，是研究材料相变性能重要的基础图线。典型的纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  步冷曲线如图 2.1 所示，可以看到，液态  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  降温至凝固点后并未结晶，而是在下降若干度后回升到凝固点开始结晶，产生相变。根据分子动力学，纯晶体在达到凝固温度时，固液两相处于平衡共存状态，且自由能相等，根据热力学第二定律，恒温恒压条件下，反应过程总是朝着体系自由能下降的方向进行。而在  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  熔化过程中，晶体的变化破坏了原子空间的平衡，使混乱度增加，增加了原子的组态熵与振动熵，导致液态熵大于固态熵。为了使两相保持相同的自由度发生结晶，实际发生凝固的温度会低于理论凝固点，也就是必须有过冷作为结晶驱动力。

目前常用的减小过冷度的措施主要有两种：（1）成核剂法，在体系中加入杂质、共晶体等物质作为成核剂，晶体在结晶时借助均匀分布的成核剂可以降低成核所需的自由能，促使更快地结晶，本实验中即采用成核剂法。（2）外界能量成核法，主要通过超声波、弹性势能、搅拌产生的动能等能量诱发结晶。

图 2.1 典型的纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  步冷曲线



### 2.1.3.2 热电偶测温

热电偶是一种感温元件，能将测得的温度转换成电动势信号，通过数据采集仪读取电动势即可换算出被测物体的温度。其原理是：两种成分不同的导体（一般为金属，称为热电偶丝或热电极）首尾相结合组成闭合回路，当首尾两端的温度不同时回路中产生电流，此时两端存在电动势，两端的电势差与温差存在函数关系，这种现象被称为塞贝克效应。两端根据温度的高低分别为测量端和补偿端，在实际测量中为了测量的精确性，一般将补偿端浸入  $0^{\circ}\text{C}$  的冰水混合物中，使两端的电势差仅是测量端温度的函数，将这种函数关系制成分度表，便于直接将数据采集仪内测得的电势差换算成测量端温度，其基本线路如图 2.2 所示。

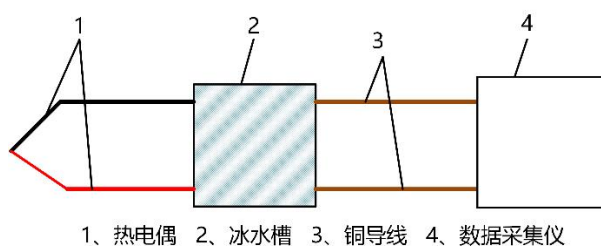
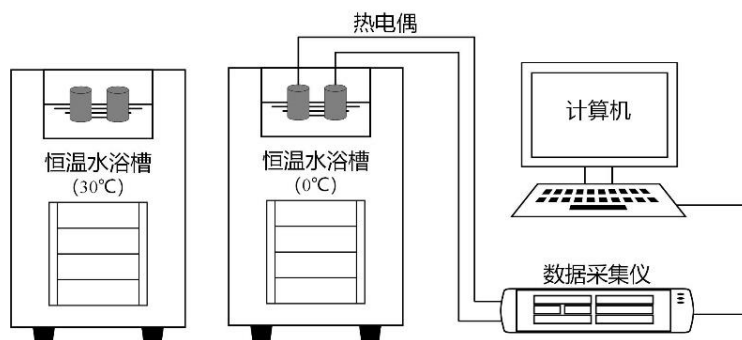


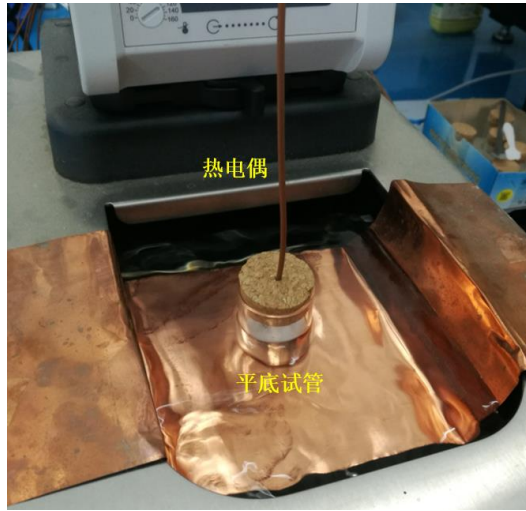
图 2.2 热电偶测温的基本线路

### 2.1.3.3 步冷曲线测试系统

实验用两台恒温水浴槽对相变材料进行冻-熔循环，高温水浴槽恒定  $30^{\circ}\text{C}$  用来熔化样品，低温水浴槽恒定  $0^{\circ}\text{C}$  用来凝固样品。通过热电偶和数据采集仪记录材料凝固时温度随时间的变化，步冷曲线测试系统示意图与实验装置如图 2.3 所示。操作方法如下：样品置于有软木塞的平底试管中，首先在软木塞中央打小孔，热电偶穿过小孔并插入样品材料的中央，使软木塞将热电偶的测量端固定在样品内；再将试管置于高温水浴槽约 15 分钟，使其充分吸热熔化的；然后开启数据采集仪进行电动势测量，并快速将试管转移至低温水浴槽，记录下冷却过程中的电势变化；最后通过分度表换算出步冷过程中的温度值。



(a) 测试系统示意图



(b) 实验装置

图 2.3 步冷曲线测试系统示意图与实验装置

#### 2.1.4 潜热值与循环稳定性测试

差式扫描量热仪简称 DSC，可用来测量物质随时间或温度变化时热流的变化量。它能够在熔化（结晶），固化，氧化或玻璃化等热力学转变过程中提供吸热或放热数据，常用来测量材料的热焓、熵、比热容等热力学和动力学参数，其特点是测量范围广、灵敏度和精度高，所以在材料领域应用广泛。根据测量方法的不同，一般分为功率补偿型 DSC 和热流型 DSC，本实验采用热流型 DSC，其结构示意图和实验仪器如 2.4 所示，利用加热块将热量传输至钨铜盘上的试样和参比物，钨铜盘与下方的镍铬板组成镍铬-钨铜热电偶，用来测量通过试样和参比物的热流差，镍铬板下方的镍铬-镍铝热电偶则监控试样的温度。根据 Kirchhoff 热功当量定律，可以得到以下方程式<sup>[48]</sup>：

$$\frac{T - T_S}{R} + \frac{T - T_S}{R_g} + \frac{T_R - T_S}{R_b} = i_S \quad (1)$$

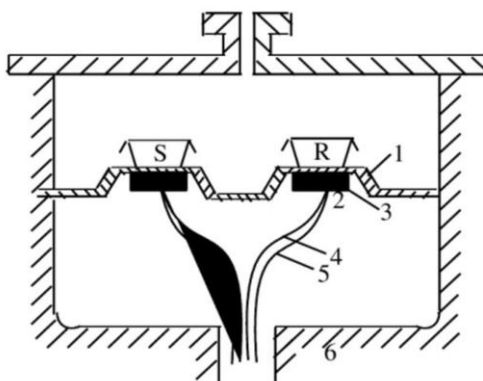
$$\frac{T - T_R}{R} + \frac{T - T_S}{R_g} + \frac{T_R - T_S}{R_b} = i_R \quad (2)$$

式中： $R$  为试样和参比物的臂热阻， $R_b$  为桥式热阻， $R_g$  为净化气体的泄漏热阻， $i_S$  和  $i_R$  分别为试样和参比端的热流， $T$  为仪器内温度， $T_S$  为试样温度， $T_R$  为参比物温度。将式（1）与式（2）相减，并设  $\Delta T = T_R - T_S$ ，得

$$\Delta T = \frac{i_S - i_R}{\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_g} + \frac{2}{R_b}\right)} \quad (3)$$

式 (3) 表示温差  $\Delta T$  与热流差成正比。

本实验采用该 DSC 测量材料的潜热值并观察焓值变化曲线, 通过 DSC 自带的升温降温功能对样品在钨铜盘上进行冻-熔循环, 设置循环温度段为  $-10^{\circ}\text{C}$  到  $30^{\circ}\text{C}$ , 每循环 50 次后记录下样品当前的潜热值, 总共进行 4 轮, 得到样品进行 200 次热循环的潜热值变化曲线。



1、钨铜盘；2、热电偶节点；3、镍铬板；  
4、镍铝丝；5、镍铬丝；6、加热块

(a) 结构示意图



(a) 实验仪器

图 2.4 热流型 DSC 结构示意图和实验仪器

### 2.1.5 导热系数测试

常用的导热系数测量方法有热流计法、激光闪射法、热板法和热线法等, 本实验所用的 Hot-Disk 热常数分析仪采用瞬态平面热源技术, 该技术是由瑞典 Chalmers 理工大学的 Silas Gustafsson 教授基于热线法延伸发展的一项新技术。它的核心结构是一个超薄多圈双螺旋结构的传感器探头, 如图 2.5 所示。探头形似由众多细金属带弯曲叠加成的同心圆, 在金属带两侧添加了抗腐蚀的聚合物保护层。测试过程中, 探头置于两块被测样品之间并通电, 电流的传递

将探头产生的热量传输给被测样品，在测热传导过程中探头的温度变化受到两边样品导热系数的影响。样品的导热系数越高，探头产生的热量就转移得越快，表面积累的热量就越少，通过监测探头表面温度的变化，可以计算出被测样品的导热系数<sup>[49]</sup>。

瞬态平面热源法测量的特点是测量时间极短、接触热阻不影响测量结果、不会损坏被测样品，可以测量固、液、气、粉末多种状态的样品。为了保证对相变材料不同相态下导热系数的精确把控，本实验对被测样品在 0℃、10℃和 20℃时的温度下分别测量了导热系数，且在样品进行 200 次冻-熔循环后再次进行了导热系数的测量。

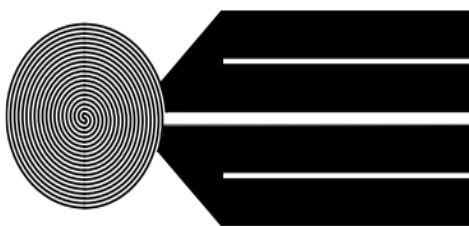


图 2.5 Hot-Disk 探头

## 2.2 实验结果与分析

### 2.2.1 成核剂与熔点降低剂的选用

根据前文综述，选择应用最广泛的硼砂作为成核剂。盐离子具有削弱水分子之间氢键的吸引力的作用，能使共晶盐溶液的相变温度降低， $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KCl}$ 是常用的熔点降低剂，为确保体系相变温度在 8-12℃，根据经验初步确定其总质量分数为 16%。用天平称量 10g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  于烧杯，以它为基质，加入质量分数为 3% 的硼砂以及质量分数配比分别为 16%/0%、12%/4%、8%/8% 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KCl}$ 。将称量好的材料倒入研磨钵中混合并研磨均匀。随后将样品转移至平底试管中，在 30℃ 的水浴槽中不断搅拌，使其吸热熔化，稳定一段时间后将试管放入 0℃ 的水浴槽中测定样品的步冷曲线，测试结果如图 2.6 所示。

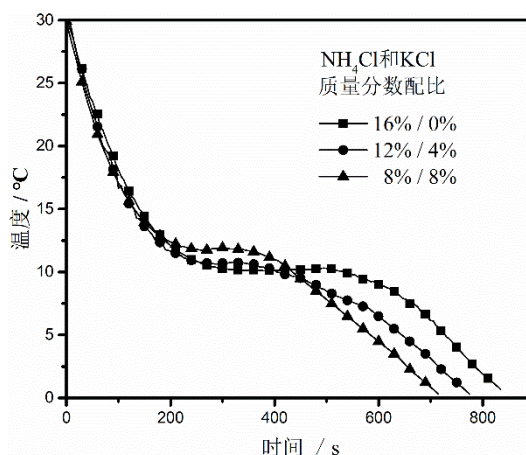


图 2.6 添加不同质量分数  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KCl}$  的步冷曲线

从图2.6可以看出, 体系中添加wt.3%的硼砂后基本消除了过冷度, 且三种样品的相变温度都在10℃附近, 符合所需的温度区间。随着KCl含量的上升, 相变温度略有提高, 相变平台也有所缩短。DSC测试结果列于表2.3, 可以看到随着KCl含量的上升, 体系潜热值逐渐下降, 考虑到实际应用中需要潜热值大的材料, 因此选择质量分数16%的NH<sub>4</sub>Cl为熔点降低剂。体系中未添加增稠剂导致严重的相分离, 这是此时体系潜热值相对较小的主要原因。

表 2.3 添加不同质量分数 NH<sub>4</sub>Cl 和 KCl 的 DSC 测试结果

NH <sub>4</sub> Cl 和 KCl 质量分数配比/%	相变温度/℃	相变潜热/(J·g <sup>-1</sup> )
16/ 0	10.1	92.4
12/4	10.8	85.1
8/8	11.9	60.8

## 2.2.2 增稠剂的选用

用天平称量10g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O于烧杯, 以它为基质, 加入质量分数为3%的硼砂和质量分数为16%的NH<sub>4</sub>Cl, 再分别加入质量分数相同的4种增稠剂制成4组样品, 各样品中增稠剂的名称和含量见表2.4。将各样品进行混合研磨后放入水浴槽中测试步冷曲线, 结果如图2.7所示。

表 2.4 各样品中增稠剂的含量

样品编号	增稠剂名称	质量百分比/%
A	CMC	2
B	PAM	2
C	PAAS	2
D	PAC	2

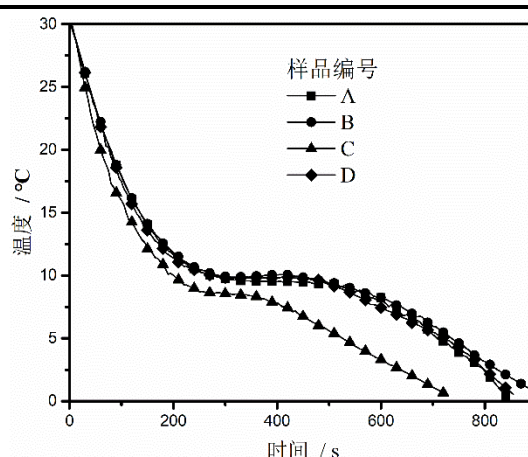


图 2.7 各样品的步冷曲线图

从图2.7可以看到, 添加CMC、PAM、PAC增稠剂的样品的步冷曲线形态较为相似, 在中部



有明显的水平段，表明放热平台稳定，放热持续时间较长，相变温度均在要求的范围内。而以PAAS作为增稠剂的样品在相同实验条件下的相变温度有所降低，在温度达到9℃附近时才开始恒温吸热，其放热平台有一定向下的坡度，放热持续时间明显短于其它样品。这可能是由于样品C导热系数大或者潜热值低造成的，考虑到增稠剂含量仅2%且都是高分子聚合物，故导热系数增大的可能性较低。使用恒温水浴槽将4组样品进行200次冻-熔循环，在图2.8中通过拍照展示各样品的相分离情况。

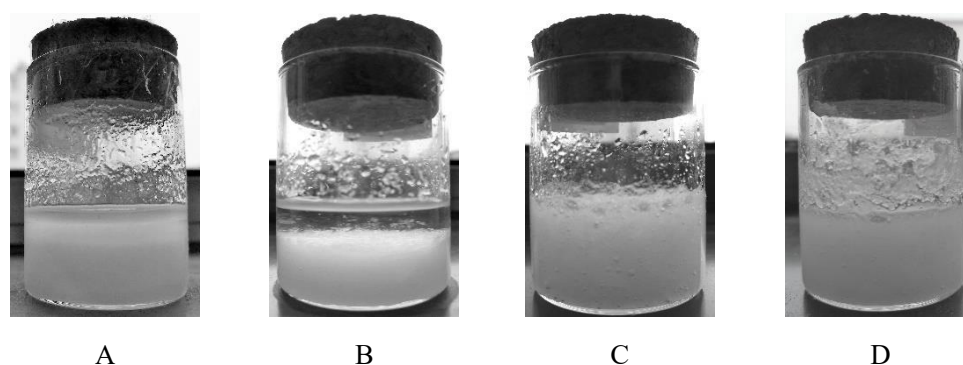


图 2.8 各样品经过 200 次冻-熔循环后的相分离情况

图2.8反映出不同增稠剂由于其本身化学性质和增稠机理的不同，增稠效果也有所不同。经过200次冻-熔循环后，各样品分层情况有较大区别。

样品A中的CMC是一种水溶性纤维素醚，纤维素分子与周围水分子以氢键缔合，减少了体系内颗粒活动的空间，从宏观来看提高体系粘度<sup>[50]</sup>。虽然CMC对水相的增稠效果优异，但它耐盐性较差，具体表现为在盐溶液中增稠能力有所下降，其原理是：CMC分子中羧钠基(-COONa)上的Na<sup>+</sup>在PH中性状态下处于离解状态，-COO<sup>-</sup>之间相互作用的静电斥力使分子链得到充分伸展，表现为粘度等性能最佳；当溶液PH值过高或过低时，-COO<sup>-</sup>之间的电荷平衡将受到影响，表现为溶液粘度等性能下降。可以看到，随着热循环次数的增加，样品A中浓度高的盐溶液和浓度低的盐溶液逐渐分层，上层较下层更清澈透明，故体系内存在轻微的分相分离现象。

样品B和C中的PAM、PAAS都属于合成水溶性高分子聚合物，在溶液中释放出大量羧极性基团，这些基团同样以氢键与水分子缔合，由于其分子链极长，链与链缠结在溶液中，形成巨量的网状节点，宏观上极大地提高体系粘度<sup>[51]</sup>。PAM、PAAS的水溶液对硫酸钠等电解质有良好的相溶性，但图5中样品B相分离严重，样品C却几乎无相分离。这是由于材料体系内的强碱弱酸盐硼砂使溶液偏碱性，而PAM在碱性环境中具有凝絮性，溶液中的盐类被高分子链吸附缠绕，沉降到底部，而Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O反应析出的水并未被吸附，在上方形成澄清的水层。PAAS在该体系下并未表现出凝絮性，良好的水溶性和耐盐性使样品C并无明显相分离现象。

样品D中的PAC是由CMC通过化学改性制得的新型水溶性纤维素醚。相比于CMC，PAC具有高稳定性、耐盐性、用量低的特点，作为粘结剂、流变调节剂、保水剂等石油钻井等行业

