

分类号: _____

UDC: _____

编号: _____

学 位 论 文

提高有机相变贮能材料导热系数 的应用研究

崔 勇

指导教师姓名: 任宝山 教 授 河北工业大学

申请学位级别: 硕 士 学科、专业名称: 化学工艺

论文提交日期: 2004 年 1 月 论文答辩日期: 2004 年 3 月

学位授予单位: 河北工业大学

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2004 年 3 月

Dissertation Submitted to
Hebei University of Technology
for
The Master Degree of
Chemical Technology

**STUDY ON ENHANCEMENT CONDUCTIVITY FACTOR OF
THE ORGANIC PHASE CHANGE MATERIALS**

by
Cui Yong

Supervisor :Prof Ren Baoshan

March 2004

提高有机相变储能材料导热系数的应用研究

摘要

随着能源问题的日益严重,相变储能材料特别是有机类相变储能材料,受到研究者的普遍关注。但是有机相变储能材料导热系数小这一缺点严重限制它的发展和应用,成为其能否广泛实际应用的“瓶颈”问题。

本文初选出部分有机相变储能材料,采用步冷曲线法测定了 12 醇-羧酸系列、18 烷-羧酸系列、18 烷-12 醇体系共 11 组体系的二元固液相平衡关系,绘制了这 11 组体系的 T-X 相图,测定结果表明,这几组体系均为简单低共熔体系;同时利用差热扫描量热法(DSC)对上面各组体系低共熔点处的相变焓进行了测定;并对 18 烷-羧酸系列进行了热力学理论预测。

针对有机相变储能材料导热系数小的缺点,采取在其中添加各种形状的铜网格、气相 SiO_2 和有机膨润土的方法来改善体系的导热性能,利用时间-温度曲线法和比较法两种方法测定体系的导热系数,并且绘制了体系导热系数的变化曲线;同时利用 DSC 对上面部分体系的相变焓进行了测定。结果表明,加入上述添加物后,有机相变储能材料体系的导热系数能有效地提高,相变温度几乎没有改变,相变焓会有所下降。

由于密度差的存在,高导热系数粒子在有机相变储能材料中会产生沉降,为了克服这一现象,对有机相变储能材料进行了固化研究,确定了制备固化十二醇的最佳工艺条件,即采取两步法、固化温度为 80°C 、添加比例为十二醇:硬脂酸:氢氧化钠=96:3:1(质量比)。同时利用时间-温度曲线法和 DSC 测定了固化十二醇的导热系数与相变焓。测定结果表明,固化十二醇的导热系数为 $0.147\text{W}/(\text{mK})$,相变温度为 $21\sim 23^\circ\text{C}$,相变焓为 198.4J/g 。

关键词: 储能材料, 固液相变, 导热系数, 时间-温度曲线法, 比较法, 强化传热

STUDY ON ENHANCEMENT CONDUCTIVITY FACTOR OF ORGANIC PHASE CHANGE MATERIALS

ABSTRACT

With the ever serious energy problem, the phase change materials, especially organic phase change materials, are given much interest by people. But conductivity factor of the organic phase change materials is very small, which limits its progress and use, and, becomes “bottleneck problem” of its use wide-rangingly.

This article choosed out organic phase change materials, and, the solid-liquid-equilibrium of eleven binary system including Fatty alcohol/Fatty acid, n-Octadecane/Fatty acid, n-Octadecane/Fatty alcohol system were determined by cooling curve, and, T-X phase diagrams of these systems were drawn. The result shows that all these systems are simple eutectic, at the same time, the entropy of phase change of every system in the eutectic point is determined by using differential scanning calorimetry (DSC). And n-Octadecane/Fatty acid systems were calculated theoretically.

Because of the small conductivity factor of organic phase change materials, All kinds of copper grids, gas SiO_2 and organic bentonite were added to organic phase change materials in order to heighten its conductivity factor. The conductivity factors were measured by using time—temperature curve and comparison curve, and, the conductivity factor curves were drawn. At the same time, the entropy of phase change of every system was determined by using DSC. The result shows the conductivity factor of organic phase change materials was heightened, the temperature of phase change was changeless, and, the entropy of phase change was reduced after adding these additives.

Because of the difference of density, the particle with big conductivity factor will subside in the organic phase change materials, so the organic phase change materials were solidified. The best technology was determined, which the solidification Fatty alcohol was made by two steps, the solidification temperature is at 80°C , and the proportion of Fatty alcohol:Fatty acid:sodium hydroxide is 96:3:1. At the same time, the conductivity factor and the entropy of phase change of the solidification Fatty alcohol were measured separately by using the time—temperature curve and DSC. The result shows that the conductivity factor of solidification Fatty alcohol is 0.147 W/(mK) , the temperature of phase change is $21\sim 23^\circ\text{C}$, and the entropy of phase change is 198.4 J/g .

KEY WORDS: PCMs (Phase Change Materials), the solid-liquid phase change, conductivity factor, time—temperature curve, comparison curve, strengthen heat conduction

目录

第一章文献综述 ----- 1

§ 1-1 引言 -----	1
§ 1-2 相变贮能研究概述 -----	1
1-2-1 相变贮能理论的研究进展 -----	1
1-2-2 相变贮能材料的研究进展 -----	3
1-2-2-1 固-液相变贮能材料 -----	3
1-2-2-2 固-固相变贮能材料 -----	4
1-2-2-3 定型相变贮能材料 -----	4
1-2-3 相变贮能材料的应用研究 -----	4
1-2-3-1 相变材料在采暖及空调中的应用 -----	5
1-2-3-2 在其他方面的应用 -----	6
§ 1-3 相变贮能单元传热性能的改善 -----	6
1-3-1 换热器的强化传热 -----	6
1-3-2 改善相变贮能材料的导热性能 -----	7
§ 1-4 导热系数的测量方法 -----	8
1-4-1 稳态法 -----	8
1-4-2 非稳态法 -----	10
§ 1-5 本课题的选题背景及应用前景 -----	11

第二章相变贮能材料的选择研究 ----- 12

§ 2-1 引言 -----	12
§ 2-2 相变贮能材料的选择 -----	13
2-2-1 相变材料的筛选 -----	13
2-2-2 实验原理 -----	14
2-2-2-1 DSC 谱图与相图 -----	14
2-2-2-2 根据 DSC 谱图确定相图 -----	15
2-2-2-3 步冷曲线法与相图 -----	16
§ 2-3 实验内容 -----	16
2-3-1 实验试剂 -----	17
2-3-2 实验装置 -----	17
2-3-4 实验过程简介 -----	18
2-3-5 实验结果 -----	19
2-3-5-1 步冷曲线 -----	19
2-3-5-2 T-X 相图 -----	20
2-3-5-3 低共熔点体系低共熔点组成的 DSC 测定 -----	26

§ 2-3 实验数据与热力学理论数据的比较	26
2-3-1 热力学基本方程	26
2-3-1 实验数据与热力学理论数据的比较	28
§ 2-3 小结	31
第三章提高有机相变储能材料导热系数的研究	32
§ 3-1 引言	32
§ 3-2 导热系数测量方法	32
3-2-1 时间-温度曲线法	32
3-2-1-1 实验原理	33
3-2-1-2 实验仪器及装置	34
3-2-1-3 实验过程简介	34
3-2-2 比较法	35
3-2-2-1 实验原理	36
3-2-2-2 实验仪器及装置	36
3-2-2-3 实验过程简介	37
3-2-2-4 两种实验方法比较	38
§ 3-3 提高有机相变储能材料导热系数的研究方法	39
3-3-1 时间-温度曲线法实验结果	40
3-3-1-1 时间-温度曲线	40
3-3-1-2 添加金属网格	41
3-3-1-3 添加无机物粒子	43
3-3-2 比较法实验结果	47
§ 3-4 有机相变储能材料中加入添加物后体系的传热模型	49
§ 3-5 小结	52
第四章提高固体有机相变储能材料导热系数的研究	53
§ 4-1 制备固化十二醇的实验研究	53
4-1-1 固化原理	53
4-1-2 实验装置及过程	55
4-1-3 固化影响因素	55
4-1-4 结果及分析	57
§ 4-2 添加金属粉末提高固化十二醇导热系数的实验研究	57
4-2-1 实验结果及分析	58
§ 4-3 小结	59
第五章结论	61
参考文献	62
附录 A	65

有机相变储能材料体系 DSC 测定结果	65
致 谢	69
攻读学位期间所发表论文	70

符号说明

x_i —组分 i 的摩尔百分组成。

ΔH_{mi} —组分 i 的熔解焓变, J/mol 。

T_{mi} —组分 i 的熔点, K 。

r_i —组分 i 的活度系数。

ρ —相变储能材料密度, kg/dm^3 。

R —铜管直径, cm 。

T_m —相变储能材料相变温度, K 。

T_∞ —恒温水槽水浴温度, K 。

k_l —相变储能材料液态导热系数, $W/(m \cdot K)$ 。

k_s —相变储能材料固态导热系数, $W/(m \cdot K)$ 。

t_f —固态相变储能材料从开始熔化到完全熔化或者液态相变储能材料从开始凝固到完全凝固所需的时间, min 。

k_1 —基准物的导热系数, $W/(m \cdot K)$ 。

k_2 —待测物的导热系数, $W/(m \cdot K)$ 。

T_1 —样品底面的温度, K 。

T_0 —环境温度, K 。

T_2 —待测物上表面温度, K 。

T_2' —基准物上表面温度, K 。

A —待测物和基准物上下表面积, m^2 。

b —样品高度, m 。

a —空气自然对流系数, $W/(m^2 \cdot K)$ 。

第一章 文献综述

§1-1 引言

能源是人类生存和发展的基础,环境是人类生存和发展所需物质、能量的储存场所,人类的生存离不开能源。随着经济的发展,人们生活质量的提高,人类对能源的消费量在不断增加,而且人类所消费的能源几乎均是非可再生能源(例如石油、煤炭、天然气等矿物燃料及核燃料等),然而,地球上的非可再生资源是十分有限的,如果按目前的消费增长率持续下去,石油和天然气将会在今后几十年内枯竭,即使把煤炭和核燃料计算在内,枯竭性能源也只能维持 200~300 年左右。在能源危机越来越尖锐的形势下,节能已成为现代科技界研究的焦点之一。

随着节能工作的开展,人们越来越倾向于使用新能源和可再生能源。新能源和可再生能源主要是指:太阳能、风能、生物质能、地热能、海洋能和氢能。常规能源对环境的污染比较严重,而新能源和可再生能源对环境不产生或者很少产生污染,是未来能源的基础。因此,如何高效、合理的利用这些新能源和可再生能源就受到研究者的普遍关注。

但是,由于能量的供应和需求在很多情况下都有很强的时间依赖性,为了合理地利用它,人们常需要把暂时不用的能量储存起来,在需要的时候释放出来。因此,潜热贮能材料的利用在最近几年受到极大的重视,这是因为潜热贮能材料在转熔过程中具有极大的贮热能力和等温性能。然而具有高贮能密度的多数相变贮能材料均具有极低的导热系数,因此潜热贮能材料的应用就要求热传导技术的提高^[1]。本研究课题,旨在开发出一种廉价、高效、无污染、性能稳定、潜能大的有机固液相变贮能材料,并通过一定改进措施改善其导热性能,以使其得到更广泛的实际应用。

§ 1-2 相变贮能研究概述^[2]

1-2-1 相变贮能理论的研究进展

相变贮能理论的研究有其深刻的历史根源,经过多年的研究已取得了巨大的进步和发展,特别是在贮能相变材料的性能、选配及其热物性的测定,相图相律,晶体生长,相变传热,相变贮能设计及相变贮能的若干应用等研究方面取得了很大的突破。

70 年代能源危机以来,相变贮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学,太阳能,工程热物理,空调和采暖及工业废热利用等领域。应该说相变贮能理论是生长于上述诸多领域中的新学科,它的发展经历了一个从无到有,从简单现象到深刻理论和应用的发展过程。

众所周知,物质的存在通常被看作有气、液、固三态,如果物质的集态或组成发生变化,即从一种状态变到另一种状态便产生相变。相变的过程是一个等温或近似等温,并伴有大量能量吸收或释放的过程,正是这一特性构成了相变贮能材料具有广泛应用的理论基础。

人们对相变贮能的应用最初是用在保暖方面,19世纪人们就利用相变材料发明了用于人体取暖的“热瓶”。1965年美国的 Mavleous 和 Desy 获得了一项专利,利用熔融锂水合盐作为相变材料制成了具有加热被垫的衣服,它们对在长期寒冷工作中的人有一定的帮助。

五十年代,随着空间技术的迅速发展,相变储能材料就应用于航天飞机中的仪器、仪表及材料所需的恒温控制中。例如,美国 NASA 大力发展了 PCM (Phase Change Materials 即相变材料) 热控技术。阿波罗 15 (The Apollo 15 Lunar Rover Vehicle) 将 PCM 系统用于信号处理单元,驱动控制电子器件和月球通讯单元, Apollo15 飞行中的热被石蜡 PCM 贮存,并由辐射的形式散向太空。空间实验室 (The Skylab) SL-1 采用 PCM 以防止液体循环辐射器系统中返回液体温度的过度变化。

七十年代出现世界性石油危机以来,能源和节能问题受到人们的普遍关注。相变材料的应用方向也发生了根本的变化,开始由特殊加热和冷却装置转向节能降耗领域,所研究和应用的领域主要集中在建筑物的集中空调、采暖、被动式太阳能及废热废冷利用等领域。这一转变也推动了相变贮能材料理论与应用研究的进一步发展。

美国对于相变贮能理论和研究一直处于领先地位,在被动式太阳房领域,美国的 Dr.Maria Telkes 对水合盐,尤其是十水硫酸钠进行了长期研究,并在马萨诸塞州建造了第一座 PCM 被动太阳房。Dr.Telkes 等人在相变材料的配制和性能研究,相平衡,结晶,相变传热,相变材料封装方式,相变贮能系统设计等方面作了大量工作,1983年出版的由 Dr.G.A.Lane 主编的<<太阳能贮存:相变材料>>是对这一领域以前工作的总结。

日本在相变理论方面的研究也处于领先领域。70年代早期,日本三菱电子公司和东京电力公司联合进行了用于采暖和制冷系统的相变材料的研究,他们研究了水合硝酸盐,磷酸盐,氟化物和氯化钙。在相变材料应用方面,他们特别强调制冷和空调系统中的贮能。东京科技大学工程和学系的 Yoneda 等人研究了一系列可用于建筑物取暖的硝酸共晶水合盐,从中筛选出性能较好的六水氯化镁和六水硝酸镁的共晶盐(熔点 59.1°C)。位于 Ibaraki 的电子实验室对相变温度范围为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的硝酸盐及他们的共晶混合物进行了研究。

德国也进行了大量的相变贮能的机理和应用的研究。Schroeder 等人对 $-68\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的 PCMs 作了研究,他们推荐在贮冷中采用氟化钠和水的共晶盐 (-3.5°C),在低温贮热热泵中应用四水氟化钾,在建筑物采暖系统中采用六水氯化钙(29°C)或 Na_2HPO_4 (35°C)。Krichel 绘制了大量 PCMs 的物性图表,他认为石蜡,水合盐类和饱和盐是 100°C 以下贮能用相变材料的最佳材料。德国著名的西门子公司在 PCMs 研制中也很活跃,除了对水合盐类 PCMs 作了大量的研制之外,还研究了用于高温贮热的多孔陶瓷混凝土材料中充填 PCMs 的技术。前苏联的 Шахматов 等人,研究了利用石蜡混合物作为装配式钢筋制品太阳能热处理器的贮热材料。此外,瑞典,法国,意大利和在相变贮能方面也作了大量工作。

我国贮能相变材料的理论和应用研究与发达国家相比还较薄弱,重庆大学张洪济教授对相变热传导进行了系统研究,华中理工大学的程尚模教授等对水平椭圆管内的 PCMs 接触融化问题进行了研究。浙江大学能源工程系的王剑锋教授建立了组合式柱内封装相变材料熔化-固化循环相变贮热系统的物理模型,用有限差分法进行了数值模拟求解,并对变温相变材料贮能体系进行了理论探讨和数值模拟。中国科学院广州能源研究所研究出相变贮能电火锅,电饭锅,亚大橡胶厂和中国科技大学的程则韶教授研制出“冰箱贮冷器”,后者对 PCMs 潜热作了系统化的研究,中国科技大学的张寅平博士,在共晶 PCMs 熔点及熔点热的预测方面,在堆积床相变换热器性能的研究方面,在贮能相变材料的制备及改善相变材料导热性能研究方面进行了一些工作。

1-2-2 相变储能材料的研究进展^[3]

材料储能的本质意义在于,它可将一定形式的能量在特定的条件下贮存起来,并能在特定的条件下加以释放和利用,因此可以实现能量供应与人们需求均衡的目的,并达到节能降耗的作用。正是这一本质,决定了储能材料必须具有可逆性好、储能密度高、可操作性强的特点。

按储能方式划分,储能材料一般可分为:显热式、潜热式和半潜热式三大类,其中潜热式和半潜热储能已不是纯粹的热能储存,因为它已包含着化学反应。在显热的热能贮存材料中,其热是简单地由增加固体或液体材料的温度来贮存。如果材料的比热是一个常数,在该材料中的贮存数值与物质的温升成正比。显热储能材料在操作性方面是比较简单方便的,但是在储能的同时,材料自身的温度也在不断变化,其释能的诱导条件来源周围环境。因此,无法达到控制环境温度的目的,并且该类材料储能密度较低,装置体积庞大,因此它的应用价值不是很高。半潜热储能是利用可逆化学反应的反应热来进行储能的,其本质是热能在恒温的可逆吸热反应中转化为化学能。因此为了使该过程是可逆的,其平衡常数由改变反应物的浓度或压力和(或)改变其温度来变化。这种方式的储能密度虽然较大,但是技术复杂并且操作性不强,目前仅在太阳能领域受到重视,离实际应用尚较远。而潜热储能是利用材料在相变时吸热或放热来储能或释能的,这种材料不仅能量密度较高,而且所用装置简单、体积小、设计灵活、使用方便且易于管理。另外,它还有一个很大的优点,就是这类材料在相变储能过程中,材料近似恒温,可以以此来控制体系的温度。在这三大类储能材料中,潜热储能最具有实际发展前途,也是目前应用最多和最重要的储能方式。

潜热储能按照相变的方式一般分为四类:固-固相变、固-液相变、固-气相变及液-气相变。由于后两种相变方式在相变过程中伴随有大量气体的存在,使材料体积变化较大,因此尽管它们有很大的相变焓,但在实际应用中很少被选用。综上所述,固-固相变和固-液相变被看作是重点研究的对象。

相变储能材料按相变温度的范围可分为:高温、中温和低温储能材料;按材料的组成成分可分为:无机类和有机类(包括高分子类)储能材料。通常,实际应用中的相变材料是由多组份构成的,包括主储能剂、相变点调整剂、防过冷剂、防相分离剂、诱发剂等组份。

1-2-2-1 固-液相变储能材料

目前国内外研制的作为固-液相变材料主要包括结晶水合盐类和有机物类两种^[4, 5]。结晶水合盐类是中、低温相变储能材料中的重要类型,其相变温度一般在 0~150℃ 之间不等,具有较大的溶解热和固定的熔点^[6]。它们具有使用范围广、导热系数大、融解热较大、贮热密度大、相变体积变化小、一般呈中性、毒性小、价格便宜等优点。但是,这类材料通常存在着两个问题,一是过冷现象,物质冷凝到“冷凝点”时并不结晶,而须到“冷凝点”以下的一定温度时才开始结晶,同时使温度迅速上升到冷凝点。这就使物质不能及时发生相变,造成结晶点滞后,成核率降低。目前的解决办法主要是通过提高结晶速度的方法来解决的。另一个问题是出现相分离,即加热使结晶水合物变成无机盐和水时,某些盐类有部分不完全溶解于自身的结晶水,而沉于容器底部,冷却时也不与结晶水结合,从而形成分层,导致溶解的不均匀性,造成储能能力逐渐下降。

有机类相变材料常是一些醇,酸,高级烷烃等^[3]。有机类相变材料具有的优点是固体状态成型性较好、一般不容易出现过冷现象和相分离、材料的腐蚀性较小、性能比较稳定、毒性较小等。该类材料的缺点是导热系数小、密度较小、单位体积的储能能力较小、价格较高,并且有机物一般熔点较低,不适于高温场合中应用,且易挥发、易燃烧甚至爆炸或被空气中的氧气缓慢氧化而老化。对于相变材料的易燃性,我们可以采用将相变材料的数量控制在 20% (wt%) 以内,并且加入不溶性防火阻燃材料的方法加以克服。

1-2-2-2 固-固相变储能材料

由于在相变储能及释能情况下,固-固相变储能材料都能保持固体形状,因此具有固-液相变储能材料不可比拟的优点。目前研究的固-固相变材料主要有无机盐类、多元醇类和交联高密度聚乙烯^[6]。

无机盐类相变储能材料主要是利用固体状态下不同种晶型的变化进行吸热和放热,通常它们的相变温度较高,适合于高温范围内的储能和控温,目前实际中应用的主要是层状钙钛矿、 Li_2SO_4 、 KHF_2 等物质。

多元醇类相变储能材料主要有季戊四醇、新戊二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基氨基甲烷等。这一类相变材料的种类不多,通过两两结合可以配制出二元体系或多元体系来满足不同相变体系的需要^[7]。该相变材料的相变焓较大,相变温度适合于中、高温储能应用,对低温储能不太适用。多元醇类相变材料的优点是可操作性强、性能稳定、使用寿命长、反复使用也不会分解和分层、过冷现象不严重、对应用影响不大。但是它们有一个严重的缺点,就是将其加热到固-固相变温度以上,由晶态变成塑性晶体,塑晶有很大的蒸气压,易于升华,从而导致其使用时仍需容器封装,而且是密闭的压力容器,体现不出固-固相变储能材料的优越性。

高密度聚乙烯的熔点一般都在 125°C 以上,但通常在 100°C 以上就会发生软化,经过辐射交联或化学交联之后,其软化点可以提高到 150°C 以上,而晶体的转变却发生在 $120\sim 135^\circ\text{C}$ 之间。总之,这种材料的使用寿命长、性能稳定、无过冷和层析现象、材料的力学性能均较好、便于加工成各种形状,是真正意义上的固-固相变材料,具有大的实际应用价值。

1-2-2-3 定型相变储能材料

定型相变储能材料可看作是自动调温材料单元。其工作介质包括两方面的物质,一是相变物质,二是载质基体。两者的合理结合就构成了用于自动调温的相变单元,其本质在于将相变材料与载体基质相结合,便可形成一种形状稳定的固-液相变材料。这类相变材料采用固-液相变形式,但制成的材料进行相变储能时,在外形上一直可以保持固体形状,不使其有流动性,无需容器盛装,使用性能和固-固相变材料近似,可以制成各种所需形状,因此它们在很大程度上可以代替固-固相变材料。这类相变材料的工作物质可以是上述的各种固-液相变材料,但用得较多的主要是有机类的相变材料,主要为羧酸类和石蜡类。对于载体基质,其相变温度一般较高,在工作物质的相变范围内物化性能稳定,能保持其固体的形状和材料性能,并且便于加工并有结构材料的一般特性,如强度、硬度、柔韧性、热稳定性、密封性、耐久性、安全性、传热性能,载体基质和相变材料应具有相容性、无腐蚀、无化学反应以及成本低等。目前,相变储能材料与基体的结合工艺主要有三种:通过浸泡将相变材料渗入多孔的建材基体;将高密度交联键聚乙烯颗粒在融化的相变材料中膨化,然后加入到建材原料中;将相变材料吸入半流动的硅石细粉中,然后掺入到建材板中^[8, 9, 10]。

1-2-3 相变储能材料的应用研究

相变材料在太阳能、废热、废冷等节能领域中有着诱人的前景^[11, 12]。目前,对于相变材料的应用已逐步进入实用阶段。美、日、德、法等国,在相变材料的研发及应用方面处于领先地位。我国相变储能材料的理论和应用研究与发达国家相比还较薄弱,但经过多年努力,已逐渐形成产、学、研相结合的格局。

1-2-3-1 相变材料在采暖及空调中的应用

人们利用采暖或空调的目的就是要平衡室内气温及增加室内的舒适度。而如果将相变材料用于建材,将很好的起到或者增加这种作用。目前相变材料在暖通中的应用,根据不同的标准,可以划分为不同的种类,如果以储存能量的方式来划分,可分为蓄冷系统和蓄热系统。

(1) 相变材料在蓄冷方面的应用较为成熟的技术是主动式蓄冷,即蓄冷系统和空调系统相结合,组成空调蓄冷系统。所谓空调蓄冷系统是指在电价低、空调负荷低的时间内蓄冷,在电价高、空调负荷高时释冷,以此从时间上全部或局部转移制冷负荷的空调系统。

蓄冷用相变材料主要包括水、冰、无机盐相变材料和有机物相变材料^[5]。水是自然界的主要资源,用水作为蓄冷剂投资省,技术要求低、维修费用少。但由于水的贮能密度低,占地面极大,冷耗较大,所以不是蓄冷的最佳选择;冰作为蓄冷物质,蓄冷密度较大,蓄冷温度恒定,与水蓄冷相比,其蓄冷密度约为水蓄冷的 18 倍以上,而且占地面较小,因此具有广泛的应用范围,它特别适合于冷负荷变化较大的场所。然而,冰蓄冷空调系统的主要缺点是制冰蒸发温度低,导致制冰机耗电量加大,增加了成本;有机相变材料用作蓄冷剂具有显著的特点,通过混合几种有机物,可调节蓄冷剂的蓄冷点,因此其应用前景相当广阔。目前的有机蓄冷剂主要有乙酸、己二醇等物质。

(2) 相变材料在蓄热方面的应用主要是指在被动式太阳房采暖中的应用。其基本原理是利用建筑材料的蓄热能力来调整室内的热波动,由于贮热的作用,热流的波动幅度被削弱,作用的时间被退后。通过恰当的设计,就可以把温度的波动控制在较舒适的范围内^[13-14]。

利用相变物质在熔化或凝固过程中温度不变,而吸收及释放的潜热相当大的性质,将相变物质结合进普通的建材中,便形成一种新型的复合贮能建筑材料。使用相变物质作为贮能材料有如下优点:其一,相变基本上在恒温下进行,这种特性有利于把温度变化维持在较小的范围内,使人体感到更舒适;其二,相变材料有很高的贮热密度,少量的材料就可以贮存大量的热量。目前,可能采用的相变材料的潜热达到 170J/g 左右,而普通建材在温度变化时贮存同等热量将需要 190 倍于相变材料的质量^[10]。因此,复合相变材料建材具有普通建材无法比拟的热容,对于房间内气温的稳定及空调系统工况的平稳是非常有利的。

具体将相变材料应用于建材的研究始于 1982 年,由美国能源部太阳司发起。德国弗赖堡夫琅费太阳能系统研究所的研究人员最近研制了一种用于内墙的灰泥,这种新的灰泥夏天能使室内保持舒适的温度,冬天有助于节省能源。这家研究所的研究人员在这种建筑材料中掺和了石蜡,3 厘米厚的墙借助新的灰泥可以达到 40 厘米厚的水泥墙的贮热程度;美国研制成一种利用十水硫酸钠低共熔混合物作贮热芯料的太阳能天花板砖块^[7],它不用普通的水泥而用聚酯粘接剂和甲基丙烯酸甲酯添加剂组成的高分子凝合物制成,并在麻省理工学院建筑系实验楼进行了实验性应用。这种低共熔混合物是由 38% (wt%) Na_2SO_4 、3% $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7$ 、8% NaCl 以及 3% CaO-SiO_2 , 及 48% 水组成;美国 Suntek Research Associates 公司研制成功贮热墙体块^[8],它将相变材料悬浮于混凝土砌块中,做为恒温贮热建筑构件。制法是只将砌块内部孔隙中空气抽走,接着充填熔化状态的相变材料,外部为密封层(可用环氧树脂,聚酯-聚乙烯层压膜等);我国的几位科学工作者在实验的基础上,近年来研制出了一种以十水硫酸钠为主要成分的低共熔混合物相变贮能材料。这种相变材料通过相态变化的循环过程控制白天室内过热现象,有效的实现了室内温度的舒适度。

