

分类号: _____

UDC: _____ 密级 _____



学校代码: 11078

学 号: 2120918554

广州大学

全日制硕士学位论文

题目: 一种高温相变蓄冷装置的研制

学 生 类 型: ☒ 全日制学术学位研究生

☐ 全日制专业学位研究生

学 位 申 请 人: 孙甲朋

导师姓名及职称: 周孝清 教授

学院 (研 究 所): 土木工程学院

学科专业(领域)、年级: 供热、供燃气、通风及空调工程 09 级

论 文 提 交 日 期: 2012 年 5 月 21 日

广州大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：孙甲朋 日期：2012年5月30日

广州大学学位论文版权使用授权书

本人授权广州大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权广州大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：孙甲朋 日期：2012年5月30日

导师签名：周孝清 日期：2012年5月30日

分类号_____

学校代码: 11078

UDC _____ 密级 _____

学 号: 2120918554

广州大学学位论文

(答辩用论文)

一种高温相变蓄冷装置的研制

孙甲朋

学 科 专 业: 供热、供燃气、通风及空调工程

研 究 方 向: 空调与建筑节能技术

论文答辩日期: 2012 年 5 月 25 日

指导教师(签名): 周孝清

答辩委员会主席(签名): 孙甲朋

答辩委员会委员(签名):

刘江华
陈永强
杨晓王
曾志敏

Sort Code _____

University Code: 11078

UDC Secret Grade

Number: 2120918554

Scientific Dissertation of Guangzhou University
(Dissertation to Answer)

**Development of The Cold Storage Divice with High
Temperature Phase-change Material**

By

Sun Jiapeng

Subject Major: Heating, Ventilation, and Air-conditioning Engineering

Study Direction: Air Conditioning and Building Energy-saving
Technology

Answer Date: 2012.05.25

Instructing Adviser (Signature): Zhou Xiangqun

Answer Committee Chairman (Signature): Liang Dong

Answer Committee Committeeman (Signature): Liuhanhua

Chen Zuming

Luo Zhijian

Yang Wenrong

摘要

本文针对现有空调负荷动态变化、制冷机系统低负荷和低效率运行的现状,以制冷机高效运行和节能为目标,利用相变温度在 7~12℃ 范围内的高温相变蓄冷介质,研制一种高温相变蓄冷装置,该装置的应用使制冷机组能始终在设计工况下高效节能运行,减少运行时间,达到节能、省电、降耗的效果,具有可观的节能改造工程应用前景和显著的经济环境效益。

相变蓄冷装置包括相变蓄冷材料及其封装结构。研究表明,有机相变蓄冷材料十二醇/癸酸体系相变性质满足高温相变蓄冷要求,针对其导热系数很低的缺点,本文通过在其中添加高导热系数纳米粒子对其进行改性,制备纳米复合有机相变蓄冷材料作为高温相变蓄冷介质,对纳米复合有机相变蓄冷材料制备、纳米复合材料强化传热技术与机理、热物性参数、高温相变蓄冷装置设计及高温相变蓄冷装置蓄/放冷特性、运行稳定性进行了实验研究,得到以下结论:

(1) 通过在十二醇/癸酸体系中复合一定量的纳米石墨、碳纳米管或纳米 TiO_2 粒子,采用分散剂和超声振荡的方法形成纳米复合有机相变蓄冷材料。对纳米复合有机相变蓄冷材料中纳米粒子分散稳定性机理进行分析,通过对纳米粒子浓度、分散剂类型、超声时间、最佳超声时间下分散剂浓度分别对分散稳定性影响进行了实验研究,得到分散稳定的纳米复合有机相变蓄冷材料的制备方法。

(2) 采用差示扫描量热仪 (DSC) 对十二醇/癸酸体系基液及纳米复合相变材料进行了相变潜热和相变温度的测量。结果表明:在基液中复合纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 后,复合材料的相变温度、相变热要比蓄冷材料基液略低,不过降低幅度不大。

采用瞬态板热源法 (Hot Disk) 测量相变材料的导热系数,测量结果表明:由于纳米粒子对基液基础结构的改变以及微运动效应,在液态基液中添加纳米粒子显著增加了其导热系数。