应用广泛。PAC的制备方法一般分为水媒法和溶剂法,通过与NaOH溶液反应等特殊的碱处理,产生耐盐性更高的碱纤维素,再经过一氯乙酸作用得到PAC。在石油钻井行业中,含PAC的泥浆保水性、耐盐性提高,使井壁形成渗透率低、稳定结实的滤饼,有利于降低钻井机升降时的剪切力<sup>[52]</sup>。这种保水性与耐盐性恰好有利于降低 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 体系的相分离程度,根据实验结果,样品D基本未出现分层现象,说明相分离的出现与增稠剂的耐盐性有紧密联系。可见一款优良的增稠剂应当既能够将体系中的水合盐等盐类均匀悬浮在溶液各处,又不会与之存在排斥反应。

### 2.2.3 潜热值与循环稳定性分析

使用差示扫描量热仪对重新制作的样品A、B、C、D进行冻-熔循环和DSC测试,为提高精确度,升温速率保持 $3\text{K}/\text{min}$ 。测试结果如图2.9所示。经过200次循环后,样品A、C、D的潜热值都一定幅度的下降,分别下降了24.2%、19.7%、13.1%。虽然D的初始潜热值小于样品A,但优良的稳定性让它在热循环120次后具有比样品A更大的储能能力。样品C的稳定性在样品A与样品D之间,但是其初始潜热值相对较低,导致整个过程的潜热值都处于较低水平,这也验证了样品C的步冷曲线中相变平台较短的原因。样品B的初始潜热值仅为 $84.7\text{g}/\text{J}$ ,且在循环50次之后突然失去了储能能力,根据其循环后的外形状态可推测是由于它严重的相分离导致的,因为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的储能能力是由结晶水和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 结合脱离过程中产生吸放热实现的,水相与盐类的严重分层导致其储能能力消失。结合图2.8与图2.9不难看出,体系相分离的程度与循环稳定性有着紧密联系,相分离程度越轻微,稳定性越好。综合来看,样品D是四个样品中表现最佳的。

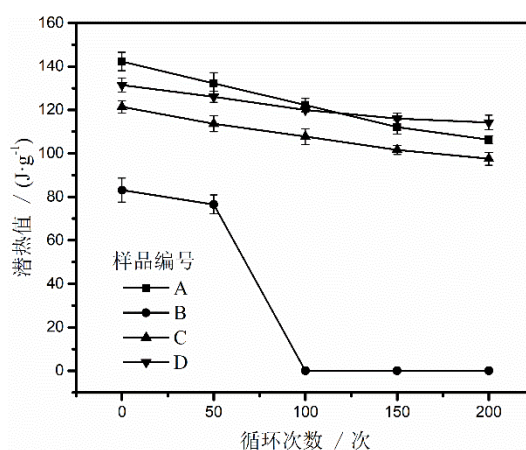


图 2.9 各样品的 DSC 循环测试结果

根据实验结果,选用PAC作为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 体系的增稠剂,改变其含量后的实验效果如表2.5所示。随着PAC含量从2.5%降低,体系潜热值逐渐增大,但PAC含量为1%时经过热循环又产生了相分离现象。综合考虑潜热值和相分离情况,认为体系中添加1.5%的PAC为最佳增稠剂含量,且在前期实验中发现 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在熔化过程中会由于自然挥发等原因失去部分结晶水,故在体系中补充0.5%的去离子水可以进一步提高潜热值。该体系的DSC测试结果如图2.10所示,

以DSC曲线峰顶点的温度为相变温度，则该材料的相变温度为 $10.1^{\circ}\text{C}$ ，潜热值为 $142.7\text{J/g}$ ，具有良好的稳定性，是一种适合空调蓄冷的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 材料体系。

表 2.5 添加不同含量 PAC 后的实验结果

质量分数/ %	相变潜热/( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ )	相分离情况
1	144.2	轻微相分离
1.5	138.3	无相分离
2	131.4	无相分离
2.5	125.5	无相分离

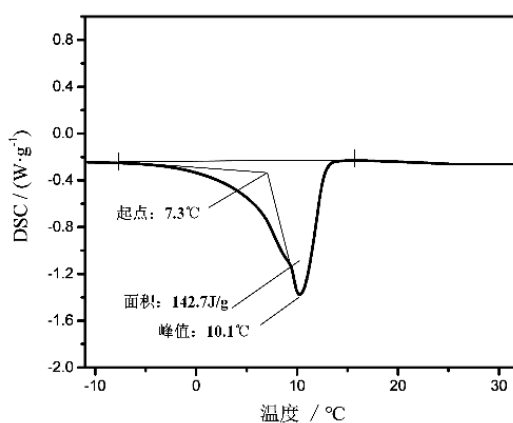


图2.10 最终材料体系的DSC测试曲线

#### 2.2.4 密度与导热系数测量结果

由于添加了一定量的增稠剂，制备出的材料体系整体呈乳白色粥状，粘度较高，图2.11展示了材料在熔化状态下即使倾倒试管也仅产生 $45^{\circ}$ 的液面倾斜，在容器正常放置时，材料相变过程中几乎无流动性。



图2.11 试管倾倒时的材料状态

同时，根据测量和观察，材料相变前后液面高度基本不变，固相状态下材料体积收缩的形式表现为出现均匀分布的细密空孔，此时难以测量固相的实际密度，近似认为固液相的等效密度是一致的，则在材料为液相时通过常用的质量-体积法算出密度。材料热循环前后的导热系数



由Hot-Disk热常数分析仪测出，将结果归纳于表2.6。循环后密度略微增加，这是由于热循环过程中密封性不佳，部分结晶水以水蒸气的形式流失导致整体密度增加。导热系数方面，可以看到复合材料体系的导热系数比纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 有较高的提升，这可能是因为PAC等添加剂的导热系数较高，提升了整体的导热性。 $0^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 下导热系数值依次下降，表明 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 体系在固态时有着更好的导热性，循环后的导热系数的大小和变化趋势基本不变。

表 2.6 材料密度和导热系数测量结果

	密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$0^\circ\text{C}$ 时导热系数 ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$10^\circ\text{C}$ 时导热系数 ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$20^\circ\text{C}$ 时导热系数 ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
循环前	1.59	0.98	0.74	0.66
循环后	1.77	0.88	0.76	0.63

## 2.3 本章小结

本章基于已有的共晶盐蓄冷材料，通过对比实验检验了各种增稠剂的性能效果，研究了共晶盐材料相分离程度与热循环稳定性的关系，证明了增稠剂的耐盐性对其增稠效果有较大影响，提升了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变材料体系的稳定性，主要结论如下：

(1) 共晶盐相变材料多次循环后的相分离程度越高，循环稳定性越差，其增稠剂需要具备较好的耐盐性。

(2) 在用于空调蓄冷的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 材料体系中，以PAC为增稠剂能够优化体系的循环稳定性，循环200次后潜热值下降13.1%，下降比例相对于使用CMC和PAAS的体系分别减少了11.1%和6.6%，且循环后的潜热值最高。

(3) 本实验制备出了一种适合相变蓄冷空调的材料体系，该体系以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为主储能成分，添加16% $\text{NH}_4\text{Cl}$ +3%硼砂+1.5%PAC+0.5%去离子水，并测得实验材料的各项热物性参数曲线为后续研究做铺垫。

### 第三章 相变传热理论及数值模拟方法

复杂的相变传热问题一般通过数值方法进行求解，而数值方法所用的模型对求解精确性影响重大，本章在介绍了相变传热问题的数学描述和两种常用数值解法的基础上，采用 COMSOL 仿真软件对管翅式蓄冷器进行物理和建模，在分析、修正模型后通过圆管内熔化实验验证模型的正确性，为蓄冷器的数值研究做铺垫。

#### 3.1 相变传热问题的数学描述

##### 3.1.1 纯物质的相变传热问题

纯物质在理想状态下的相变过程中只有固相和液相两个区域，两区域被一层明显的相变界面所隔离，这种情况虽然与实际有所偏差，但通过该相变界面能够建立数学方程，便于进行数学描述，所以两区域相变传热问题的数学描述在相变储能技术中起到重要的基础作用。

固相区域中，热流以热传导方式传递，能量微分方程如下：

$$\rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) + \dot{q}_s \quad (4)$$

式中： $T_s$  为固相区域温度 (K)； $t$  为时间 (s)； $\rho_s$  为固相区域密度 ( $\text{kg/m}^3$ )； $c_s$  为固相区域比热容 ( $\text{J/(kg·K)}$ )； $k_s$  为固相区域导热系数 ( $\text{W/(m·K)}$ )； $\dot{q}_s$  为固相区域体积热源 ( $\text{W/m}^3$ )。

液相区域中，热流以热传导和热对流两种方式存在，因此还应包含对流项，方程如下：

$$\rho_l c_l \left( \frac{\partial T_l}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T_l \right) = \nabla \cdot (k_l \nabla T_l) + \dot{q}_l \quad (5)$$

式中： $\mathbf{v}$  为运动粘度 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )，其余符号意义与式 (4) 相同，下表  $l$  表示液相区域。

对流项的存在使该方程的求解必须同时联立求动量方程，而这使问题变得极其困难，除非采用数值计算方法，否则基本无法得解。故在使用数学方法求解该问题时通常不考虑对流项，甚至在数值计算方法中也会将对流传热的影响等效成热传导进行简化处理。将液相区域对流项中的传热等效成热传导后，方程如下：

$$\rho_l c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla \cdot (k_l \nabla T_l) + \dot{q}_l \quad (6)$$

为了使控制微分方程组封闭，还需要给出固-液界面处的边界条件，显然该界面上的温度是连续的。对于图 3.1 所示的任意形状相变区域的凝固过程，固-液界面应满足：

$$\begin{aligned} T_s(x, y, z, t) &= T_l(x, y, z, t) = T_m \\ F(x, y, z, t) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

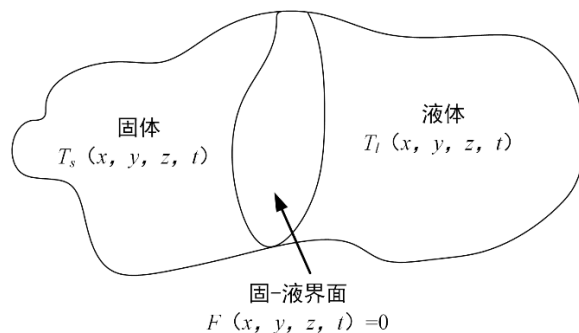


图3.1 任意形状相变区域的凝固过程

同时，固-液界面也应该满足能量守恒。假设固-液界面表示为  $F(\vec{n}, t)$ ，则界面上的能量方程如下：

$$-(q_{sn} - q_{ln}) = \rho L \frac{\partial F}{\partial t}, F(\vec{n}, t) \quad (8)$$

式中： $q_{sn}$  和  $q_{ln}$  分别是交界面处固液两项沿着界面法向  $\vec{n}$  的热流密度 ( $\text{W}/\text{m}^2$ )；等式左侧的负号表示热流方向与法线相反；等式右侧表示单位界面上释放热量的速率； $L$  的含义是材料的相变潜热 ( $\text{J}/\text{kg}$ )； $\rho$  表示材料密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )。

将液相传热视为热传导可以列出以下式子：

$$q_{ln} = -k_l \frac{\partial T_l}{\partial n} \quad (9)$$

$$q_{sn} = -k_s \frac{\partial T_s}{\partial n} \quad (10)$$

则界面能量平衡方程变为：

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial n} - k_l \frac{\partial T_l}{\partial n} = \rho L \frac{\partial F}{\partial t} \quad (11)$$

上式对于凝固和熔化过程均成立。

### 3.1.2 多组分材料的相变传热问题

两区域相变问题适用于纯物质的理想相变反应，实际上，大部分相变材料属于多组分材料，其重要特征是相变温度是一个区间，即在固相与液相之间存在一个固液混合的糊状区域，如图

3.2 所示。糊状区域与固-液两相的界面温度分别定义为  $T_{ms}$  和  $T_{ml}$ ，在糊状区域中，随着固相的增加，相变潜热逐渐释放，因此可以将潜热视为体积内热源进行处理，方程如下：

$$g(x,t) = \rho L \frac{df_s}{dt} \quad (12)$$

式中： $f_s$  为糊状区域内的固相成分。

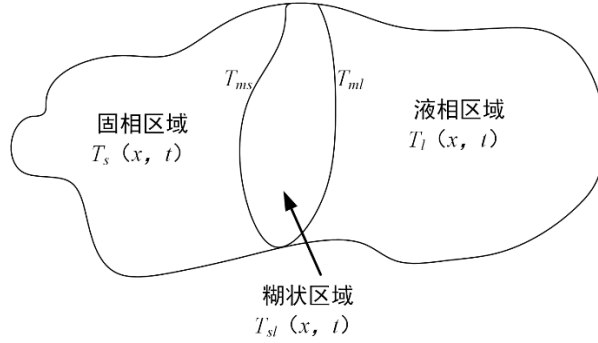


图3.2 多组分材料相变区域的凝固过程

对于图 3.2 的凝固过程做出以下假设： $t=0$  时液体温度为  $T_i$ ， $T_i$  大于  $T_{ml}$ ； $T>0$  时， $x=0$  的边界处温度突然降为  $T_0$ ， $T_0$  低于固液界面温度  $T_{ms}$ 。初始凝固状态下，两侧温度分别为  $T_{ms}$  和  $T_{ml}$ ，且向  $x$  正向移动，对该过程做出以下数学描述。

固相区域：

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\partial T_s}{\partial t}, 0 < x < s_1(t), t > 0 \quad (13)$$

其中， $a_s$  表示固相区的热扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )。

糊状区域：

$$\frac{\partial^2 T_{sl}}{\partial x^2} + \frac{g(x,t)}{k_{sl}} = a_{sl} \frac{\partial T_{sl}}{\partial t}, s_1(t) < x < s_2(t), t > 0 \quad (14)$$

其中， $s_1(t)$  和  $s_2(t)$  分别为固相界面和液相界面的位置。

将式 (14) 带入式 (12) 后，上式变为：

$$\frac{\partial^2 T_{sl}}{\partial x^2} + \frac{\rho L}{k_{sl}} \frac{df_s}{dt} = \frac{1}{a_{sl}} \frac{\partial T_{sl}}{\partial t}, s_1(t) < x < s_2(t), t > 0 \quad (15)$$

液相区域：

$$\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} = \frac{1}{a_l} \frac{\partial T_l}{\partial t}, x > s_2(t), t > 0 \quad (16)$$

固相界面:

$$T_s(x, t) = T_{sl}(x, t) = T_{ms}, x = s_1(t), t > 0 \quad (17)$$

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - k_{sl} \frac{\partial T_{sl}}{\partial x} = \rho L(1 - f_{sn}) \frac{ds_1(t)}{dt}, x = s_1(t), t > 0 \quad (18)$$

液相界面:

$$T_l(x, t) = T_{sl}(x, t) = T_{ml}, x = s_2(t), t > 0 \quad (19)$$

$$k_{sl} \frac{\partial T_{sl}}{\partial x} = k_l \frac{\partial T_l}{\partial x}, x = s_2(t), t > 0 \quad (20)$$

边界条件:

$$T_s(x, t) = T_0, x = 0, t > 0 \quad (21)$$

$$T_l(x, t) = T_i, x \rightarrow \infty, t > 0 \quad (22)$$

初始条件:

$$T_l(x, t) = T_i, x > 0, t = 0 \quad (23)$$

以上方程组中, 下标  $s$ 、 $l$  和  $sl$  分别表示固相区、液相区和糊状区域。

对于多组分物质的相变传热问题, 获得精确解的难度是极大的, 近似解虽然可以进行快速求解, 但是较大的误差使其难以运用到工程实际当中<sup>[53]</sup>, 目前这类问题大多通过数值计算方法进行求解。

### 3.2 相变传热问题的数值解法

在对相变传热问题进行数值求解时, 主要有以下几种处理方法<sup>[54]</sup>: (1) 自变量变换法, 主要手段是通过变换自变量, 将移动区的问题转换为固定区的问题。(2) 固定步长法, 固定步长法是一种比较经典的解法, 其核心是控制计算中空间和时间步长不变。(3) 焓法, 焓法的特点是将物质的焓作为因变函数, 不需要跟踪两相界面, 在求解过程中先求焓场再求温度场。(4) 变时间步长法, 这种方法来源于焓法, 它解决了固定时间步长后计算不易收敛的问题。(5) 显热容法, 这种方法的核心是将物质的相变潜热看成是小范围温度段内显热的增加, 把两相问题等效成单相非线性的导热问题, 求出温度场后再确定相变界面<sup>[55]</sup>。

Zivkovic<sup>[56]</sup>等提出了一种将简单相变材料封装在单一容器中的等温相变计算模型, 该数学模型建立在焓法模型的基础上。他们以实验证明了该模型的准确性, 结果表明, 在体积与传热面积相同的前提下, 相变材料在矩形容器中的熔化时间比在圆形容器中缩短了一半。Yue Hu<sup>[57]</sup>等建立了浮力驱动层流耦合传热数值模型对利用 PCM 预热的太阳能空气换热器进行数值模拟和实验证明, 然后利用该模型对太阳能中的换热器结构进行优化。李晓燕<sup>[58]</sup>等使用 FLUENT

软件的凝固/熔化模型对一种空调用相变蓄冷球的凝固过程进行数值模拟研究,得到了蓄冷球内温度场的分布图像和相界面的移动规律,并通过实验证明了数值模拟结果的有效性。全仓<sup>[59]</sup>等基于焓法模型,通过 FLUENT 软件研究了多管式相变蓄热器的换热影响因素,为了计算简便,将导热系数、潜热值、比热容等物性参数均假设为常数。陈才星<sup>[60]</sup>通过实验制备了复合相变材料,测定其各项物性参数后,使用显热容法对螺旋盘管蓄热器进行建模,并用 FLUENT 软件进行数值模拟。综上所述,目前通过商用 CFD 软件对相变传热问题进行求解的数学模型主要有焓法和显热熔法。

### 3.2.1 焓法模型

由能量守恒方程,可以将相变传热的微分方程表示为如下形式<sup>[61]</sup>:

$$\frac{\partial}{\partial x}(k \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(k \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(k \frac{\partial T}{\partial z}) + \dot{q} + \rho L \frac{\partial f_1}{\partial t} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (24)$$