另外,近年来,研究人员已开发出多规格模块化相变蓄热(冷)系统^[15-19],利用电对相变材料进行加热,并利用材料相变过程中释放的大量潜热(冷)实现采暖、热水、供冷的换代型专利蓄能产品,如果用低谷电运行经济效益将更加显著。主要应用于新建及改造的蓄冷、蓄热工程和居民用电采暖,它的推广将给现有常规型蓄冷、蓄热技术(如:燃煤、燃油、燃气、电锅炉系统、电暖气等)带来一场划时代意义的革命。

1-2-3-2 在其他方面的应用^[20]

(1) 太阳能吸附式空气取水器

提供了一种透光良好、冷凝迅速、吸附彻底、集热高效的太阳能吸附式空气取水器。冷凝罩在上布置,便于从空气中分层的水蒸气及时冷凝;冷凝罩夹层内所填相变材料的蓄冷加速冷凝过程。透光罩在下布置,避免了水蒸气在其内表面的凝结,以维持原有透光率。金属网罩既可对吸附床内的吸附剂导热、均温,从而提高集热效率,又可在吸附床内均布气道,加速吸附过程。本发明解决了沙漠地区的淡水补给问题,避免了淡水运输的困难。

(2) 恒温输液换热装置

一种恒温输液换热装置,涉及一种病人在医院输液时用于加热药液的医疗辅助设备。该装置是由内装一定配方的相变材料的筒体和与其相配合的绝热筒盖以及设置在筒盖上的调节器所组成。使用该装置不仅可在室内温度较低的情况下,可为病人输液提供一个恒温的水浴环境,从而消除病人的不适感及可能引起的其他副作用,而且医生或病人可以根据室内温度的高低及输液的快慢,方便地进行调节,达到合适的输液温度。

(3) 美国威斯康星公司发明了具有抑制剂的相变材料及其制备方法

提供了一种相变材料,它由包括提供金属硝酸盐和水的混合物并添加四硼酸等物质制备。该相变材料可应用于热电池。

(4) 双向调温的复合软体材料

一种双向调温的复合软体材料,是以海藻纤维素为主要成分,掺入毫微囊球作为相变物质,通过湿纤法制成纤维,再加工成絮片而制成;或者将毫微囊球,加入溶有丙烯酸甲脂的二甲基甲酰胺溶液中,以偶氮二异丁腈为引发剂,得到的混合腈纶聚合物溶液进行纺丝而制成。其中毫微囊球的囊芯是相变材料,包含有:作为储热剂的磷酸氢二钠或醋酸钠,作为相变稳定剂的焦磷酸钠或氟化锂,作为保护介质的丙酮。该材料可制成随环境温度而自动吸收储存或释放热量、改变其自身温度的新型纤维织物。

另外,现在已投入使用的以相变材料为储能工质的产品主要有清爽床垫、凉垫、凉枕,温控防寒保暖鞋垫和鞋,它们所采用的相变物质一般是结晶水和物,例如,芒硝,六水氯化钙等。

如果将相变材料经过加工处理,然后与衣物纤维相结合,便可得到具有调温效果的衣服,由河北保定雄亚纺织集团与美国安伯士集团合作,利用美国太空署开发用于太空宇航服的相变调温纤维,成功开发出相变调温洛科绒结,在国内首次生产冬暖夏凉的相变调温服装^[21]。相变调温纤维是用高科技手段在纤维表面涂上一层含有相变材料的微胶囊,从而减缓人体体表温度变化,保持舒适感。

§1-3 相变储能单元传热性能的改善

相变储能单元包括换热装置以及内部盛装的相变储能材料,其传热性能的改善可以是换热器结构的改变,增加传热面积及内部流体的对流,以此提高相变储能单元的传热性能;也可以通过内部相变储能材料的导热系数的提高来改善相变储能单元的传热性能。

1-3-1 换热器的强化传热

各方面研究人员都认为用不同结构的翅管是一种改进相变储能系统吸热—放热能力的有效方法。1981年, Sparrow^[22]等人研究了传热分别受传导控制和自然对流控制时,竖直管外纵向翅片固化过程的

传热问题。当液相处于相变温度时, 传热为热传导控制。由于翅片的存在, 使得凝固过程的传热强化效果小于翅片管与光滑的面积比; 当液相温度高于相变温度时, 传热为对流控制, 凝固过程的传热强化效果近似等于翅管与光滑管的面积比。同时, 在传热为热传导控制时, 凝固过程难以确定, 而自然对流使凝固过程持续进行直到相变贮热材料的完全凝固。1982 年, Smith 和 Koch^[23]研究了具有翅片结构的冷却平板表面的相变传热问题, 建立了基于热传导控制下的有限差分方程, 探讨了具有翅片结构的系统的导热系数和翅片结构对固化速率与传热过程的影响。

1983 年, Lacroix^[24]研究了壳管式贮热系统的贮热问题, 该壳管式贮热系统为套管式换热器结构, 传热流体在内管流动, 内管的外表面设有圆形的翅片, 相变贮能材料填充在套管的环境空间内。通过实验研究, Lacroix 提出了计算壳管式贮热系统瞬态传热特性的理论模型, 建立了求解模型的数值方法, 并用不同实验条件下的实验结果来验证数值计算结果。1986 年, Padmanabhan 和 Krishna Murthy^[25]也研究了圆形环隙空间内的相变贮热问题, 该圆形环隙空间内采用了两种不同的传热强化方法: 第一种是在整个套管圆形环隙空间均匀布置有矩形翅片; 第二种是在套管的内管外表面设有圆形翅片, 同时内管保持等温而外管保持绝热。针对这两种情况进行了参数分析, 根据分析结果, 他们得出了任意时刻贮热材料固化过程的体积分率计算公式。

近年来 Velral 等人从实验和理论上研究了相变贮能材料在具有纵向翅片的竖管内的相变传热问题, 该竖管置于另一个盛有水的圆形容器内构成一个贮热系统。试验结果表明管内翅片设置成 V 型结构能给相变贮能材料带来最大的传热效能。1982 年, Sauer^[26]将潜热贮存的概念描述为向内凝固和向外熔化同时进行。该系统由两个同心管形成一个环面结构, 环隙中填充相变贮能材料。冷流体在外管外部, 热流体通过内管循环。翅片整齐均匀的放入整个环隙的相变贮能材料区域中。1984 年, Eftekhari^[27]等人研究了以石蜡为相变贮热材料的传热强化, 他们建立了一个在两等温面(底部温度比顶部高)间设置有竖翅片的贮热研究模型, 翅片的存在不仅提供了附加的热传导路径, 而且促进了相变贮能材料熔解区内的自然对流。通过对熔解区的拍相显示, 相邻的竖翅片间激发的浮力流加快了固态石蜡的熔解。

1-3-2 改善相变贮能材料的导热性能

科研工作者们研究并报道了许多相变贮能系统的热传导强化技术, 主要有: 在相变贮能材料中嵌入金属铸模, 在相变贮能材料中加入均匀分散的具有高导热系数的粒子和微胶囊化的相变贮能材料^[1]。

1977 年, Siegel^[28]研究了在相变贮能材料熔盐中分布有高导热系数粒子时凝固速率的提高情况, 并对其在平面上、管内和管外三种情况的凝固结果作了一维分析。得出的结论是, 虽然固化过程单位体积内相变贮能材料所占的份额减少了, 但是也带来了导热速率的提高。高导热系数粒子在相变贮能材料中合适的体积份额, 可以使传热得到适度的提高。1992 年, Hoogendoorn 和 Bart^[29]指出, 在相变贮能材料中嵌入金属基结构可以使相变贮能材料很低的导热系数得以很大的提高。同时他们还建立了实验条件下相变贮热系统瞬态传热的数学模型。1994 年, Khan 和 Rohatgi^[30]研究了在相变贮能材料中加入铝、铁、铜、铝硅合金和铅基复合物时相变贮能材料在凝固过程的传热特性。他们提出固-液界面的移动速率很大程度上取决于加入物导热系数与相变贮能材料熔化后导热系数的比值。1996 年, Tong^[31]等人对在竖管环隙空间内填充有水(作为相变贮能材料)和铝基的传热问题进行了理论研究, 给出了反映固-液界面运动、传热速率等代表性问题的数值结果, 比较了在相变贮能材料中加入金属铝基和没加入金属铝基的传热强化倍数。

1988 年, Stovall 和 Arimilli^[32]以 LiH 作为相变贮能材料, 采用三种方法提高贮热系统的导热系数。第一种是将相变贮能材料固定在金属网上; 第二种是采用翅片结构, 翅片间隙填充相变贮能材料; 第三种是将 LiH 盐熔融成糊状。

1996 年, Chow^[33]等人评价了两种提高导热系数的技术, 第一种是着眼于在金属流体介质中将相变贮能材料放入不同形状的胶囊中; 第二种技术为金属/相变贮能材料混合物。

1999年, velral^[1]等人研究了两种加强热传导的技术, 第一种是在管中放入直径为1cm的缺口圆环, 再向其中倒入熔融的石蜡; 第二种是先往管中加入少量的水, 然后加入熔融态的石蜡, 并将管与真空泵相连。这样使管中呈真空状态, 管中水的饱和温度基本上等于相变储能材料的相变温度。这种方法的目的是在相变储能材料相变过程中制造蒸汽泡以加速热传导。这两种方法前者非常适用于凝固过程的热传导提高, 而后者适用于熔化过程的热传导强化。

近年来, 纳米流体概念的提出^[34], 使相变储能材料的应用范围更广阔。纳米流体, 即以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属或金属氧化物粒子, 形成一类新的传热工质。将纳米流体应用到航天工业领域, 探索新一代的航天器热控制技术, 提高航天器中热交换设备的传热性能, 提高热控技术的高效低阻紧凑等性能指标, 满足航天器高负荷的传热及冷却要求, 满足航天器内一些系统及部件的温度控制要求, 对于保障航天器的可靠性有重要意义。

§1-4 导热系数的测量方法^[35, 36]

导热是指物质各部分之间没有相对位移, 而是直接接触发生能量传递的现象, 即它是依靠物质分子、原子及自由电子等微观粒子的热运动而进行的一种热量传递现象。可以发生在固体、液体和气体中。而反映物质传导热能力的性质参数称为导热系数。为了将不同物质利用于不同的用途, 或者研制新型的材料, 就需要测定其导热系数。一般来说, 可以通过理论和实验两种途径来确定物质的导热系数。从理论上讲, 通过弄清物质的导热机理, 确定分析导热的物理模型, 作出较为复杂的数学分析和计算来获取导热系数。到目前为止, 除少数物质, 如某些气体、液体、纯金属外, 还难于从理论上预测各种物质的导热系数。另一方面是通过实验实测物质的导热系数, 由于导热系数随物质成分、结构的变化而不同, 实验测定导热系数就成为研究物质热物性的主要途径。因此国内外研究者进行了大量研究, 逐步形成和发展了较为系统的导热系数测量理论和行之有效的实验方法。

导热系数的定义可由傅立叶定律给出:

$$dQ/dt = -ks dT/dX \quad (1.1)$$

式中: k —导热系数, dQ/dt —在温度梯度 dT/dX 下, 单位时间内垂直于面积 s 传递的热量。

根据导热过程的宏观机理可分为: 稳态法和非稳态法; 根据导热热流在试样上的流向可分为: 纵向热流法和径向热流法; 根据试样的形状可分为: 平板法、圆柱体法、圆球法、同心球法等; 根据热流与时间的函数关系可分为: 这只是在非稳态法的大范围内, 周期热流法和瞬态热流法; 根据是否直接测量热流量可分为: 这只是在稳态法的大范围内, 绝对法和比较法。

1-4-1 稳态法

顾名思义, 稳态法指的是实验测量是在待测试样上温度分布达到稳定后进行, 其分析的出发点是稳态的导热微分方程。稳态法主要包括“平板层法”、“圆筒法”及“圆球体法”等。

(1) 平板层法

根据傅立叶定理和能量守恒定理即可推导出属于稳态法的平板层法, 其计算方程为

$$k = qd/[S(T_2 - T_1)] \quad (1.2)$$

q —从热表面 T_2 到冷表面 T_1 通过的热量, 平行板法采取上面板加热, 特别是测量流体物质, 为防止对流必须这样做; d —介质的厚度; s —热量垂直通过的面积。

由以上方程可以看出: ①测定导热系数同一般的热测量不同, 一般热测量包括准确的测定热量、温度或温度差及热交换等仪器常数改正。导热系数测定除了以上这些, 还有几何尺寸的准确测定、传热方向必须确切知道, 传热方向的确定比较困难, 特别是在末端及边缘部分。对流体来说几何尺寸更重要, 为防止对流, 测量介质厚度特别小, 几乎成为一个膜, 如美国的平行板法装置, 薄膜约为 0.2mm 。②稳态法的测定时间较长, 容易发生对流, 流体物质采用稳态法不合适。测定导热系数需要有热量传递, 也就是说, 要有热量传递的动力——温差, 但这又是流体产生对流的动力, 所以要准确测定导热系数, 必须克服对流的影响。

(2) 平板层比较法

即把已知导热系数的参考试样和代测试样并联在一起, 两试样具有相同的尺寸和形状, 使得通过参考试样的热流率和代测试样的相同, 那么代测试样的导热系数就可由下式给出:

$$k = k_r \cdot ((\Delta T / \Delta X)_r / (\Delta T / \Delta X)) \quad (1.3)$$

式中带角标 r 的表示参考试样。这样就不需要测量热流率了。此测量方法应注意: (1) 从实验装置看, 安排和匹配热保护加热器是比较困难的; (2) 参考试样的导热系数必须与代测试样匹配, 才能保证测量的准确度; (3) 参考试样导热系数的准确度直接影响比较法测量的准确度。

(3) 圆筒法

圆筒法测导热系数是基于—维稳态导热理论进行的。实验装置由两个不同直径的同轴圆筒壁组成, 内壁为热面(内筒半径 r_1), 外壁为冷面(外筒半径 r_2)。热面温度 t_1 由装在管内的加热器维持均匀, 冷面温度 t_2 由恒温水套维持均匀, 恒温水套中的水通过恒温水浴进行循环, 其温度可根据不同要求进行调节。试样材料装在内外圆筒壁中间。当加热管通以恒定电流, 经过较长时间稳定后, 冷热面温度恒定不变。这样不需考虑轴向和圆周方向的热传导而把它看作是一维径向导热。

按圆筒壁稳态导热的傅立叶定律, 可得:

$$q = -2\pi r k dt/dr \quad (1.4)$$

将式 (1.4) 积分, 并代入边界条件:

$$r = r_1 \text{ 时, } t = t_1$$

$$r = r_2 \text{ 时, } t = t_2$$

$$\text{即, } k = (q/2\pi(t_2 - t_1)) \cdot \ln r_2/r_1 \quad (1.5)$$

式中: q —圆筒壁单位长度上的导热热量, W/m ;

k —材料的导热系数, $W/(m \cdot K)$;

r_1, r_2 —圆筒内、外壁半径, m ;

t_1, t_2 —热面、冷面壁温, K 。

式(1.5)即为计算材料导热系数的公式,因此如果实现了圆筒壁的一维稳态导热,只要测出导热热量 q ,热面和冷面温度 t_1, t_2 ,代入便可求出在 t_1, t_2 范围内材料的导热系数。

1-4-2 非稳态法

非稳态法指的是实验测量过程中试样温度随时间而变化,其分析的出发点是不稳定导热微分方程。此方法的特点是,实验公式不如稳态法那样简单、直观,实验时间短,需要测量试样上若干点温度随时间得变化率,一般不必测量导热热量。

直接用于导热系数测定的非稳态法主要有瞬态热丝法、探针法以及准稳态法。

(1) 瞬态热丝法

该方法的测试原理,是用一根均匀的无限长导线(铂丝、铜丝等),浸在无限大的介质中。初始时导线与周围介质处于热平衡。突然以恒定功率 Q 向导线通电加热,导线的温度升高,温升速率的大小与周围介质的热物性有关。介质的导热系数可通过导线的温升和加热量来确定。当满足原理条件,没有对流和辐射,且满足 kt/a^2 很大时,铂丝的温升可表示为:

$$T(A, t) = (q/4\pi\lambda) / \ln(4kct/a^2) \quad (1.6)$$

式中: A —介质的导热系数, q —单位长度导线的发热量, a —导线的半径, k —扩散系数, $c = \exp(Y) = 1.781$, Y —Euler 常数, T —瞬态加热开始后的时间。

式(1.6)对 $\ln t$ 求微分后,可得导热系数的表达式为:

$$\lambda = (q/4\pi) \cdot (d\Delta t/d \ln t) \quad (1.7)$$

若能测得 q 和 $(d\Delta t/d \ln t)$,则试料的导热系数就可确定。

瞬态热丝法是一种非稳态的绝对方法,因为其不需要参考物质就可获得准确的数据。同时,在处理数据时可发现对流的产生,测试过程中温差和辐射面积都很小。该法装置简单,测试速度快,精度较高,对恒温要求不太苛刻,所以是一种比较先进的方法,不可忽视的是该法在对热导进行推导时,运用了如下假设:

$$kt/a^2 \rightarrow \infty \quad (1.8)$$

但是实际中,热导池中的加热线并不是无限长,也不是无限细,介质也不是无限大的,这些因素不可避免的要给测定结果带来一定误差,同时,热丝法难以测定导电液体的热导,也不能测定粘稠液体的热导,因此其在使用上受到了很大的限制。

(2) 探针法

测导热系数的理论依据,即是探针法测试的理论模型。为方便进行数据处理,探针被看成是具有无限热传导能力和有效半径的球体,被包围在无限多的均匀的待测介质中,而且把探针与被测介质之间的接触热阻视为零。热线探针法采用长径比大于60的不锈钢探针,其中包括加热元件和测定温度元件,分别与稳压直流电源和微伏放大器相连。其测定的数学模型为线热源的解析解式:

$$\Delta T = A \ln t + B \quad (1.9)$$

当线热流密度或输入功率恒定时,测定一系列时间 t 下的温升 ΔT ,从而求得斜率 A ,于是求得所测物质的导热系数:

$$\lambda = Q/4\pi A \quad (1.10)$$

由于探针集发热线、热电偶、绝缘材料和套管于一体,探针直径一般小于 $1\sim 10\text{mm}$,所以在测量过程中探针的贮能影响是不可忽略的,而且 r 也不是很小,因此这种方法的准确度不是很高,相对误差大约为 $\pm 3\%$ 。

§1-5 本课题的选题背景及应用前景

绿色功能建材是建材产品的发展方向。自动调温相变材料不仅具备传统建筑材料的普通功能,而且具有节能保温的绿色环保功能,是当今国际绿色建材研究的新热点之一,应用前景广阔。

我国是一个耗能大国,迫切需要对能源合理利用和分配。而本项目的选题正是立足于这种要求,通过对固液相变过程进行探讨和分析,筛选出合适的适用于建材的固液相变贮能材料,并对其导热系数进行测定,采取一定的措施提高其导热性能,进而开发出一种新型绿色的建筑材料,以提高能源的利用率和达到绿色节能的目的。

本项目完成后,课题组计划将其在自然环境中进行放大实验,为工业化生产提供工艺指标,最终将科研成果转换为生产力,预计将会产生显著的经济效益和社会效益。

本文主要包括以下内容:

- (1) 研究有机固液熔化平衡,测定部分二元体系相图。
- (2) 筛选适于建筑用的固液相变贮能材料。
- (3) 测定固液相变贮能材料的导热系数,并采取措施改善其导热性能。
- (4) 建立数学模型,并用理论模型对加入添加物后的有机相变贮能材料体系的导热性能进行合理描述。

论文课题选自国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目“高效自调温单元及其制备技术研究”,“具有调温隔热功能墙体材料”的子课题(2001AA3220401—01)。

第二章 相变储能材料的选择研究

§ 2-1 引言

相变储能材料作为储能体系的工作介质,是研究的核心内容,它的选择涉及到相变材料的热物性,化学物理性能,以及经济性等方面。我们的研究对象主要是固液相变储能材料,因此就需要了解固液相平衡的测量方法^[37]。

固液相平衡的研究方法,可以分为“静态法”和“动态法”两类。静态法是指在一定的温度和压力下,分析达到平衡的各相,从而确定相平衡关系的方法;动态法是一种改变温度或组成,测定相平衡的方法。

目前固液相平衡的测定方法,常用的有“溶解度法”和“热分析法”两种。溶解度法为静态法。由于许多有机物系达到平衡的时间长,而且在操作上很难表征固液两相完全分离,所以静态的溶解度法大多耗时长,试剂消耗量大。但由于它的设备简单,简易安装,所以至今仍得到广泛的应用。动态溶解度法需要对同一试样以不同的升温速度进行反复测定。

热分析法是一种动态方法。物质在发生相变是要释放(或吸收)热量,热分析法就是通过测定热量的变化,来测定相变温度。热分析法测量速度快,准确,样品消耗量少,是一种比较理想的测定手段。

利用热分析法测定固液相平衡时,可以通过加热曲线,也可以通过冷却曲线来确定相变温度。

目前国际上较多采用的热分析方法有以下几种:

①加热或冷却曲线法:

加热或冷却曲线法是依据曲线的变化趋势,来判断样品的相变行为。将样品放入炉内,然后控制炉内温度,记录样品的温度随时间的变化曲线。当不存在相变时,样品无显著的热效应,其温度将随炉温同步变化,曲线为无折点的平滑线;当样品存在相变时,曲线上将出现转折点,如果样品不存在过冷或过热现象时,这一转折点就对应于相变点。由于过冷或过热现象在有机体系中或多或少都是不可避免的,且过冷趋向大于过热趋向,使得在同一炉温变化速率条件下,测得的相变点并不一致,因此当利用步冷法测定时通常采用较少的样品,并采用较低的温度变化速率为好。通过加热或冷却曲线不但可以得到相变点,还可以定性的反应相变潜热的大小。例如利用步冷曲线测量相变点时,曲线的水平部分温度就是凝固点温度,而温度迹线的水平位移长度正比于相转变的焓变。

②差热分析法(DTA)

差热分析法是一种在程序控制温度下,测量物质和参比物之间温差与温度对应关系的一种技术,它通过信号放大,比直接的热分析测量更为灵敏。其参比物往往采用实验过程中不发生相变的物质,这样,将炉温以每分钟 2-10K/min 的速率均匀变化,通过记录样品温度与参考样品的温差,及参考样品的温度(炉温),就可以得到 DTA 热谱图。

当样品有相变发生时,便会有热效应发生,这样促使样品与参比物温升(温降)速率发生变化,反映在 DTA 谱图上就会有一个脉冲出现,根据图谱我们就可以得到相变的有关信息,从而分析相变过程。

③差示扫描量热法(DSC)

差示扫描量热法(DSC)也是一种相对的热分析实验方法。与 DTA 相比,它在测定过程中,样品

和参比物之间始终保持相同的温度。在程序升温过程中,记录的是样品的温度和向样品输入的热流量与向参考样品输入的热流量的差值。DSC 不但可以得到相变温度而且可以得到相变热。

§ 2-2 相变储能材料的选择

相变储能材料的合理选择将最终决定相变材料的应用前景和节能效果,通常筛选原则必须满足以下条件:

- ①合适的相变温度,相变材料的熔化温度应该和应用的要求相符合;
- ②较大的相变潜热,现在被认为可能被采用的物质潜热可达到 170J/g;
- ③合适的导热系数(导热系数一般易大),这样有助于热量的吸收和释放;
- ④相变为可逆相变,无过冷或过冷很小,性能稳定;
- ⑤无毒,对人体及环境无害;
- ⑥较快的结晶速度和晶体生长速度;
- ⑦储能密度较大;
- ⑧原料易购,价格便宜。

目前,对于相变材料的筛选方法主要有两种,一是利用现有的文献数据,对其进行分类和汇总,然后根据以上的筛选原则,并结合所选相变材料的使用环境,最终决定使用的相变物质。利用这种方法得到的相变材料一般都为纯物质,具有恒定的相变点和相变热,因此,它具有相变可逆性好,体系成份均一,有利封装等优点。但同时,它也存在相变点单一,应用范围窄等缺点。为此,我们为了拓展其应用范围,克服其相变点单一的缺点,研究具有相变点可调的相变储能系统,我们选择第二种研究方法,即首先将所选的合适纯相变材料进行混合,并且对具有低共熔混合物相图进行测算,从而得到具有相变点可调的相变物质。

2-2-1 相变材料的筛选

相变材料的筛选涉及到物质的物理、化学性质和经济性问题。因此我们的初选原则是:先选择纯物质,再混合;先看相变温度,再看相变焓。为此,根据实验要求,在有机物中进行了筛选工作。

1. 相变温度

(1) 检索法

通过查阅文献[38~43]确定了 187 种有机物质作为初选物质。

(2) 预算法

参阅了文献[44]中的纯物质特性参数,运用 Joback 加合法,确定相变温度。

(3) 测量法

根据 GB/T 7533-93 有机化工产品结晶点的测定方法,测量了一定有机化工产品的结晶点。

2. 相变焓

(1) 检索法

文献[38~43]中的物质,已列出了部分物质的相变焓。

(2) 预测法

参阅文献[44]溶解热经验计算公式,对某些物质的相变焓进行预测。

(3) 测量法

利用 DSC 法直接进行实际测量^[45]。

根据以上的筛选原则和方法,我们初步选定 18 种有机物物质作为实验的初选物质,如表 2.1 所示。

表 2.1 纯物质的物性参数

Table 2.1 Some physical properties of pure substance

名 称	熔点/℃	相变焓 J/g
癸酸 ($C_{10}H_{20}O_2$)	29.0	152
月桂酸 ($C_{12}H_{24}O_2$)	42~45	177
肉豆蔻酸 ($C_{14}H_{28}O_2$)	53~55	190
软脂酸 ($C_{16}H_{32}O_2$)	62~64	186
硬脂酸 ($C_{18}H_{36}O_2$)	64~70	203
正十六烷	16.7	237.72
正十八烷	27~28.5	243.6
正二十烷	36.6	247.8
叔丁醇	24~25.5	/
环己醇	24.85	/
十二醇	23~25	225.5
乙酰胺	80	251.2
十七烷酮 ($C_{17}H_{34}O$)	41	201
二十烷酸甲酯 ($C_{21}H_{42}O_2$)	45	230
三硬脂酸甘油酯	56	191
苧烯 ($C_{10}H_{16}$)	44~47	239.4
硬脂酸正丁酯	22	75.22
草酸二甲酯	53~55	179

2-2-2 实验原理

2-2-2-1 DSC 谱图与相图

DSC 测定固液相平衡所依据的基本原理是:在程序控温下,测量维持试样和参比物温度相等所需热量与温度的关系,借以判别物质的相变化,确定相变点的温度。

DSC 谱图是温度 T 与样品热流率 dH/dt 的关系图。如图 2.1 所示, T 与 dH/dt 由热分析系统测定。从 DSC 谱图上可读出低共熔点温度与液相线平衡温度。我们认为比较合理的取法^[46]是不采取吸收峰曲线斜率最大处的切线与基线相交出的温度,而是把 DSC 曲线上开始偏离基线的那点的温度作为低共熔点温度。液相线平衡温度,一般认为取吸热峰的峰值温度较为合理。不过,此峰值温度并不是 DSC 谱图的峰值,而是把从峰两侧做光滑延伸线的交点定位峰值点,如图的 T_2 点,这样做的目的是为了减少因热流微小波动引起的误差。同时根据 DSC 谱图上曲线峰所包围的面积可以得到物质发生相变时的热效应。