(3) 通过搭建恒温水浴实验台,分别测试 7℃ 水浴温度下十二醇/癸酸蓄冷介质基液及制备的纳米复合相变溶液的蓄冷特性,对其温度—时间曲线进行分析,结合分散稳定性、热物性参数、强化换热效果综合考虑确定纳米石墨复合

有机相变蓄冷材料作为最佳高温相变蓄冷介质，其制备条件为纳米石墨质量浓度为0.2g/L，分散剂司班80（0.1 g/L），超声振荡时间为70min；其相变潜热为163.6kJ/kg，7℃水浴下相变温度为10.1℃；其导热系数为0.2320 W/(m·K)，较基液提高16.1%。

对高温相变蓄冷介质在蓄冰冰球及不同尺寸、类型蓄冷元件内的蓄冷性能进行实验研究，确定最佳的蓄冷元件尺寸构型为长100mm、直径20mm的圆柱型，采用高密度聚乙烯材料进行封装，构成高温相变蓄冷冰管，对其在不同温度工况下的蓄/放冷性能进行测试，结果表明其相变温度、相变时间、相变热等参数符合高温相变蓄冷空调系统对蓄冷装置的要求。

（4）搭建小型蓄冷空调系统实验台，对高温相变蓄冷冰管的运行稳定性进行实验研究，在蓄冷（7℃）和放冷（15℃）两种工况下分别进行了50次重复实验，将实验初始时与重复相变50次后温度—时间曲线进行对比分析，发现相变温度、相变热、相变时间符合高温相变蓄冷应用的条件，经过50次的交变循环工况后，相变热略有降低，但幅度不大。对初始时及循环50次后蓄冷介质做DSC测试，得到结论一致，其相变潜热和相变温度基本保持稳定，说明高温相变蓄冷冰管运行稳定性良好，具有较高的应用价值。

关键词：有机相变蓄冷；纳米复合改性；强化传热；封装型式；高温相变蓄冷冰管

ABSTRACT

This paper in view of the present situation of air-conditioning load dynamic change, low load and low efficiency of chiller system in operation, with refrigerator efficient operation and energy-saving for the target, using phase change material(PCM) whose phase change temperature within the scope of 7 to 15°C as phase change cold storage medium, developed a high temperature phase change cold storage device, the application of this device can keep refrigerator running in the design condition with high efficiency and energy saving, reduce operation time, electricity saving, energy saving, consumption reduction effect, which has considerable application prospect in energy-saving renovation and remarkable economic and environmental benefits.

Phase change cold storage device including phase change materials and the cold storage package structure. Research showed that the phase change properties of organic phase change materials dodecanol/ capric acid system met the requirements of high temperature phase change storage, according to the very low coefficient of thermal conductivity, in this paper through add high thermal conductivity coefficient nanoparticles to modification, prepared of nano composite PCM as a cold storage medium for high temperature cold storage, experimental study on nano composite organic phase change materials preparation, nano fluid technology and heat transfer enhancement mechanism, the thermal physical parameters, high temperature cold storage device design and storage/release cold properties of high temperature phase change storage device, the operation stability had been taken, the conclusions are as following:

(1) through adding a certain amount of nano graphite, carbon nanotubes or nano TiO₂ particles to dodecanol/ capric acid compound system, with the dispersants and ultrasonic oscillations developed nano composite organic phase change cold storage materials. Analysis had been taken on the mechanism of scatter stability of nanoparticles in nano composite organic PCM, through experimental study on the

scatter stability of the nanoparticles concentration, dispersant type, ultrasonic time, dispersants' concentration under optimum ultrasound time, utmost preparation methods to get stable scattered nano composite organic phase change cold storage materials was achieved.

(2) Used differential scanning calorimetry (DSC) to measure the latent heat and phase change temperature of dodecanol/ capric acid system and nano composite phase change materials. The results showed that: by composite with nano graphite, carbon nanotubes and nano TiO_2 , the phase change temperature and latent heat of composite phase change material are slightly lower than the liquid only, but not much.

Used transient plate heat source method (Hot Disk) to measure the coefficient of thermal conductivity of phase change materials, the results showed that: because of the nanoparticles change liquid fundamental structure as well as micro motion effect, the coefficient of thermal conductivity increased significantly by adding nanoparticles in liquid.