式中:  $\dot{q}$  为体积热源功率、 $\rho$  为密度、 $L$  为相变潜热、 $C_p$  为显热比热容、 $f_1$  表示液相率。焓函数是温度的函数,代表显热比热容和潜热之和,其形式如下:

$$H = C_p T + L f_1 \quad (25)$$

可得焓与温度的关系为:

$$T - T_m = \begin{cases} \frac{H - H_s}{C_s} & H \leq H_s \\ \frac{H - C_{p0} T_m - L/2}{C_{p0} + L/2\varepsilon} & H_s \leq H \leq H_l \\ \varepsilon + \frac{H - H_l}{C_l} & T \geq T_l' \end{cases} \quad (26)$$

式中:  $T_s'$  和  $T_l'$  分别为材料相变开始和结束的温度,  $\varepsilon = (T_l' - T_s')/2$  表示相变半径,  $C_{p0} = (C_l + C_s)/2$  表示材料在相变区域内的近似比热容,  $H_s = C_s(T_m - \varepsilon)$  表示材料固态下的饱和比焓,其余符号含义相同,下标  $s$  表示固相,下标  $l$  表示液相。将式 (26) 带入式 (24),焓法的相变传热微分方程如下:

$$\frac{\partial}{\partial x}(k \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(k \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(k \frac{\partial T}{\partial z}) + \dot{q} = \rho \frac{\partial H}{\partial t} \quad (27)$$

求解式 (27) 得到焓场  $H(x, y, z, t)$ , 将  $H(x, y, z, t)$  带入式 (26) 就可以得到温度场分布。

### 3.2.2 显热容法模型

假设式 (24) 线性分布于相变区域, 则  $f_1$  可以表示为:

$$f_1 = \begin{cases} 0 & T \leq T'_s \\ \frac{T - T'_s}{T'_l - T'_s} & T'_s \leq T \leq T'_l \\ 1 & T \geq T'_l \end{cases} \quad (28)$$

将式 (28) 带入式 (24) 后整理得:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho \left( C_p + \frac{L}{T'_l - T'_s} \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (29)$$

设  $C_{p,e} = C_p + L / (T'_l - T'_s)$  为等效热容, 则  $C_{p,e}$  可定义为:

$$C_{p,e} = \begin{cases} C_s & T \leq T'_s \\ \frac{C_s + C_l}{2} + \frac{L}{T'_l - T'_s} & T'_s \leq T \leq T'_l \\ C_l & T \geq T'_l \end{cases} \quad (30)$$

将式 (30) 带入式 (24), 得到显热容法的相变传热微分方程:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = \rho C_{p,e} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (31)$$

通过求解式 (31) 可以得到温度场分布。

焓法与显热容法模型在仿真计算中都被证明了具有相当的准确性, 其中焓法模型适用于相变材料熔化后存在对流换热的情况, 而显热容法忽略了相变材料区域的动量方程, 可以直接得到区域内的温度场, 更直观方便, 适合于流动性不强的定型相变材料。

### 3.3 环肋式换热管传热模型的建立

本文采用 COMSOL Multiphysics 作为数值模拟软件。COMSOL Multiphysics 是一款基于全新有限元理论的大型数值仿真软件, 能够实现多物理场直接、双向、实时的耦合, 在全球领先的数值仿真领域得到广泛的应用。为了减少不必要的计算负荷, 节省计算机运算时间, 对模型做出如下假设:

- (1) 由于实验制备出的  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  蓄冷材料粘度较大, 忽略其反应过程中的流动性;
- (2) 在相变材料中以热传导的方式进行热量传递;
- (3) 忽略相变材料与翅片管的表面接触热阻;
- (4) 除换热流体进出口外, 计算区域外壁面均为绝热;

(5) 忽略重力的影响。

### 3.3.1 物理模型

本文所研究的翅片管类型为环肋圆管，由于其具有径向对称结构，使用 COMSOL 中的绘图模块建立二维轴对称模型，蓄冷器中的翅片管以蛇形排布，总长度可达几十米，为了简化模型，对其中的一段长 18cm 的传热单元进行数值模拟，将其传热规律认为是蓄冷器传热的一般规律。翅片管段传热区域和二维轴对称简化模型展示于图 3.3。

在该蓄冷单元中，换热管内为流体域，换热管外为翅片与相变材料填充域，流体域的上下端分别为换热流体水的出口和进口。为了消除翅片管首端与末端光管部分的影响，第一片与最后一环肋都以半片的形式插入。环肋换热管的造型种类丰富，但基本组成部分都是肋片与换热管，在常规蓄冷器中，以一款典型的环肋式换热管结构为参考，尺寸参数如表 3.1 所示。

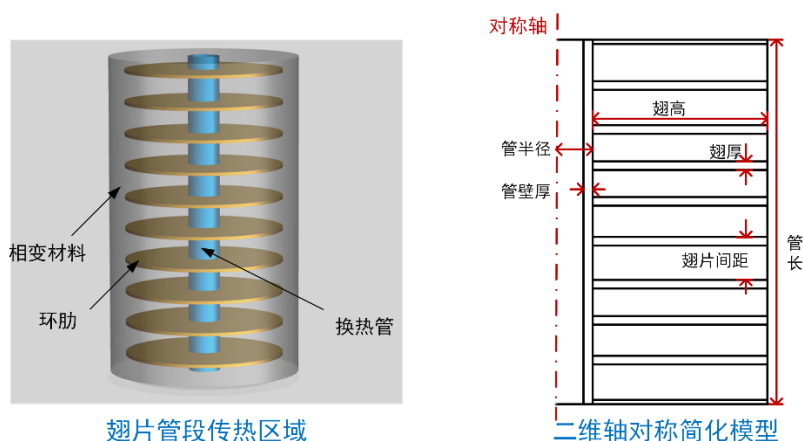


图3.3 物理模型简化示意图

表 3.1 物理模型尺寸参数

翅高 (mm)	翅厚 (mm)	翅片间距 (mm)	管半径 (mm)	管壁厚 (mm)
60	2	20	10	2

### 3.3.2 数学模型

由于制备出的  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  蓄冷材料流动性不强，可以视为定型相变材料，故采用显热容法模型进行数值求解更快捷。在一般的显热容法模型中，相变阶段的等效比热是根据显热容、潜热值和相变温度范围定义出来的，定义方法可查看上一节式 (30)。该方法将等效比热  $C_{p,e}$  分成三段，显然该分段函数并不连续，在仿真软件中会根据输入的潜热值和相变半径自动将其做



平滑处理,此时会默认材料具有对称的相变半径,相当于 DSC 图像是一个左右轴对称的峰型曲线。事实上,根据 DSC 测试结果,相变材料的 DSC 图像一般有较强的不对称性,以本次实验制备出的共晶盐蓄冷材料为例,相变阶段前期的 DSC 曲线斜率明显小于后期,理论模型下的 DSC 峰型和实际的 DSC 峰型对比如图 3.4 所示。

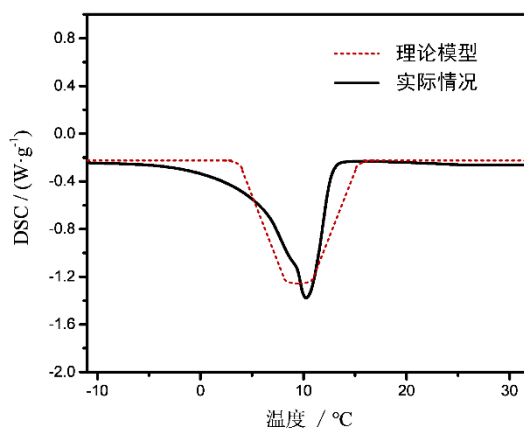


图3.4 理论模型和实际情况的DSC对比图

在 DSC 图像中,熔融吸热峰与基线围成的面积表征材料的焓值,围成的面积越大表示焓值越高。从图 3.4 可以看到,虽然峰的顶点温度是 10.1°C,但是材料在实际释冷过程中,在达到峰顶之前释放的冷量是高于达到峰顶之后的,甚至在 3°C之前还存在一部分潜热值,也就是说如果材料从 3°C以后开始释冷,那么实际释放出的冷量会低于测出的潜热值。同样的,在 12°C时,实际上材料已经将冷量完全释放,而理论模型中材料还有少量潜热。在数值模拟软件中,潜热值和相变半径是手动输入的,而根据 DSC 图像,难以确定准确的相变半径。上述情况会对仿真结果造成一定的误差影响,基于材料的物性参数测试曲线,可以对显热容法模型进行修正。

### 3.3.3 数学模型的修正

利用 DSC 可以得到相变材料比热容关于温度的曲线,使式(30)中  $C_{p,e}=y(T)$  是一条连续的函数曲线,既可以避免原模型中因为等效比热容的不连续跃升导致计算收敛困难,又可以使仿真模拟更为准确。在 DSC 测试中,试样处于线性程序控温环境,流入试样的热流速率收到精确控制,且热流速率  $dH/dt$  与试样的瞬间比热容成正比关系,可以表示为:

$$\frac{dH}{dt} = m_s C_{p,s} \frac{dT}{dt} \quad (32)$$

式中:  $m_s$  为试样的质量;  $C_{p,s}$  为试样的比热容。

则试样的比热容可以通过式(32)测定,在实际测定中,需要借助物性参数已知的标准蓝宝石作为参照物协助测定,具体操作步骤如下:

- (1) 在一定升温速率下，测定空试样盘的 DSC 曲线；
- (2) 在相同条件下测定标准蓝宝石的 DSC 曲线；
- (3) 在相同条件下测定试样的 DSC 曲线。

通过下列方程式，可以求出试样在任一温度下的比热容：

$$\frac{C_{p,s}}{C_{p,o}} = \frac{m_o y_s}{m_s y_o} \quad (33)$$

式中： $C_{p,o}$ 、 $m_o$ 、 $y_o$  分别为标准蓝宝石的比热容、质量和蓝宝石与空盘曲线之间  $y$  轴的量程差，下表  $s$  代表试样的相应值。

通过该方法获得了相变材料比热容关于温度的连续曲线，可以使用Origin软件将曲线拟合成式 (34)，作为关于共晶盐蓄冷数值模拟中材料的通用等效比热，实验和拟合曲线如图3.5所示，拟合公式中的常数列于表3.2，也可以直接将比热容-温度数据以插值函数的形式直接代替COMSOL中的比热容项，实现对显热容法模型中  $C_{p,e}(T)$  的修正。

$$y = \begin{cases} a_1 \exp(-x/a_2) + a_3 & x \leq 283\text{K} \\ a_4 \exp(-x/a_5) + a_6 & x > 283\text{K} \end{cases} \quad (34)$$

表 3.2 拟合公式中的常数

$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
0.0178683	-4.24944	2756.84819	67228.6	1.2264	1814.2512

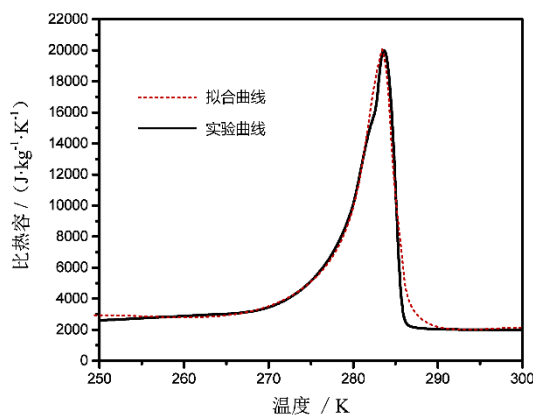


图3.5 基于材料的比热容曲线和拟合曲线

### 3.3.4 边界条件与求解器设置

选择COMSOL的流体传热物理场模型，翅片管内为流体域，其它部分为固体域。对于共晶盐相变材料的物性参数，密度与导热系数以插值函数的形式输入材料属性的密度与导热系数选项，具体数值见表2.6。不同工况下的比热容曲线如图4.3，同样以插值函数的形式输入材料属性

的比热容选项,比热率设置为1。换热管等非蓄冷材料部分的物性参数列于表3.3。除了换热管进口和出口外,模型的外壁面均设置为绝热。释冷过程中各材料域的初始温度为3℃,换热流体入口温度为15℃,入口速度为1m/s。求解配置中采用瞬态求解器,时间步长的设置较为重要,步长过大会影响模拟结果的精确性,过小会增加大量求解时间,经过反复比较验证,时间步长为1s时,收敛速度较快,且模拟结果与时间步长为0.5s或者0.8s的情况基本一致,故将时间步长设置为1s。

表 3.3 非蓄冷材料部分的物性参数

	材料	密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	导热系数 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	恒压热容 ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
换热管	铝合金	2700	180	900
环肋	铝	2700	210	880
换热流体	水	1000	0.5	4200

### 3.3.5 网格划分与无关性验证

建立二维轴对称的物理模型后,利用 COMSOL 软件的网格模块对物理模型进行网格划分。由于在二维模型上网格总数量会远少于三维模型,故在划分时力求精密细致。网格划分的基本原则是在矢量场如温度场、速度场变化较大处将网格加密处理,而在矢量场变化较小或对模拟结果影响较小处将网格稀疏化,这样的好处是提高了关键部位模拟的准确性,减少了次要部位的计算量<sup>[62]</sup>。本文的几何模型中,翅片与管壁尺寸远小于管热流体域和相变材料填充域的尺寸,由于本次研究中不关注流体的流动特性,所以换热流体域相对比较次要,将其网格稀疏化。管壁与翅片是传热的重要结构,起到了“桥梁”的作用,故采用结构化网格将其细致分层,贴近壁面的网格进行自动加密处理。流体域和相变材料填充域由于在数值计算中会进行结构尺寸上的调整,故采用非结构化网格进行划分,便于软件快捷地进行重新划分网格<sup>[63]</sup>。网格划分的局部效果示于图 3.6。经检验,划分后共 30126 个网格单元数,平均单元质量 0.896,最小单元质量 0.546,网格质量较高。

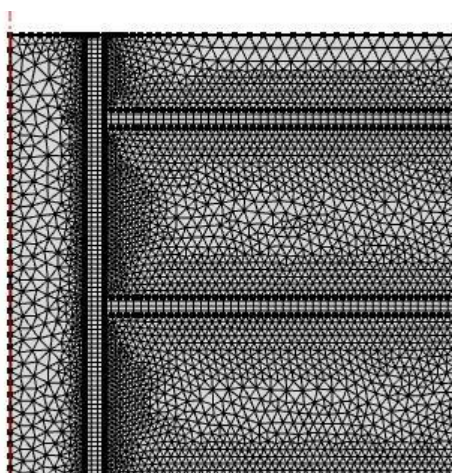


图 3.6 模型局部的网格划分示意图

为保证网格的可靠性，需要对网格进行独立性验证。通过改变换热流体域和相变材料填充域的最小网格尺寸改变网格总数，分别建立网格数为 30126、26836、22478、19877 的计算模型进行熔化释冷模拟，设置域探针监视相变材料填充域的比焓变化情况。结果如图 3.7 所示，四条焓值曲线基本重叠，网格无关性得到验证。

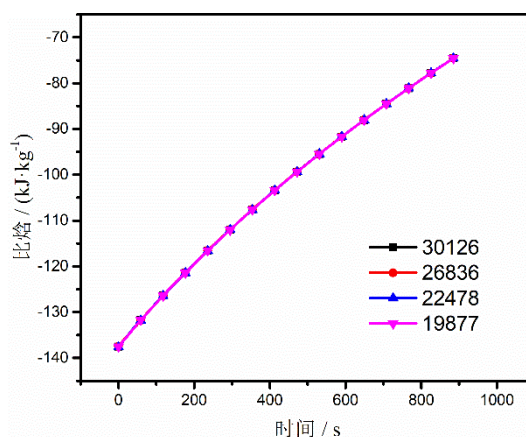


图 3.7 不同网格数量下相变材料域的焓值曲线

### 3.3.6 COMSOL 模型验证

本节设计圆管内熔化实验验证 COMSOL 模型的正确性。首先将相变材料填充在圆柱形铝合金管内，然后将热电偶伸入金属管中段的圆心位置，之后将入口用保温材料封住，金属管放入 3℃ 的恒温水浴内浸泡一段时间使材料完全凝固。实验时，将金属管取出，放入另一台 30℃ 的恒温水浴中，熔化材料并通过热电偶记录下管内圆心得温度变化曲线，如图 3.8 所示。实验装置的物理和几何参数列于表 3.4。

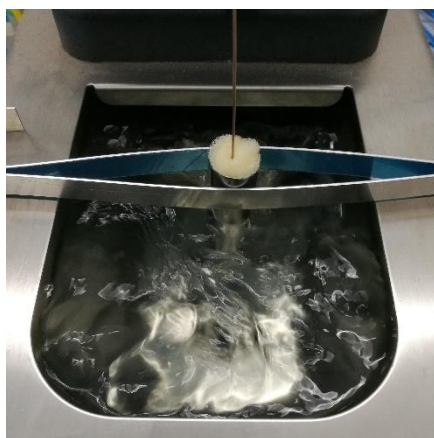


图 3.8 圆管内熔化实验

表 3.4 实验装置的物理和几何参数

管高度 (mm)	管外径 (mm)	管壁厚 (mm)	管导热系数 ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	管恒压热容 ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	管密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
120	20	0.5	180	900	2700

图3.9是实验数据与数值模拟结果的对比,其中,数值模拟分别用了修正前的数学模型和修正后的数学模型进行求解计算。可以看到,使用修正前的数学模型使圆管中心温度曲线有更明显的释冷平台,这是由于该模型将潜热值集中分布在材料的相变温度附近,使该时间段内释冷功率更高,减缓了温度上升的速度,修正后的数学模型反映出温度曲线上升较为平滑,这与实验结果更为贴近。事实上根据DSC曲线,材料在熔化前期的潜热值释放较为平缓,导致温度曲线并不会明显的相变平台,这与莫冬传<sup>[64-66]</sup>等研究人员在同类相变材料的实验中得到结果是一致的。在800s内,实验与仿真的圆管中心温度相对误差平均值为7.1%,因此,可以使用本模型研究相变蓄冷系统的性能。