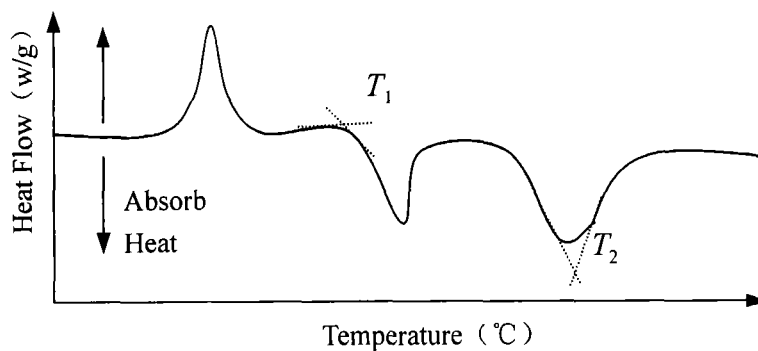


图 2.1 DSC 谱图示意图

Fig.2.1 Diagram of DSC curve

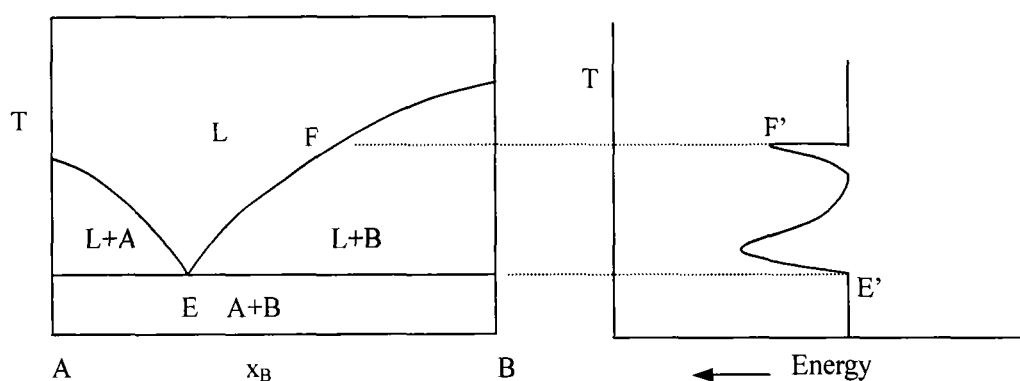


图 2.2 DSC 图谱与相图的对应关系

Fig.2.2 The relation of diagram of DSC curve to phase diagram

2-2-2-2 根据 DSC 谱图确定相图

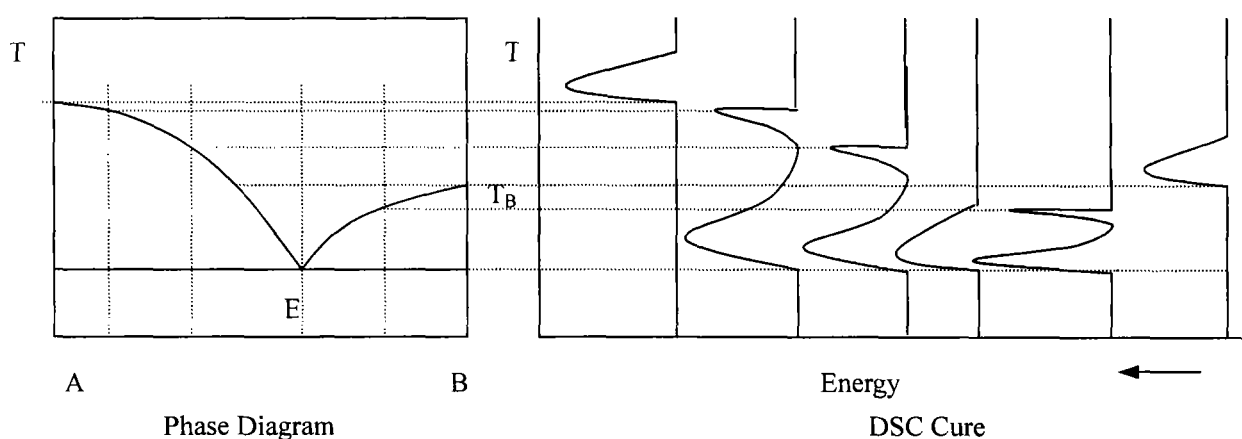


图 2.3 根据 DSC 谱图确定相图

Fig.2.3 phase diagram according to diagram of DSC curve

根据 DSC 谱图与相图的关系，我们可以根据不同组成下的 DSC 谱图来确定此组成下所对应相图的液相点。具体做法是，首先测定纯物质 A 和纯物质 B 的 DSC 谱图，纯物质的 DSC 谱图只有一个峰，

将其峰的起点作为相变点。然后配制不同摩尔分数的一组样品 $x_1, x_2, x_3 \dots$ 等点, 做出各个样品的谱图, 确定液相点温度 $T_1, T_2, T_3 \dots$ 及低共熔点 T_E , 由所得到的数据点, 描绘到温度组成图上, 便得到了二元具有低共熔组成的相图^[47], 如图 2.3 所示。

2-2-2-3 步冷曲线法与相图^[48]

相图的基本轮廓是由液相线勾画出来的, 所以研究一个体系的状态图就必须测定其液相线。根据定义液相线上的任何一点应当就是相应组成的样品在从液态冷却时出现第一颗(固体)晶粒, 或在加热时最后一刻晶粒消失的温度, 所以原则上最简单的测定相线的办法就是记下不同组成样品晶粒刚出现或最后一刻晶粒消失的温度。实际上这正是目测变温法的基本原理。所谓“目测”就是说晶粒的出现或者消失是靠眼直接观察的, 在不透明的或者颜色很深的液体中用肉眼观察晶粒出现或消失显然是不可能的。所以这个方法只能局限于研究一些无色或几乎无色的熔盐体。步冷曲线法是一种热分析的方法, 此方法的根据是晶体从液相中析出时(进行结晶时), 由于放出潜热而使温度变化的进程发生转折。因此可以根据转折的位置判定结晶温度。具体做法是, 在试验中只需配制质量分数分别为 $x_1, x_2 \dots$ 的一组样品, 做出各样品的步冷曲线图, 得出 $T_1, T_2 \dots$ 及低共熔温度 T_E , 然后采用图 2.4 的方法做出二元物系的 T-X 图。

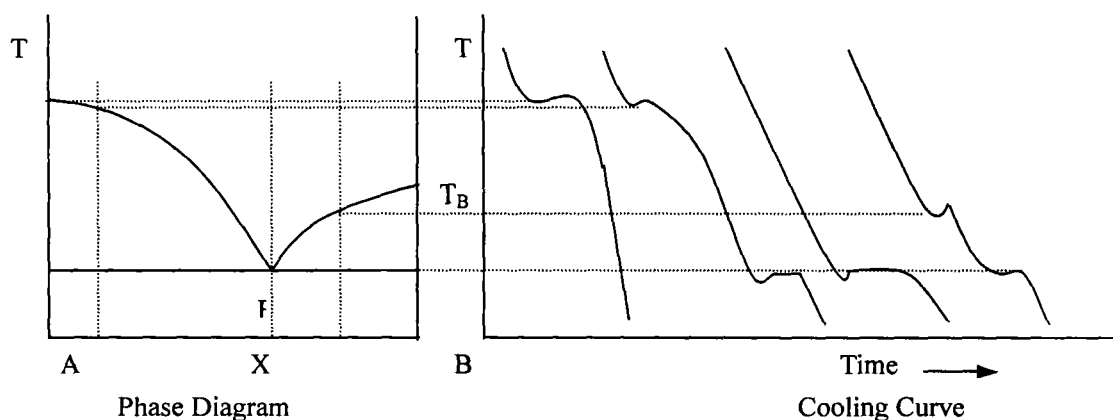


图 2.4 相图与步冷曲线的对应关系

Fig.2.4 The relationship between phase diagram and cooling curve

§ 2-3 实验内容

纯物质的熔点可以在实验室中进行常规测定, 为此已有了许多可用的商用仪器。这些仪器多半是应用一个温度控制面, 在其上放置固体样品。熔化温度是在放大的情况下由目测记录, 或以光电方法在完全自动的仪器上记录下来。

对于混合物来说, 通常不能用这种同类装置, 因为它们的熔化是在一个温度范围进行的(除低共熔点外), 而且对熔化的开始和终了的观察没有精度的保证。此外, 在固液平衡的研究中, 还必须鉴别出所发生的其它种类的转变, 诸如那些完全处于固态情况下的转变以及有分子间化合物的生成。

相变和溶解现象往往伴有明显的热效应, 因此, 对于相行为的研究, 这些效应的测量是一种显而易见的技术。当热效应很小或者由于体系的复杂性而测量的数据难以说明问题时, 可以应用许多其他方面的技术来补充或确证它们。根据各体系的特点, 可以观察它们的密度、电导、磁性质或声速的变化, 以

及 X-射线衍射图。然而,应用最广泛的还是热方法,因此,我们的研究主要考虑这一方面。

在本实验中,我们首先选择利用步冷法,并分析了步冷曲线的特点。

对于具有低共熔点混合物的二元简单相图,在实际过程中,冷却到低共熔点时,很难有平台出现,因此,给实际的数据分析带来很大的困难。出现这种情况的主要原因是由于在低共熔点处,物质的热迁移速度和热释放速度不同,并且,随着时间的进行,物质的状态发生变化,使物质的导热系数发生变化,另外,也涉及到相变推动力的影响。

对于数据的处理,其关键是从图中确定出最低共熔点,为此我们采用了在曲线上,计算拐点作为低共熔点的方法。

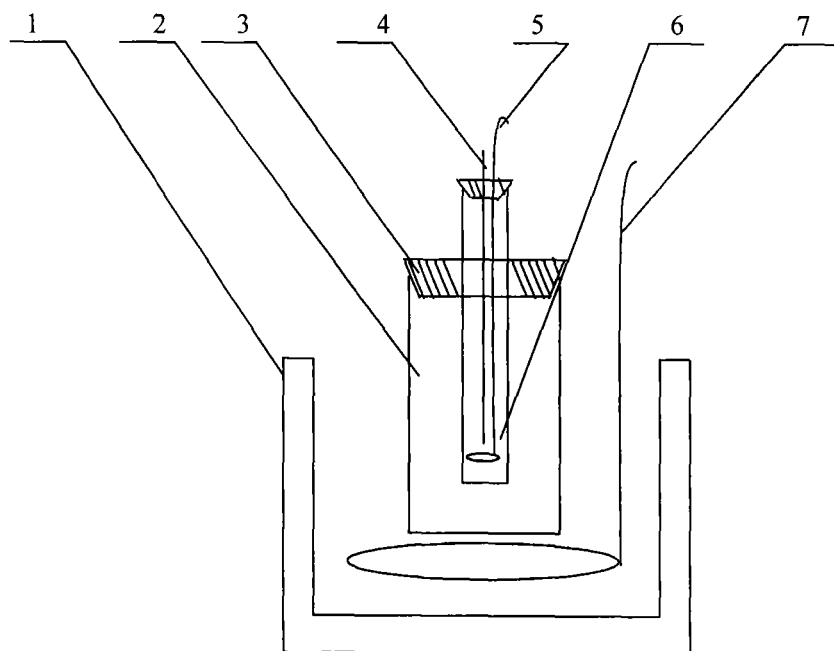
然而,利用步冷法确定具有最低共熔点的相图,需要做大量的曲线,为此,我们采用了 DSC 法,可以同时确定混合物的低共熔点及其相变焓,这为筛选具有适当相变点体系,提供了有效快捷的方法。

在具体实验中,尽管采用 DSC 法具有快捷,方便的优势,但测试费用很高,因此,我们采用了将 DSC 法和步冷曲线法结合起来测定相图的方法,即为了获取合适的相变点,我们首先利用 DSC 法确定可能的体系,然后通过步冷法确定其相图,最终得到体系的低共熔点和组成。最后利用 DSC 法测定所选物系的相变焓。

2-3-1 实验试剂

本实验选定的研究体系主要是表 2.1 中的物质,其药品级别为分析纯。

2-3-2 实验装置



1 杜瓦瓶 2 保护管 3 橡胶塞 4 便携式数字温度计
5 小搅拌器 6 结晶管 7 大搅拌器

图 2.5 实验装置简图

Fig2.5 The Equipments of the Experiment

2-3-4 实验过程简介

下面以 18 烷-硬脂酸的混合体系为例, 说明利用步冷曲线法求取二元具有低共熔体系相图的过程。

(一) 称量

分别称取 18 烷质量组成为 10%、30%、50%、70%、75%、80%、90%、95% 的 18 烷-硬脂酸混合物, 并分别放入试管中。

(二) 制样

将称得的混合试样, 装入玻璃管中, 盖紧塞子, 放入加热水域中, 控制温度高于结晶温度 10~15℃, 使其全部熔化, 摇匀, 倾入结晶管里。

(三) 测量步冷曲线

将结晶管放入保护管中, 并用塞子塞紧。然后, 将两者共同放入盛有冷却水的杜瓦瓶中, 同时开启杜瓦瓶与结晶管中的搅拌器, 并且开动秒表, 记录冷却时间和温度, 记录时间间隔为 15 秒。当开始出现少量结晶时, 停止结晶管中的搅拌器。当记录的温度保持一段时间不发生变化, 且之后温度又持续下降, 同时观察到记录的温度低于估计的结晶点温度时, 停止实验。

(四) 绘制步冷曲线

在测定过程中记录的温度为纵坐标, 时间为横坐标, 绘图, 得到步冷曲线。

(五) 由步冷曲线读取开始析出固体时的温度

当不出现过冷时, 该温度可从步冷曲线上较易读取。即图 2.6 的 T_m 。

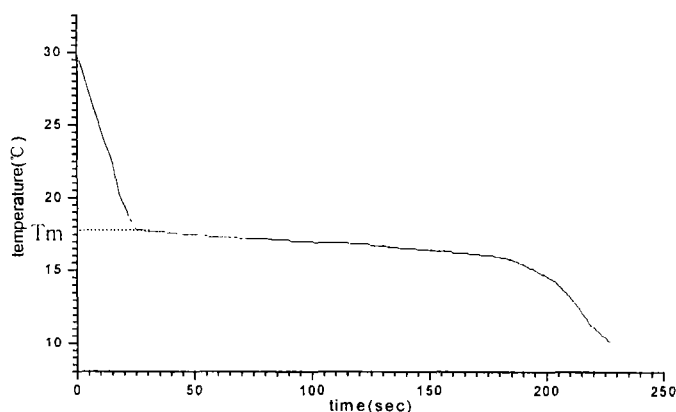


图 2.6 冷却曲线 1

Fig2.6 Cooling curve 1

当出现过冷时, 估计真实的凝固点(在没有过冷的情况下开始凝固的温度)所推荐的方法是线性外推。如图 2.7, 凝固点为 T_m 。

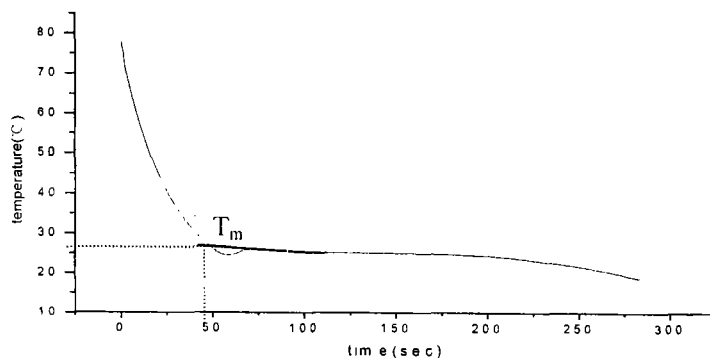


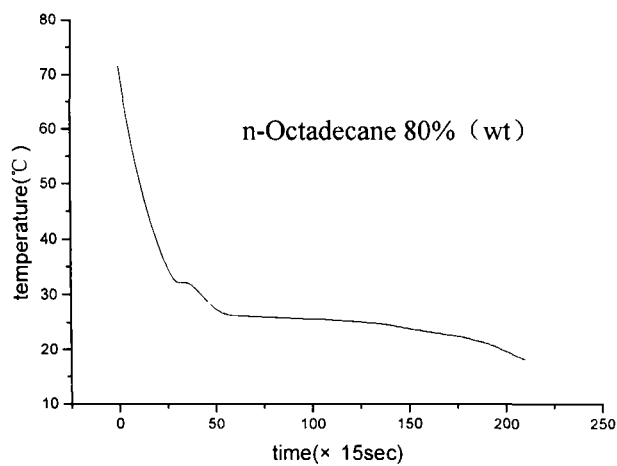
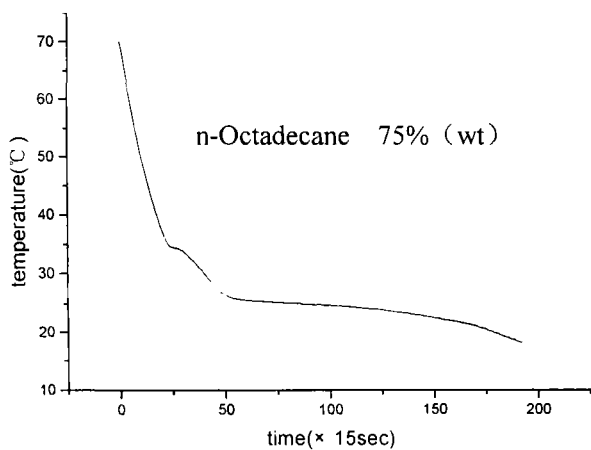
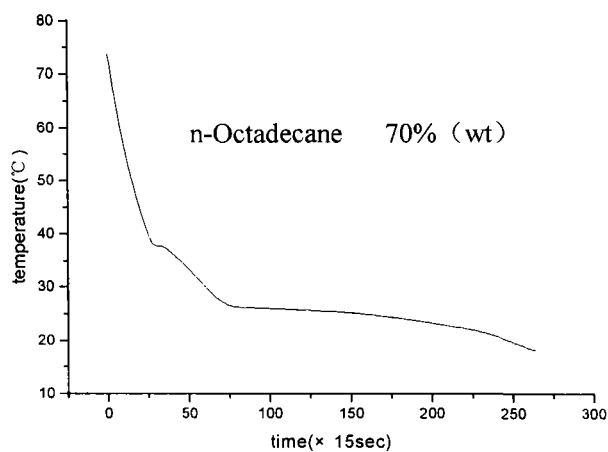
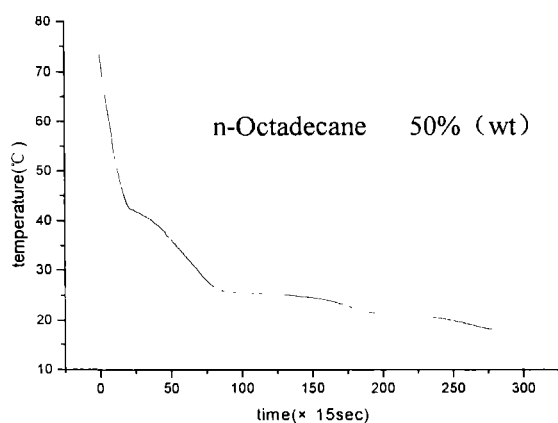
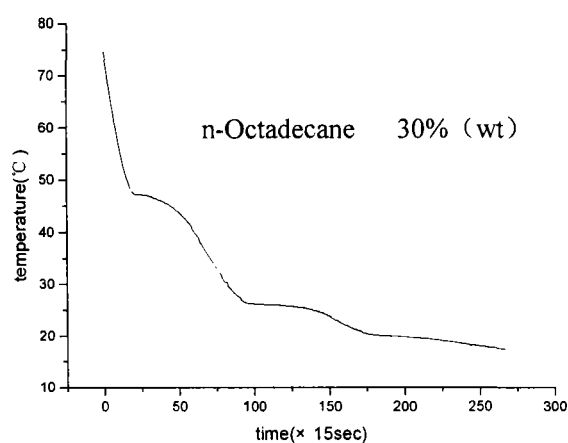
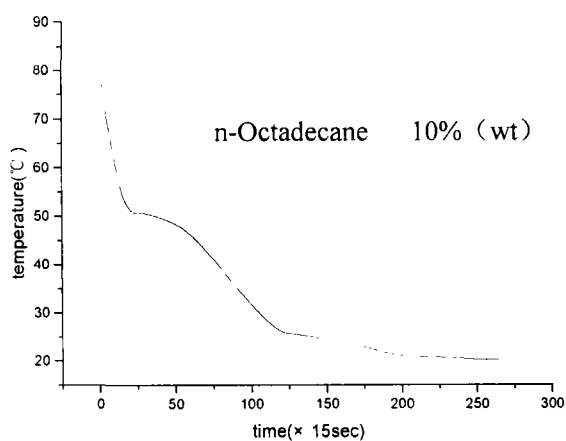
图 2.7 冷却曲线 2

Fig2.7 Cooling curve 2

2-3-5 实验结果

2-3-5-1 步冷曲线

图 2.8 是不同组成下 18 烷-硬脂酸体系的步冷曲线图, 根据曲线图求出体系的液相点和最低共熔点, 便可得到 18 烷-硬脂酸体系的 T-X 相图。



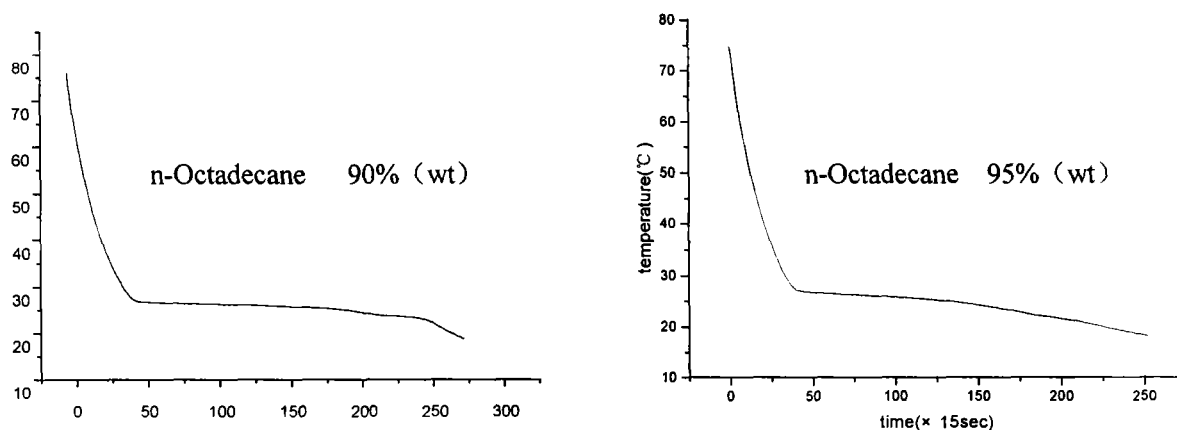


图 2.8 18 烷/硬酯酸不同组成时的步冷曲线

Fig.2.8 Cooling cures of different composing of Octadecane/Stearic acid

2-3-5-2 T-X 相图

我们将表 2.1 的物质经过排列组合, 混合后组成部分二元混合物, 做出它们的 DSC 曲线, 并且, 利用步冷法测定混合物的相图, 确定物质的低共熔点及组成。由于羧酸之间的相互混合已有文献记录, 我们只对其中的几组物质进行了研究。