(3) The cold storage performance of dodecanol/ capric acid system and nano composite materials were measured respectively under 7°C waterbath temperature, their temperature-time curves was analyzed, combined with scattered stability, the thermal physical parameters, and the effect of heat transfer enhancement, nano graphite composite phase change material was considered as best phase change medium of high temperature cold storage, and its preparation conditions are: nano graphite mass concentration of 0.2 g/L , dispersant span-80 (0.1 g/L), ultrasonic oscillations time for 70 min; its latent heat of 163.6 kJ/kg , phase change temperature of 10.1°C under 7°C water-bath temperature; its coefficient of thermal conductivity of $0.2320\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$, increased by 16.1%.

Storage performance of high temperature phase change medium was measured in cold storage ball and other different sizes, types storage cells, determined the best storage cell is cylinder of 100 mm long and 20 mm in diameter, with high density polyethylene materials for packaging, to form a high temperature phase change cold

storage tube,the storage/release cold performance of the tube under different temperature condition were tested, the results showed that the phase change thermal parameters of the tube of phase change temperature,time,latent heat were meet storage air conditioning system with high temperature of cold storage device requirements.

(4) Used small cold storage air conditioning test system, experimental study of the operation stability of high temperature phase change cold storage tube was taken, 50 times repeat experiment was taken under cold storage (7 °C) and cold release (15 °C) conditions respectively, analysed the temperature-time curve,found that phase change temperature, latent heat,phase change time are fit for the application conditions of high temperature phase change cold storage, after 50 times alternating cycles, latent heat declined, but not much. DSC test was taken on the medium, the conclusion is consistent, the latent heat and phase change temperature kept constant, that meant the thermal stability of cold storage materials is very good, high temperature phase change cold storage tube has a high application value.

Keyword: organic phase change cold storage; nano composite modified; heat transfer enhancement; encapsulation type; high temperature phase change cold storage tube

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论	1
1.1 课题背景	1
1.2 蓄冷技术概述	2
1.3 高温相变蓄冷材料研究基础	4
1.4 蓄冷装置概述	5
1.5 蓄冷装置强化传热国内外研究现状	7
1.6 课题研究内容、目的及意义	10
1.7 本文的主要工作	10
第二章 有机相变蓄冷材料纳米复合改性研究	12
2.1 纳米复合有机相变蓄冷材料制备	12
2.1.1 纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 的特性	12
2.1.2 纳米复合有机相变蓄冷材料制备方法	13
2.1.3 纳米粒子在蓄冷材料溶液中分散方法	13
2.1.4 纳米复合有机相变蓄冷材料分散稳定机理	14
2.1.5 分散剂的选取	15
2.1.6 纳米复合有机相变蓄冷材料分散稳定性评价方法	16
2.2 纳米粒子在蓄冷材料溶液中分散稳定性实验研究	17
2.2.1 实验试剂	17
2.2.2 实验仪器	18
2.2.3 实验方法	19
2.2.4 实验步骤	19
2.3 实验结果及分析	20
2.3.1 纳米粒子浓度对分散稳定性的影响	20
2.3.2 分散剂对分散稳定性的影响	22
2.3.3 分散剂浓度对分散稳定性的影响	25
2.3.4 超声时间对分散稳定性的影响	29
2.4 纳米复合有机相变蓄冷材料制备的最佳工艺条件	31
2.4.1 纳米石墨复合有机相变蓄冷材料最佳制备工艺条件	31
2.4.2 碳纳米管复合有机相变蓄冷材料最佳制备工艺条件	31
2.4.3 纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料最佳制备工艺条件	31
2.5 本章小结	32
第三章 纳米复合有机相变蓄冷材料热物性研究	33
3.1 用 DSC 法测试蓄冷材料的相变潜热及相变温度	33
3.1.1 实验仪器	34
3.1.2 实验方法	34
3.1.3 相变材料的相变潜热、相变温度测量	35
3.1.4 实验结果与分析	35
3.2 用 Hot Disk 法测定蓄冷材料的导热系数	38