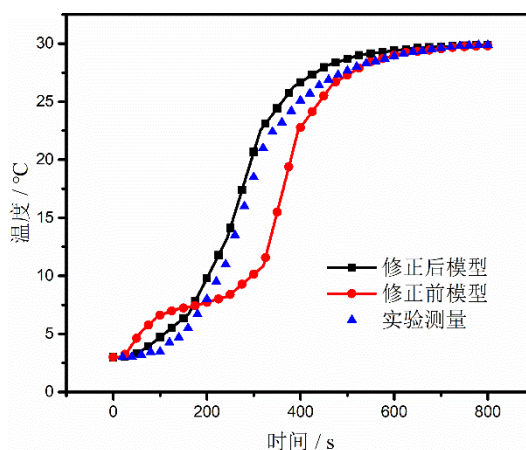


图 3.9 两种模型模拟与实验测量的圆管中心温度

### 3.4 本章小结

本章主要对共晶盐蓄冷器的数值模拟方法进行了讨论。首先介绍了相变传热的基本理论，通过综述其他学者对相变问题的数值模拟方法，确定了采用显热容法模型进行求解。然后介绍了基于 COMSOL 仿真软件的管翅式蓄冷器的物理模型、数学模型和网格模型，同时，发现了常规显热容法模型中存在的问题，提出基于材料的修正方法。最后通过圆管内熔化实验证明了修正后的显热容模型更符合实际情况，并对两种模型产生差异的原因做出解释，根据模拟与实验结果，管内温度的相对误差平均为 7.1%。本章还将材料修正后的等效热容-温度关系曲线进行公式拟合，该公式可应用于其它基于  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  蓄冷材料的数值模拟研究中。

## 第四章 共晶盐热衰减对释冷性能的影响

本章从共晶盐制备与优化实验中选取了两种典型的材料体系，选择典型的环肋式换热管结构进行换热性能的数值研究，比较了共晶盐材料热衰减对蓄冷器性能的影响，研究了改良后材料对性能的提升效果。由于蓄冷器的换热能力对蓄冷和释冷两种工况均适用，且其应用价值更多地体现在释冷过程中，所以本文的研究均集中在释冷阶段。

### 4.1 蓄冷器的实际工况与评价因素

#### 4.1.1 空调蓄冷系统的实际工况

图 4.1 是常规空调蓄冷系统示意图，相变蓄能箱内为共晶盐蓄冷材料，在夜间由室外制冷机进行蓄冷，白天通过室内机的换热管路向建筑内提供冷量。该系统主要有四个状态：

(1) 空调正常工作状态，V1、V4 阀关闭，V2、V3 阀打开。不需释蓄冷、释冷时，系统处于该状态。

(2) 蓄冷状态，V2、V3 阀关闭，V1、V4 阀打开。室外机通过水冷蒸发器，将冷量传递给载冷剂水，载冷剂通过相变蓄能箱内的换热器对相变材料进行蓄冷。

(3) 释冷状态，V2、V4 阀关闭，V1、V3 阀打开。此时载冷剂水充当了换热工质，通过循环水泵将蓄能箱内储存的冷量传至表冷器，再经过换热送至室内。

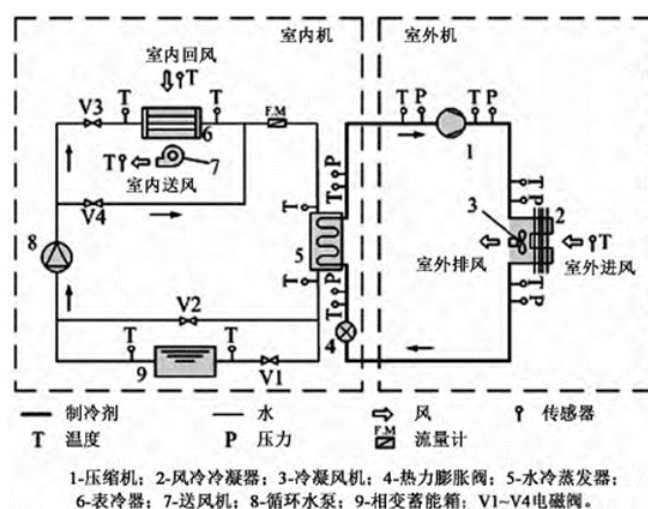


图 4.1 常规空调蓄冷系统示意图

在释冷阶段，根据热平衡关系可以建立如下方程：

$$q_i = c_h q_m (T_{h1} - T_{h2}) \quad (35)$$



式中:  $q_i$  为系统释冷率 (kW),  $c_h$  为换热流体比热容 (kJ/(kg·°C)),  $q_m$  为换热流体质量流量 (kg/s),  $T_{h1}$  和  $T_{h2}$  分别为换热流体进出口温度。

普通家用空调的制冷量在 2.8kW 至 3.2kW 之间, 考虑到换热过程中的能量损失, 相变蓄冷空调系统释冷时的功率应该达到 3.5kW 才可以满足供冷要求, 低于 3.5kW 可能会影响室内热平衡和用户舒适性。标准空调机组的供回水温度为 7°C/12°C, 供水管道内流速一般为 1-2m/s, 这是各大厂家通过无数的试验总结出的最适当、最经济的工况参数。然而对于相变温度在 8-12°C 的蓄冷空调来说, 回水温度即换热流体入口温度, 它与蓄冷材料相变温度的温差过小会导致换热困难, 回水温度过高又会使空调出风口换热温差减小, 升高出风口温度。所以在保持要求的释冷功率下和释冷时间下, 适当提高回水温度, 控制在 12-16°C。

#### 4.1.2 释冷性能的评价因素

在常规换热器设计中, 对于换热功率  $Q$  有以下方程:

$$Q = KF\Delta t_m \quad (35)$$

式中:  $K$  为等效传热系数,  $F$  为换热面积,  $\Delta t_m$  为换热流体的对数平均温差。

显然, 对于换热器而言, 不管造型尺寸如何, 在工程应用中首先考虑的是换热功率。同样, 释冷功率也是评价蓄冷器的工作性能的重要指标。在蓄冷空调系统中, 相变材料释放的冷量用来代替蒸发器冷却空调回水, 所以在释冷工况下要求保持恒定的换热功率, 考虑到换热过程中的能量损失, 释冷功率应高于空调的额定制冷量, 达到 3.5kW 以上。在 COMSOL 软件中, 可以监测换热管内壁单位面积的法向热通量, 将其作为传热单元的释冷功率。

同时, 一台蓄冷器不仅要满足释冷功率的大小, 还应当使释冷的时长满足工程需要, 考虑到蓄冷器中一根换热盘管的总长度过短会导致换热时间紧张、换热不充分, 过长会导致流阻增大、提高水泵功耗。假设换热盘管总长 15m, 则内径 16mm 换热管的单位面积释冷功率需达到约 5kW/m<sup>2</sup> 才能够满足供冷要求。本文将从开始释冷到功率降低至 5kW/m<sup>2</sup> 的时间称为有效释冷时间。

### 4.2 共晶盐复合材料热衰减对释冷性能的影响

共晶盐的热衰减是其材料特性, 通过 DSC 测试, 经过 200 次循环的共晶盐材料会产生一定程度的潜热值下降, 本节通过数值模拟, 采用改良前和改良后的共晶盐材料热物性数据, 研究其热衰减对换热器性能的影响, 同时分析了改良后材料的优化效果。

#### 4.2.1 材料热循环前后的 DSC 曲线对比



根据实验结果,选择以传统 CMC 为增稠剂的复合材料作为典型的改良前材料,以 PAC 为增稠的作为改良后材料,图 4.2 展示了两种材料在循环前和循环后的 DSC 测试结果。

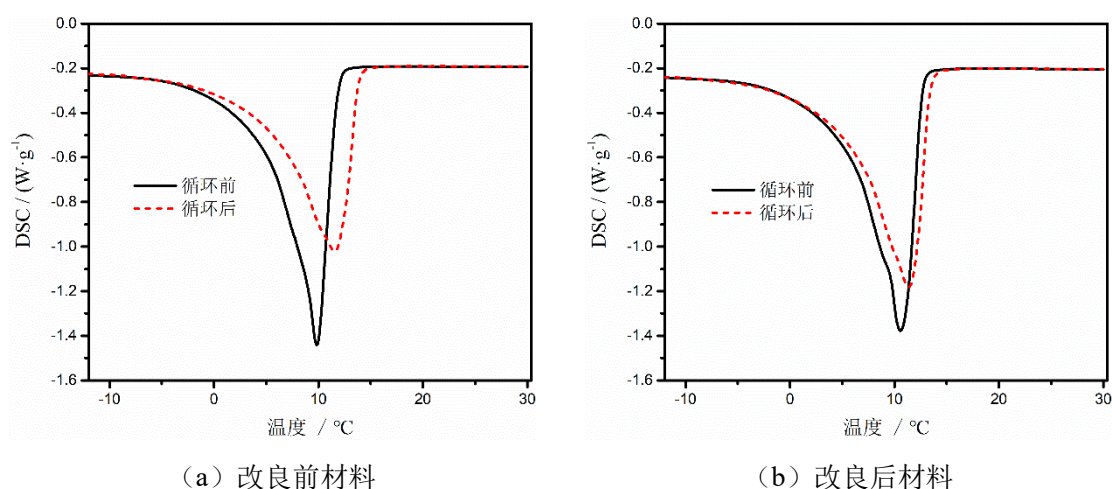


图 4.2 两种材料循环前后的 DSC 测试结果

根据 DSC 对比图,发现共晶盐复合材料的循环热衰减并非简单的潜热值下降。从图 4.2 可以看出,循环后熔点之前的曲线斜率变小,熔点之后的曲线斜率基本不变,说明潜热值的下降更多地集中在相变温度之前,潜热值分布整体上向温度更高的方向偏移。

图 4.2 (a) 中,循环后材料的相变温度有明显变化,大约升高了  $2^{\circ}\text{C}$ ,大部分的潜热值集中在  $10^{\circ}\text{C}$  之后。这可能是因为 CMC 的耐盐性较差,多次循环后其增稠悬浮性能下降,导致材料体系内的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分离沉淀,而纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的熔点是  $32.4^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  起到降低熔点的作用,体系未沉淀的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  减少导致相变温度有所回升。

图 4.2 (b) 中, PAC 作为增稠剂明显改善了这种现象,相变温度升高约  $0.8^{\circ}\text{C}$ ,虽然 DSC 曲线的整体变化趋势是相同的,但是大部分潜热值仍集中在  $10^{\circ}\text{C}$  附近, DSC 曲线的变化较小,进一步体现了该材料的循环稳定性更好。

根据两种材料的 DSC 曲线,同样采用三步法做出比热容-温度曲线,由于 COMSOL 软件比热容项默认的温度单位为 K,故将横坐标单位进行换算,结果如图 4.3 所示。

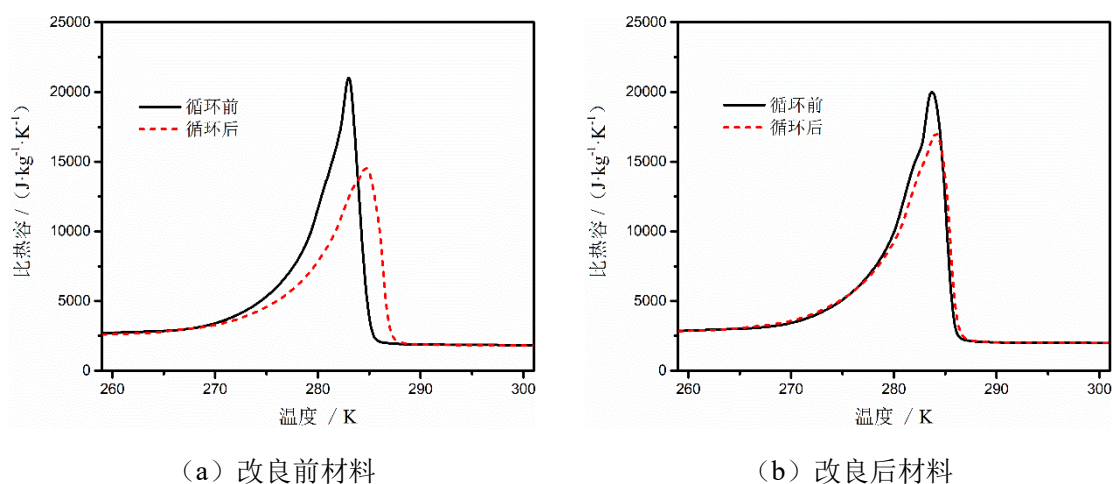
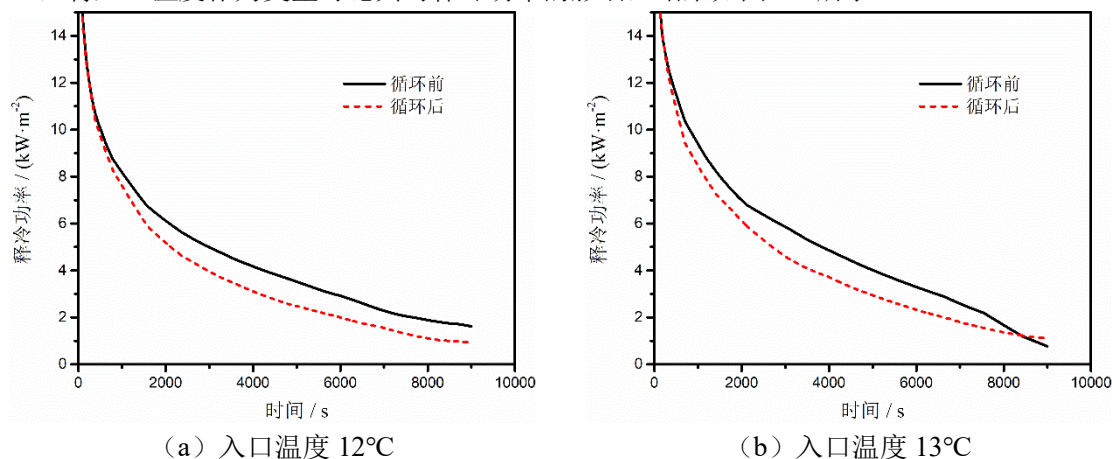


图 4.3 两种材料循环前后的比热容-温度曲线

#### 4.2.2 材料热衰减对释冷性能的影响

采用前文建立的典型环肋式换热管模型对释冷过程进行数值计算，研究共晶盐材料热衰减对其性能的影响。鉴于改良前的材料体系循环后潜热值降低较多，热衰减现象较为明显，将其作为计算中的相变材料。

考虑到空调系统的回水温度较低，且共晶盐热衰减中有明显的相变温度升高现象，这两者共同作用会使换热温差减小，成为影响换热效果的重要因素。所以保持换热流体入口流速为 1m/s，将入口温度作为变量讨论其对释冷功率的影响，结果如图 4.4 所示。



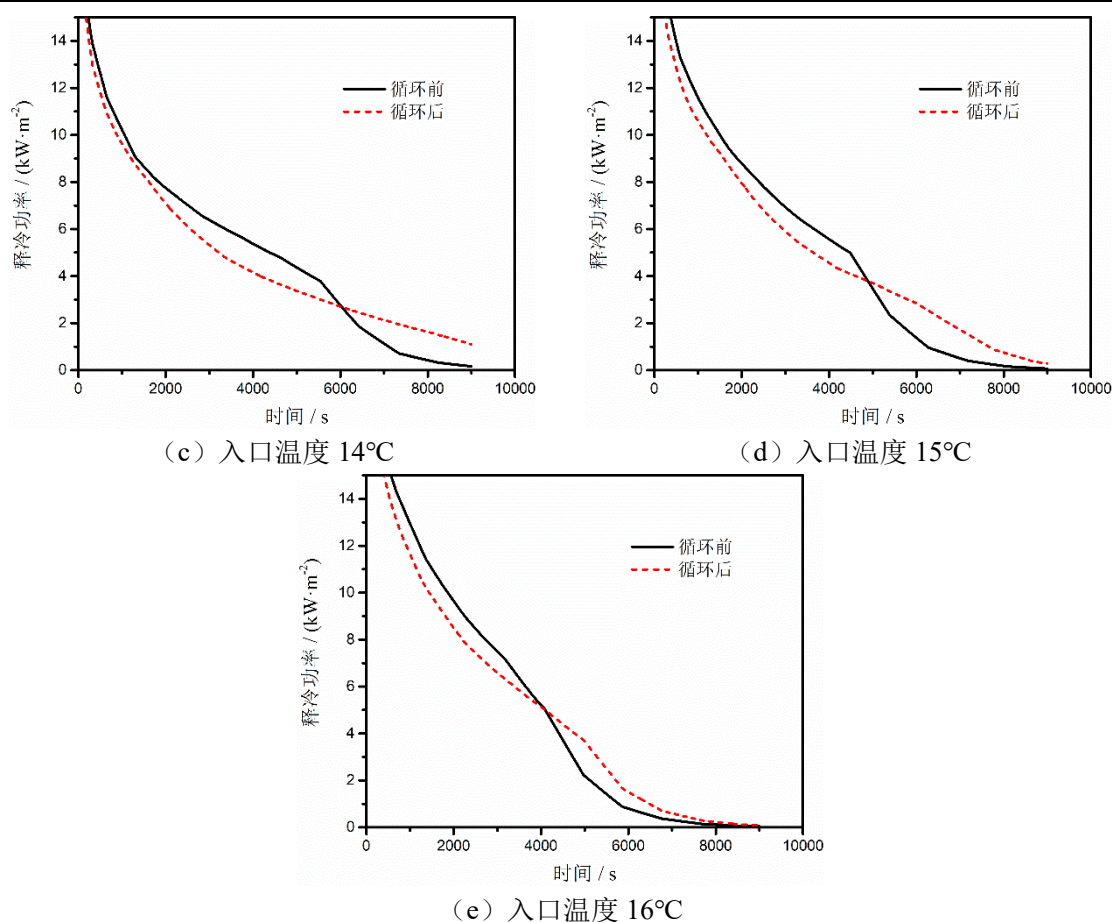


图 4.4 不同入口温度下，改良前材料热衰减对释冷功率的影响

根据图 4.4，随着换热流体入口温度的升高，材料循环前的释冷功率曲线有以下两个明显特征：（1）相变平台逐渐明显，入口温度较低时释冷功率随时间稳定下降，在入口温度 15°C 下约 4500s 时刻出现了明显的功率下滑，这说明 4500s 前相变材料潜热值的集中释放维持了一定时间的较高的释冷功率，但是由于总能量有限，在该时刻难以继续维持；（2）以曲线上释冷功率明显下滑的点为界，在此之前的部分称为释冷前期，之后的部分称为释冷后期。同一时刻下释冷前期的功率提高，释冷后期功率明显减少，其原因是更大的换热温差提高了换热功率，但由于总能量守恒，在某时刻下能量不足会导致功率下降。