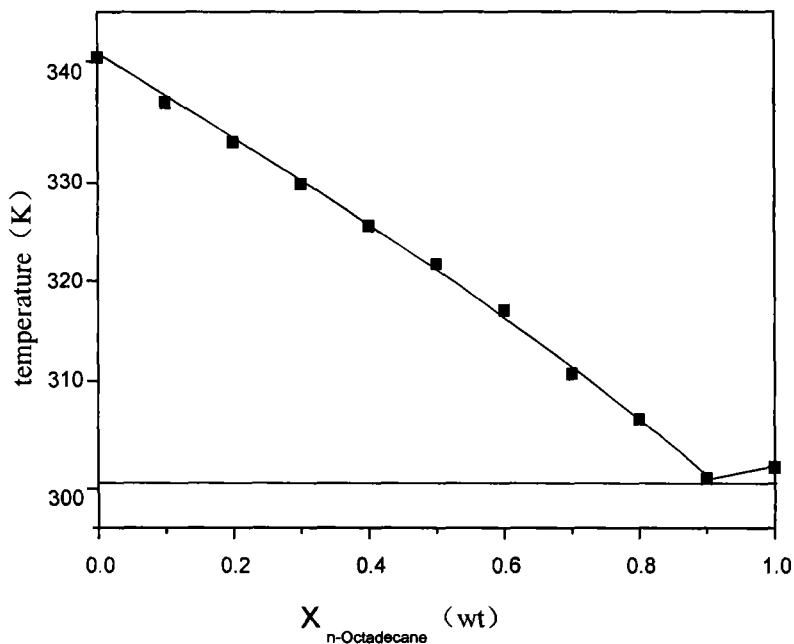


图 2.9 18 烷/硬酯酸二元固液平衡 T-X 图

Fig.2.9 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/ Stearic acid

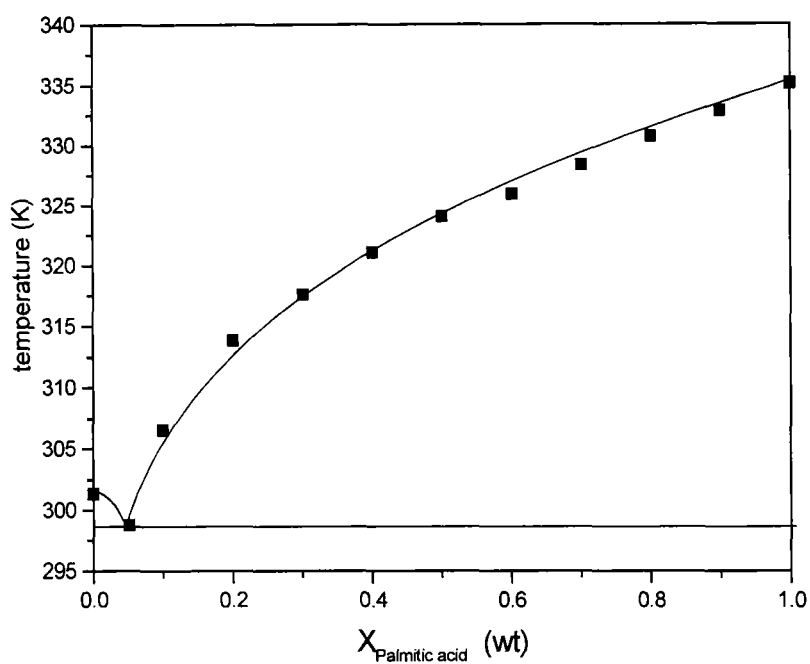


图 2.10 18 烷/软酯酸二元固液平衡 T—X 图

Fig.2.10 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/Palmitic acid

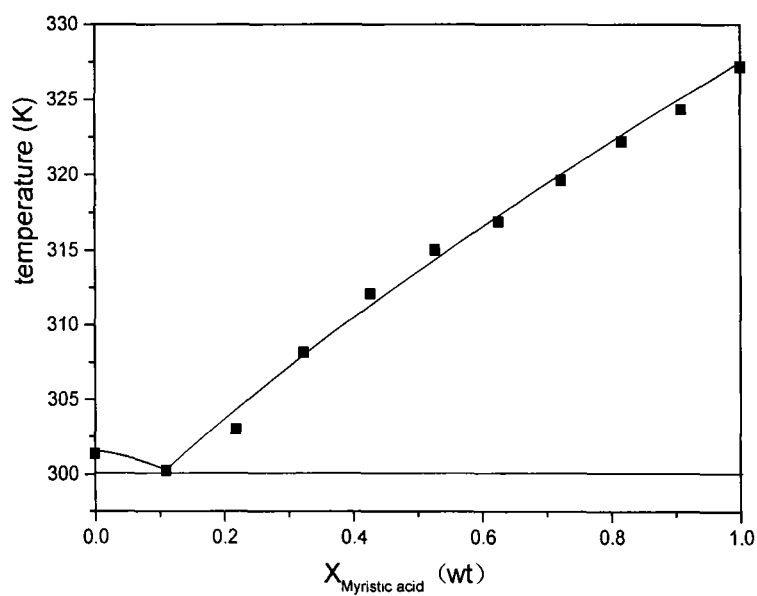


图 2.11 18 烷/肉豆蔻酸二元固液平衡 T—X 图

Fig.2.11 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/Myristic acid

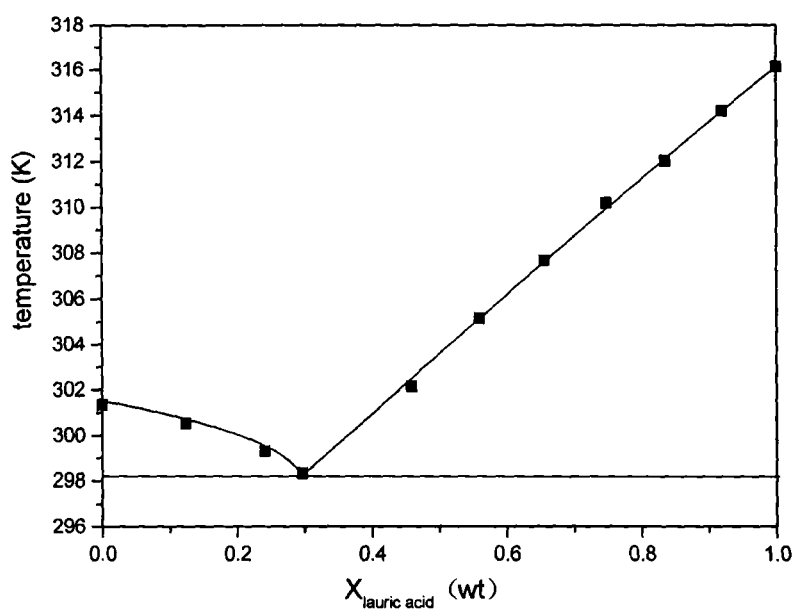


图 2.12 18 烷/月桂酸二元固液平衡 T—X 图

Fig.2.12 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/lauric acid

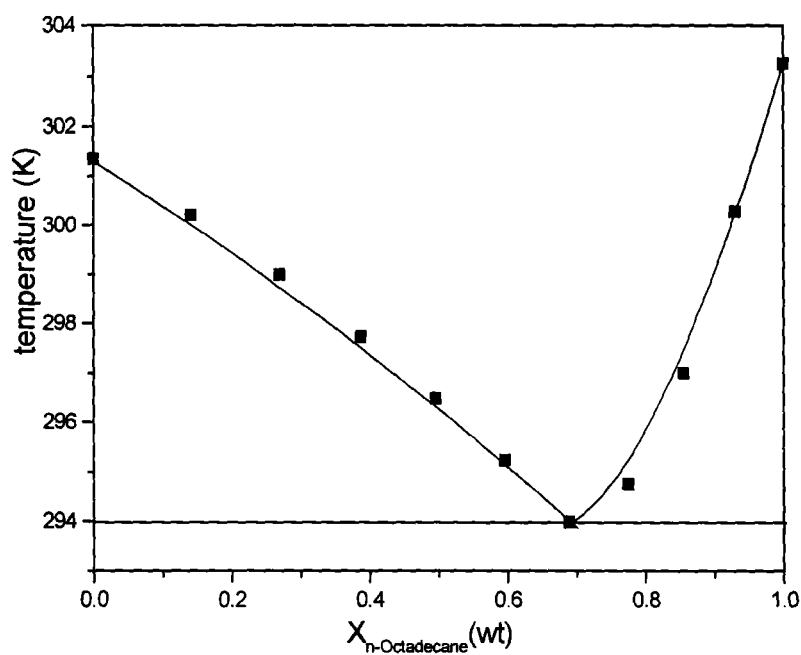


图 2.13 18 烷/癸酸二元固液平衡 T—X 图

Fig.2.13 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/Capric acid

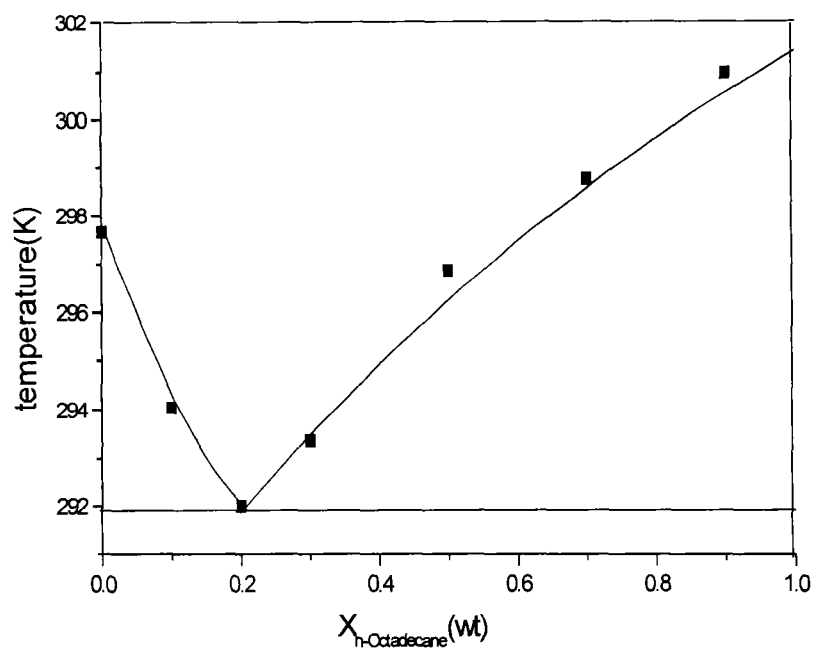


图 2.14 18 烷/12 醇二元固液平衡 T-X 图

Fig.2.14 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/ Fatty Alcohol

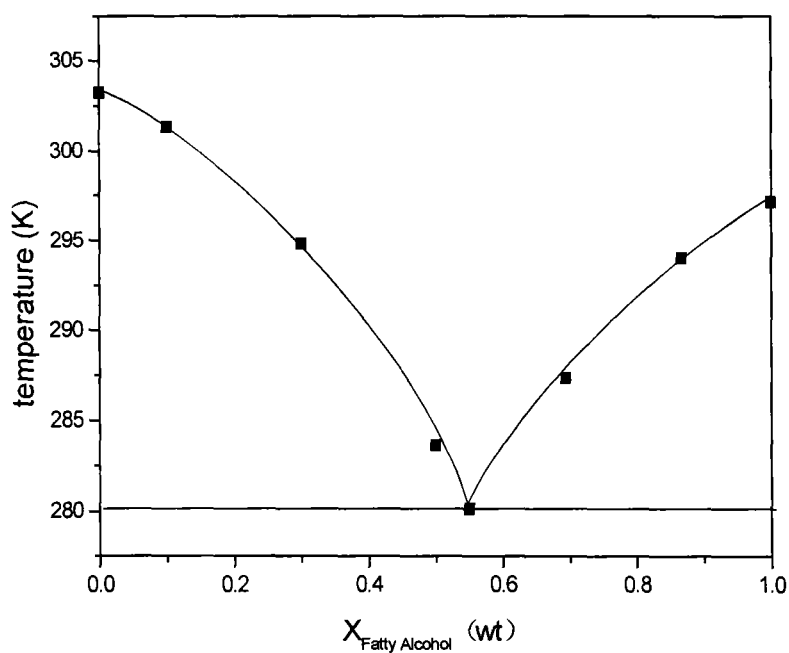


图 2.15 12 醇/癸酸二元固液平衡 T-X 图

Fig.2.15 Solid-liquid equilibria for Fatty Alcohol/Capric acid

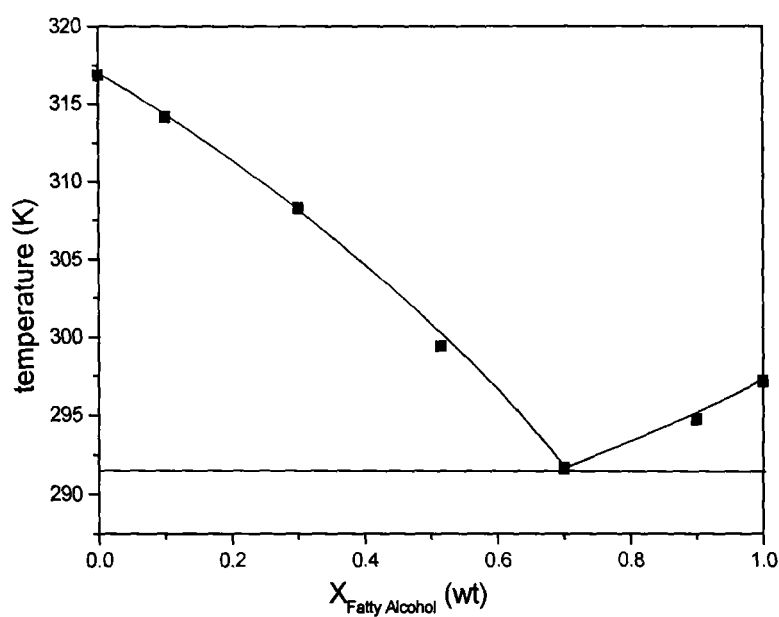


图 2.16 12 醇/月桂酸二元固液平衡 T-X 图

Fig.2.16 Solid-liquid equilibria for Fatty Alcohol/Lauric acid

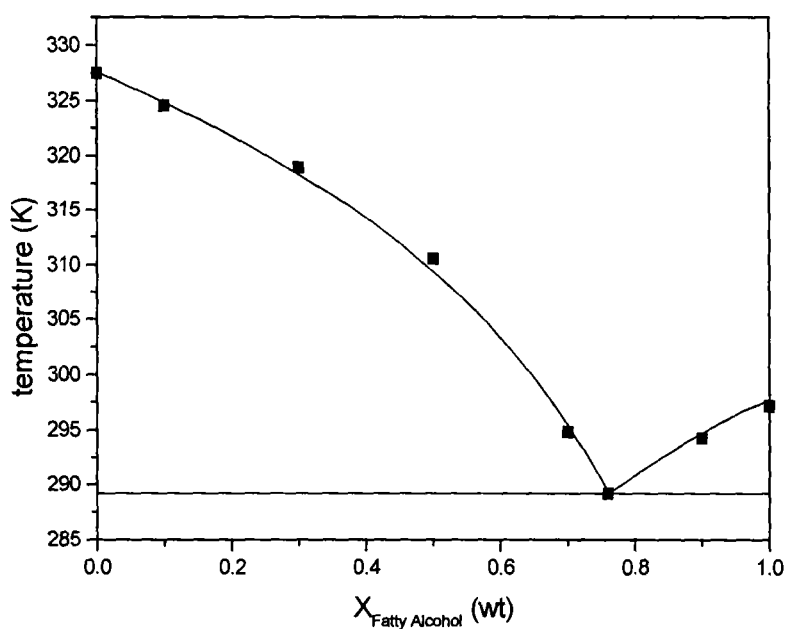


图 2.17 12 醇/肉豆蔻酸二元固液平衡 T-X 图

Fig.2.17 Solid-liquid equilibria for Fatty Alcohol/Myristic acid

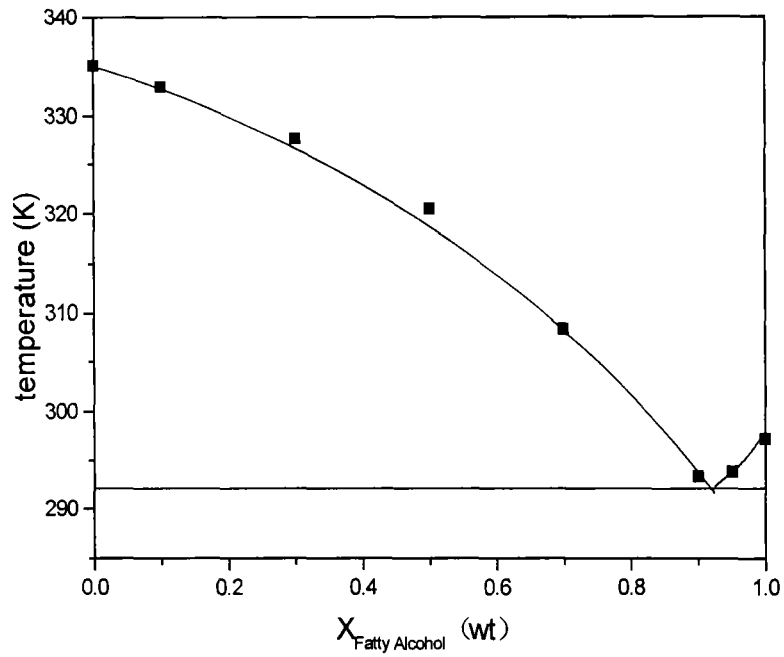


图 2.18 12 醇/软酯酸二元固液平衡 T—X 图

Fig.2.18 Solid-liquid equilibria for Fatty Alcohol/Palmitic acid

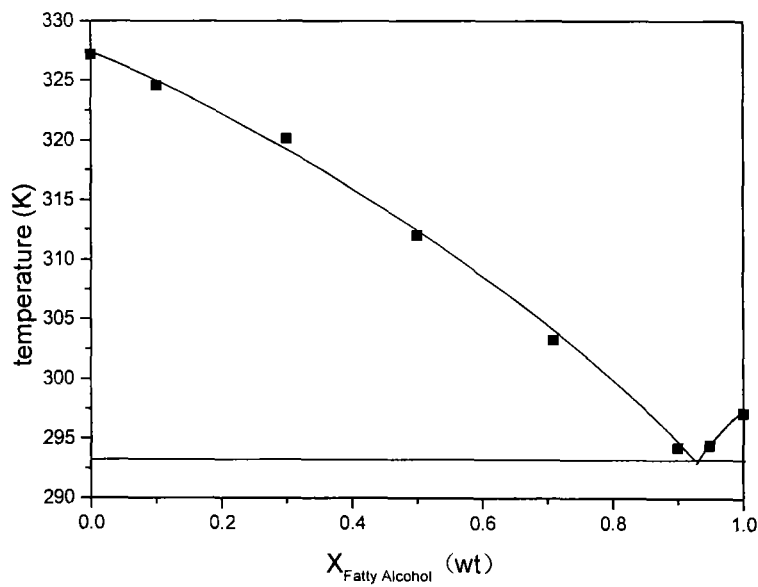


图 2.19 12 醇/硬脂酸二元固液平衡 T—X 图

Fig.2.19 Solid-liquid equilibria for Fatty Alcohol/Stearic acid

从上面 11 组的相图我们可以看出, 各组体系都是具有低共熔点的二元凝聚体系, 它们具有的共同特点是在低共熔点处, 具有同纯物质相似的性质, 能够同时析出两种固体成分, 且温度保持不变, 而正是这一特点, 决定了如果将其用作相变储能材料会有良好的可逆性。当然如果采用非低共熔点的组成, 那么所得到的混合物质将具有较宽的温度范围, 这样相变物质的应用范围就会得到扩展。

2-3-5-3 低共熔点体系低共熔点组成的 DSC 测定

我们通过步冷曲线法, 测定了 11 个二元体系的有机固液相平衡相图, 从物系在实际情况下的固液平衡相图上可以看出: 这几个系统的相图均是最简单的一类相图, 液相完全互融, 固相完全不互融, 具有低共熔点组成。

为了能够确定体系最低共熔组成下的储能能力的大小, 我们利用 DSC 对体系低共熔点处的相变焓进行了测定, 结果如表 2.2 所示:

表 2.2 低共熔体系物性测定结果

Tab.2.2 The experiment result of physical properties of eutectic system

物系名称	低共熔组成 wt%	凝固点 ℃	相变潜热 J/g
18 烷—硬酯酸	91:9	26.2	244.4
18 烷—软酯酸	95:5	26.1	237.8
18 烷—肉豆蔻酸	90:10	26.6	233.6
18 烷—月桂酸	83:17	24.8	249.9
18 烷—癸酸	50:50	21.7	164.9
18 烷—12 醇	20:80	19.0	242.1
12 醇—癸酸	45:55	7.0	141.2
12 醇—月桂酸	27:73	15.0	102.9
12 醇—肉豆蔻酸	24:76	15.0	105.9
12 醇—软酯酸	8:92	18.5	160.6
12 醇—硬酯酸	10:90	18.4	114.1

§ 2-3 实验数据与热力学理论数据的比较

2-3-1 热力学基本方程

在固液平衡体系中, 当溶剂不能进入固相时, 固体溶质的逸度等于纯固态的逸度, 因此, 在达到平衡时, 由分逸度相等可得到如下的关系式:

$$\hat{f}_i^s = f_i^s = \gamma_i x_i f_{i(scl)} \quad (2.1)$$

将上式变形可的;

$$x_i = \frac{f_i^s}{\gamma_i f_{i(scl)}} \quad (2.2)$$

固体的逸度和其过冷液体逸度的比值 $f_i^s / f_{i(scl)}$ 可根据三相点的条件求得。由热力学基本方程式：

$$d \ln f = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (2.3)$$

将上式分别应用于固液两相，并将结果相减，则可得到

$$d \ln \frac{f_i^s}{f_{i(scl)}} = -\frac{H_L - H_S}{RT^2} dT - \frac{V_L - V_S}{RT} dP \quad (2.4)$$

对于凝聚体系可认为两相的比容之差与压力无关，同时根据热力学关系式可得到熔化焓 $H_L - H_S$ 随温度的变化关系式

$$H_L - H_S = (H_L - H_S)_{tp} + \int_{tp}^T (C_{pl} - C_{ps}) dT \quad (2.5)$$

$$= \Delta H_{tp} + \int_{tp}^T \Delta C_p dT \quad (2.6)$$

$$\approx \Delta H_{tp} + \Delta C_p (T - T_{tp}) \quad (2.7)$$

将 (2.7) 式代入 (2.4) 式中，对其进行积分得：

$$\ln \frac{f_i^s}{f_{i(scl)}} = \frac{\Delta H_{tp}}{R} \left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{T_{tp}}{T} - \frac{T_{tp}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{tp}) \quad (2.8)$$

联立式 (2.2) 及式 (2.8)，得：

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left[\frac{\Delta H_{tp}}{R} \left(\frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{T_{tp}}{T} - \frac{T_{tp}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{tp}) \right] \quad (2.9)$$

式 (2.9) 即为采用活度系数法研究二元低共熔体系固液相平衡的热力学方程式。

对 (2.9) 式做以下简化假设：

1. 由于固体和液体之间的 ΔV 一般较小，并且当实际过程的压力并不太高时，压力的修正可以忽略。即可令 $\Delta V = 0$ 。
2. 由于三相点温度与标准大气压的物质的熔点非常接近，而三相点温度往往不易得到，因此以熔点温度 T_m 及熔点下的熔化热 ΔH_m 代替 T_{tp} 和 ΔH_{tp} 。

3. 由于 ΔC_p 与 $\Delta_m H$ 值相比较小，且物质的 ΔC_p 值很难获得，因此可忽略 ΔC_p ，将其简化为：

$$\ln \gamma_i x_i = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad (2.10)$$

式 (2.10) 推导是基于固体在液体中的溶解为前提的，属于溶解平衡的范畴。从热力学的观点来看，如果溶解平衡和熔化平衡的温度、压力及组成是相同的，则直接溶解固体或首先将它熔化然后溶解的过程是等同的。因此 (2.10) 的溶解度方程及其简化式同样适用于熔化平衡。

式 (2.10) 转化为：

$$x_i = \frac{1}{r_i} \exp\left[\frac{\Delta H_{mi}}{R} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.11)$$

式中 x_i -----组分 i 的摩尔百分组成;

ΔH_{mi} -----组分 i 的溶解焓变, J/mol;

T_{mi} -----组分 i 的熔点, K。

所以, 对于理想凝聚体系, 令 γ_i 等于 1, 则

$$x_i = \exp\left[\frac{\Delta H_{mi}}{R} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.12)$$

将式(2.12)分别由于体系两组分可得到

$$x_1 = \exp\left[\frac{\Delta H_{m1}}{R} \left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.13)$$

$$x_2 = \exp\left[\frac{\Delta H_{m2}}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.14)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (2.15)$$

以 T 对 x_i 作图, 即可得到熔化曲线。若只要求低共熔点 T_e 时, 由式(2.13)~(2.15)可以得到:

$$1 = \exp\left[\frac{\Delta H_{m1}}{R} \left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{T_e}\right)\right] + \exp\left[\frac{\Delta H_{m2}}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_e}\right)\right] \quad (2.16)$$

其低共熔点组成 x_e , 可由 T_e 和 Schroder 方程求出。

2-3-1 实验数据与热力学理论数据的比较

我们只对 18 烷与羧酸系列进行了理论计算, 并与实验值进行比较, 纯物质物性参数如表 2.2 所示:

表 2.3 纯物质的物性参数

Table 2.3 Some physical properties of pure substance

物质名称	T_m K	ΔH_m J/mol	分子量
18 烷	301.35	64643	254.5
硬酯酸	339.15	57753.5	284.5
软酯酸	335.15	47616	256
肉豆蔻酸	327.15	42710.8	228.4
月桂酸	316.15	35456.64	200.32
癸酸	303.25	27218.66	172.27

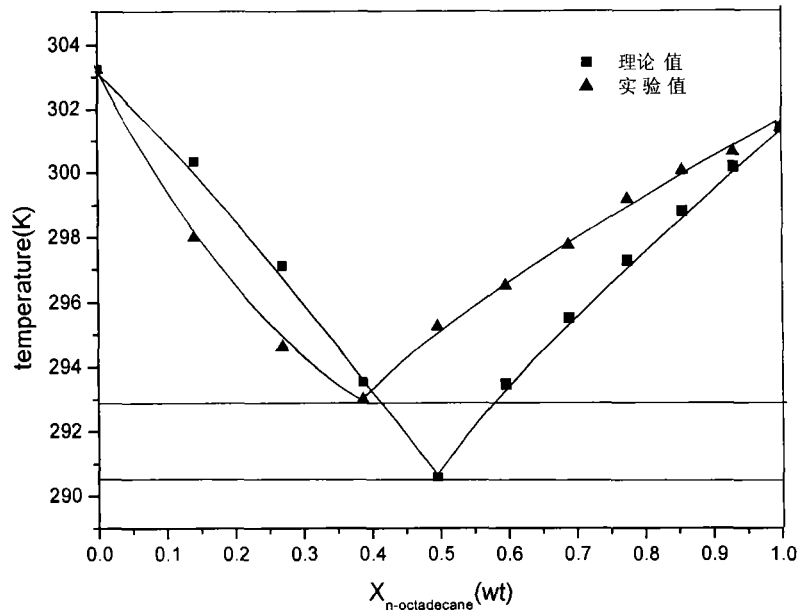


图 2.20 18 烷/癸酸二元体系理论值与实验值比较

Fig.2.20 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/Capric acid

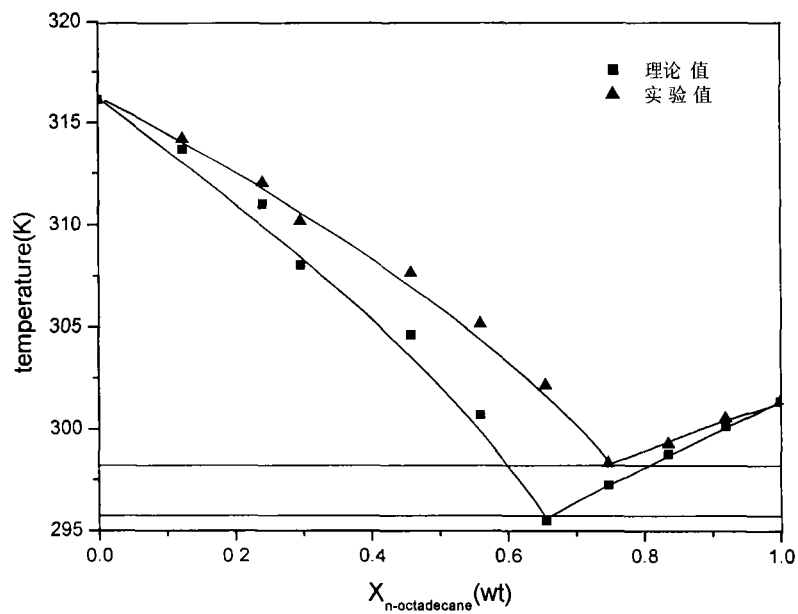


图 2.21 18 烷/月桂酸二元体系理论值与实验值比较

Fig.2.21 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/lauric acid

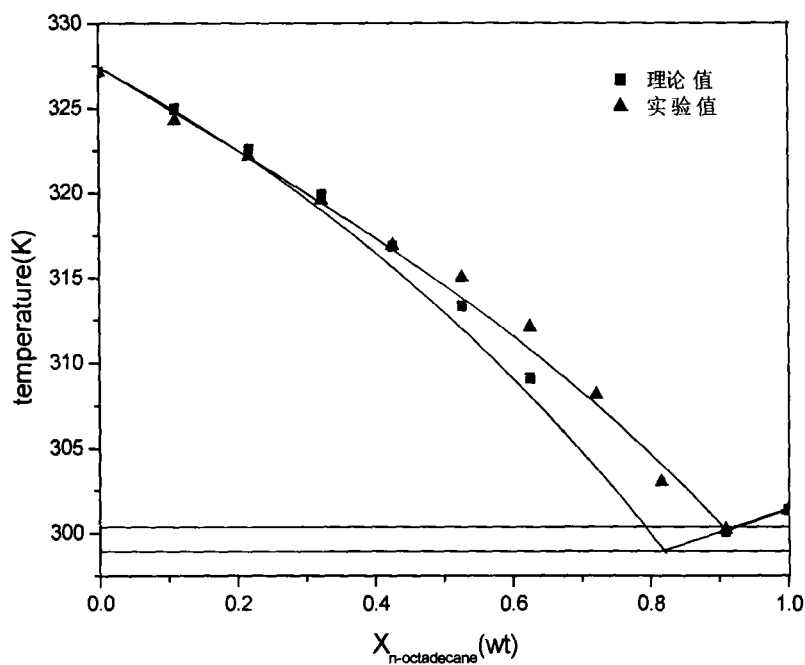


图 2.22 18 烷/肉豆蔻酸二元体系理论值与实验值比较
Fig.2.22 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/Myristic acid

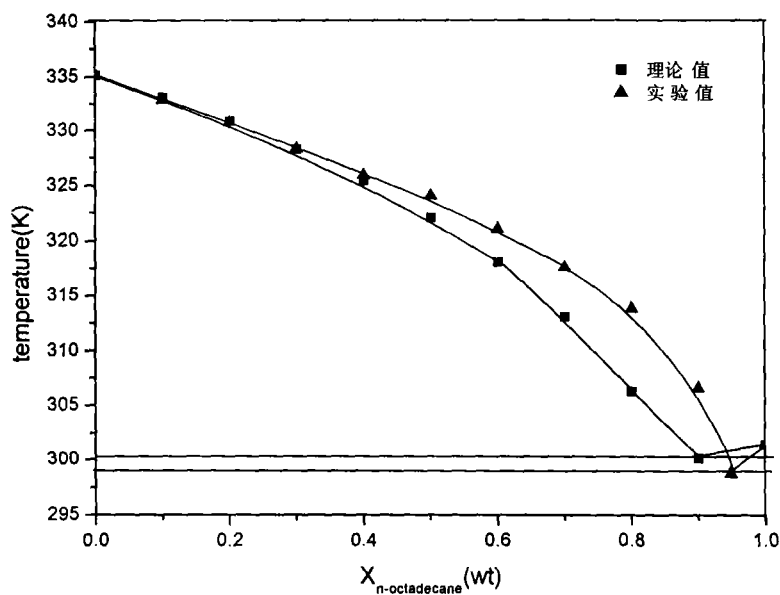


图 2.23 18 烷/软酯酸体系理论值与实验值比较
Fig.2.23 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/Palmitic acid

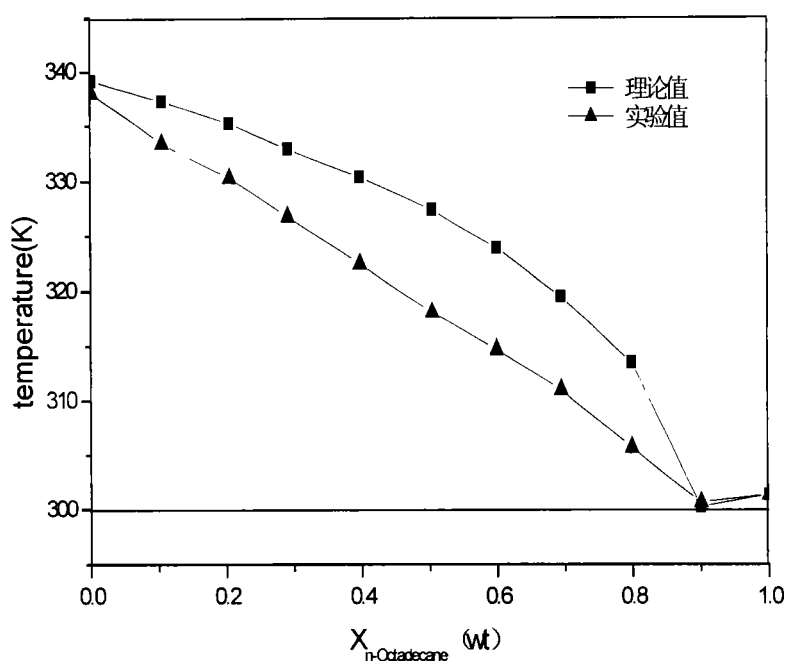


图 2.24 18 烷/硬酯酸二元体系理论值与实验值比较

Fig. 2.24 Solid-liquid equilibria for n-Octadecane/ Stearic acid

由以上各图可以看出，由于实验中不可避免的会产生误差，因而实验值与理论值之间存在一定的差异，但是各体系中最低共熔点处实验值与理论计算值相差不多。

§ 2-3 小结

1. 采用步冷曲线法对 18 烷-羧酸系列、12 醇-羧酸系列和 18 烷-12 醇体系共 11 组体系的二元固液熔化平衡进行了实验测定。测试结果表明所测定的体系均为具有低共熔点的体系，这些体系如果作为相变材料具有良好的相变可逆性、相变点稳定的特点。
2. 利用差热扫描量热法 (DSC) 对上面各组体系低共熔点处的相变焓进行了测定，实验结果表明部分体系的相变焓已达到 200J/g。
3. 利用热力学理论方程对 18 烷/羧酸系列二元体系相图进行了理论预测，并与实验值进行了比较，结果表明理论值与实验值之间存在一定的差异，但各体系中最低共熔点处实验值与理论计算值相差不多。

第三章 提高有机相变储能材料导热系数的研究

§3-1 引言

导热系数是表征物质热传导性能的参数,热传导是指物质各部分之间没有相对位移,通过直接接触而发生能量传递的现象,即它是依靠物质分子、原子及自由电子等微观粒子的热运动而进行的一种热量传递现象,可以发生在固体、液体和气体中。相变储能材料在融解或凝固过程中产生热效应,就会有热量的传递,这就涉及到相变储能材料导热性能的研究。就无机相变储能材料来说,导热系数较大,一般可达到 $0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上^[2];而有机相变储能材料的导热系数都很小,大约为 $0.14 \sim 0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[2],这一缺点严重限制了它的应用,成为其能否广泛使用的“瓶颈问题”。为了解决这一问题,国内外研究者进行了大量的研究,并且取得了一定的成绩。Siegel 研究了在相变储能材料熔盐中分布有高导热系数颗粒时凝固速率的提高情况;Bugaje^[49]对 20 种低导热系数的相变蓄热材料中添加 20% 体积分率的星状铝肋片进行了实验研究,结果表明,蓄热(熔化)过程的时间减少 2.2 倍,而放热(固化)过程的时间减少 4.2 倍。张寅平等^[2]研究了在相变蓄热材料中加入铜粉和铝粉时的传热问题,结果表明,加入 5%-20% 的铝粉和铜粉时,相变材料的导热系数分别提高了 20%-56% 和 10%-26%,蓄热系统的传热也得到明显的强化。Son 和 Morehouse^[50]在 S-S PCM NPG ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$) 中渗透膨化的铝泡沫,测试表明:当加入 7%、14% 重量比的铝后,导热系数分别提高了 30 和 60 倍。

因为本研究的最终目的是应用到建筑材料中,而有机相变储能材料的导热系数又很小,因此需要改善相变储能材料的导热性能,我们拟采用在有机相变储能材料中添加金属网格和高导热系数无机物粒子的方法来提高材料的导热系数,同时,利用时间-温度曲线法和比较法两种方法来测量相变储能材料体系的导热系数。

§3-2 导热系数测量方法

3-2-1 时间-温度曲线法^[51]

时间-温度曲线法属于非稳态法测量导热系数的范畴,利用圆柱体的一维非稳态传热模型导出的计算式,只要测量相变储能材料完全相变的时间即可得到导热系数。该方法原理及装置简单,操作方便,所用材料的量较大,可以同时测量相变储能材料的潜热、相变温度、导热系数等多个物性,并且克服了以往测量导热系数方法只能测定特定形状的固态物质导热系数的不足,可以用来测量任何形状的固态物质的导热系数,特别是可以测量液态物质的导热系数,为实际应用带来了很大的方便。

3-2-1-1 实验原理

将装有固态相变储能材料的铜管（初温 T_0 , $T_0 < T_m$, T_m 为相变储能材料的相变温度）迅速放入温度为 T_∞ ($T_\infty > T_m - \Delta T$) 的恒温水浴中，由于水与铜管间对流换热系数较大，铜管内相变储能材料不能作集总热容处理。假设：①相变储能材料物性为常数；②忽略铜管壁热阻；③铜管长径比大于 10，铜管内相变储能材料的相变传热可近似视为一维非稳态传热，则本问题的数学描述为：

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \zeta < r < R, t > 0 \quad (3.1)$$

边界条件为： $t > 0, r = R, T = T_\infty$

初始条件为： $t = 0, \zeta = R, T = T_m$

对固-液界面，有： $T(r = \zeta) = T_m$ (3.2)

$$k_s \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=\zeta} = \rho H_m \cdot \frac{d\zeta}{dt} \quad (r = \zeta) \quad (3.3)$$

式中下标 s 及后式中的下标 l 分别为固、液态下标。由式 (3.1) ~ (3.3)，得：

$$T(r) = \frac{T_\infty - T_m}{\ln \frac{R}{\zeta}} \ln \frac{r}{\zeta} + T_m \quad (\zeta < r < R, t > 0) \quad (3.4)$$

$$\frac{\zeta^2}{2} \ln \frac{R}{\zeta} - \frac{1}{4} (R^2 - \zeta^2) = \frac{k_l \cdot (T_\infty - T_m)}{\rho H_m} \cdot t \quad (3.5)$$

铜管内相变储能材料全部“熔化”的时间 t_f 为：

$$t_f = \frac{\rho H_m R^2}{4 k_l \cdot (T_\infty - T_m)} \quad (3.6)$$

则液态相变储能材料的导热系数为：

$$k_l = \frac{\rho H_m R^2}{4 t_f (T_\infty - T_m)} \quad (3.7)$$

类似地，将装有初温为 T_0 ($T_0 > T_m$) 的液态相变储能材料的铜管迅速放入温度为 T_∞ ($T_\infty < T_m$) 的恒温水浴中，通过传热分析，可得：

$$k_s = \frac{\rho H_m R^2}{4 t_f (T_m - T_\infty)} \quad (3.8)$$

式中: ρ -----相变储能材料密度, kg/dm^3 ;

H_m -----相变储能材料相变潜热, kJ/kg ;

R -----铜管直径, cm ;

T_m -----相变储能材料相变温度, K ;

T_∞ -----恒温水槽水浴温度, K ;

k_l -----相变储能材料液态导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

k_s -----相变储能材料固态导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

t_f -----固态相变储能材料从开始熔化到完全熔化或者液态相变储能材料从开始凝固到完全凝固所需的时间, min 。

需要说明的是: ①实验时可同时测试多个相变储能试样; ②测量导热系数时, 探针需放在铜管轴线上; ③该方法对过冷度 $\Delta T = 0$ 的试样也同样适用。

3-2-1-2 实验仪器及装置

本实验所用主要仪器见表 3.1, 实验装置示意图见图 3.1。

表 3.1 实验仪器

Table 3.1 The Equipments of the Experiment

名称	型号	生产厂家
智能显示调节仪	XMT4000 型	天津市中环温度仪表厂
铂电阻温度计	Pt1000 型	天津市中环温度仪表厂
数字电参数测量仪	8710 型	青岛青智仪器有限公司
超级恒温器	501 型	上海市实验仪器厂
铜管	$\phi 20 \times 200$	自制

3-2-1-3 实验过程简介

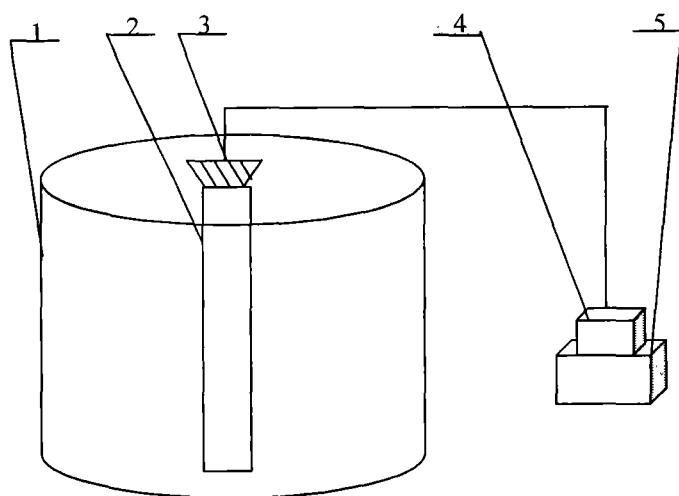
下面以纯十四酸的熔解过程为例, 利用时间-温度曲线法来说明求取液态有机相变储能材料导热系数的实验过程。

(一) 称量

称取一定量的十四酸。

(二) 制样

将称得的十四酸置于烧杯中, 放入加热水域中, 控制温度高于结晶温度 $10 \sim 15^\circ\text{C}$, 使其全部熔化, 搅拌均匀, 倾入铜管里, 并用橡胶塞塞紧。然后将铜管置于冰水域中, 使其降温, 直至铜管中试样的温度与冰水温度一致。



1 恒温水槽 2 铜管 3 铂电阻温度计
4 智能显示调节仪 5 数字电参数测量仪

图 3.1 实验装置简图

Fig3.1 The Equipments of the Experiment

(三) 测量时间-温度曲线

将铜管放入恒温水槽中, 控制水槽温度高于结晶温度 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$, 同时开启数字电参数测量仪, 记录融解时间和温度, 记录时间间隔为 1min 。当记录的温度保持一段时间不发生变化, 且之后温度又持续上升, 同时观察到记录的温度高于相变贮能材料的相变温度时, 停止实验。

(四) 绘制时间-温度曲线

以测定过程中记录的温度为纵坐标, 时间为横坐标进行绘图, 得到时间-温度曲线, 如图 3.2 所示:

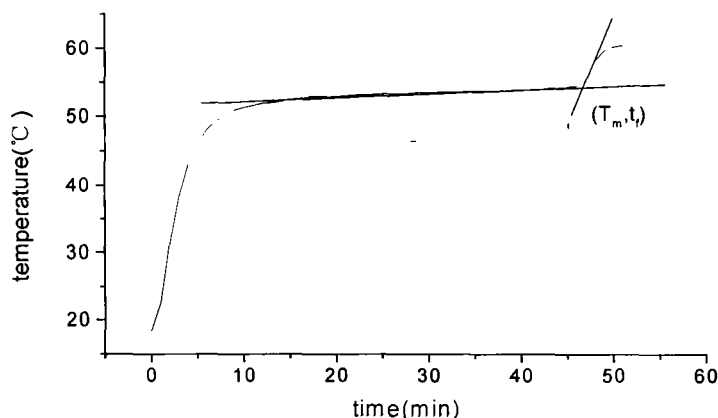


图 3.2 十四酸熔解曲线

Fig3.2 The liquated curve of Myristic acid

(五) 由时间-温度曲线读取完全熔化时间

图 3.2 中熔融段和升温段两切线的交点, 即为铜管内十四酸完全熔化时的温度和完全熔化的时间 (T_m, t_f) 。

3-2-2 比较法^[52, 53]

所谓比较法就是将基准物与待测物置于相同的环境中, 经历相同的实验过程, 测取两者的某一个或

者某几个物理参数,比较基准物和待测物同一参数之间的差别,以基准物为标准,得到待测物所需要的测量值。本实验是用比较法测量相变储能材料的导热系数,根据稳态传热过程得到的计算式,只需要测量基准物与待测物上下两表面的温度即可得到待测物的导热系数,实验要求待测物和基准物的几何形状和尺寸大小完全相同。

3-2-2-1 实验原理

$$\text{稳定过程中底面导热速率方程为: } Q_1 = \frac{k}{b} \times A \times (T_1 - T_2) \quad (3.9)$$

$$\text{平面与空气自然对流传热方程为: } Q_2 = a_T \times A \times (T_2 - T_0) \quad (3.10)$$

$$\text{在稳态的传热过程中有: } Q_1 = Q_2 \quad (3.11)$$

$$\text{则: } \frac{k}{b} \times A \times (T_1 - T_2) = a_T \times A \times (T_2 - T_0) \quad (3.12)$$

$$\text{对于待测物,有: } \frac{k_1}{b} \times A \times (T_1 - T_2) = a_T \times A \times (T_2 - T_0) \quad (3.13)$$

$$\text{对于基准物,有: } \frac{k_2}{b} \times A \times (T_1 - T_2') = a_T \times A \times (T_2' - T_0) \quad (3.14)$$

$$\text{因为二者是在同一环境下测得的,则以上二式可联立得: } k_1 = k_2 \times \frac{(T_1 - T_2') \times (T_2 - T_0)}{(T_1 - T_2) \times (T_2' - T_0)} \quad (3.15)$$

其中: k_1 -----基准物的导热系数, $W/(m \cdot K)$;

k_2 -----待测物的导热系数, $W/(m \cdot K)$;

T_1 -----样品底面的温度, K ;

T_0 -----环境温度, K ;

T_2 -----待测物上表面温度, K ;

T_2' -----基准物上表面温度, K ;

A -----待测物和基准物上下表面积, m^2 ;

b -----样品高度, m ;

a -----空气自然对流系数, $W/(m^2 \cdot K)$ 。

这样就只需测取 4 个不同位置的温度即可得出待测物的导热系数。

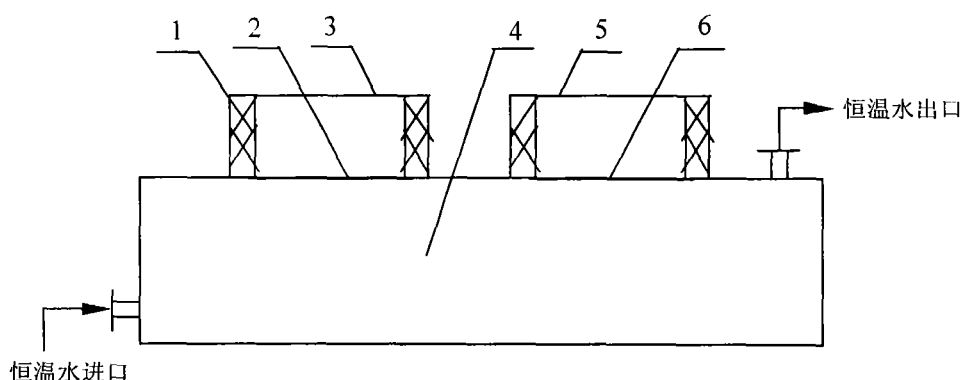
3-2-2-2 实验仪器及装置

本实验所用主要仪器见表 3.2, 实验装置示意图见图 3.3。

表 3.2 实验仪器

Table 3.2 The Equipments of the Experiment

名称	型号	生产厂家
智能显示调节仪	XMT4000 型	天津市中环温度仪表厂
热电偶温度计	\	天津市中环温度仪表厂
数字电参数测量仪	8710 型	青岛青智仪器有限公司
超级恒温器	501 型	上海市实验仪器厂
恒温水槽	500×250×100	自制
试样容器	外环 $\phi 160$, 内环 $\phi 80 \times 50$	自制



1 保温层 2,6 基准物与待测物下面的光滑铜片 3 基准物
4 恒温水槽 5 待测物

图 3.3 实验装置简图

Fig3.3 The Equipments of the Experiment

3-2-2-3 实验过程简介

下面以十八酸导热系数的测量为例, 来说明比较法测量有机相变储能材料导热系数的实验过程。

(一) 准备工作

使测量基准物与待测物温度的热电偶温度计的测温点处于同一水平面上, 校准温度计, 水槽中水温低于基准物与待测物两者之中较低的熔解点温度 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。

(二) 制样

分别于烧杯中熔解基准物与待测物, 并且分别注入测量装置中圆柱形容器内, 以刚刚覆盖热电偶温度计测温点为宜, 冷却至室温。

(三) 测量时间-温度曲线

当基准物与待测物的温度与室温趋于一致时, 开启数字电参数测量仪, 分别记录基准物与待测物温度随时间的变化, 记录时间间隔为 2min 。开始热电偶的温度会随时间而升高, 当两者的温度差几乎不发生变化后, 停止实验。

(四) 绘制时间-温度曲线

以测定过程中记录的温度为纵坐标, 时间为横坐标进行绘图, 得到时间-温度曲线。如图 3.4 所示:

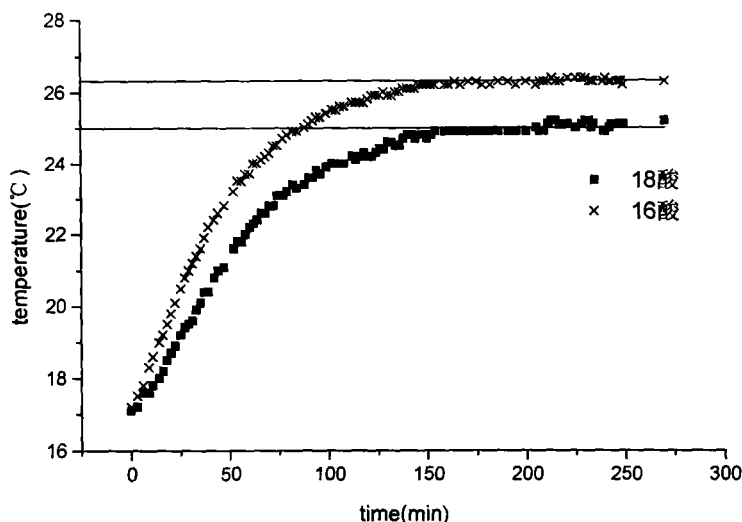


图 3.4 十八酸时间-温度曲线

Fig3.4 The time-temperature curve of stearic acid

(五) 由时间-温度曲线读取基准物与待测物的温差

图 3.4 中两条时间-温度曲线平衡段切线外推到纵坐标轴, 温度差即为传热稳定后基准物与待测物的温差。

3-2-2-4 两种实验方法比较

两种实验方法有其相同点, 均为实验原理简单易懂, 实验装置方便简捷。但是两者也有本质的区别, 时间-温度曲线法属于非稳态法测量导热系数的范畴, 它是利用圆柱体的一维非稳态传热模型导出的计算式, 因而只要测量相变储能材料完全相变的时间即可得到其导热系数; 而比较法属于稳态法测量导热系数的范畴, 它是利用基准物与待测物导热性能的差别, 使其两者在相同的外界环境中经历相同的热传导过程, 测得两者上下表面的温度, 即可利用基准物的导热系数得到待测物的导热系数, 实验要求待测物和基准物的几何形状和尺寸大小完全相同。

从理论上讲, 非稳态法的导热方程较稳态法的导热方程复杂, 边界条件难于确定, 也很难获得准确的温度随时间的规则变化关系。从实验上看, 在非稳态实验中, 既要保证实验模型与理论模型的初始条件一致, 还要保证实验模型边界条件随时间的变化规律与理论模型一致, 这就给非稳态实验带来很大的困难。而稳态法不仅可以利用足够简单可靠的计算方程, 而且只要保证实验模型的边界条件满足理论模型的要求就可以了。

实验过程中不可避免的会产生误差, 表 3.3 是比较法的实验误差。

表 3.3 比较法实验误差表

Tab3.3 The experimental error of the comparative method

	$k_{\text{实验值}}$ W/(mK)	$k_{\text{文献值}}$ W/(mK)	误差 %
十八酸 (固态)	0.125	0.172	27.3

比较法中的基准物为十六酸, $k = 0.165 \text{ W/(mK)}$, 我们采用比较法测量固态有机相变储能材料的导热系数。时间-温度曲线法测量液态有机相变储能材料的导热系数。

导热系数有专门的测量仪器, 即导热系数测量仪, 其测量材料的导热系数本身也有较大的误差, 误

差达到 10% 以上^[54]，而且只能测量特定形状的固态材料的导热系数。虽然时间-温度曲线法测量材料导热系数的误差也较大，但是该方法原理及装置简单，操作方便，所需测量材料的量较大，可以同时测量材料的潜热、相变温度、导热系数等多个物性，且可以测量任何形状的固态材料的导热系数，特别是可以测量液态材料的导热系数，并且我们测量的目的是相变储能材料导热系数的相对提高值，不是导热系数的绝对值，每次都在相同的条件下测量相变储能材料的导热系数，所以我们采用时间-温度曲线法和比较法测量有机相变储能材料的导热系数。

§3-3 提高有机相变储能材料导热系数的研究方法

有机相变储能材料虽然具有固态成型性较好、一般不容易出现过冷和相分离现象、性能比较稳定、毒性较小等优点，但其导热系数小这一缺点严重阻碍了它的广泛应用。在有机相变储能材料中添加金属网格或高导热系数的粒子无疑能极大提高其导热系数，本实验就是在有机相变储能材料中添加几种不同形状的金属网格以及改性无机物粒子，测量体系导热系数的提高率，确定改性无机物粒子的添加量。其中金属网格的形状如图 3.5 所示，改性无机物粒子选用气相 SiO_2 和有机膨润土。

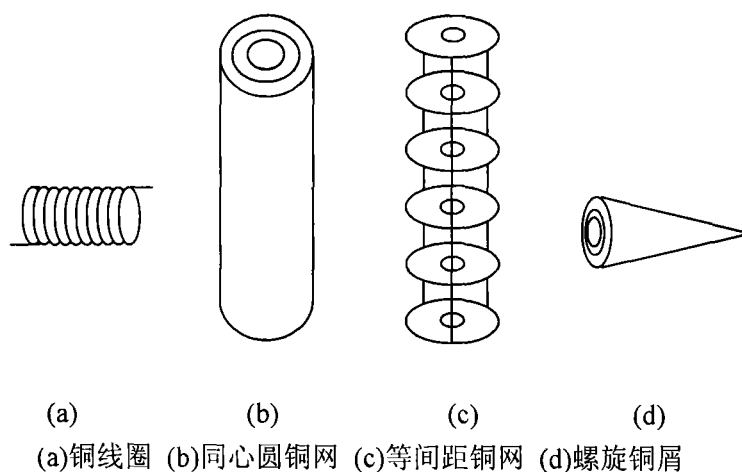


图 3.5 几种形状金属网格简图

Fig 3.5 The equipments of metalline gridding

其中铜屑为底面直径约 5mm 的圆锥；铜线圈为直径 1mm 铜丝缠绕的螺线圈；铜网为 60 目；同心圆铜网直径由里到外分别为 7mm、12mm 和 19mm；等间距铜网直径为 18mm。

本实验以十四酸为研究对象，测量加入添加物后十四酸体系的导热系数，其中十四酸的热物性见表 3.4 所示：

表 3.4 十四酸热物性表

Tab3.4 The thermophysical properties of Myristic acid

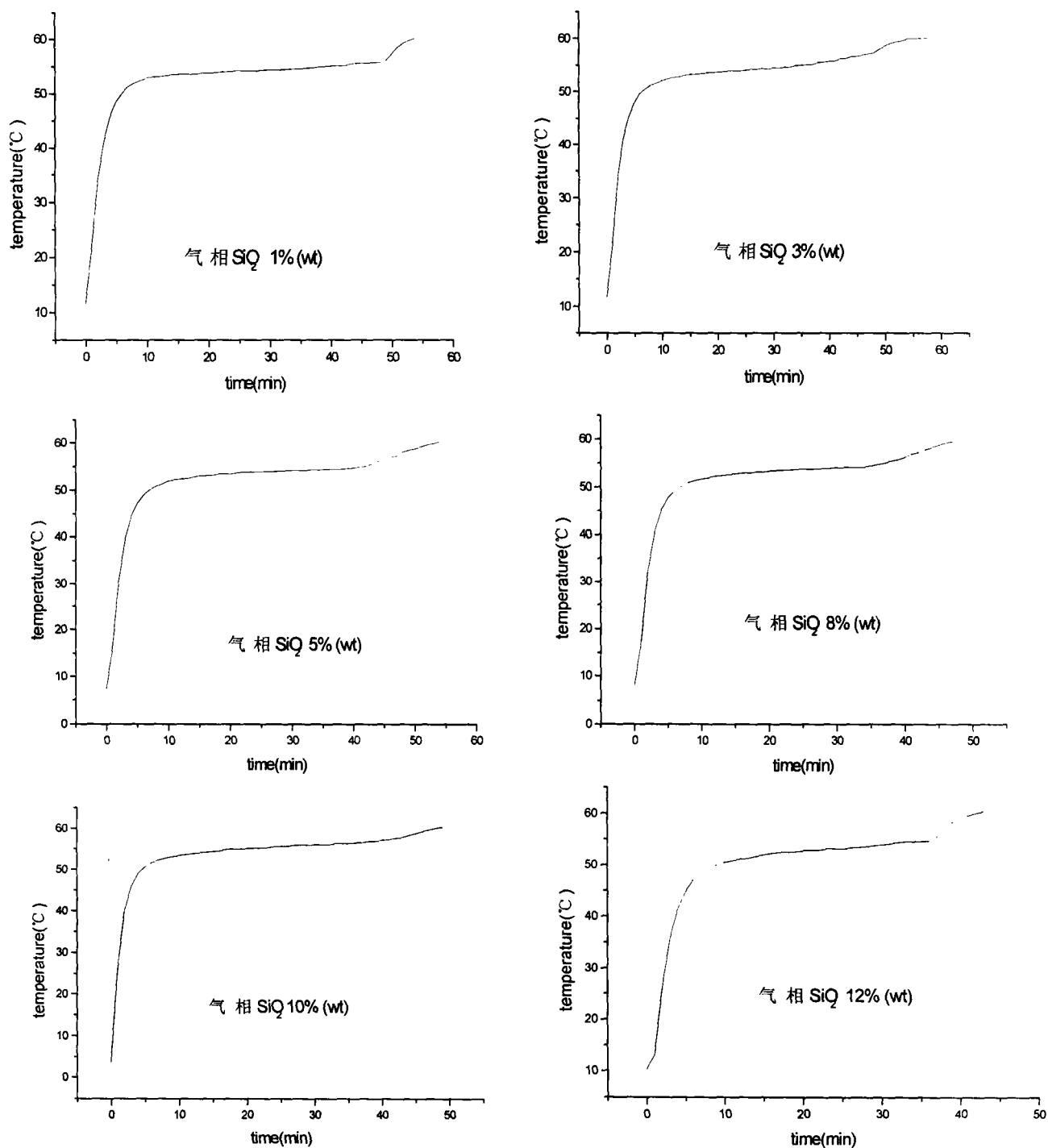
密度 ρ Kg/dm^3	相变焓 j/g	相变温度 $^{\circ}\text{C}$
0.861	187	54

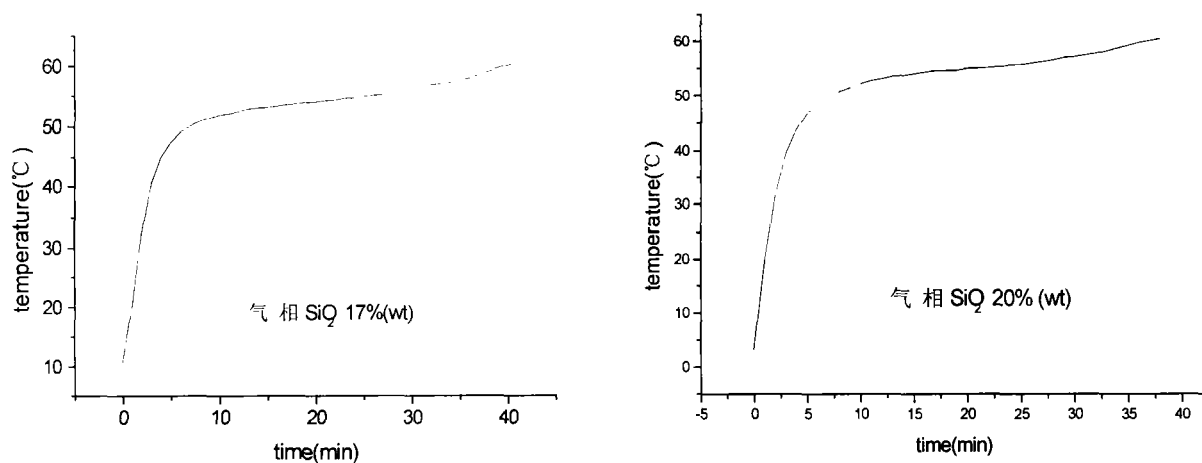
3-3-1 时间-温度曲线法实验结果

我们采用时间-温度曲线法测量了有机相变储能材料中添加金属网格和改性无机物粒子后,体系的导热系数。

3-3-1-1 时间-温度曲线

图 3.6 是不同含量气相 SiO_2 的 14 酸-气相 SiO_2 体系的时间-温度曲线图。



图 3.6 14 酸-气相 SiO_2 不同组成下时间-温度曲线Fig3.6 time-temperature curve of different composing of Myristic acid/gas SiO_2