材料循环后的释冷功率曲线走势规律相同，但是相变平台出现得更晚，也需要更大的换热温差，在入口温度 16°C 下约 5000s 时才出现了较为明显的功率下滑，释冷前期的功率低于循环前，释冷后期的功率高于循环前。考虑到实际工况下需要达到  $5\text{kW/m}^2$  以上的释冷功率才可满足供冷要求，而整体上循环后的材料在较高功率段的持续时间显著减少，这是共晶盐材料热衰减产生的不利影响。表 4.1 列出了不同入口温度下，改良前材料循环前后的有效释冷时间。可以看到，蓄冷器的有效释冷时间随着换热温差的增大而增长，相同换热温差下，经过 200 次工作循环后有效释冷时间显著降低。有效释冷时间的下降比例如图 4.5 所示，换热温差从 2°C 升至

6℃的下降比例分别为 32.5%、30.0%、26.8%、18.8%和 1.4%，说明换热温差越小，共晶盐的热衰减对释冷性能的影响越大。

表 4.1 材料循环前后的有效释冷时间

入口温度/℃	循环前的有效释冷时间/s	循环后的有效释冷时间/s
12	2982	2012
13	3837	2700
14	4383	3210
15	4476	3636
16	4095	4036

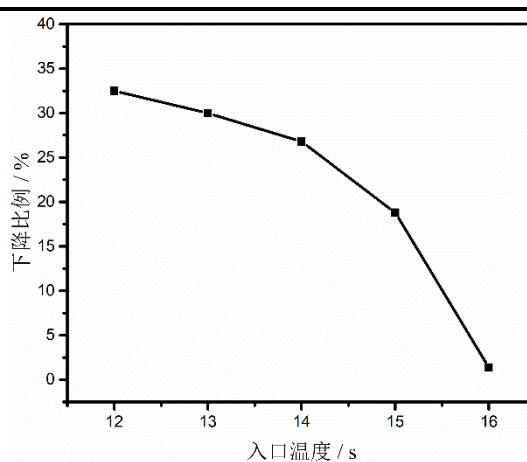
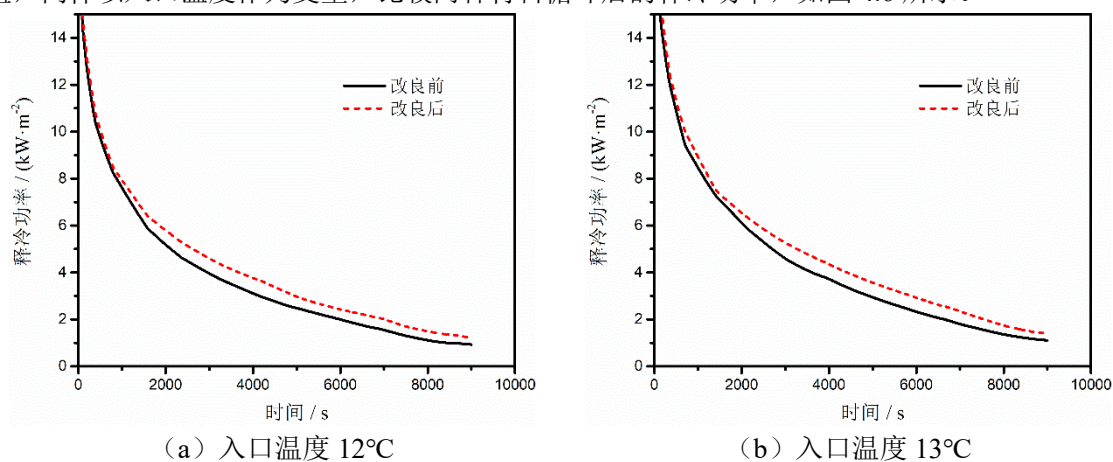


图 4.5 材料循环前后有效释冷时间的下降比例

### 4.2.3 改良后材料对释冷性能的提升

经过 200 次热循环后，以 PAC 为增稠剂的样品比以 CMC 为增稠剂的样品拥有更高的潜热值，同样以入口温度作为变量，比较两种材料循环后的释冷功率，如图 4.6 所示。





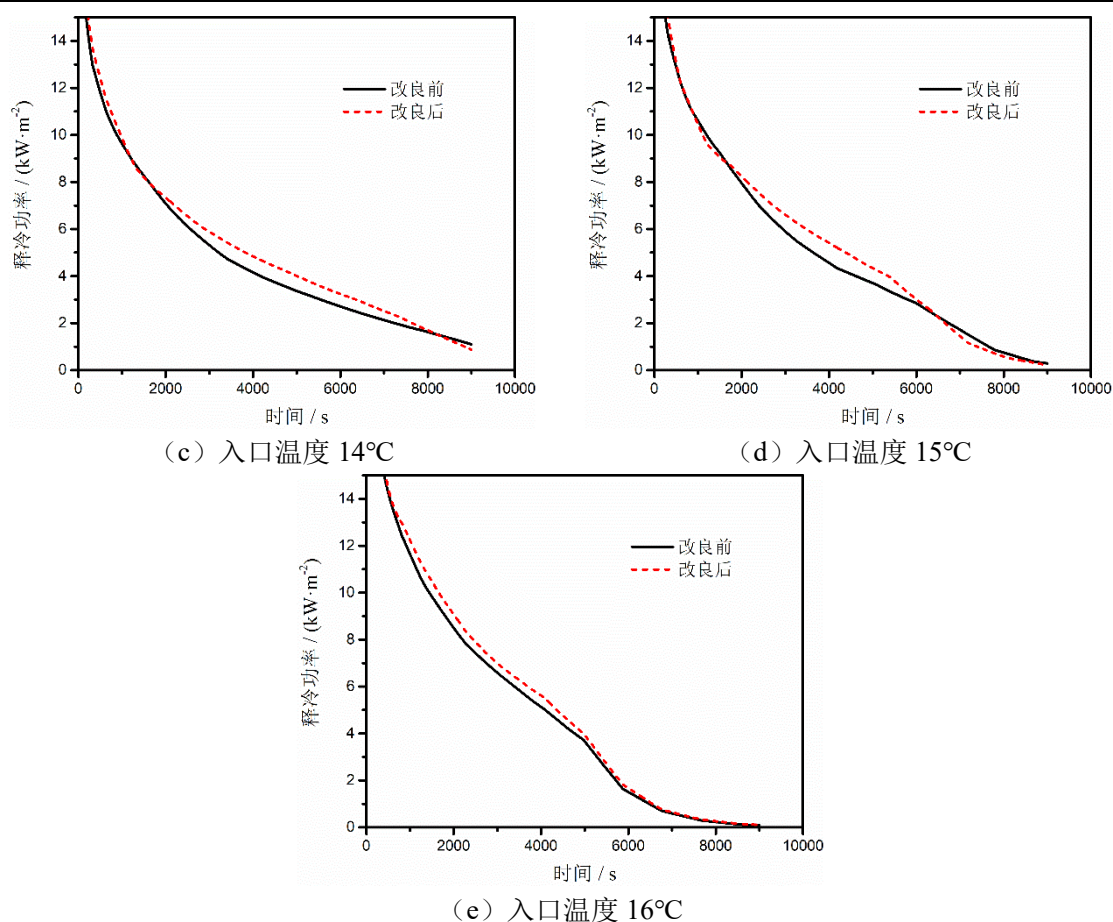


图 4.6 不同入口温度下，两种材料循环后的释冷功率

改良后材料由于潜热值更大，相变温度更低，整体的释冷功率均大于改良前材料，在入口温度较低时这种优势更为明显，随着入口温度升高至 16°C，改良后材料在 9000s 内的释冷功率仍基本高于改良前材料，说明改良后材料对释冷性能的提升效果很好。将不同入口温度下，两种材料循环后的有效释冷时间列于表 4.2，可以看到，改良后材料的有效释冷时间有明显的增加，增加比例如图 4.7 所示。换热温差从 2°C 升至 6°C 的增加比例分别为 30.8%、21.1%、19.0%、20.4% 和 8.1%，整体呈下降趋势，说明在空调蓄冷系统中使用改良后的相变材料可以增加约 10-30% 的供冷时间，且换热温差在 2°C 时，提升效果最好。

表 4.2 两种材料循环后的有效释冷时间

入口温度/°C	改良前材料的有效释冷时间/s	改良后材料的有效释冷时间/s
12	2012	2631
13	2700	3270
14	3210	3820
15	3636	4377
16	4036	4362

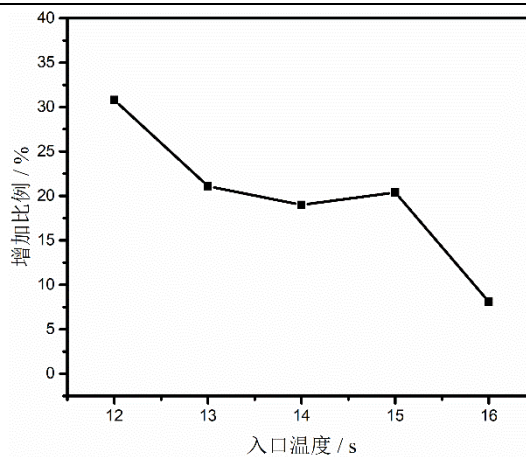


图 4.7 改良后材料有效释冷时间的增加比例

### 4.3 本章小结

本章首先针对相变蓄冷空调系统的实际工况，确定了换热流体的入口参数，并且认为换热单元释冷功率达到  $5\text{kW/m}^2$  以上才可以满足供冷要求，并且持续的时间越长越好；然后挑选上文实验中以 CMC 为增稠剂的样品为改良前材料，以 PAC 为增稠剂的样品为改良后材料，根据实验数据比较了两循环前后 DSC 曲线的差异，并做出比热容-温度曲线带入仿真；最后选取了一种典型的环肋换热管结构，以入口流体温度为变量，研究了材料热衰减对释冷性能的影响以及改良后材料对性能的提升效果，主要结论如下：

（1）改良前材料热衰减后潜热分布整体上向温度更高的方向偏移，且相变温度升高了约  $2^\circ\text{C}$ ，改良后材料的相变温度升高了约  $0.8^\circ\text{C}$ ，DSC 曲线的变化较小。

（2）改良前材料热衰减后释冷功率保持在  $5\text{kW/m}^2$  以上的有效释冷时间下降，随着换热温差从  $6^\circ\text{C}$  降低至  $2^\circ\text{C}$ ，下降比例从 1.4% 提高到 32.5%。

（3）改良后材料提高了整体的释冷功率和有效释冷时间，随着换热温差从  $6^\circ\text{C}$  降低至  $2^\circ\text{C}$ ，有效释冷时间的增加比例从 8.1% 提高到 30.8%。

## 第五章 环肋式换热管传热规律与结构优化

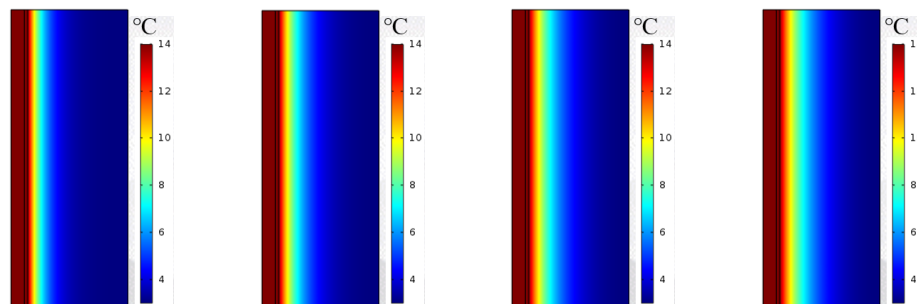
相变材料较低的导热系数和流动性导致材料域的热阻极大，是导致换热困难的主要原因，因此对换热管翅片的研究与优化是提高换热器性能的关键。本章在前述模型的基础上，首先对环肋式换热管的强化传热进行数值研究，通过分析环肋传热的规律和特点，找出常规环肋管传热过程中存在的问题；然后基于此提出一种开叉型环肋结构，并比较了其强化传热的效果；再通过改变开叉型环肋管的结点距离、翅厚比、跨距等结构参数找到最佳设计点；最后讨论了不同换热流体入口温度、速度对开叉型环肋管传热性能的影响，为蓄冷器中的换热管结构设计提供一定的理论依据。

### 5.1 环肋式换热管的强化传热规律

#### 5.1.1 环肋的强化传热效果

增加肋片是相变储能系统中常用的增强传热能力的方法，金属材料的肋片一方面增大了传热面积，一方面降低相变材料域的热阻，有效的强化了传热效果。在换热流体流速  $1\text{m/s}$ ，入口温度  $14^\circ\text{C}$  的工况下，分别建立光管和典型环肋管的计算模型，通过数值模拟比较两种换热管传热效果的差异，释冷过程  $9000\text{s}$  内截面的温度分布情况如图 5.1 和图 5.2 所示。光管外相变材料的传热完全依靠自身的热传导，而根据测试结果，材料本身的导热系数很低，最高值不到  $1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，可以看到仅贴近管壁部分的材料升温较快，稍远区域的传热变得极其缓慢，在释冷  $9000\text{s}$  后传热区域内仍存在大量未相变的储能材料。

增加铝合金肋片后，首先升温的是贴近肋片表面的部分，然后再向外扩展，这得益于肋片较高的导热系数。从径向看，由于肋片的强化换热作用，管壁附近材料升温速度得到极大地提高， $4500\text{s}$  时传热区域内的材料基本全部达到了相变温度，这是由于在三维空间里，环形的肋片增加了数倍于管壁的传热面积，并且肋片整齐的排布间隔让传热面在三维空间的轴向均匀分布，不仅减小了相变材料之间的轴向热阻，而且达到良好的空间利用率。



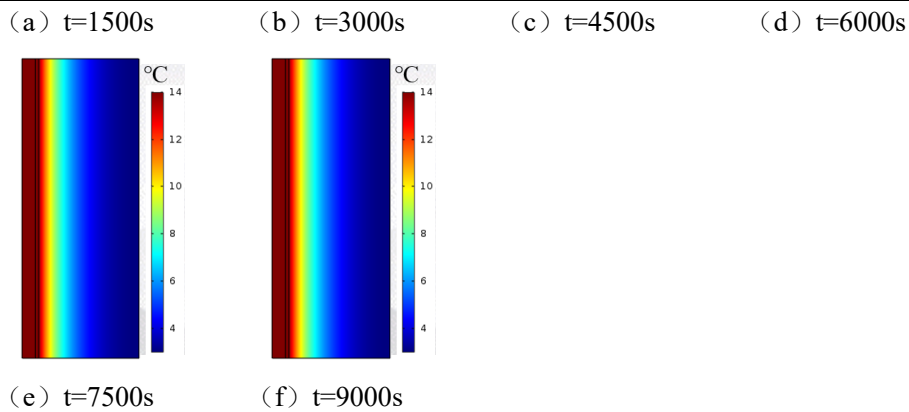


图 5.1 光管释冷过程的温度云图

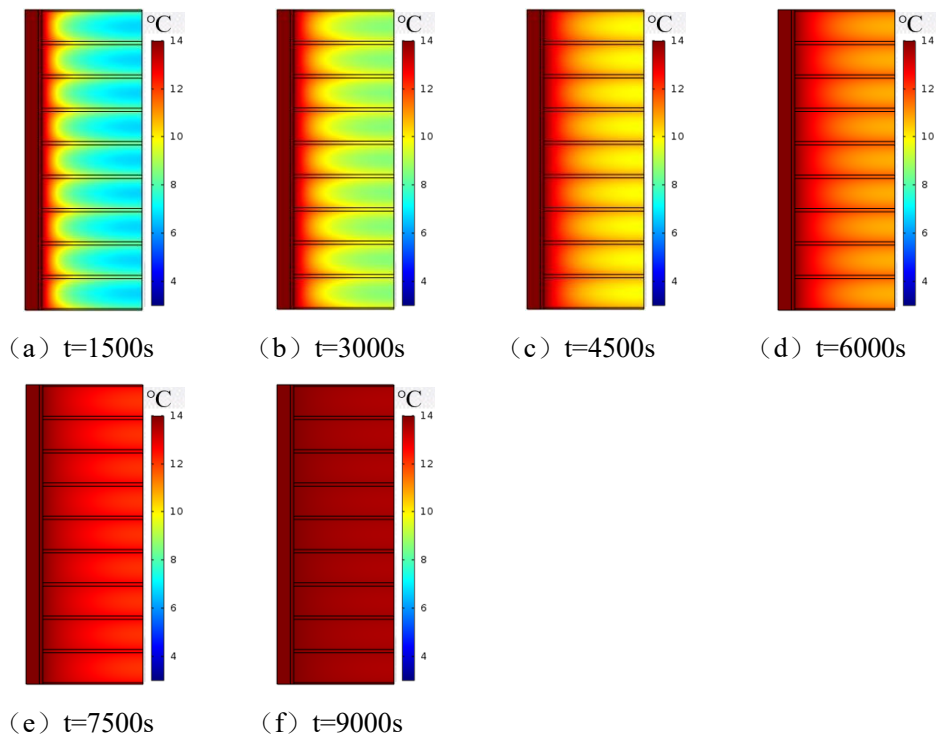


图 5.2 环肋管释冷过程的温度云图

### 5.1.2 传热能力的评价因素

由于计算模型将相变材料整体作为固相进行求解，材料域内并没有液相和固相之分，所以无法通过观察液相率的方式比较相变速率。根据实验测试结果，相变材料的温度高于  $12^{\circ}\text{C}$  后潜热值基本已经全部释放，所以可以以  $12^{\circ}\text{C}$  为界，假设低于  $12^{\circ}\text{C}$  的材料处于“凝固”状态，高于  $12^{\circ}\text{C}$  的材料达到“熔化”状态。通过调节图例的温度范围，可以观察到图 5.3 所示的环肋管释冷过程中的固液相分布情况，其中蓝色区域代表固相，红色区域代表液相。整体上，熔化区域沿着肋



片从管壁向外扩展，在 7410s 时材料正好全部熔化。将从开始释冷至相变材料全部熔化所经过的时间称为熔化时间，熔化时间可以用来表征肋片强化换热的能力，时间越短说明该肋片结构的强化换热的能力越强。