3-3-1-2 添加金属网格

金属网格形状如图 3.5 所示, 实验过程中还测量了添加粘带石英砂的同心圆铜网、粘带铝粉的同心圆铜网、同心圆纱窗网、粘带石英砂的同心圆纱窗网、粘带铝粉的同心圆纱窗网时, 有机相变储能材料的导热系数。实验结果见表 3.5 和表 3.6 所示:

由表 3.5 可以看出: ①添加表 3.5 中几种添加物对相变储能材料体系的相变温度几乎没有影响, 只是对相变时间和导热系数产生一定的影响, 相变过程持续的时间变短, 导热系数增大; ②表中几种添加方式中, 以铜屑作为添加物的十四酸体系导热系数提高最大, 可达到 142.6%。这是因为铜屑把十四酸分隔成若干小空间, 铜屑的无规则放置使其可以互相直接接触, 传热速率加快, 相变速率也就相应的提高, 导热系数大大增加。

以石英砂和铝粉作添加物也可以很大程度的提高十四酸体系的导热系数, 但是由于石英砂和铝粉的密度相对于十四酸的密度要大的多, 如果直接将石英砂或铝粉添加到十四酸中, 将会沉降到铜管的底部, 而不能均匀分布, 因此本实验将石英砂或铝粉均匀固定在铜网或纱窗网上, 再将铜网或纱窗网做成固定的几何形状添加到铜管中。实验表明, 粘带铝粉或石英砂的铜网和纱窗网比纯铜网和纱窗网能更有效提高体系的导热系数。

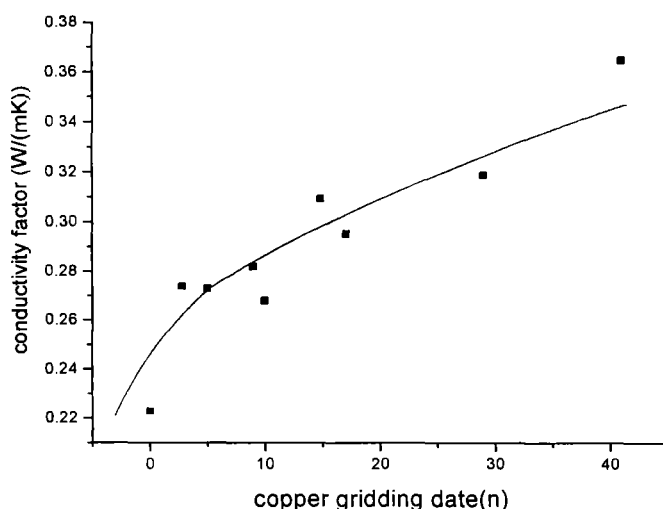


图 3.7 加入铜网后十四酸体系导热系数的变化曲线

Fig3.7 The conductivity factor curve of Myristic acid with equidistant copper gridding

表 3.5 添加铜网格十四酸体系的导热系数

Tab3.5 The conductivity factor of Myristic acid with copper gradding

添加物	参数	次数			平均值	比纯十四酸增加的百分数%
		1	2	3		
纯十四酸	$t_f(\text{min})$	47.0	46.9	46.6	46.8	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.02	53.93	54.02	54.01	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.224	0.221	0.225	0.223	0.00
铜线圈	$t_f(\text{min})$	26.6	26.9	26.8	26.8	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.27	54.06	54.06	54.13	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.411	0.394	0.395	0.400	79.4
铜屑	$t_f(\text{min})$	20.0	20.8	20.4	20.4	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.06	54.31	54.58	54.32	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.528	0.531	0.564	0.541	142.6
同心圆铜网	$t_f(\text{min})$	39.2	39.1	39.5	39.3	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.06	54.06	54.06	54.06	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.270	0.271	0.269	0.270	21.1
同心圆铜网 (粘带石英砂)	$t_f(\text{min})$	27.9	28.4	27.8	28.0	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.5	54.0	54.5	54.3	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.408	0.369	0.410	0.396	77.6
同心圆铜网 (粘带铝粉)	$t_f(\text{min})$	26.1	26.5	26.0	26.2	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	53.77	53.71	53.71	53.73	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.388	0.378	0.386	0.384	72.2
同心圆纱窗网	$t_f(\text{min})$	38.0	\	\	38.0	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.80	\	\	54.80	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.315	\	\	0.315	41.3
同心圆纱窗网 (粘带铝粉)	$t_f(\text{min})$	23.0	19.5	20.8	21.2	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.34	53.43	53.55	53.77	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.482	0.493	0.470	0.482	116.1
同心圆纱窗网 (粘带石英砂)	$t_f(\text{min})$	17.6	22.6	30.3	23.5	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	53.31	53.79	53.65	53.58	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.538	0.448	0.328	0.438	96.4

注: 添加物铜线圈和铜屑分别应该具有相似的几何形状和相同的尺寸大小, 并且应该均匀地分布于铜管的反应段内; 铂电阻温度计应该尽量处于铜管的正中央位置, 并且不能与添加物接触, 以免发生传热短路。

表 3.6 添加等间距铜网十四酸体系的导热系数

Tab3.6 The conductivity factor of Myristic acid with equidistant copper gridding

铜网数 n	参数	次数			平均值	比纯十四酸增加的百分数%
		1	2	3		
0	$t_f(\text{min})$	47.0	46.9	46.6	46.8	0.00
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.02	53.93	54.02	54.01	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.224	0.221	0.225	0.223	
3	$t_f(\text{min})$	39.5	39.5	39.5	39.5	28.3
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.31	54.25	54.82	54.46	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.279	0.276	0.304	0.286	
5	$t_f(\text{min})$	42.3	42.6	42.9	42.6	22.4
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.97	54.49	54.50	54.65	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.287	0.267	0.265	0.273	
9	$t_f(\text{min})$	38.3	38.6	38.5	38.5	26.5
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.31	54.06	54.31	54.23	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.287	0.274	0.286	0.282	
10	$t_f(\text{min})$	38.8	39.2	38.9	39.0	20.2
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.06	53.79	54.06	53.97	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.273	0.259	0.272	0.268	
15	$t_f(\text{min})$	32.9	33.4	33.6	33.3	41.7
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.06	54.02	53.99	54.02	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.322	0.315	0.312	0.316	
17	$t_f(\text{min})$	38.0	38.3	38.0	38.1	26.0
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.06	54.31	54.02	54.13	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.278	0.287	0.277	0.281	
29	$t_f(\text{min})$	33.7	33.4	33.7	33.6	43.0
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.31	54.06	54.06	54.14	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.327	0.317	0.314	0.319	
41	$t_f(\text{min})$	27.9	27.5	27.4	27.6	63.7
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	53.71	53.55	53.99	53.75	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.359	0.356	0.381	0.365	

随着铜网数目的增加，十四酸体系导热系数的变化曲线如图 3.7 所示：

由表 3.6 和图 3.7 可以看出：随着铜网数目的增加，十四酸体系的相变时间逐渐缩短，导热系数逐渐增大，原因是铜网的添加不仅增大了传热面积，而且增加了附加的传热途径，使相变产生的热量能够迅速的传递。

3-3-1-3 添加无机物粒子

在有机相变储能材料中加入具有高导热系数的粒子，可以使相变储能材料导热系数得到很大的提高，这一点是毋庸置疑的。但是，如果液体内的固体粒子颗粒粒径太大，或液体与固体粒子的相对密度太大，则固体粒子易于沉降，无法形成长期稳定的悬浮液系统。然而将高导热系数粒子经过一定的处理，如本实验所选用的气相 SiO_2 ，粒子粒径属于纳米级，具有高分散性，可以均匀分散于液态十四酸中，

形成稳定存在的悬浮液系统, 并且气相 SiO_2 大的比表面积和高的孔容性可以增加悬浮液系统的换热功能^[41]; 有机膨润土是在无机膨润土基础上, 通过有机阳离子 (如季铵离子, 胺盐离子) 取代蒙脱石层间可交换阳离子 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等), 而得到的一类高档改性土, 它具有无机膨润土所不具有的疏水亲油性, 可作为有机相的分散剂、悬浮剂、增稠剂等。

(1) 添加气相 SiO_2 实验结果

实验结果见表 3.7 和图 3.8 所示:

表 3.7 添加气相 SiO_2 的十四酸体系导热系数

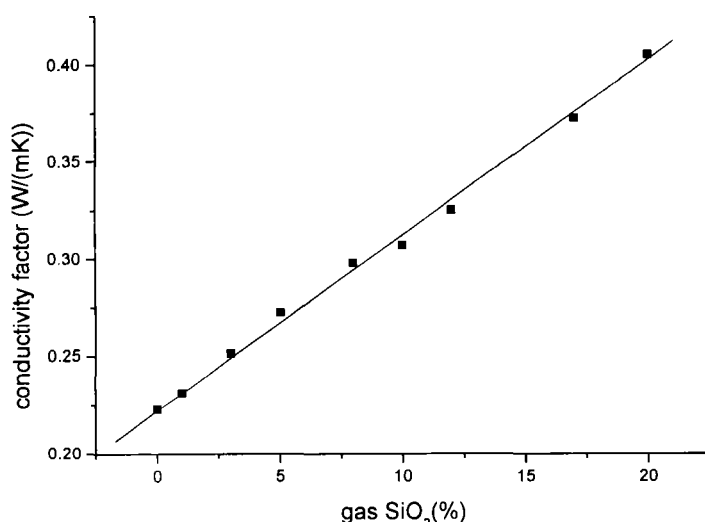
Tab3.7 The conductivity factor of Myristic acid with gas SiO_2

气相 SiO_2 加入量 %	参数	次数			平均值	比纯十四酸增加的百分数 %
		1	2	3		
0	$t_f(\text{min})$	47.0	46.9	46.6	46.8	0.00
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.02	53.93	54.02	54.01	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.224	0.221	0.225	0.223	
1	$t_f(\text{min})$	47.6	48.4	48.2	48.1	3.50
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	55.09	55.04	54.92	55.02	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.235	0.228	0.230	0.231	
3	$t_f(\text{min})$	44.3	41.7	42.6	42.9	13.0
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.75	54.88	55.36	55.00	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.265	0.255	0.236	0.252	
5	$t_f(\text{min})$	36.6	44.3	41.6	40.8	22.0
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.92	54.75	54.75	54.81	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.281	0.259	0.276	0.272	
8	$t_f(\text{min})$	34.7	35.9	35.9	35.5	33.6
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.41	54.51	54.50	54.47	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.301	0.297	0.296	0.298	
10	$t_f(\text{min})$	36.1	38.3	35.9	36.8	37.7
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.75	55.09	54.98	54.94	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.302	0.303	0.316	0.307	
12	$t_f(\text{min})$	32.3	32.2	31.2	31.9	45.7
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.65	54.65	54.44	54.58	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.324	0.325	0.325	0.325	
17	$t_f(\text{min})$	27.2	33.1	31.5	30.6	66.8
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.88	55.70	55.54	55.37	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.378	0.366	0.371	0.372	
20	$t_f(\text{min})$	29.0	23.7	29.2	27.3	81.2
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	56.27	55.75	55.97	56.00	
	$k_f(\text{W}/(\text{mK}))$	0.401	0.386	0.425	0.404	

由表 3.7 和图 3.8 可以看出: 十四酸体系的导热系数随气相 SiO_2 百分含量的增加而增大, 这是因为气相 SiO_2 均匀分散于液态十四酸中, 其良好的换热性能使十四酸体系的热传导增强, 相变时间缩短, 体系的导热系数提高。

但是气相 SiO_2 的添加量还受到以下两个条件的限制:

(1) 气相 SiO_2 制作工艺复杂, 价格较贵, 从经济性上考虑, 在有机相变储能材料中添加气相 SiO_2

图 3.8 十四酸体系导热系数随气相 SiO₂ 量的变化曲线Fig3.8 The conductivity factor curve of Myristic acid with gas SiO₂

不合算，限制了其实际应用。

(2) 气相 SiO₂ 本身可以作为一种增稠剂，添加到十四酸中不仅增加了十四酸体系的粘稠度，而且十四酸体系的硬度也相应的增加了，并且一定体积的容器内添加气相 SiO₂ 的量越多，十四酸的量就会相应减少，势必会影响十四酸体系的贮热能力。

另外，我们利用 DSC 测量了气相 SiO₂ 添加量为 1% 和 20% 十四酸体系的相变焓，见表 3.8 所示：

表 3.8 DSC 测量十四酸体系相变焓

Tab 3.8 The entropy of Myristic acid

添加气相 SiO ₂ 百分含量 %	0	1	20
相变焓 j/g	187	187.5	153.9

从表 3.8 可以看出：随着气相 SiO₂ 添加量的增加，十四酸体系的相变焓逐渐减小，即十四酸体系的贮能能量逐渐下降。

所以从经济性和实用性两方面考虑，将添加气相 SiO₂ 的百分含量不应大于 10%。

(2) 添加有机膨润土实验结果

有机膨润土也是一种很好的增强有机物质导热系数的物质，但是由于其粒径较大，且密度比十四酸密度大得多，所以十四酸中添加有机膨润土时，有机膨润土不能均匀的分散其中，且会产生沉降现象。而由于气相 SiO₂ 粒径是纳米级的，不仅可以增加十四酸体系的导热系数，而且可作为增稠剂。所以选择气相 SiO₂ 作为本次实验的增稠剂，添加量为 10%。

添加有机膨润土实验结果见表 3.9 和图 3.9 所示：

由表 3.9 和图 3.9 可以看出：十四酸体系的导热系数随着有机膨润土加入量的增加而增大，完全相变时间逐渐减小。

因为有机膨润土的粒径不是足够小，而且密度比十四酸的密度大的多，即使有增稠剂气相 SiO₂ 的存在，有机膨润土添加到一定程度后，也会发生沉降，形成分层，所以有机膨润土的添加量也应有所限制。

另外，我们利用 DSC 测量了有机膨润土添加量为 1% 和 10% 时十四酸体系的相变焓，见表 3.10 所示：

表 3.9 添加有机膨润土十四酸体系导热系数

Tab3.9 The conductivity factor of Myristic acid with organic bentonite

有机膨润土加入量%	参数	次数			平均值	比纯十四酸增加的百分数%
		1	2	3		
0	$t_f(\text{min})$	47.0	46.9	46.6	46.8	0.00
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.02	53.93	54.02	54.01	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.224	0.221	0.225	0.223	
1	$t_f(\text{min})$	37.3	38.4	39.0	38.2	28.3
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.88	54.88	54.75	54.84	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.295	0.287	0.276	0.286	
2	$t_f(\text{min})$	36.5	35.0	35.3	35.6	31.8
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.90	54.30	54.75	54.65	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.298	0.281	0.302	0.294	
3	$t_f(\text{min})$	32.9	33.3	34.5	33.6	39.0
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.47	54.65	54.88	54.67	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.306	0.312	0.312	0.310	
4	$t_f(\text{min})$	31.0	31.0	31.5	31.2	43.5
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.47	54.50	54.50	54.49	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.321	0.323	0.316	0.320	
5	$t_f(\text{min})$	30.5	29.5	29.7	29.9	51.1
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.92	54.50	54.56	54.66	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.343	0.329	0.339	0.337	
7	$t_f(\text{min})$	26.1	27.9	26.0	26.7	63.2
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.50	54.65	54.65	54.60	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.364	0.350	0.377	0.364	
8	$t_f(\text{min})$	23.9	27.8	30.2	27.3	69.1
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	54.80	54.98	55.10	54.96	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.416	0.369	0.346	0.377	
10	$t_f(\text{min})$	25.2	26.5	25.5	25.7	80.7
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	55.15	55.20	55.03	55.13	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.410	0.394	0.405	0.403	

表 3.10 DSC 测量十四酸体系相变焓

Tab3.10 The entropy of Myristic acid

添加有机膨润土百分含量 %	0	1	10
相变焓 J/g	187	173.4	153.0

由表 3.10 可以看出：随着有机膨润土添加量的增加，十四酸体系的相变焓逐渐减小，即十四酸体系的贮能能力逐渐下降。

在保证十四酸体系的导热系数有效提高，而贮能能力没有太大下降的情况下，就本实验而言，有机膨润土的添加量不应大于 5%。

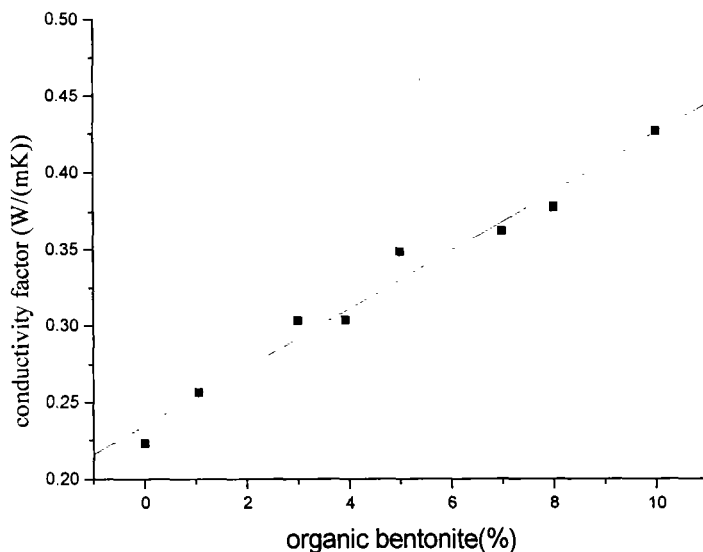


图 3.9 添加有机膨润土十四酸体系导热系数变化曲线

Fig3.9 The conductivity factor curve of Myristic acid with organic bentonite

3-3-2 比较法实验结果

比较法属于稳态测量导热系数的方法，实验过程中相变材料不会发生相变，热量的传递发生在相变材料液态或固态中。因为本实验采用的基准物为十六酸，其相变点在 50°C 以上，如果要测量相变储能材料液态的导热系数，需使环境温度保持在其相变点以上，否则相变储能材料将发生相变，影响测量结果。所以本实验只测量了相变储能材料固态时的导热系数，即在添加有机膨润土和气相 SiO_2 后，固态有机相变储能材料体系的导热系数。

(1) 添加有机膨润土实验结果

实验结果见表 3.11 和图 3.10 所示：

表 3.11 添加有机膨润土十四酸体系导热系数

Tab3.11 The conductivity factor of Myristic acid with organic bentonite

添加有机膨润土的量 %	$T_{\text{空气}}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{水}}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{基准物上表面}}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{待测物上表面}}$ $^{\circ}\text{C}$	k $\text{W}/(\text{mK})$
0	19.0	41.0	27.4	26.3	0.133
1	24.7	41.0	29.2	29.0	0.155
3	25.4	41.0	30.0	30.0	0.165
6	21.6	41.0	28.0	28.2	0.173
9	26.6	41.0	31.1	31.4	0.182
12	24.7	41.0	28.3	28.8	0.196
15	25.5	41.0	30.1	30.8	0.202

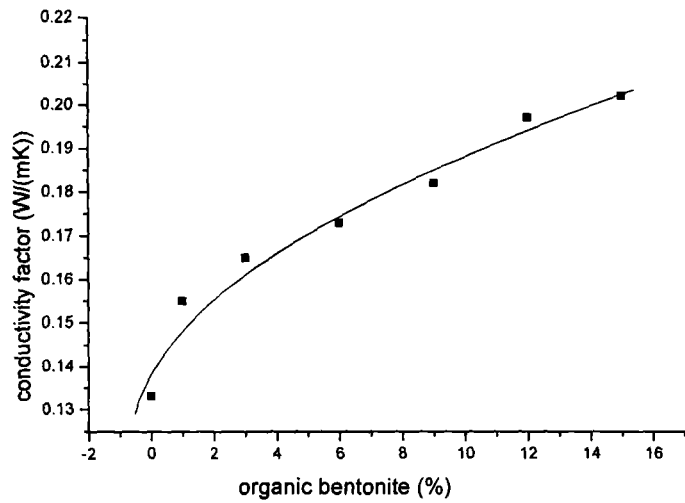


图 3.10 添加有机膨润土十四酸体系导热系数变化曲线
Fig3.10 The conductivity factor curve of Myristic acid
with organic bentonite

(2) 添加气相 SiO₂ 实验结果

实验结果见表 3.12 和图 3.11 所示:

表 3.12 添加气相 SiO₂ 十四酸体系导热系数表

Tab3.12 The conductivity factor of Myristic acid with gas SiO₂

添加的气相 SiO ₂ 量	T 空气	T 水	T 基准物上表面	T 待测物上表面	k
%	℃	℃	℃	℃	W/(mK)
0	19.0	41.0	27.4	26.3	0.133
1	27.5	41.0	30.9	30.5	0.140
3	25.8	41.0	31.2	30.7	0.143
5	26.0	41.0	31.7	31.4	0.150
7	28.4	41.0	31.5	31.4	0.158
10	22.5	41.0	31.8	31.9	0.168
12	24.1	41.0	29.4	29.6	0.174
15	24.2	41.0	29.4	29.8	0.184

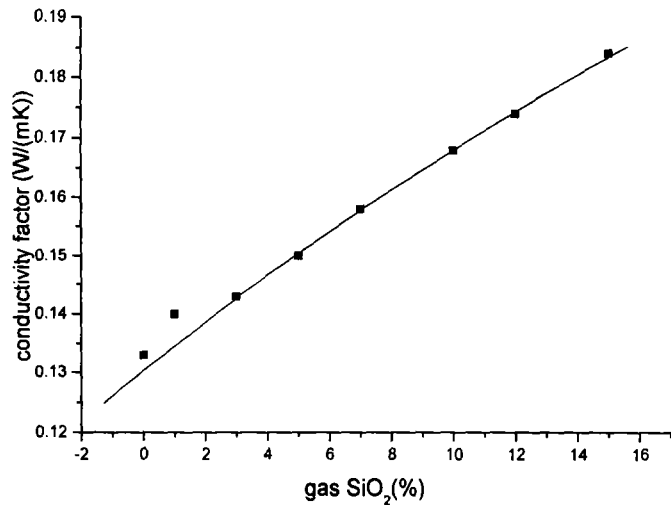


图 3.11 添加气相 SiO₂ 十四酸体系导热系数变化曲线
Fig3.11 The conductivity factor curve of Myristic acid with gas SiO₂

由图 3.10 和图 3.11 可以看出, 随着有机膨润土和气相 SiO_2 添加量的增加, 十四酸体系的导热系数相应的增大。由表 3.11 和表 3.12 可以看出, 每组实验中水浴温度和环境温度是相同的, 由于基准物和待测物导热性能的差异, 测得的基准物和待测物表面温度是不同的, 当待测物表面温度高于基准物表面温度时, 待测物的导热系数大于基准物导热系数, 反之则待测物导热系数小于基准物导热系数。

§3-4 有机相变贮能材料中加入添加物后体系的传热模型

因为在液-固体系中固体粒子是静止的, 粒子与液体间没有相对运动, 并且固体粒子的导热系数比液体大许多, 粒子的加入改变了液体的结构, 改变了热量的传递途径, 强化了体系内部的能量传递过程, 使导热系数增大, 因此液体中添加毫米或微米级固体粒子能提高体系导热系数。许多学者给出了一些用来计算悬浮有微米或毫米级固体粒子的液-固体系导热系数的理论公式。

Maxwell^[55]提出了一个模型, 用来计算悬浮有球形固体粒子的液-固体系导热系数:

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{k_p + 2k_f - 2\phi(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \phi(k_f - k_p)} \quad (3.16)$$

式中: k_p 是不连续粒子相的导热系数; k_f 是介质液体的导热系数; ϕ 是粒子的体积份额。

Maxwell 模型未考虑粒子间的相互影响, 仅适用于粒子的体积份额非常小的两相混合物。

Rayleigh^[56]考虑体系中粒子间相互作用, 提出了计算粒子均匀排列的理想液-固体系的导热系数表达式:

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = 1 + 3\beta\phi / [1 - \beta\phi - 0.525[\frac{k_p - k_f}{k_p - \frac{4}{3}k_f}]\beta\phi^{\frac{10}{3}}] \quad (3.17)$$

$$\text{式中 } \beta \text{ 由下式确定: } \beta = \frac{k_p - k_f}{k_p + 2k_f} \quad (3.18)$$

Jeffrey^[57]同样在考虑粒子间相互作用的前提下, 提出了适用于计算粒子非均匀排列、体积份额较大的液-固两相体系导热系数的表达式:

$$\frac{k_{eff}}{k_f} = 1 + 3\beta\phi + 3\beta\phi^2(\beta + \Sigma) \quad (3.19)$$

式中 Σ 是一收敛级数的和, 其值的大小依赖于 k_p/k_f , 式中 ϕ^2 的系数的范围从 $k_p/k_f = 0$ 时等于 0.588, 变化到 $k_p/k_f = 1$ 时的 0, 再增大到 $k_p/k_f = \infty$ 时的 4.51。用 Jeffrey 模型计算粒子均匀排列的液-固两相体系的导热系数, 其结果与 Rayleigh 模型相近。

此后, Davis^[58]和 Lu、Lin^[59]等又先后提出了计算液-固两相体系导热系数的表达式:

$$\text{Davis: } \frac{k_{\text{eff}}}{k_f} = 1 + \frac{3(k_p - k_f)}{(k_p + 2k_f) - (k_p - k_f)\varphi} \times [\varphi + f(\frac{k_p}{k_f})\varphi^2 + o(\varphi^3)] \quad (3.20)$$

$$\text{Lu and Lin: } \frac{k_{\text{eff}}}{k_f} = 1 + a\varphi + b\varphi^2 \quad (3.21)$$

在 Davis 模型中, 当 $k_p/k_f = 10$ 时, $f(k_p/k_f) = 2.5$; $k_p/k_f = \infty$ 时, $f(k_p/k_f) = 0.5$ 。

Lu and Lin 模型中, 当 $k_p/k_f = 10$ 时, $a = 2.25$, $b = 2.27$;

$k_p/k_f = \infty$ 时, $a = 3.0$, $b = 4.51$ 。

运用以上五个模型, 计算十四酸-气相 SiO_2 体系的导热系数, 并与实验值进行比较, 如表 3.13 和图 3.12 所示:

表 3.13 14 酸-气相 SiO_2 体系实验值与各数学模型计算值的比较

Tab3.13 The comparament between experimental result and calculative result of Myristic acid/gas SiO_2

气相 SiO_2 份额(%)	$k_{\text{实验值}}$ W/(mK)	$k_{\text{Maxwell模型}}$ W/(mK)	$k_{\text{Rayleigh模型}}$ W/(mK)	$k_{\text{Jeffrey模型}}$ W/(mK)	$k_{\text{Davis模型}}$ W/(mK)	$k_{\text{LuandLin模型}}$ W/(mK)
1	0.231	0.226	0.227	0.226	0.224	0.228
3	0.252	0.232	0.235	0.233	0.226	0.239
5	0.272	0.238	0.244	0.241	0.229	0.249
8	0.298	0.248	0.256	0.254	0.233	0.266
10	0.307	0.255	0.265	0.263	0.236	0.278
12	0.325	0.261	0.274	0.274	0.240	0.290
17	0.372	0.278	0.297	0.303	0.249	0.323
20	0.404	0.289	0.312	0.323	0.256	0.344

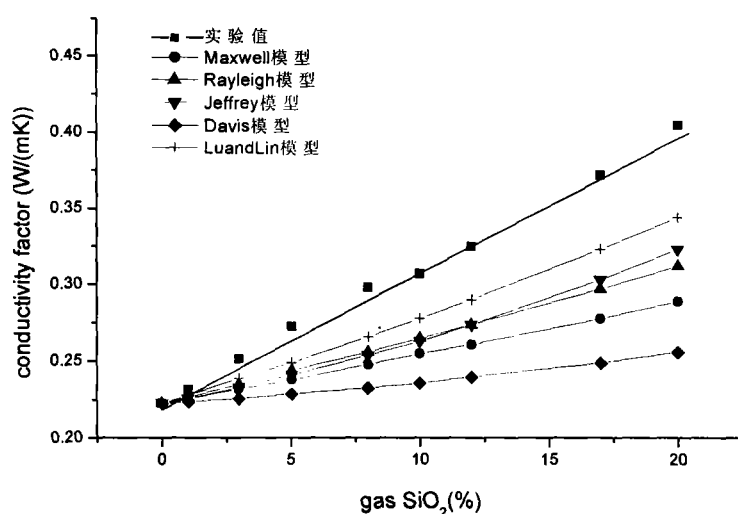


图 3.12 十四酸-气相 SiO_2 体系导热系数实验值与理论值

Fig3.12 The comparament between experimental result and calculative result of Myristic acid/gas SiO_2

由图 3.12 可以清楚地看出, 对于十四酸-气相 SiO_2 体系, 实验值远远大于利用 Maxwell、Rayleigh、Jeffrey、David 和 Lu and Lee 五个模型的计算值。这表明以上理论模型仅适用于传统的添加毫米或微米级固体粒子的液-固体系, 而气相 SiO_2 属于纳米级粒子, 添加纳米级粒子后, 体系内部的能量传递过程与传统的液-固体系不同, 因此以上模型对添加纳米级粒子的体系并不适用。

也可以看出, 实验值图形的斜率与 Lu and Lin 数学模型计算值的图形斜率最为接近, 在 Lu and Lin 数学模型中, a 、 b 的值只与固体粒子和液体导热系数的比值、固体粒子的体积分率有关, 而固体粒子的表面形状、粒径、粒子在相变储能材料内部的分布也会对 a 、 b 的值产生影响, 进而影响体系的导热系数。对于添加纳米级固体粒子的液-固体系来说, 纳米粒子之间的微作用力也会对体系的导热系数有一定影响。

我们实验所用相变储能材料为十四酸, 添加的高导热系数粒子为气相 SiO_2 , 两者导热系数比值为 $k_p/k_f = 0.77/0.223 = 3.45$, 我们根据所测得的实验值, 利用最小二乘法对 Lu and Lee 方程的参数进行回归。

$$\text{目标函数为: } y = 1 + a\varphi + b\varphi^2 \quad (3.22)$$

$$\text{其中 } y = k_{\text{eff}}/k_f$$

式中 a 、 b 即为方程中待求的参数。

利用最小二乘法对参数进行回归, 结果如下:

Polynomial Regression for Data1_B:

$$y = 1 + a\varphi + b\varphi^2$$

Parameter	Value		
a	3.978		
b	0.00549		
R-Square(COD)	SD	N	P
0.9897	0.0103	9	<0.0001

亦即方程为:

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k_f} = 1 + 3.978\varphi + 0.00549\varphi^2 \quad (3.23)$$

利用此数学模型, 十四酸-气相 SiO_2 体系模型计算值与实验值的比较见表 3.14 所示:

表 3.14 十四酸-气相 SiO_2 体系模型计算值与实验值的比较

Tab3.14 The comparant between experimental result and calculative result of Myristic acid/gas SiO_2

气相 SiO_2 含量/%	1	3	5	8	10	12	17	20
$k/W/(\text{mK})$								
实验值	0.231	0.252	0.272	0.298	0.307	0.325	0.372	0.404
计算值	0.232	0.250	0.267	0.294	0.312	0.329	0.374	0.400
相对误差 (%)	0.43	-0.79	-1.84	-1.34	1.63	1.08	0.54	-0.99

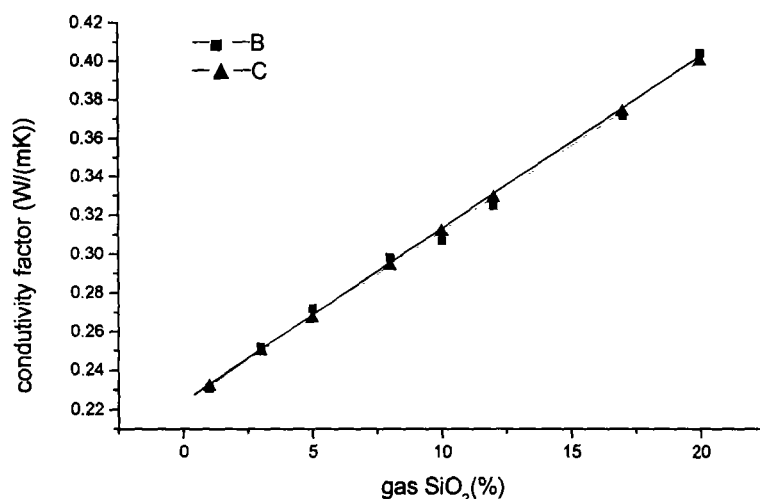


图 3.13 添加气相 SiO₂ 体系导热系数实验值与回归值比较

Fig3.13 The comparment between experimental result and calculative result of Myristic acid/gas SiO₂

由表 3.14 和图 3.13 可以看出,由数学模型得到的计算值与实验值几乎没有误差。这是因为气相 SiO₂ 的粒径仅为 10nm,从十四酸-气相 SiO₂ 体系实验值得到的数学模型适用于添加纳米级固体粒子的液-固体系。对于添加纳米粒子的液-固体系来说,粒子的加入不仅改变了液体的结构,改变了热量的传递途径,强化了体系内部的能量传递过程,使体系的导热系数增大。而且由于粒子的粒径在纳米尺度,受布朗力等力的作用,体系中悬浮的纳米粒子作无规行走(扩散),布朗扩散、热扩散等现象存在于体系中,纳米粒子的微运动使得粒子与液体间有微对流现象存在,这种微对流增强了粒子与液体间的能量传递过程,增大了体系的导热系数。

§3-5 小结

1. 采用时间-温度曲线法和比较法两种测量方法对添加各种形状金属网格的 14 酸体系、不同组成的 14 酸-气相 SiO₂ 体系和 14 酸-有机膨润土体系的导热系数进行了实验测定。实验结果表明随着添加物百分含量的增加,体系的导热系数会相应的增大。
2. 利用差热扫描量热法(DSC)对上面部分体系相变焓进行了测定,测试结果表明随着添加物百分含量的增加,体系的相变焓会有所下降。
3. 根据悬浮有微米或毫米级固体粒子的液-固体系导热系数的理论公式,通过改进 Lu and Lin 数学方程,用添加气相 SiO₂ 体系的导热系数实验值对方程参数进行回归,建立了适用于添加纳米级固体粒子的液-固体系导热系数的数学模型,并利用整个实验数据对模型进行检验,结果利用模型计算得到的体系的导热系数与实验值得到的导热系数相对误差在 2%之内,表明该模型对于添加纳米级固体粒子的液-固体系导热系数能很好的描述。

第四章 提高固化有机相变储能材料导热系数的研究

提高相变储能材料的导热系数,方法之一就是在其中加入高导热系数的粒子,增大导热面积,增加导热途径,以达到提高体系导热系数的目的。但是由于不可避免的重力作用和密度差,在液态相变储能材料中,高导热系数粒子会发生不同程度的沉降,致使粒子分布不均匀,导热系数的测量出现较大的误差,因而不能准确反映相变储能体系导热性能的改善情况。传统的改进措施是在相变储能材料中添加一定量的增稠剂,以增加材料的粘稠度,使高导热系数粒子尽可能少的发生沉降,从而比较均匀地分散于相变储能材料中。但是在长时间放置后,含有高导热系数粒子的相变储能材料体系还会继续发生不同程度的分层,因此这种方法也不能满足相变储能材料实际应用的要求。

我们采用固化相变储能材料的方法提高其粘稠度,使相变储能材料-高导热系数粒子体系能长期保持稳定、均匀的状态,有利于准确掌握相变储能材料体系导热系数的提高情况。

我们采取固化相变储能材料的方法来提高其导热系数,是受到固化酒精制备方法的启发,因为十二醇和乙醇具有相似的分子结构,均为直链饱和醇类,所以选择十二醇为研究对象,研究固化有机相变储能材料的制备方法。

§4-1 制备固化十二醇的实验研究

常用的固化剂有硬脂酸钠、醋酸钙、硝化纤维、乙基羧酸乙基纤维素^[60, 61]等。因为以硝化纤维为固化剂时,需用乙酸乙酯溶解硝化纤维,致使成本提高;以乙基羧酸乙基纤维素为固化剂,来源困难,价格较高,因此两者都不适于实际应用。所以我们选择以硬脂酸钠为固化剂制备固化十二醇,其中硬脂酸钠是由硬脂酸和氢氧化钠中和反应而成。

4-1-1 固化原理^[62, 63]

硬脂酸钠分子受分子极性作用的影响,在十二醇中交错联结成密集的网状结构,使十二醇分子分散其中,从而达到固化十二醇的目的。

分子的极性和变形性是当分子互相靠近时分子间产生吸引作用的根本原因。整个分子呈电中性,但是分子中各原子上的电子云分布量并不等于原子核的正电荷,这就使得分子中各局部原子带电,而导致分子的极性。分子的极性用偶极矩来度量,偶极矩越大,表明分子极性越强;因电子云与原子核相对位移而使分子的外形发生变化,即分子的变形性,分子愈大,包含的电子愈多,一些外层电子被吸附得较松的分子的变形性也愈大。

就极性分子而言,每一个极性分子对于与其相邻的分子都是一个外加的微电场,它将使邻近的非极性分子或极性分子发生极化,这种极化对于分子间力具有重要影响。两个极化分子相互靠近时,由于同极相斥,异极相吸,分子发生转动,并按异极相邻状态取向,分子进一步相互靠近。

当两个硬脂酸钠极性分子相互靠近时,两个分子之间就会产生吸引的色散作用,靠近的两个分子之间色散作用始终存在;此外由于同极相斥,异极相吸的结果,使硬脂酸钠分子在空间的运动遵循着一定的方向,成为异极相邻的状态,由于极性分子的取向而产生分子之间吸引的取向作用。取向作用的强弱除了与分子间距离有关外,还决定于极性分子的偶极矩。偶极矩愈大,则取向作用愈强;取向作用使两

个硬脂酸钠分子更加接近,两个分子相互诱导,使每个分子的正、负电中心分得更开,所以它们之间还有诱导作用。其中,硬脂酸钠分子间的三种作用力,以色散作用为主。

虽然十二醇分子的官能团是羟基,它由氢、氧两原子组成,氧原子的电负性较大,吸电子的能力较强,所以十二醇分子中的 C-O 键和 O-H 键都有明显的极性,但是十二醇分子整体所表现出的极性要比硬脂酸钠分子的极性要弱,所以十二醇分子不会或只有很少部分连接到硬脂酸钠分子的链状或网状结构中,因此通过分子间力的作用,硬脂酸钠分子能连接成长链状结构或网状结构,将十二醇分子束缚于其中,制备出固化十二醇。如图 4.1 所示为硬脂酸钠分子间作用力示意图。

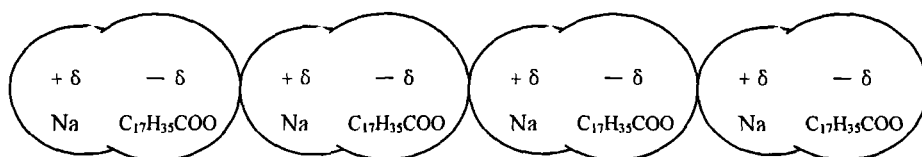


图 4.1 硬脂酸钠分子间作用力示意图

Fig4.1 The equipments of effort among stearic sodium cell

硬脂酸钠分子是极性长碳链分子,分子之间遵循异极相吸,同极相斥的规律,会沿着一定的方向运动,结合形成链状或网状结构。如图 4.2 为以分子间作用力结合的硬脂酸钠分子链状结构或网状结构示意图。

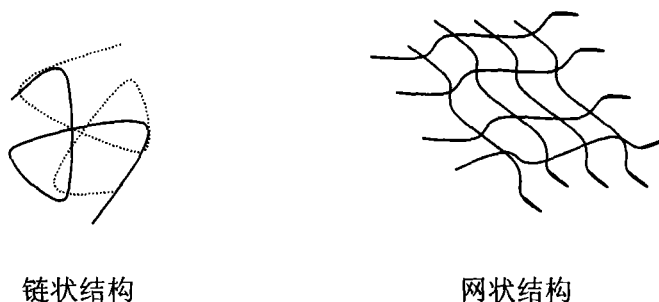


图 4.2 硬脂酸钠分子连接结构示意图

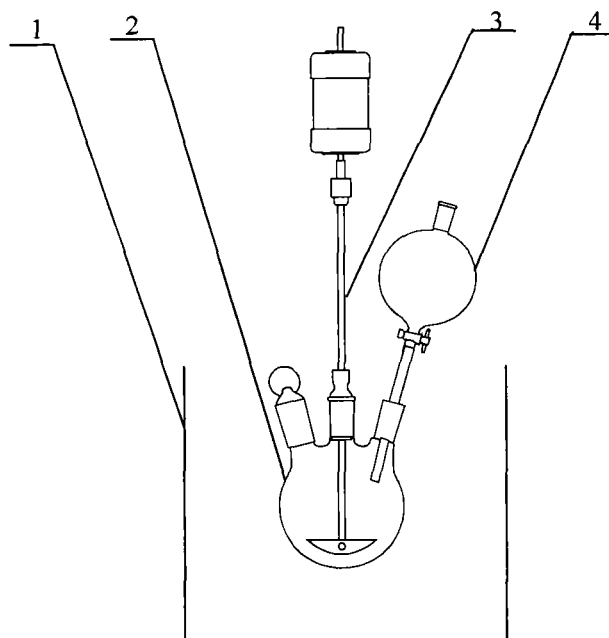
Fig4.2 The jointed structure of stearic sodium cell

由分子间作用力而形成的链状和网状结构,通常强度在 $10\sim 50\text{KJ/mol}$,此能量非常弱,致使分子之间容易结合,也容易分离,因此当分子处于不同的外部环境时,受环境中外电场或磁场的影响,分子的电中心可能会发生移动,致使链状结构或网状结构发生改变或被破坏。

硬脂酸钠分子相互连接而成的链状或网状结构,内部有大量间隙,形成了较大的表面积,吸附能力很强,能有效地“吸附”十二醇分子。在较高温度时,硬脂酸钠可以溶解于液态十二醇中,并能均匀分散于其中,而后逐渐降低温度,形成凝胶体系,十二醇分子被束缚于硬脂酸钠分子连结成的链状或网状结构中,呈现不流动状态而使十二醇凝固,形成固体状态的十二醇。固化十二醇不是指固体状态的十二醇,而是指硬脂酸钠与十二醇形成的凝胶状固体。

4-1-2 实验装置及过程

按一定比例分别称取定量的十二醇、硬脂酸和氢氧化钠。将十二醇和硬脂酸混和，置于 80℃ 恒温水槽中搅拌至硬脂酸全部溶解，保持十二醇-硬脂酸溶液温度为 80℃，同时，将氢氧化钠溶解于少量水中，使氢氧化钠水溶液温度也保持为 80℃，然后用滴液漏斗将氢氧化钠水溶液逐滴滴加到十二醇-硬脂酸溶液中，边滴加边搅拌。搅拌 30min 停止，最后将溶液移至烧杯中自然冷却，待烧杯中混和液全部凝固，即可制得外观均匀一致的固化十二醇。



1 恒温水槽 2 三口烧瓶 3 电搅拌器 4 滴液漏斗

图 4.3 实验装置简图

Fig4.3 The equipments of the experiment

4-1-3 固化影响因素^[64, 65]

生产固化十二醇的关键是要使少量固化剂在十二醇中形成高分散的连续结构，将液态十二醇以一定的结合强度包含于其中而形成不流动的固态物，而固化剂应该选择易于在十二醇中分散且在固态时与十二醇有着一定结合力的材料。

影响十二醇固化的因素很多，其中固化剂的添加方式、固化温度、固化剂的添加量以及其他添加剂的添加都将对固化十二醇的制备产生一定的影响。下面分别就以上几种影响因素展开讨论。

1. 固化剂添加方式的影响

我们在相同的温度（80℃）下采用了三种添加方式，并作了比较，即：（A）.将硬脂酸钠直接添加到液态十二醇中，然后加热搅拌。这种添加方式比较简单，称为一步法。添加固化剂后开始加热，15min 后便有部分固体颗粒生成，继续搅拌，固化十二醇形成，但是呈现分散的小块状，不能形成均匀光滑的固体。固化十二醇的形成是因硬脂酸钠内部有无数小孔，形成了较大的表面积，吸附能力大大增强，所以能像海绵一样吸附十二醇。而事先制得的硬脂酸钠是实心块状的，难形成较多的微孔；在新制硬脂酸钠的过程中，加热保持微沸，有利于形成更多的微孔，能大大增强其负荷十二醇的能力。（B）.先将硬脂酸和氢氧化钠分别加入到两份液态十二醇中，加热搅拌，60min 后，仍有部分氢氧化钠不溶解，80min

后, 氢氧化钠仍旧不溶, 使得氢氧化钠与硬脂酸不能充分接触反应, 所以此添加方式不适用。(C) 将硬脂酸溶解于十二醇中, 氢氧化钠溶解于少量水中, 然后趁热将氢氧化钠水溶液逐滴滴加到十二醇-硬脂酸溶液中, 搅拌 30min, 自然冷却后制得固化十二醇, 产物质量较好, 整体均匀一致, 无小块固体。对比于方法 (A), 此方法称为两步法。所以从产品的均匀性方面考虑, 我们选择 (C) 法, 即两步法制备固化十二醇。

2 固化温度的影响

以硬脂酸钠为固化剂, 以两步法制备固化十二醇, 分别于 50℃、60℃、70℃、80℃和 100℃下进行固化实验, 结果如表 4.1 所示:

表 4.1 固化温度的影响

Tab4.1 The influence of solidifying temperature

t / °C	结果
50	硬脂酸在搅拌过程中即有部分凝固, 不能和氢氧化钠充分接触。
60	混合后立刻有固体颗粒生成, 制得的固化十二醇呈分散、不均匀的小块状。
70	同 60℃结果
80	搅拌结束后, 自然冷却形成均匀一致的固化十二醇。
100	同 80℃结果

从表 4.1 可以看出, 当温度低于硬脂酸的溶解温度时, 硬脂酸不能完全溶解, 氢氧化钠不能与其充分接触, 因此无法制得固化十二醇。在 60~70℃时, 硬脂酸完全溶解, 两溶液混合后立刻有固化十二醇生成, 但由于固化速度太快, 致使生成的固化十二醇均匀性差。随着温度的升高, 固化十二醇的均匀性越来越好。在 80℃时, 两液体混合后并不立即固化, 因而可以使溶液混合的非常均匀, 混合后在自然冷却的过程中, 十二醇逐渐固化, 最后得到均匀一致的固化十二醇。到 100℃时, 制得的固化十二醇质量与 80℃时固化十二醇相差无几, 并且温度越高十二醇挥发越严重, 因此不易选用该温度。通过以上的分析, 我们选择 80℃为制备固化十二醇的最佳温度。

3 硬脂酸与氢氧化钠配比的影响

在两份溶液混合后, 硬脂酸与氢氧化钠将进行酸碱中和反应, 理论上, 进行该反应时硬脂酸与氢氧化钠的质量比应为 7:1, 但是在制备固化十二醇时, 搅拌过程中即有固体颗粒生成, 而且最后制得的固化十二醇均匀性较差, 呈现分散的小固体块状。可能是因为硬脂酸与氢氧化钠在接触的瞬间就能发生反应, 反应过程中既有固体颗粒的生成, 固化速度快, 使得最终制得的固化十二醇不能形成有机的统一的整体, 而只是一些分散的固体小颗粒的简单的堆积。

又考虑到硬脂酸的价格为 7200 元/t, 氢氧化钠的价格仅为 1800 元/t, 硬脂酸价格是氢氧化钠价格的 4 倍, 为了使硬脂酸能反应完全, 氢氧化钠应该稍过量。因此我们实验了硬脂酸:氢氧化钠=6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 几种配比, 实验结果见表 4.2 所示:

表 4.2 硬脂酸与氢氧化钠配比的影响

Tab4.2 The influence of quality ratio between stearic acid and sodium hydroxide

配比 (硬脂酸:氢氧化钠)	结果
7:1	搅拌过程中即有固体颗粒生成, 制得的固化十二醇不能形成整体均匀的固体, 只是小固体块的堆积。
6:1	同上
5:1	同上
4:1	同上
3:1	搅拌结束后可得透明液体, 自然冷却后得整体均匀一致的固体。
2:1	可得整体均匀一致的固体, 长时间放置后, 有液态十二醇析出。

由表 4.2 可以看出：在硬脂酸:氢氧化钠=3:1 的配比下制得的固化十二醇整体均匀一致，具有较好的均匀性和稳定性。十二醇-硬脂酸溶液和氢氧化钠水溶液混合，搅拌 30min 得到透明液体，自然冷却即可制得固化十二醇。

4 其他添加剂的影响

石蜡或硬脂酸锌可以作为粘结剂，所以我们拟在制备固化十二醇时，添加一定量的石蜡或硬脂酸锌来提高固化十二醇的硬度和均匀性。

实验结果显示，添加粘结剂硬脂酸锌制备固化十二醇时，搅拌过程中即有固体颗粒生成，且制得的固化十二醇呈现粘稠状液体，长时间放置后，有液态十二醇析出；添加粘结剂石蜡制备固化十二醇时，虽然能获得整体均匀一致的固化十二醇，但是长时间放置后有软化现象，也会有液态十二醇析出。

因此在制备固化十二醇时不易添加上述添加剂，以免破坏固化十二醇的均匀性和稳定性。

4-1-4 结果及分析

由 4-1-3 节的分析可以看出，在没有其他添加剂的情况下，以硬脂酸钠作为固化剂制备固化十二醇，其配比为十二醇:硬脂酸:氢氧化钠=96:3:1（质量比），此配比下制得的固化十二醇整体均匀性较好，且能长时间稳定存在。

固化前后相变储能材料的分子结构发生了一定的变化，相应的热物性也会有所改变。固化前十二醇是直链饱和醇，而固化十二醇则是十二醇分子束缚于相互连接的硬脂酸钠大分子之间，自然冷却后形成的凝胶状态的十二醇。相变储能材料的热物性主要包括导热系数、相变潜热、相变温度等参数。固化前后十二醇的热物性如表 4.3 所示：

表 4.3 十二醇固化前后热物性表

Tab4.3 The thermophysical properties of duodenary alcohol

	导热系数 w/(m·K)	相变焓 j/g	相变温度 ℃
固化前	0.098	225.5	23~25
固化后	0.147	198.4	21~23

由表 4.2 可以看出，固化前后十二醇的相变温度没有太大的变化，仍保持在 20~25℃之间；固化后十二醇相变潜热较固化前略有减小，约为固化前的 88%，但也要比建筑用相变储能材料所要求相变潜热的最低值 170j/g 大；固化十二醇的导热系数比固化前十二醇的导热系数提高了 50%。所以，对有机相变储能材料的固化研究可以大大拓展其实际应用的范围，也为有机相变储能材料导热性能的改善提供了一种行之有效的方法。

§4-2 添加金属粉末提高固化十二醇导热系数的实验研究

金属的密度较十二醇的密度大的多，如果不采取任何措施直接将金属粉末添加到十二醇中，则金属粉末容易发生沉降。而固化十二醇是凝胶状固体，金属粉末添加到其中后，可以被牢牢的“粘贴”在固体中，不易发生沉降，因此将金属粉末添加到固化十二醇中，充分搅拌使其均匀分散，可以有效地改善固化十二醇体系的导热性能。

我们采用时间-温度曲线法测量固化十二醇体系的导热系数，实验装置同第三章所述；实验药品为

十二醇和铝粉,其药品级别均为分析纯。

下面简单介绍提高固体有机相变储能材料导热系数的过程。

依照上节制备固化十二醇的方法,按质量配比为十二醇:硬脂酸:氢氧化钠=96:3:1 的比例分别称取定量的十二醇、硬脂酸和氢氧化钠,以两步法制备固化十二醇。然后依次测量并绘制铝粉质量含量为1%,2%,4%,6%,8%和10%的固化十二醇-铝粉体系的时间-温度曲线。最后从时间-温度曲线上读取固化十二醇体系相变温度和完全相变时间(T_m , t_f),利用时间-温度曲线法导出的计算式

$$k = \frac{\rho \cdot H_m R^2}{4 \cdot t_f \cdot (T_m - T_\infty)}$$

计算固化十二醇体系的导热系数。(其中各参数值分别为: $\rho = 0.742 \text{g/ml}$;

$$H_m = 198.4 \text{J/g}; R = 1 \text{cm}; T_\infty = 41.3^\circ\text{C}。$$

4-2-1 实验结果及分析

在固化十二醇中分别添加质量含量为1%,2%,4%,6%,8%和10%的铝粉,固化十二醇-铝粉体系导热系数测量结果如表4.4所示,体系导热系数变化曲线如图4.4所示:

表 4.4 添加铝粉后固化十二醇体系的导热系数

Tab4.4 The conductivity factor of solid duoenary alacohol with aluminium

铝粉百分含量%	参数	次数			平均值
		1	2	3	
0	$t_f(\text{min})$	16.4	16.0	16.3	0.147
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	16.9	17.8	17.3	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.143	0.151	0.146	
1	$t_f(\text{min})$	13.0	13.3	13.0	0.187
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	18.4	18.6	18.6	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.189	0.184	0.188	
2	$t_f(\text{min})$	10.1	10.4	9.7	0.257
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	20.2	19.5	19.7	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.260	0.245	0.265	
4	$t_f(\text{min})$	8.1	7.9	8.1	0.312
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	19.5	19.9	19.4	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.308	0.322	0.307	
6	$t_f(\text{min})$	8.6	8.4	8.5	0.306
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	19.7	19.9	19.5	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.287	0.321	0.311	
8	$t_f(\text{min})$	8.5	8.2	7.9	0.303
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	19.9	20.8	20.5	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.286	0.308	0.316	
10	$t_f(\text{min})$	7.2	7.2	7.4	0.334
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	20.6	19.7	20.2	
	$k_l(\text{W}/(\text{mK}))$	0.341	0.335	0.326	

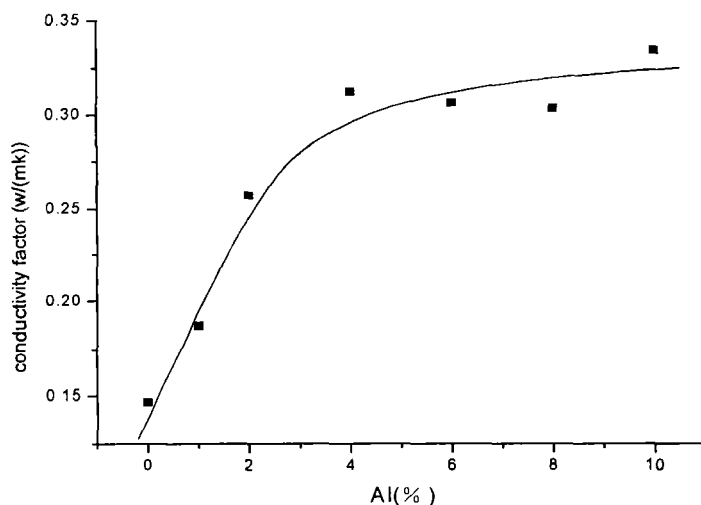


图 4.4 添加铝粉固化十二醇导热系数变化曲线
Fig4.4 The conductivity factor curve of solid duoenary
alacohol with aluminium

由表 4.4 及图 4.4 可以看出, 固化十二醇体系的导热系数开始随铝粉含量的增加而增大, 当铝粉含量达到 4% 以后, 导热系数的变化率减小, 最后体系的导热系数几乎不变了。相变时间随铝粉含量的增加而减小, 相变温度 4°C 之内浮动。而且体系的导热系数可以达到 $1.00 \text{ W}/(\text{mK})$ 以上, 这不仅是因为铝粉的添加使传热面积增大, 传热途径增加, 而且由于固体粒子之间的间距小, 热量能够直接在固体粒子之间传递, 使得导热速率增快, 导热系数增大。由于加入量少, 粒径小, 金属粒子不会影响相变材料的性能, 而金属的导热系数较有机相变材料的导热系数大的多, 所以有机相变材料的导热能力大大改善了。