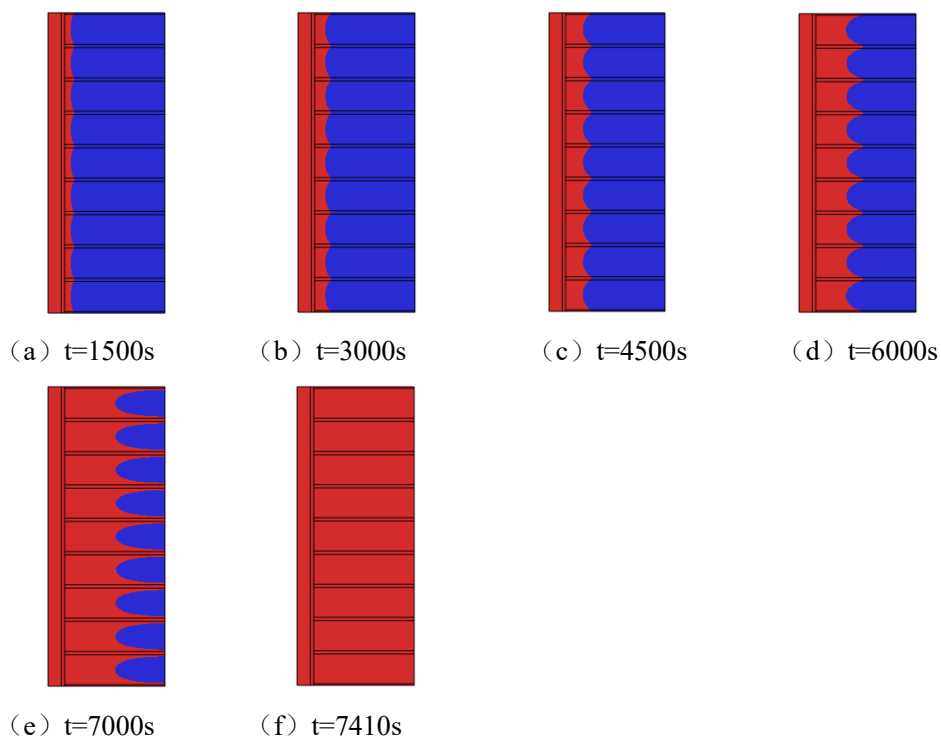


图 5.3 环肋管释冷过程的固液相分布情况

在蓄冷系统中，相变材料的焓主要包括显热与潜热两部分，可以表示材料包含能量的多少。释冷时，由于相变材料吸热熔化，吸热过程表现为焓的增加，其增量代表释冷量，增加的快慢可以体现释冷功率的大小。单位质量材料的焓称为比焓，通过材料域的比焓曲线可以得到材料剩余的能量信息，由于输出的是冷量，初始比焓是一个负值，相同时间下材料比焓的绝对值越低说明剩余的能量越少。

图 5.4 反映了光管与环肋管释冷过程中材料比焓的变化情况，两者初始的比焓相同，采用环肋管传热时，材料的比焓上升速度明显大于光管工况，说明采用环肋可以大大提高传热速度，根据图像，其比焓上升的斜率随时间减小，说明释冷功率不断减小。结合图 5.3 和图 5.4，在环肋管工况下材料正好完全熔化时，其比焓值约为  $-27\text{kJ/kg}$ ，故可以根据材料的比焓曲线，将开始释冷至比焓升高到  $-27\text{kJ/kg}$  经过的时间作为熔化时间。采用典型环肋式换热管的熔化时间为 7410s，该熔化时间较长，所以需要肋片结构进行优化调整。

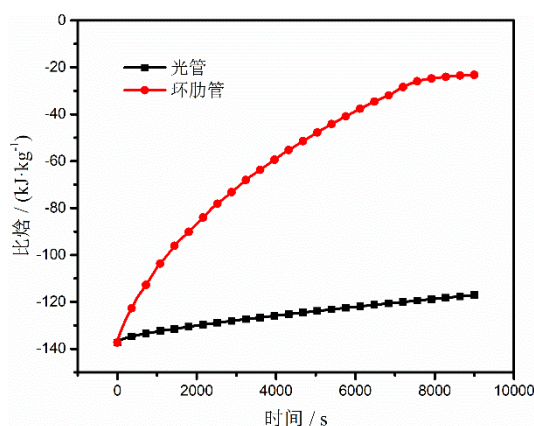
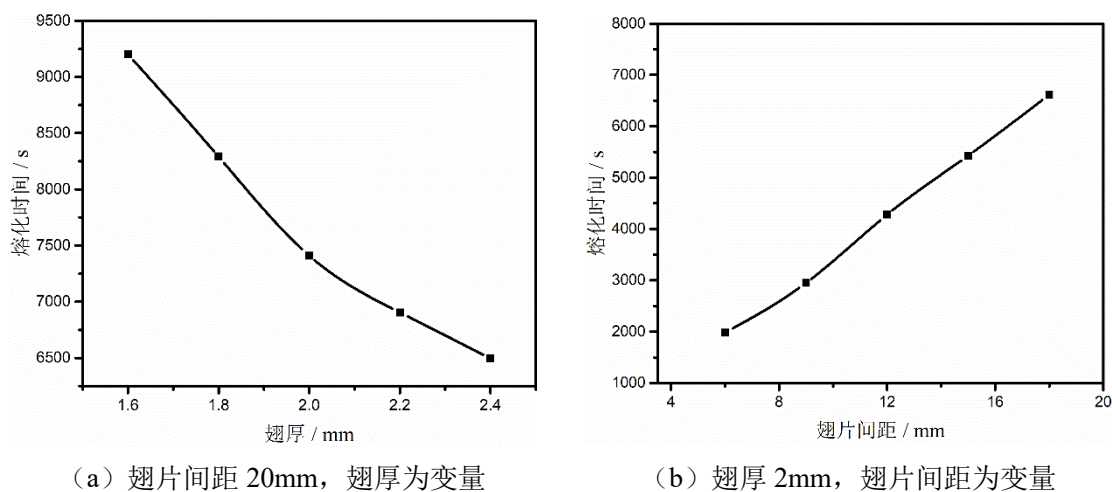


图 4.4 光管与环肋管释冷过程中材料比焓的变化情况

### 5.1.3 环肋结构的优化

#### 5.1.3.1 翅厚和翅片间距对传热的影响

分别以翅厚和翅片间距为变量，保持其他参数不变，比较材料的熔化所用时间，其结果如图 5.5 所示。可以看到，增加翅厚和减小翅片间距均能够缩短熔化时间，这是因为两者都增大了翅片与相变材料的传热面积，但都是建立在增加翅片用量的基础上，这会导致相同传热区域内相变材料体积的减少和翅片成本的增加，比较合理的方法是保持相同的翅片用量，改变翅厚与翅片间距对熔化时间进行讨论。



(a) 翅片间距 20mm，翅厚为变量

(b) 翅厚 2mm，翅片间距为变量

图 5.5 翅厚与翅片间距对熔化时间的影响

在环肋情况下，只要总翅厚相同即可保证翅片用量相同，表 5.1 列出了保持总翅厚 20mm 情况下的几种肋片结构，图 5.6 比较了采用各翅片结构的熔化时间。随着翅片间距和厚度的减小，熔化时间逐渐缩短，说明采用“薄而密”的翅片结构比采用“厚而疏”的翅片结构的强化传热效果更好。在相变材料域中，材料较低的导热系数使材料与材料之间的热传导非常困难，在“薄

而密”的翅片结构中，虽然每一片翅片的径向传热能力减弱，但是总体上与相变材料的接触面积大大增加，并且更小的翅片间距减小了材料与材料轴向热传导的厚度，降低了翅片间隔内的轴向热阻。根据图 5.6 的曲线趋势，在翅片间距小于 12mm 后熔化时间的下降速率明显变小，考虑到较小的翅片间距和翅厚会增加换热管建造难度，所以采用翅片间距 12mm，翅厚 1.25mm 的结构最为合适，该工况下的熔化时间为 6372s。

表 5.1 总翅厚 20mm 情况下的翅片结构方案

结构编号	1	2	3	4	5
翅片间距 (mm)	6	9	12	15	18
翅片数量 (片)	31	21	16	13	11
翅厚 (mm)	0.65	0.95	1.25	1.54	1.82

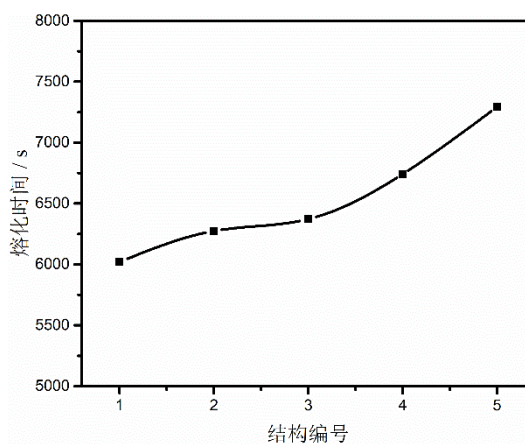
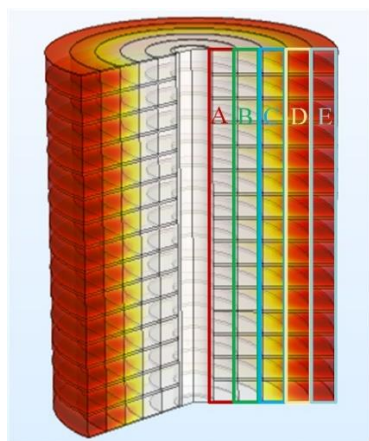


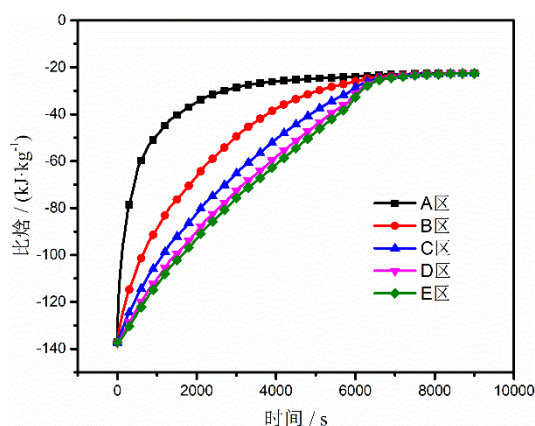
图 5.6 翅片用量相同时，结构对熔化时间的影响

### 5.1.3.2 开叉型环肋的强化传热效果

上文的温度云图反映出释冷过程中，熔化区域总是沿着换热管壁和肋片表面向外扩散，径向上距离换热管壁越远的材料熔化得越慢，将相变材料区域沿径向平均分成 5 个区域，径向分区示意图和 5 个区内材料的比焓情况如图 5.7 所示，其中各区内不包含肋片部分。



(a) 径向分区示意图



(b) 释冷过程中各区材料的比焓情况

图 5.7 不同径向区域内材料的比焓情况

由图 5.7 (b) 可以看到, 释冷过程中各区材料的比焓升高速度差异巨大, 相变材料从 A 区至 E 区的熔化速度依次降低, 且降低幅度越来越小, D 区与 E 区材料的熔化速度基本相同, 说明在释冷时, 越靠近换热管壁的相变材料释能越快, 远离管壁的材料熔化速度对整体熔化时间影响较大。这是因为在靠近换热管壁的区域, 管壁与肋片共同作用, 加强了传热效果, 而在远离管壁的 D、E 区只有肋片的作用, 所以需要针对离管壁较远的区域进行强化传热。

为了缩短相变材料整体的熔化时间, 需要对远离换热管壁的肋片结构进行优化, 根据前述的环肋强化换热规律, 对肋片末端进行开叉设计, 开叉型环肋的截面示意图如图 5.8 所示。

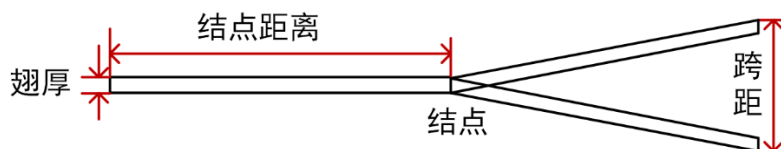


图 5.8 开叉型环肋的截面示意图

采用表 5.2 中的结构参数建立开叉型环肋管热管的物理模型, 在 COMSOL 中以相同工况进行数值计算。图 5.9 是其释冷过程中的固液相分布情况, 5300s 熔化区域达到肋片的结点处后沿着开叉肋片快速延伸, 在短时间内全部达到熔化状态。这是因为优化后的肋片结构在结点之后具有更大的传热面积, 提高了这部分空间内肋片的分布密度, 使离换热管壁较远区域材料的融化速度得到提升。

表 5.2 开叉型环肋的结构参数

翅高 (mm)	翅厚 (mm)	翅片间距 (mm)	结点距离 (mm)	跨距 (mm)
60	1.25	12	30	6

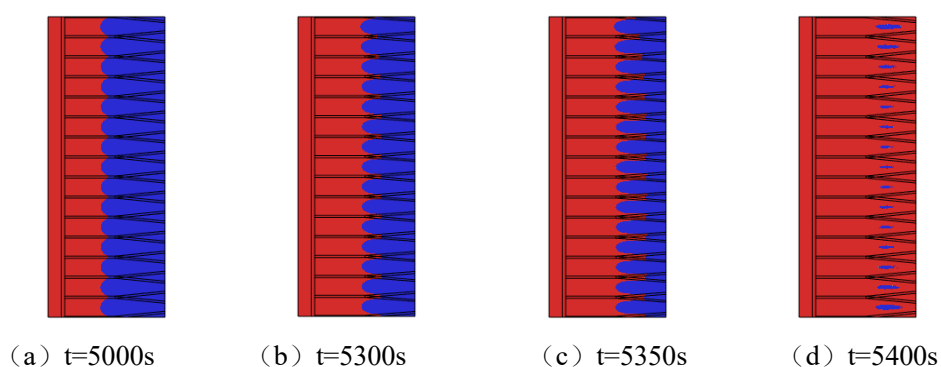


图 5.9 开叉型环肋管释冷过程中的固液相分布情况

图 5.10 是开叉型环肋管释冷过程中不同径向区域材料的比焓情况,相比于优化前,C、D、E 区的材料比焓上升速率有了显著提高,其中 D 区的提升效果最大,材料释能速度甚至超过了 C 区。由于“短板”区域的传热性能得到提升,由图 5.11 可以看到优化后整体材料熔化时间仅需 5613s,相对于优化前的典型环肋式换热管缩短了 24.3%。

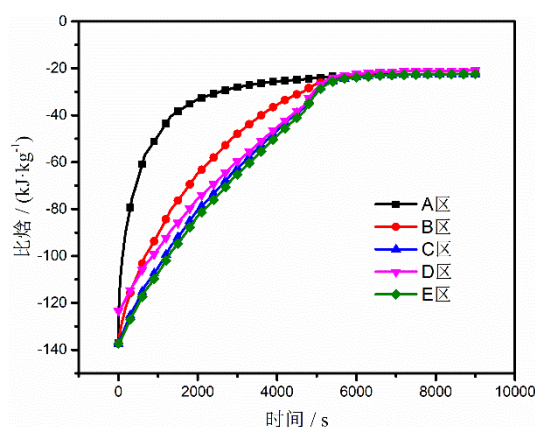


图 5.10 开叉型环肋管不同径向区域材料的比焓情况

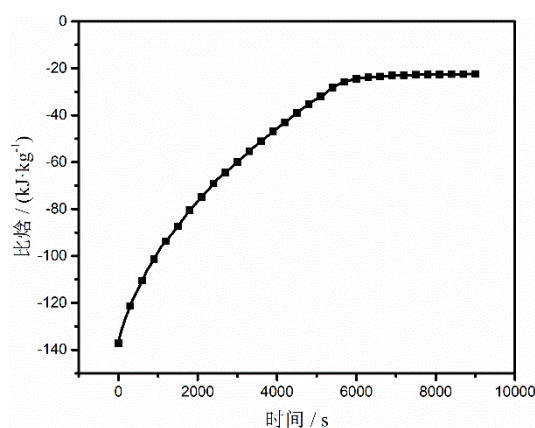


图 5.11 开叉型环肋管中材料的比焓情况

## 5.2 开叉型环肋的最佳结构参数

### 5.2.1 结点距离对传热的影响

在翅高 60mm 的情况下，每隔 5mm 采用 20mm 至 50mm 的结点距离构造分叉型环肋，比较不同的结点距离在释冷过程中对传热的影响。为了进行更直观的对比，选取特定时刻 5350s 对各结构下局部的固液相分布情况进行比较，结果如图 5.12 所示。

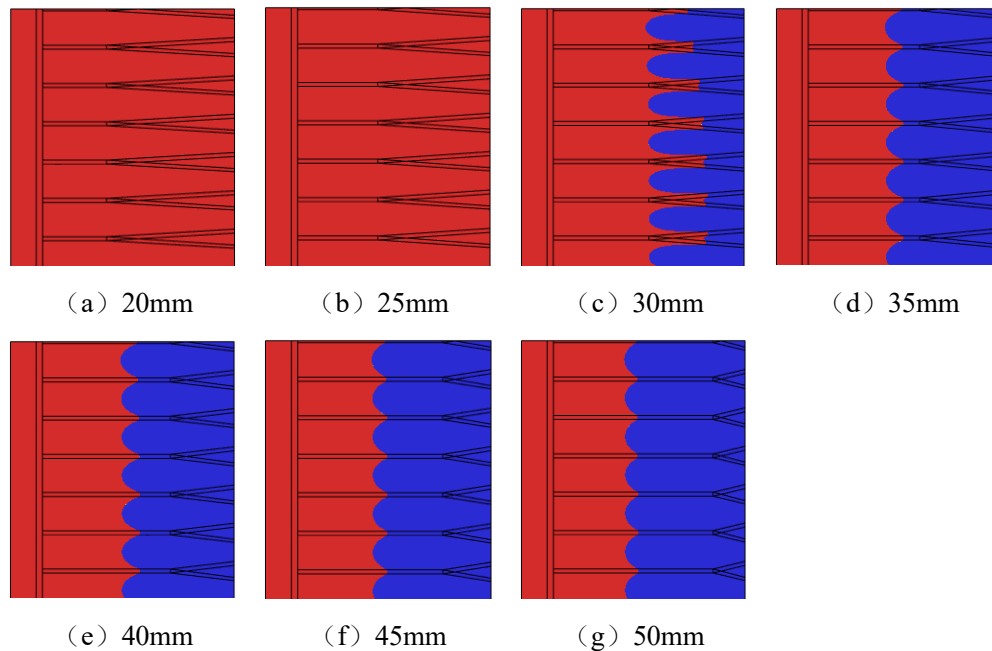


图 5.12 同一时刻不同结点距离下的固液相分布情况

由固液相分布情况可以看到，结点距离对传热的影响较大，相同时刻下，结点距离越小的工况熔化区域越大。因为结点距离较小的情况下，肋片的传热面积更大，所以总是对传热更有利，但是较小的结点距离会极大地增加肋片的用量，所以并非越小越好。根据图 5.13，随着结点距离的减小，熔化时间显著缩短，从 5928s 缩短至 5295s。而结点距离在 30mm 以下时熔化时间缩短的幅度降低，翅片的用量却有较大的增加。综合考虑传热效果和翅片用量，认为最佳结点距离为 30mm。



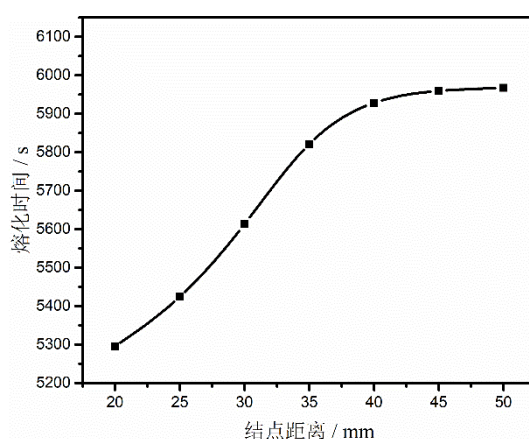


图 5.13 不同结点距离下材料的熔化时间

### 5.2.2 翅厚比对传热的影响

考虑到肋片的开叉部分增加了肋片用量，而根据前文研究，“薄而密”的翅片能够在相同肋片用量的情况下取得较好的强化传热效果，假设图 5.14 所示的末端翅片与根部翅片的厚度之比为翅厚比，保持结点距离 30mm，讨论翅厚比从 0.4 增加到 1.0 对传热产生的影响，将 5730s 时刻各结构工况下局部的固液相分布情况示于图 5.15。

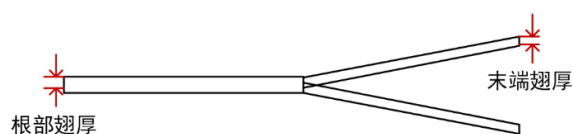
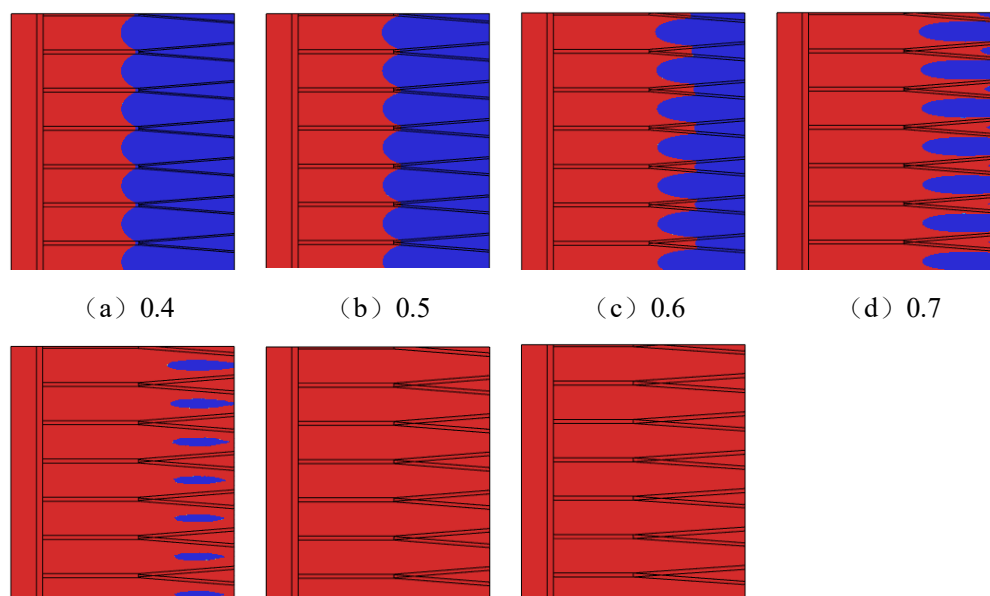


图 5.14 翅厚比示意图



(e) 0.8

(f) 0.9

(g) 1.0

图 5.15 同一时刻不同翅厚比下的局部固液相分布情况

根据固液相分布情况，末端翅厚减小以后同一时刻分叉部分的熔化区域有所减少，说明传热效果变差，结合图 5.16 材料的熔化时间，整体上熔化时间随着翅厚比的增大而减小。其中，翅厚比为 0.5、0.7、0.9 时，熔化时间有较大幅度的减小，这三者相对于翅厚比 0.6、0.8、1.0 的结构更节省肋片用量，而熔化时间仅减少约 70 秒，所以这三个翅厚比为比较好的设计点。综上所述，根据本文的工况，为了追求更好的传热效果，认为开叉型环肋的最佳翅厚比为 0.9。

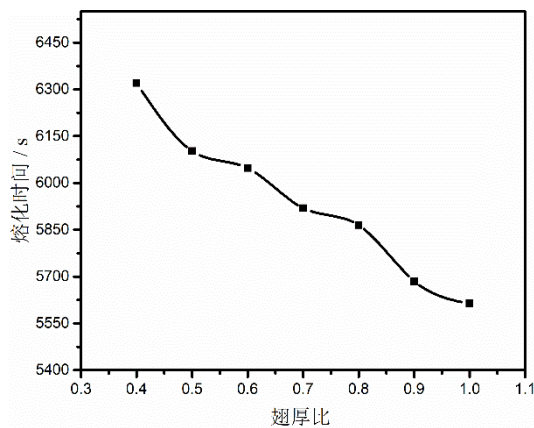
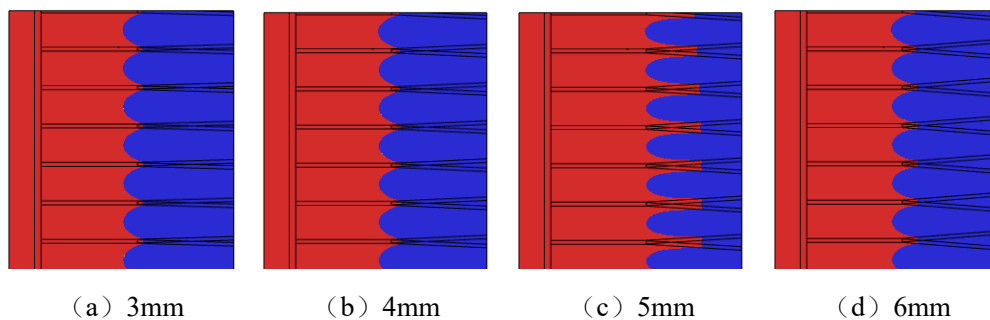


图 5.16 不同翅厚比下材料的熔化时间

### 5.2.3 跨距对传热的影响

开叉型环肋的跨距会改变肋片末端的结构造型，为了研究跨距对传热效果的影响，采用上述最佳翅厚比的肋片结构，研究跨距从 3mm 增加到 9mm 时区域内的传热情况。5370s 时刻各结构工况下固液相分布情况示于图 5.17。





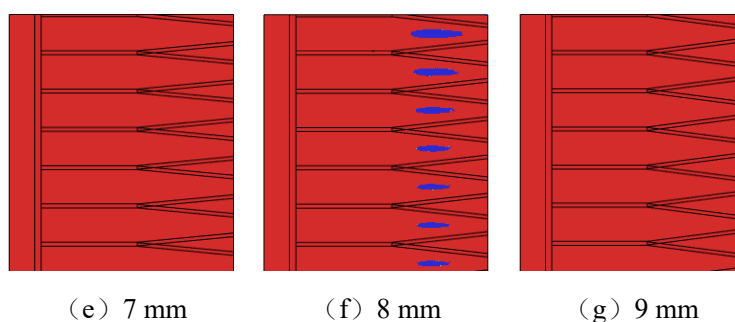


图 5.17 同一时刻不同跨距下的局部固液相分布情况

根据同一时刻下的固液相分布情况，整体上在跨距较大时下熔化区域更多，因为相邻两片肋片之间的区域是熔化较慢的，说明其传热较差，而增加跨距减小了这部分区域的轴向距离，增强了传热效果。但是同一时刻下熔化区域并不是随着跨距的增大而增大，跨距为 5mm 和 7mm 时熔化区域突然增大，结合图 5.18 中材料的熔化时间，发现当跨距为 5mm 和 7mm 时传热效果有明显增强，说明这两者是比较好的设计点。这可能是因为改变跨距增强了不同径向区域内的传热效果，而当跨距为 5mm 和 7mm 时，不存在明显的“短板”区，使整体上的传热效果达到最佳。同样为了达到最好的传热效果，认为 7mm 为该结构下开叉型环肋的最佳跨距。

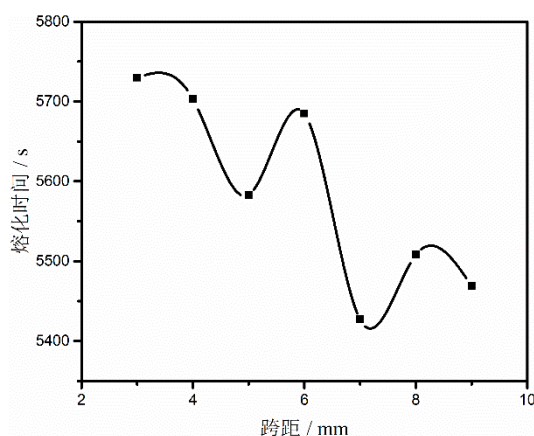


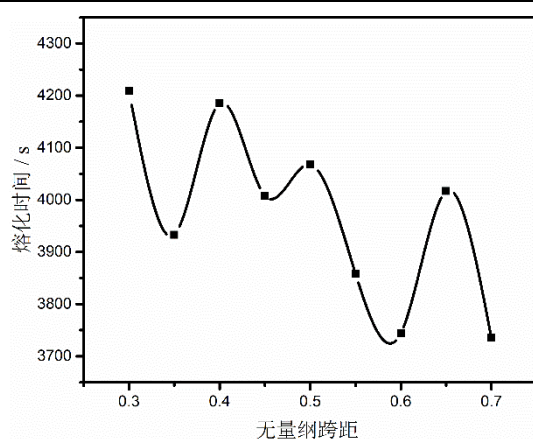
图 5.18 不同跨距下材料的熔化时间

#### 5.2.4 无量纲跨距对传热的影响

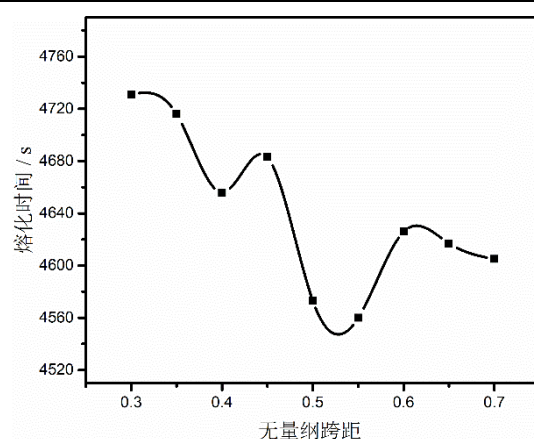
根据上述讨论，开叉型环肋在翅片间距 12mm 时具有最佳跨距设计点，为了研究最佳跨距设计点的普适规律，将跨距与翅片间距之比称为无量纲跨距，保持其它条件不变，研究翅片间距在 9mm、10mm、12mm、15mm 四个工况下，无量纲跨距从 0.3 依次增加到 0.7 相变材料的传热情况，各工况下肋片的结构参数列于表 5.3。

表 5.3 不同无量纲跨距下肋片的结构参数

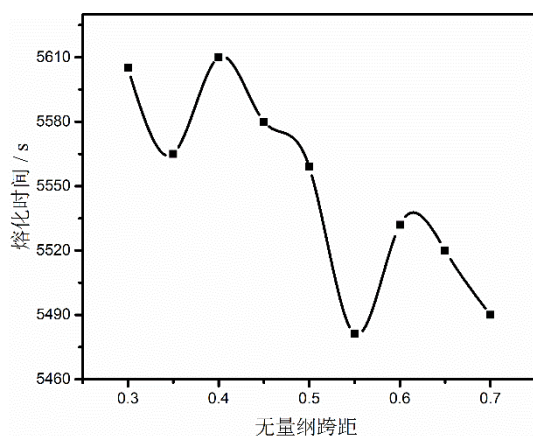
无量纲跨距	翅片间距 9mm 时的跨距 (mm)	翅片间距 10mm 时的跨距 (mm)	翅片间距 12mm 时的跨距 (mm)	翅片间距 15mm 时的跨距 (mm)
0.3	2.7	3	3.6	4.5
0.35	3.15	3.5	4.2	5.25
0.4	3.6	4	4.8	6
0.45	4.05	4.5	5.4	6.75
0.5	4.5	5	6	7.5
0.55	4.95	5.5	6.6	8.25
0.6	5.4	6	7.2	9
0.65	5.85	6.5	7.8	9.75
0.7	6.3	7	8.4	10.5



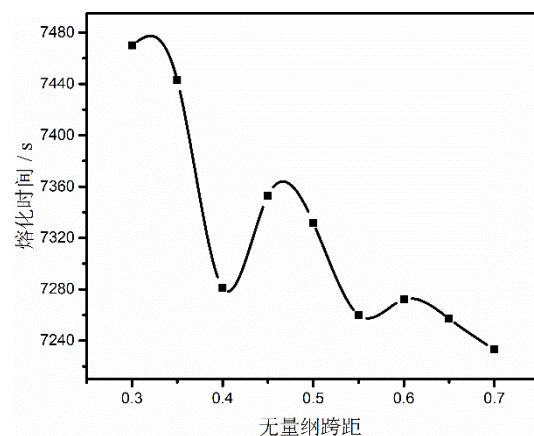
(a) 9mm



(b) 10mm



(c) 12mm



(d) 15mm

图 5.19 不同翅片间距下无量纲跨距对熔化时间的影响

根据图 5.19, 不同翅片间距下, 相变材料的熔化时间整体上随无量纲跨距的增大而减小, 这是因为无量纲跨距的增大会增加肋片用量, 提高传热面积, 有利于强化传热。其中, 熔化时间在无量纲跨距为 0.4 和 0.55 附近有一个较明显的骤减, 这与图 5.18 所示规律一致, 说明在这两个无量纲跨距下整体的传热效果变好。相比于无量纲跨距为 0.4, 其值为 0.55 时熔化时间骤减得更多, 而随着翅片间距的增大, 这种骤减幅度越来越小, 从约 380s 降低到了约 100s, 说明在翅片间距较大时无量纲跨距对传热效果的影响减弱, 这是因为此时翅片轴向距离的热阻占主导。综上, 可以得到以下结论: 在翅片间距 9mm 到 12mm 的工况下, 开叉型环肋的最佳无量纲跨距为 0.55。

### 5.3 换热流体参数对开叉型环肋管传热性能的影响

上一节对开叉型环肋的结构参数进行讨论, 但并未考虑换热流体对其传热性能的影响, 结合最佳设计点, 本节采用表 5.4 中的结构参数建立开叉型环肋管的物理模型, 改变换热流体的参数对其释冷过程进行数值研究。

表 5.4 开叉型环肋的结构参数

翅高 (mm)	翅片间距 (mm)	根部翅厚 (mm)	翅厚比	结点距离 (mm)	跨距 (mm)
60	12	1.25	0.9	30	7

#### 5.3.1 入口温度对传热的影响

换热流体的入口温度与蓄冷器的换热温差紧密相关, 在其他参数不变的情况下, 对换热流体入口温度从 13°C 升高到 16°C 时材料的熔化时间进行讨论, 其结果示于图 5.20。

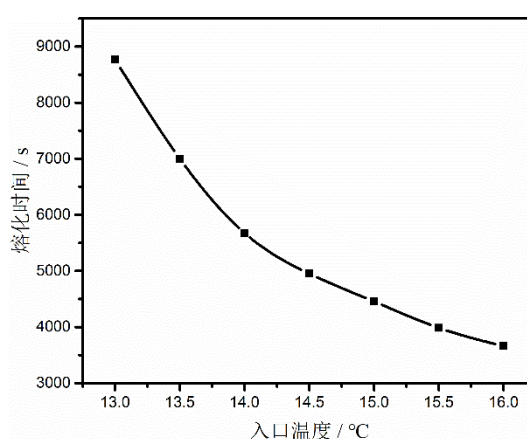


图 5.20 不同换热流体入口温度对熔化时间的影响

由图 5.20 可以看到, 相变材料的熔化时间随着换热流体入口温度的提高而减少, 同时, 时间曲线的斜率也逐渐减小, 说明虽然增大换热温差有利于强化传热, 但是对传热的提升效果会

逐渐减弱。根据时间曲线走势，在入口温度 14℃后斜率有较明显的减小，并且较高的入口温度会导致出口温度变高，降低空调系统蒸发器内的换热温差。综上所述，选择 14℃作为换热流体的入口温度最合适。

### 5.3.2 入口速度对传热的影响

换热流体的入口速度与其雷诺数成正比关系，根据描述管道内强制对流换热的 Dittus-Boelter 公式，流体速度越高，该侧的对流换热系数就越大。式（36）是管内流体被冷却工况下的 Dittus-Boelter 公式。在其他条件不变的情况下，对换热流体入口速度从 0.8m/s 提高到 1.8m/s 时材料的熔化时间进行讨论，将其结果示于图 5.21。

$$Nu_f = 0.023Re_f^{0.8}Pr_f^{0.3} \quad (36)$$

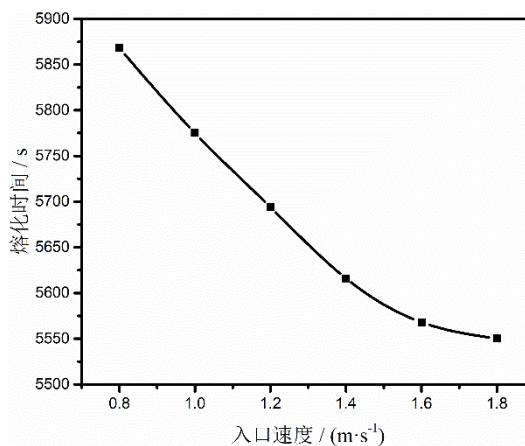


图 5.21 不同换热流体入口速度对熔化时间的影响

由图 5.21 可以看到，换热流体入口速度小于 1.4m/s 时，熔化时间随入口速度的提高而逐渐减少，说明提高流体侧的对流换热系数增强了蓄冷器的传热效果。当入口速度大于 1.4m/s 后，熔化时间曲线的斜率明显变小，说明这时系统的主要热阻在相变材料侧，改变流体侧热阻已经难以对传热效果产生较大影响。考虑到较大的流体速度会增加管道内流阻，综上，换热流体的最佳入口速度为 1.4m/s。