添加铝粉后固化十二醇体系的导热系数得到了很大程度的提高, 然而铝粉的添加量还要受到相变储能体系相变潜热的约束, 我们采用差热扫描量热法 (DSC) 测量了铝粉添加量分别为 1% 和 10% 体系的相变焓, 如表 4.5 所示:

表 4.5 添加铝粉后固化十二醇体系的相变焓

Tab4.5 The entropy of solid duoenary alacohol with aluminium

铝粉添加量 %	0	1	10
相变焓 j/g	198.4	201.7	190.7

由表 4.5 可以看出, 添加铝粉后固化十二醇体系的相变潜热变化不大。理论上, 添加铝粉后相变储能体系的相变焓应该减小。而表中所示, 添加 1% 铝粉后, 体系的相变焓反而有少量的提高, 可能是实验仪器的误差所致, 添加 10% 铝粉后, 体系的相变焓比固化十二醇减小了 3.85%。可见添加铝粉后, 固化十二醇体系的相变焓减小量很小, 储能密度没有很大的变化。

§4-3 小结

1. 采用两步法制备固化十二醇, 固化温度为 80°C , 各物质的添加比例应为十二醇:硬脂酸:氢氧化钠 = 96:3:1 (质量比)。通过时间-温度曲线法和 DSC 的测定, 固化十二醇的导热系数为 $0.147 \text{ W}/(\text{mK})$, 相变温度为 $21\sim 23^{\circ}\text{C}$, 相变焓为 198.4 J/g 。

- 2.采用时间-温度曲线法测量了添加铝粉后固化十二醇体系的导热系数，实验表明体系的导热系数随铝粉的添加量的增加而增大，最终趋于平稳，而相变温度和相变焓几乎没有变化，因此拓展了有机相变储能材料的应用范围。

第五章 结论

1. 相变储能材料是一种以相变潜热进行能量贮存和应用的新型材料,它以物相变化的形式与外界环境进行能量交换,从而达到调节周围环境温度的目的。然而有机相变储能材料的导热系数很小,热的传导缓慢。本文对改善有机相变储能材料的导热性能进行了探讨和分析,并且对有机相变储能材料体系的导热系数进行了测定,目的在于为有机相变储能材料导热系数的提高提供一定的数据支持。
2. 建立了测定固液相平衡的实验装置,采用步冷曲线法对 18 烷-羧酸系列、12 醇-羧酸系列和 18 烷-12 醇体系的二元固液熔化平衡进行了实验测定,绘制了这 11 组体系的 T-X 相图。实验结果表明所测定的体系均为具有低共熔点的体系,这些体系如果作为相变材料具有良好的相变可逆性、相变点稳定的特点;同时利用差热扫描量热法(DSC)对上面各组体系低共熔点处的相变焓进行了测定,测试结果表明部分体系的相变焓已达到 200J/g 以上。并且利用热力学理论方程对 18 烷-羧酸系列的 T-X 相图进行了理论预测,结果表明,各体系中最低共熔点处实验值与理论计算值相差不多。
3. 建立了测定相变储能材料体系导热系数的实验装置,采用时间-温度曲线法和比较法两种测量方法对添加各种形状金属网格的 14 酸体系、不同组成的 14 酸-气相 SiO_2 体系和 14 酸-有机膨润土体系的导热系数进行了实验测定。绘制了不同添加物时添加百分含量-导热系数图。实验结果表明随着添加物百分含量的增加,体系的导热系数会相应的增大;同时利用差热扫描量热法(DSC)对上面部分体系的相变潜热进行了测定,测试结果表明随着添加物百分含量的增加,体系的相变焓会有所下降。
4. 根据悬浮有微米或毫米级固体粒子的液-固体系导热系数的理论公式,通过改进 Lu and Lin 数学方程,用添加气相 SiO_2 体系的导热系数实验值对方程参数进行回归,建立了适用于添加纳米级固体粒子的液-固体系导热系数的数学模型,并利用整个实验数据对模型进行检验,结果利用模型计算得到的体系的导热系数与实验值得到的导热系数相对误差在 2%之内,表明该模型对于添加纳米级固体粒子的液-固体系导热系数能很好的描述。
5. 对有机相变储能材料进行了固化研究,目的是改变相变储能材料的性状,使添加的高导热系数粒子不易沉降,均匀分散在相变储能材料中,更有效地提高有机相变储能材料体系的导热系数。制备固化十二醇方法中各物质的添加比例为十二醇:硬脂酸:氢氧化钠=96:3:1(质量比)。时间-温度曲线法和差热扫描量热法(DSC)的测量结果表明,固化十二醇的导热系数为 0.147 W/(mK),相变温度为 21~23℃,相变焓为 198.4J/g。
6. 通过研究确定出可用于建筑节能的有机相变储能材料,其相变点在 16~28℃,相变热达到或超过 180J/g;提出了改善其导热性能的方法,添加金属网格或高导热系数粒子都能有效提高体系的导热系数,相变潜热会稍有下降。

参考文献

- [1] R.Velraj, R.V.Seeniraj, R.Hafner, C.Faber, et al. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 1999, 65 (3): 171~180
- [2] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东. 相变储能-理论和应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996
- [3] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 相变储能材料的研究进展. *广州化学*, 1993, (3): 48~54
- [4] 徐伟亮. 常低温固-液相变材料的研制和应用. *现代化工*, 1998, 4: 14~16
- [5] 许建俊, 华泽钊. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液的特性及其在蓄冷空调技术中的应用. *制冷学报*, 1997, 1: 1~6
- [6] 王晓伍, 吕恩荣. 太阳能固-固相变贮热. *新能源*, 1996, 18 (6): 9~13
- [7] 邢登清, 迟广汕, 阮德水, 等. 多元醇二元体系固-固相变贮热的研究. *太阳能学报*, 1995, 16 (2): 131~137
- [8] 冒东奎. 含相变材料的储能复合材料. *新能源*, 1997, 19 (11): 7~10
- [9] 王岐东, 张学义, 康惠宝. 复合相变储能材料的选择. *北京轻工业学院学报*, 1997, 15 (1): 61~65
- [10] 马芳梅. 相变物质储能建筑材料性质研究的进展. *新型建筑材料*, 1997, 8: 40~42
- [11] 皮启铎. 太阳池水合盐相变贮热的探讨. *太阳能学报*, 1994, 15 (1): 88~92
- [12] 陈伟柯, 陈伟琳, 郭新川. 小型蓄冷空调系统的实验研究. *新能源*, 1999, 21 (4): 20~24
- [13] 马芳梅, 金六一. 储能建材性质的改善及相变温度的优化. *华中理工大学学报*, 1997, 25 (3): 82~85
- [14] 冒东奎. 含相变材料的壁板的潜热蓄热实验. *新能源*, 1998, 20 (4): 1~5
- [15] 候长荣. 中国专利. ZL 专利号 00237253.3
- [16] 候长荣. 中国专利. ZL 专利号 00237255.X
- [17] 候长荣. 中国专利. ZL 专利号 00237254.1
- [18] Farid M et al. Thermal performance of a heat storage module using PCMs with different melting temperatures: mathematical modelling. *ASME J Energy Resource Technology*, 1989, 111: 152~157
- [19] Lim J S et al. Thermodynamic optimization of phase-change energy storage using two or more materials. *ASME J Energy Resource Technology*, 1992, 114: 84-90
- [20] 中国专利信息网
- [21] 《人民日报》, 第二版, 经济简讯, 2003.10.23
- [22] Sparrow E M, Larsen E D, Ramsey T W. Freezing on a finned tube for conduction-controlled or natural-convection-controlled heat transfer[J] *Int J. Heat Mass Transfer*, 1981, 24: 273~284
- [23] Smith R N, Koch J D. Numerical solution for freezing adjacent to a finned surface[C]. In: proceedings of the Seventh International Heat Transfer Conference, Muchen. Germany, 1982, 69~74
- [24] Lacroix M. Study of the heat transfer behavior of a latent heat thermal energy unit with a finned tube. *Int J. Heat Mass Transfer*, 36: 2083-2092
- [25] Padmanabhan P V, Krishna Murthy M V. Outward phase change in a cylindrical annuls with axial fins on the inner tube[J] *Int J. Heat Mass Transfer*, 1986, 29: 1855~1866
- [26] Sauer E. Energietransport-speicherung und verterting. Technischer Verlag Resch, Koln: Verlag Tuv, Rheinland, Germany

- [27] Eftekhari J, Sheikh A H, Lou D Y S. Heat transfer enhancement in a paraffin wax thermal storage system[J]. *Solar Energy*, 1984, 106: 299~306
- [28] Siegel R. Solidification of low conductivity factor material containing dispersed high conductivity factor particles. *Int J. Heat Mass Transfer*, 1977, 20: 1087~1089
- [29] Hoogendoorn C J, Bart G C J. Performance and Modeling of Latent heat stores[J]. *Solar Energy*, 1992, 48: 53~58
- [30] Khan M.A, Rohatgi P.K. Numerical solution to a moving boundary problem in a composite medium. *Numerical Heat Transfer*, 1994, 25: 209~221
- [31] Tong X., Khan J.a, Amin M.R. Enhancement of heat transfer by inserting a metal matrix into a phase change material. *Numerical Heat Transfer, Part A*, 1996, 30: 125~141
- [32] Stovall T K, Arimilli R V. Transient thermal analysis of a three fast-changing latent heat storage configuration for a space-based power system. In: proceedings of the 23th Inter Society Energy Conversion engineering conference, Denver. Colorado. 1988, 171~177
- [33] Chow L C, Zhong J K, Beam J E. Thermal conductivity factor enhancement for phase change storage media. *Heat mass Transfer*, 1996, 23: 91~100
- [34] 李强, 宣益民. 纳米流体强化导热系数机理初步分析. *热能动力工程*, 2002, 6: 568~572
- [35] 陈则韶, 葛新石. 量热技术和热物性测定. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990
- [36] 曹玉璋, 邱绪光. 实验传热学. 北京: 国防工业出版社, 1998
- [37] H.A.J. 翁克. 相理论-多相平衡热力学. 北京: 科学出版社, 1987
- [38] Weast, R.M., Astle, et al. CRC Handbook of Data on Organic Compounds. CRC.Boca Raton, 1985
- [39] TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons, TRC, College Station, 1987
- [40] Smith, R.M., Malanowski, et al. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Elsevier, New York, 1985
- [41] Daubert, T.E., Danner, R.P., et al. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds. AIChE, New York, 1985
- [42] Technical Data Book Petroleum Refining. 4th ed. API, Washington, 1983
- [43] Wilhoit, R.C., J.Phys. Chem Ref. Data. 1973
- [44] 王福安. 化工数据导引. 北京: 化学工业出版社, 1995
- [45] 胡起柱, 皮启铎, 阮德水, 等. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaCl 贮热体系的 DSC 研究. *太阳能学报*, 1985, 6 (1): 35~40
- [46] 丁恩勇, 梁学海. 不同实验条件对 DSC 峰形的影响以及相变温度的确定. *分析测试学报*, 1993, 12 (5): 50~54
- [47] 王龙妹. 用差热扫描量热法构筑 CeH_2 - CeH_3 体系新 T-X 相图. *中国稀土学报*, 1998, 16 (2): 115~119
- [48] 顾菡珍. 相平衡和相图基础. 北京: 北京大学出版社, 1991
- [49] Bugaje I M. Enhancing the thermal response of latent heat storage system[J] *Int J. Energy Research*, 1997, 21: 759~766
- [50] Son C H, Morehouse J H. Thermal conductivity factor enhancement of solid-solid phase change materials for thermal storage. *Thermophysics and heat transfer*, 1991, 5: 122~124
- [51] 张寅平, 郑迎松, 葛新石. 多组相变材料多个热物性的同时测定性. *科学通报*, 1997, 42: 1559~1562
- [52] 刘放, 庄志军, 张卫华. 比较法测取导热系数. *吉林化工学院学报*, 2001, 3: 26~27
- [53] 田红花, 李鸿冰. 用标准样法测量材料的导热系数. *机械设计与制造*, 1999, 6: 42~43
- [54] 建筑物理, 建筑热工. 导热系数测量仪介绍
- [55] MAXWELL J C. A treatise on electricity and magnetism [M]. 2nd ed. UK: claredon Press, 1881

- [56] Lord Rayleigh. Phil Mag, 1892, 34
- [57] JEFFREY D J. Conduction through a random suspension of spheres [A]. In: Proceedings of the Royal Society of London [C], series A, 1973, 335(1602): 355~367
- [58] DAVIS R H. The effective thermal conductivity factor of a composite material with spherical inclusion[J]. International Journal of Thermophysics, 1986, 7(3): 609~620
- [59] LUS, LIN H. Effective conductivity factor of composites containing aligned spherical Inclusions of Finite conductivity factor[J]. Journal of Applied physics, 1996, 79(9): 6761~6769
- [60] 陈良. 用工业酒精制取固体酒精燃料. 湖南化工, 1995, 3: 42~43
- [61] 孔庆池, 朱淑贞. 固体酒精的生产技术. 适用市场技术, 1994, 12: 17~18
- [62] 王连生, 韩朔睽. 分子结构、性质与活性. 北京: 化学工业出版社, 1997
- [63] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学(上册). 高等教育出版社, 1978
- [64] 张忠诚, 崔健, 薛斌. 固体酒精制备工艺的研究. 山东工业大学学报, 2000, 3: 263~268
- [65] 崔广华, 董桂英. 固体酒精合成新工艺. 河北理工学院学报, 2000, 4: 86~89

附录 A

有机相变储能材料体系 DSC 测定结果

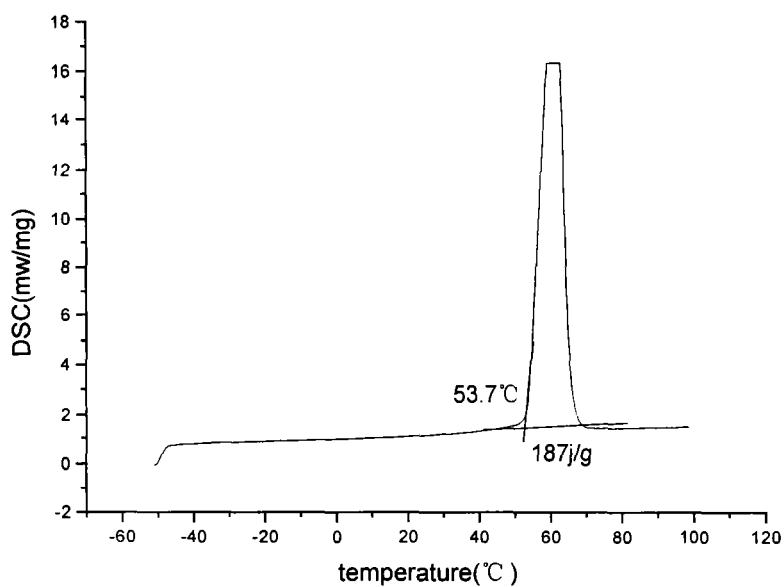
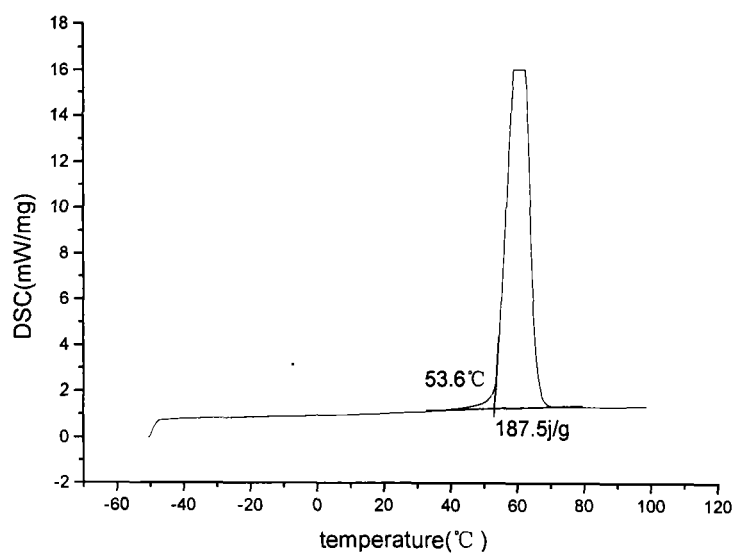


图 A1 14 酸 DSC 谱图

图 A2 添加 1% 气相 SiO₂ 酸体系 DSC 谱图

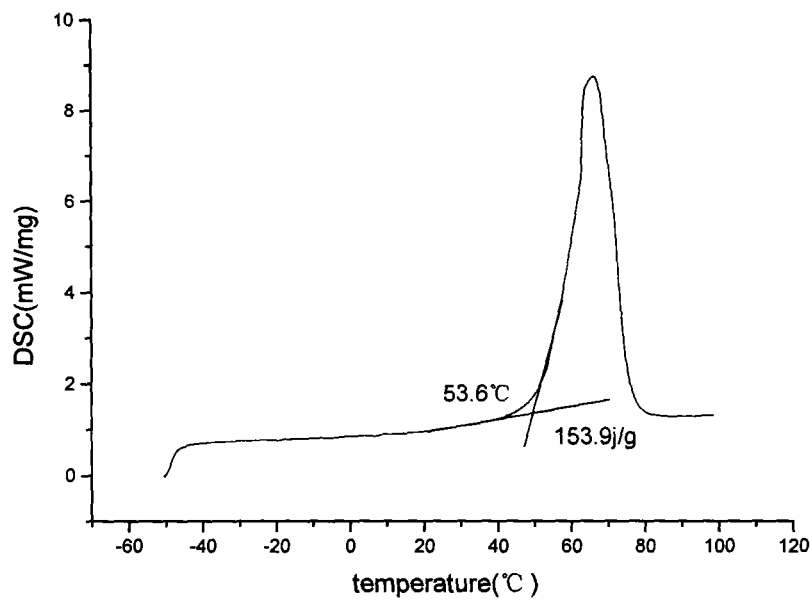


图 A3 添加 20% 气相 $\text{SiO}_2/14$ 酸体系 DSC 谱图

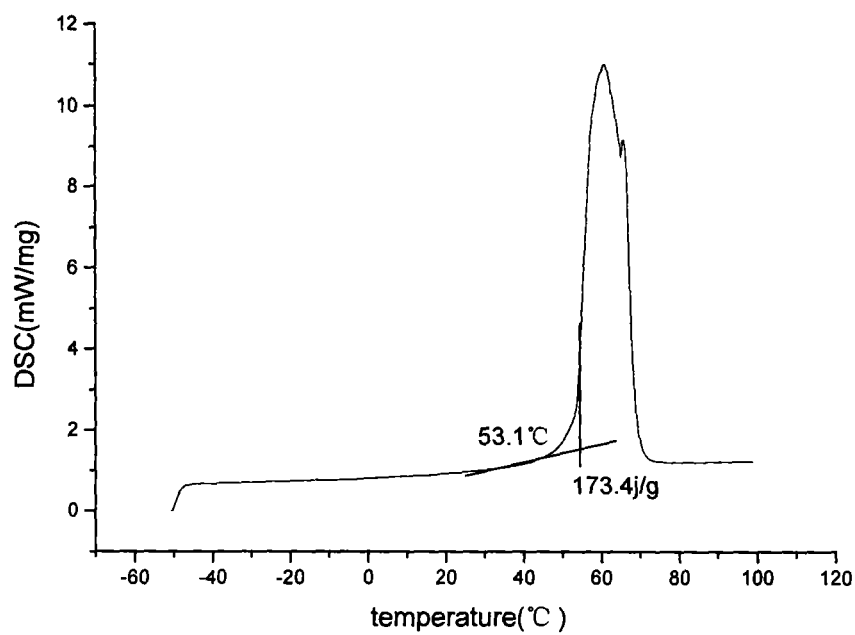


图 A4 添加 1% 有机膨润土 14 酸体系 DSC 谱图

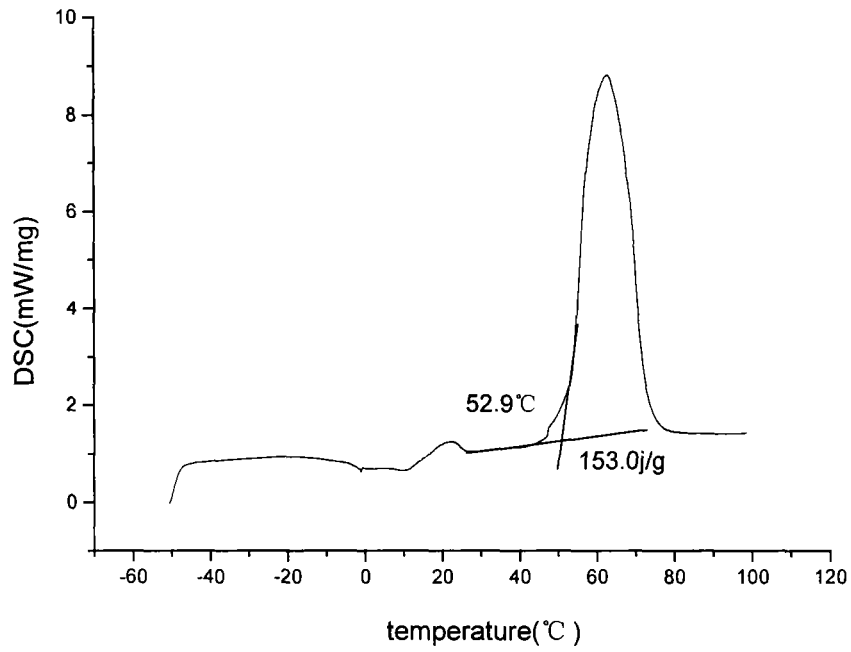


图 A5 添加 10%有机膨润土 14 酸体系 DSC 谱图

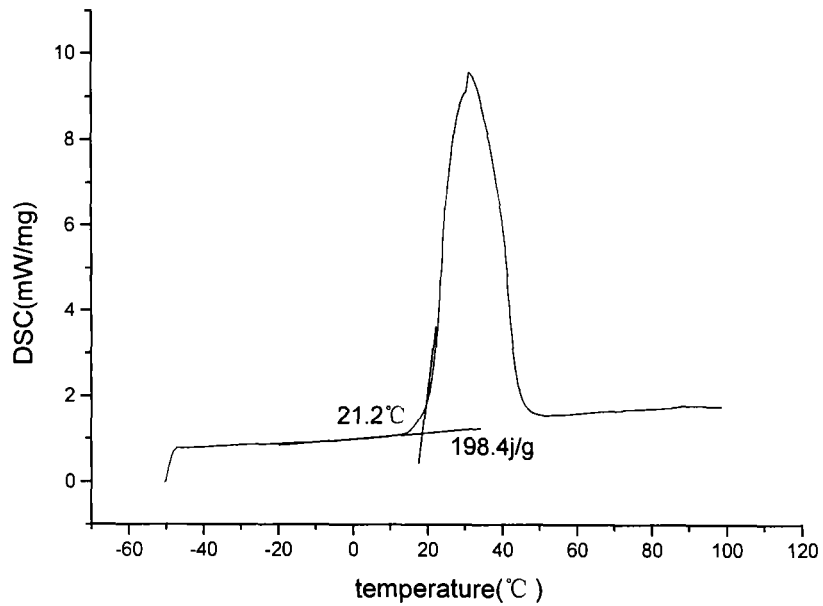


图 A6 固化十二醇 DSC 谱图

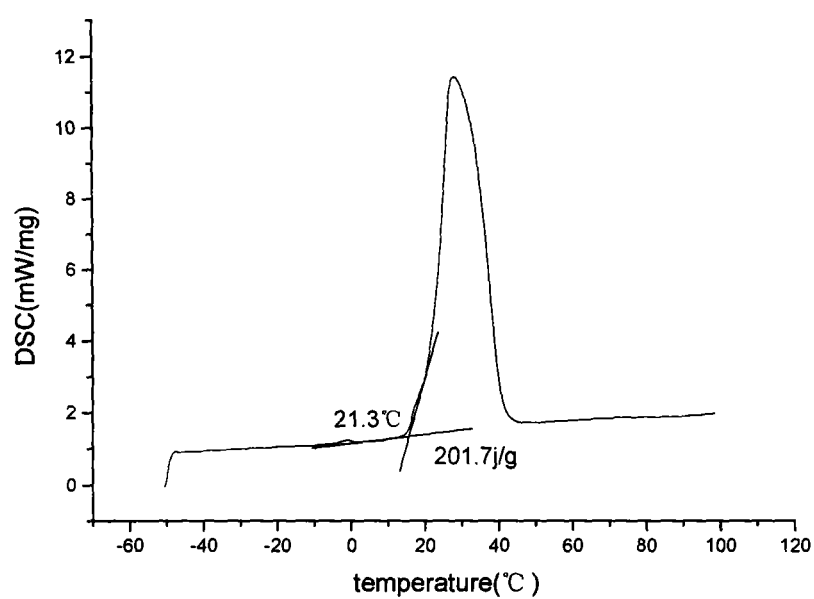


图 A7 添加 1% 铝粉固化十二醇体系 DSC 谱图

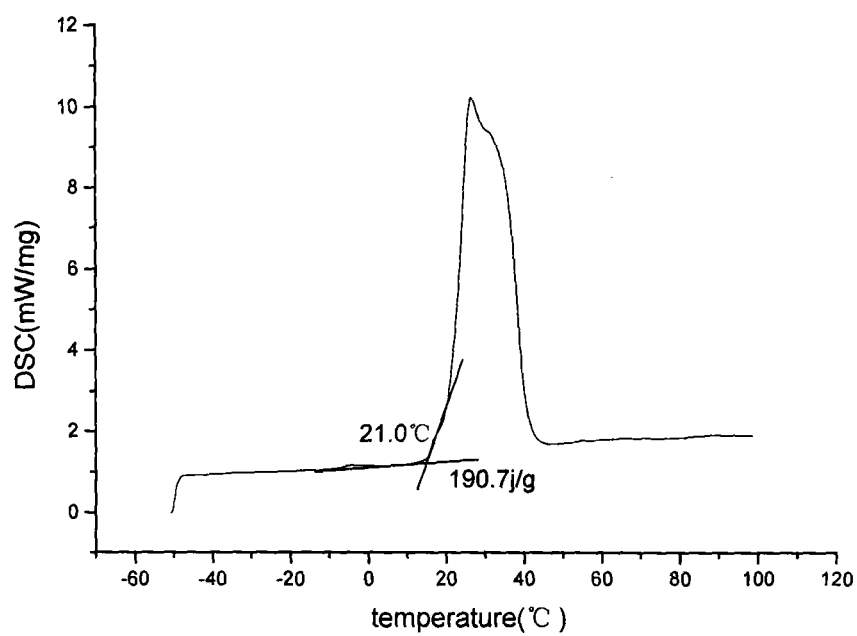


图 A8 添加 10% 铝粉固化十二醇体系 DSC 谱图

致 谢

本论文是在导师任宝山教授亲切关怀和悉心指导下完成的，先生渊博的学术造诣，活跃的学术思想，对事物深刻的洞察力和严谨的治学态度，使学生受益非浅，先生的谆谆教诲学生将铭记终生。在此，学生向先生表示崇高的敬意和衷心的感谢！

同时，衷心感谢梁金生教授、宋宝俊老师对学生给予的关心及悉心指导！

感谢曹吉林教授、何豫基教授、胡琳娜教授、王桂云老师、王华宁老师在实验过程中多方面的关心和帮助！

感谢师兄艾明星在学习和生活上的很大帮助！

感谢李春旭、蔡俊青、许永权、刘乐、吕静、时小兵等同学给予的帮助！

最后，衷心感谢我深爱的父母，他们对我的关爱和鼓励，是我学习和生活中的重要的精神支柱，感谢诸亲友给予的关心和厚爱！

崔 勇

2004 年 1 月

攻读学位期间所发表论文

- [1].崔勇, 刘乐. 提高有机相变储能材料导热性能的研究. 河北工业大学成人教育学院学报, 2003, 4
- [2].崔勇, 刘乐, 宋宝俊. 有机相变储能材料固化的研究. 河北工业大学学报(待发)
- [3].艾明星, 崔勇. 相变储能材料应用研究的进展. 河北工业大学成人教育学院学报, 2002, 4
- [4].宋宝俊, 艾明星, 崔勇. 相变储能材料节能效果的实验研究. 功能材料, 2004, 35(增刊)(已录用)