## 5.4 本章小结

本章根据环肋式换热管的传热规律和缺点对其进行优化，设计了一种开叉型环肋管结构，主要得到了以下结论：

（1）增加翅厚或者减少翅片间距均能使相变材料的熔化速度加快，在肋片用量一定的情况下，“密而薄”的肋片构造比“疏而厚”的肋片具有更好的传热效果。普通环肋结构中，离换热管

壁越远的区域传热效果越差，开叉型环肋针能够对该区域进行强化传热，采用优化后的开叉型环肋结构使材料的熔化时间缩短了 24.3%。

(2) 对开叉型环肋的结构进行控制变量研究，为了保持良好的传热效果和较少的翅片用量，其最佳结点距离为 30mm，最佳翅厚比为 0.9，最佳跨距为 7mm。在翅片间距 9mm 至 15mm 的范围内，最佳无量纲跨距为 0.55。

(3) 换热流体入口温度和速度的提高均能加快相变材料的熔化速度，但在某一工况点后提升效果明显减弱，根据材料熔化时间曲线，采用开叉型环肋管结构的最佳换热流体入口温度和速度分别为 14°C 和 1.4m/s。

## 第六章 总结与展望

### 6.1 研究总结

为了提升相变换热器的工作性能,促进空调蓄冷技术的应用推广,本文以  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  共晶盐体系为储能材料,从材料循环稳定性与换热管结构两个方面对蓄冷器性能进行优化研究。首先针对  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  体系相分离和循环热衰减问题,将四种增稠剂进行对比实验,发现以 PAC 作为增稠剂可以提升材料体系的稳定性;其次使用 COMSOL 仿真软件建立环肋管蓄冷器的数值模型,并通过实验验证模型的正确性;然后采用该数值模型研究了共晶盐材料热衰减对释冷性能的影响,并分析了优化后的相变材料对性能的提升效果;最后针对蓄冷器传热不佳的问题,设计了一种能够强化换热的开叉型环肋结构,通过控制变量法找到了开叉型环肋结构的最佳设计点,主要结论如下:

(1) 共晶盐相变材料的相分离现象与循环热衰减问题具有相关性,相分离越严重,循环稳定性越差。PAC 是最合适作为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  材料体系的增稠剂,添加了 PAC 的体系兼具较高的潜热值和良好的稳定性,冻-熔循环 200 次后潜热值下降 13.1%,下降比例相对于使用 CMC 和 PAAS 的体系分别减少了 11.1%和 6.6%。制备出一种适合相变蓄冷空调的复合材料体系,该体系以  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为主储能成分,添加 16%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ +3% 硼砂+1.5%PAC+0.5%去离子水。

(2) 使用有限元仿真软件 COMSOL 建立环肋管式蓄冷器的数值模型,通过圆管内熔化实验验证了修正后模型的正确性,实验与仿真结果对比,管内温度的相对误差平均为 7.1%。对实验制得材料体系的比热容-温度关系曲线进行公式拟合,使其可以应用于其它基于  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  蓄冷材料的数值研究中。

(3) 在典型环肋管式蓄冷器中研究了共晶盐材料热衰减对释冷过程的影响,并比较了优化后的相变材料对性能的提升效果。研究表明:共晶盐蓄冷材料的热衰减会导致潜热值下降和熔点升高,导致蓄冷器在实际工况下的有效释冷时间减少,且减少比例随换热温差降低而提高,换热温差为 2℃时,有效释冷时间减少 32.5%,改良后材料使有效释冷时间延长了 30.8%。

(4) 通过对环肋式换热管传热规律的分析,发现“薄而密”的翅片构造能在节省用量的情况下达到良好传热效果,且环肋结构中远离换热管壁的区域传热效果变差。据此提出了一种能够强化传热的开叉型环肋结构,通过对比,相同工况下采用该结构能使相变材料的熔化时间缩短 24.3%。综合考虑传热效果和翅片用量,开叉型环肋结构的最佳结点距离为 30mm,最佳翅厚比为 0.9,最佳跨距为 7mm,在翅片间距 9mm 至 15mm 的范围内,最佳无量纲跨距为 0.55。通过改变释冷工况,认为换热流体的最适合入口温度和速度分别为 14℃和 1.4m/s。

## 6.2 展望

本文从相变材料性能与换热管结构两个方面对用于空调的蓄冷器性能进行优化研究，后面可以在以下几个方面作拓展：

（1）本文主要对蓄冷器的释冷阶段性能进行研究，但对于其蓄冷阶段的性能并没有讨论，可以在后续基于凝固过程 DSC 曲线进行数值模拟；

（2）由于体积膨胀率的存在，固态时材料与翅片间的的间隙可能会产生较大的热阻，在数值模拟中需要作为考虑的因素；

（3）数值法在研究相变换热器时可节省大量人力物力，本文提出的关于蓄冷器的有益结论需要通过后期实验进行验证。

## 参考文献

- [1] 江泽民.对中国能源问题的思考[J].中国核电,2008(2):98-113.
- [2] Liu Yang,Joseph C. Lam,C.L. Tsang. Energy performance of building envelopes in different climate zones in China[J]. Applied Energy,2008,85(9):800-817.
- [3] “十二五”节能减排综合性工作方案[J].有色冶金节能,2012,28(1):1-6+33.
- [4] 蒋爱华,黄竹青,邹新远.冰蓄冷空调与电网调峰[J].制冷,2002(1):41-43.
- [5] 王晓霖,翟晓强,王聪,等.空调相变蓄冷技术的研究进展[J].建筑科学,2013,29(6):98-106.
- [6] 杨莘博,谭忠富,喻小宝,等.基于峰谷分时电价的某工业园区多能互补系统多情景运营优化模型[J].水电能源科学,2019,37(8):196-201.
- [7] 江亿.中国建筑能耗现状及节能途径分析[J].新建筑,2008(2):4-7.
- [8] B Limmeechokchai,S Chungpaibulpatana. Application of cool storage air-conditioning in the commercial sector: an integrated resource planning approach for power capacity expansion planning and emission reduction[J]. Applied Energy,2001,68(3):289-300.
- [9] Ibrahim Dincer. On thermal energy storage systems and applications in buildings[J]. Energy & Buildings,2002,34(4):377-388.
- [10] 蔡辉,施明恒.太阳能制冷技术的发展概况[J].科技与经济,2003(2):58-60.
- [11] Sharma A.,Tyagi V.,Chen C.,et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable energy reviews,2009,13(2):318-345.
- [12] Sohif Mat,Abduljalil A. Al-Abidi,K. Sopian, et al. Enhance heat transfer for PCM melting in triplex tube with internal-external fins[J]. Energy Conversion and Management,2013,74:223-236.
- [13] 张仁元.相变材料与相变储能技术[M].北京:科学出版社,2009.
- [14] 林道光.相变材料蓄热特性的模拟研究[D].湖南,湖南科技大学,2013.
- [15] Crank J. Free and Moving Boundary Problems[M]. Oxford:Clarendon Press,1984.
- [16] Cho S H,Sunderland J E.Heat conduction problems with melting or freezing[J].ASME Journal of Heat Transfer,1969,91(3):421-426.
- [17] 艾鲁斯.摄动法在传热学中的应用[M].北京:科学出版社,1992.
- [18] A. Castell,C. Solé. An overview on design methodologies for liquid-solid PCM storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2015,52(12):289-307.
- [19] Jiangya Ma,Kun Fu,Jun Shi,et al. Ultraviolet-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted chitosan nanoparticles and flocculation performance[J]. Carbohydr Polym,2016,151:565-575.



- [20] Francis Agyenim,Neil Hewitt,Philip Eames, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2009,14(2):615-628.
- [21] 李晓燕.适用于空调蓄冷的新型相变蓄冷介质的研究[J].应用科技,2004(7):66-68.
- [22] 杨天润,孙锲, WENNERSTEN Ronald,等.相变蓄冷材料的研究进展[J].工程热物理学报,2018,39(3):567-573.
- [23] 杜开明,彭家惠,李美,等.癸酸-月桂酸二元复合相变材料的相变特性研究[J].广州化工,2009,37(4):100-103.
- [24] Weiguang Su,Jo Darkwa,Georgios Kokogiannakis. Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2015,48:373-391.
- [25] S.S. Chandel,Tanya Agarwal. Review of current state of research on energy storage, toxicity, health hazards and commercialization of phase changing materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2017,67:581-596.
- [26] 陈杨华,李钰,郭文帅,等.石蜡基碳纳米管复合相变蓄冷材料的热性能研究[J].制冷学报,2014,35(5):110-113.
- [27] 吴学红,王春煦,高茂条,等.石蜡-碳纳米管复合材料的热物性研究[J].工程热物理学报,2017,38(5):1071-1076.
- [28] Ahmet Sari,Ali Karaipekli. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry and Physics,2007,109(2):459-464.
- [29] 章学来,周孙希,刘升,等.正辛酸-月桂酸纳米复合相变材料的蓄冷特性[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2019,52(1):71-77.
- [30] C. Veerakumar,A. Sreekumar. Phase change material based cold thermal energy storage: Materials, techniques and applications – A review[J]. International Journal of Refrigeration,2016,67:271-289.
- [31] GE Haoshan,LIU Jing. Phase change effect of low melting point metal for an automatic cooling of USB flash memory[J]. Frontiers in Energy,2012,6(3):207-209.
- [32] Farid, M.M. and A.N. Khalaf. Performance of direct contact latent heat storage units with two hydrated salts[J]. Solar Energy, 1994, 52(2):179-189.
- [33] 满亚辉,吴文健. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  相变过程及其相变潜热的计算[J].国防科技大学学报,2009,31(2):41-43.
- [34] K. Koba, S. Awaya,et al. Heat storage system using sodium sulfide decahydrate eutectic[C].

Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Energy Storage.1997.

- [35] Marks, Stephen B. Effect of crystal size on the thermal energy storage capacity of thickened glauher's salt.[J]. Solar Energy, 1983,30(1):45-49.
- [36] 刘欣,高学农,方玉堂.相变储热材料  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的过冷和相分离研究[J].节能技术,2012,30(6):499-503.
- [37] 徐笑锋,章学来,李玉洋,等.十水硫酸钠低温相变材料的制备及稳定性[J].化学工程,2018,46(10):11-15+25.
- [38] 谷波,孙涛,田树波.蓄冷节能技术发展综述[J].节能,2001(2):6-9+2.
- [39] 张永铨.国内外冰蓄冷技术的发展与应用[J].制冷技术,1999(2):21-24+28.
- [40] 陆耀庆.实用供热空调设计手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2008.
- [41] 郭茶秀,熊辉东,魏新利,等.蓄冷球凝固的 FLUENT 数值模拟研究[J].节能技术,2005(6):488-491.
- [42] R. Velraj,R.V. Seeniraj,B. Hafner, et al. Experimental analysis and numerical modelling of inward solidification on a finned vertical tube for a latent heat storage unit[J]. Solar Energy,1997,60(5):281-290.
- [43] 吕岩.常规工况空调有机相变蓄冷材料研究[D].天津,天津大学,2017.
- [44] 卢寒冰.基于相变型双开角纵向翅片管蓄/放热过程模拟与优化[D].甘肃,兰州理工大学,2019.
- [45] 陈卫红,蒋绿林.新型肋片管式相变蓄热结构的数值模拟[J].化工机械,2011,38(6):730-733.
- [46] Francis Agyenim,Neil Hewitt. The development of a finned phase change material (PCM) storage system to take advantage of off-peak electricity tariff for improvement in cost of heat pump operation[J]. Energy & Buildings,2010,42(9):1552-1560.
- [47] Sahar Kafashi,Mohamadreza Rasaei,Gholamreza Karimi. Effects of sugarcane and polyanionic cellulose on rheological properties of drilling mud: An experimental approach[J]. Egyptian Journal of Petroleum,2016,26(2):371-374.
- [48] 李承花,张奕,左琴华,等.差式扫描量热仪的原理与应用[J].分析仪器,2015(4):88-94.
- [49] 刘健. 基于修正模型的瞬态平面热源法导热系数测定仪的研制[D].天津,天津大学,2013.
- [50] 吴淑茗,柯萍萍,黄俊祥,等.羧甲基纤维素钠的研究进展[J].化学工程与装备,2018(10):246-247.
- [51] Jiangya Ma,Kun Fu,Jun Shi,et al. Ultraviolet-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted chitosan nanoparticles and flocculation performance[J]. Carbohydr Polym,2016,151:565-575.
- [52] 朱刚卉.高性能聚阴离子纤维素处理剂的研制[J].上海化工,2005(6):20-23.
- [53] 吴南路,王立,孔庆瑞.相变平板传热问题的一种精确解法[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2006(02):109-111.

- [54] 孟凡康,褚琦,王朔,等.外融冰对流相变传热过程研究方法[J].流体机械,2018,46(07):76-83.
- [55] 曲良辉,邢琳,高永良,等.一类相变热传导问题的数值解法[J].科技创新与应用,2015(26):63.
- [56] B. Zivkovic,I. Fujii. An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers[J]. Solar Energy,2001,70(1):51-61.
- [57] Yue Hu,Per Kvols Heiselberg,Hicham Johra, et al. Experimental and numerical study of a PCM solar air heat exchanger and its ventilation preheating effectiveness[J]. Renewable Energy,2020,145:106-115.
- [58] 李晓燕,王小桥.空调用相变材料蓄冷凝固过程的数值模拟研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2007(06):717-719.
- [59] 仝仓,李祥立,端木琳.多管式相变蓄热器换热影响因素研究[J].太阳能学报,2019,40(08):2299-2305.
- [60] 陈才星. 基于复合相变材料的螺旋盘管蓄热器的结构和性能的数值研究[D].广东:华南理工大学,2017.
- [61] 潘艾刚,王俊彪,张贤杰.基于等效热容法和焓法的相变传热数值分析[J].计算机仿真,2014,31(02):315-319.
- [62] 许建华,宋文萍,韩忠华,等.基于 CFD 技术的螺旋桨气动特性研究[J].航空动力学报,2010,25(05):1103-1109.
- [63] 吴波.受限空间内熔盐相变蓄热动态特性数值模拟研究[D].北京,北京工业大学,2018.
- [64] 莫冬传,吕树申,何振辉.相变蓄冷换热器的优化设计[J].工程热物理学报,2015,36(01):175-178.
- [65] 程熙文,翟晓强,郑春元.梯级相变蓄冷换热器的性能分析及优化[J].上海交通大学学报,2016,50(09):1500-1505+1513.
- [66] 吴东波,张泉,陈晓明,等.小型相变蓄冷空调性能的实验研究[J].建筑科学,2017,33(06):62-67.

## 致谢

从本科到硕士，我在南航度过了人生中最宝贵的 7 年时光，从当初磕磕碰碰的本科自主招生到下定决心报考研究生，7 年间的学习生涯是漫长的也是充实的，时光如白驹过隙，转眼间研究生生涯即将走到尽头，回忆起过去的点滴，要感谢的人太多太多。

最需要感谢的是我的父母，教育的投入是家庭巨大的一笔开销，而他们即使省吃俭用也没有在教育方面做节约。他们的受教育程度并不高，却在我人生懵懂的阶段鼓励我走知识、学术道路，等我逐渐长大，深切地体会到知识改变命运的含义，更感谢父母当初的引导。

在论文完成之际，对我的导师史波教授表达最衷心的感谢。史老师是我的本科班主任，从本科开始他敏捷的学术思维、风趣的教学方式与和蔼的待人处事方式就给我留下了深刻的印象，在研究生阶段，史老师给与了自由的科研环境和悉心的指导，通过若干个实验、课题、项目的锻炼，使我对本专业的知识有了更深刻的理解，在软件使用、实验动手的能力等方面也有了长足的进步，多次出差外地参与会议、学术讨论也开阔了我的视野，增长了我的阅历。

科研道路是一条互相帮助的道路，感谢教研室的王维、姜辉、张寒、李明强、韩涛翼等师兄师姐，他们是我的榜样，不仅在我刚进入研究生阶段时对我的帮助和指导，也在我就业阶段提出有用的建议；感谢许乐、杜康等同一届的同学好友们，在项目合作、实验台搭建、实验室建设等方面给予我相当多的帮助；感谢我的室友耿峰、蒋坤宏、卢予恩，我们不仅一起攻坚过项目中的技术难题，也一起在电脑游戏中愉快地组队战斗；感谢牛文静、韦光礼等众多好友，我们不仅是考研的战友，也是学习和生活中值得信任的伙伴；感谢生活中遇到的人，他们可能是某个面试我的 HR，可能是某次会议中短暂交流的外校博士生，可能是排队时聊天认识的陌生人，在各种机缘巧合下改变了我的人生观和世界观，让我更坚信自己要走的路。

最后，谨向各位百忙之中参与答辩评审的老师、专家表示衷心的感谢，恳请老师对本文进行点评和指正。

## 在学期间发表的学术论文以及科技成果

### 攻读硕士学位期间发表（录用）论文情况

1. 谢奕，史波. 基于热电制冷技术的航空电子设备冷却实验研究.中国工程热物理学会传热传质分会，2018.10.
2. 谢奕，史波，冯叶. 空调用共晶盐蓄冷材料的增稠特性实验研究. 建筑节能（核心期刊），拟于2020年4期发表.

### 攻读硕士学位期间发表专利情况

1. 史波，谢奕，一种用于空调蓄冷的相变材料及其制备方法（发明专利，2019100318125，已受理）；
2. 谢奕，卢予恩，占贤，李明强，华尤佳，一种用于足浴的恒温相变蓄热包（发明专利/实用新型，2019100857915/2019201533228，已受理/已授权）；
3. 谢奕，键盘清理机器人（发明专利/实用新型，2017104634438/2017207149177，已受理/已授权）。