3.2.1 实验仪器	39
3.2.2 蓄冷材料的导热系数测量方法	40
3.2.3 测量结果及分析	40
3.3 本章小结	41
第四章 高温相变蓄冷装置设计	43
4.1 实验目的	43
4.2 实验方法	43
4.3 实验装置	45
4.4 实验步骤	47
4.5 实验结果与分析	47
4.5.1 高温相变蓄冷介质确定	47
4.5.2 高温相变蓄冷介质在冰球中的蓄/放冷实验研究	51
4.5.3 高温相变蓄冷装置设计	53
4.6 本章小结	57
第五章 高温相变蓄冷装置运行稳定性实验研究	59
5.1 实验目的	59
5.2 实验系统概况	59
5.3 实验方法及过程	62
5.4 实验结果与分析	64
5.5 本章小结	66
第六章 结论与展望	67
参考文献	70
攻读硕士学位期间发表论文	77
致谢.....	78

CONTENTS

ABSTRACT (Chinese)	I
ABSTRACT (English)	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research background	1
1.2 Summarize of cold storage technology	2
1.3 Research base of high temperature phase change cold storage material.....	4
1.4 Summarize of cold storage devices	5
1.5 Research status of heat transfer enhancement of cold storage devices at home and abroad	7
1.6 Research content, purpose and significance.....	10
1.7 Main work in this paper	10
Chapter 2 Research of modified nano-composite organic phase change cold storage material	12
2.1 Preparation of nano composite organic phase change cold storage material....	12
2.1.1 Characteristics of nano-graphite,carbon nanotubes and nano TiO ₂	12
2.1.2 Preparation method of nano composite organic phase change cold storage material	13
2.1.3 Dispersion method of nano particles in cold storage material solution.....	13
2.1.4 Dispersion stability mechanisms of nano composite organic cold storage material	14
2.1.5 Selection of dispersant.....	15
2.1.6 Evaluation method of dispersion stability of nano composite material.....	16
2.2 Experimental study on dispersion stability of nano particles in cold storage material solution	17
2.2.1 Experimental reagent	17
2.2.2 Experimental instrument.....	18
2.2.3 Experimental method.....	19
2.2.4 Experimental procedure.....	19
2.3 Experimental results and analysis	20
2.3.1 Influence of nano particle concentration on dispersion stability	20
2.3.2 Influence of dispersant on dispersion stability	22
2.3.3 Influence of dispersant concentration on dispersion stability.....	25
2.3.4 Influence of ultraphonic time on dispersion stability	29
2.4 Best preparation method for nano composite organic phase change cold storage material.....	31
2.4.1 Best preparation method for nano graphite composite organic phase change cold storage material.....	31
2.4.2 Best preparation method for carbon nanotubes composite organic phase change cold storage material	31
2.4.3 Best preparation method for nano-TiO ₂ composite organic phase change cold storage material.....	31
2.5 Chapter conclusion	32
Chapter 3 Experimental study on thermal parametres of nano composite organic phase change cold storage material	33
3.1 Latent heat and phase change temperature with DSC measuring method	33

3.1.1 Experimental instrument.....	34
3.1.2 Measuring method	34
3.1.3 Latent heat and phase change temperature of the phase change material ...	35
3.1.4 Experimental results and analysis.....	35
3.2 Measurement of coefficient of thermal conductivity with Hot Disk method ...	38
3.2.1 Experimental instrument.....	39
3.2.2 Measuring method of coefficient of thermal conductivity	40
3.2.3 Experimental results and analysis.....	40
3.3 Chapter conclusion	41
Chapter 4 Design of high temperature phase change cold storage device.....	43
4.1 Experimental purpose.....	43
4.2 Experimental method	43
4.3 Experimental instrument	45
4.4 Experimental procedure	47
4.5 Experimental results and analysis	47
4.5.1 Medium for high temperature phase change cold storage	47
4.5.2 Experimental study on storage/release cold process of iceball with high temperature phase change medium.....	51
4.5.3 Design of high temperature phase change cold storage device	53
4.6 Chapter conclusion	57
Chapter 5 Experimental study on operational stability of cold storage devices with high temperature phase change material	59
5.1 Experimental purpose.....	59
5.2 Experimental system	59
5.3 Experimental method and procedure.....	62
5.4 Experimental results and analysis	64
5.5 Chapter conclusion	66
Chapter 6 Conclusion and outlook.....	67
References	70
Paperpublished.....	77
Acknowledgements.....	78

第一章 绪论

1.1 课题背景

能源在人类社会的发展过程中起着重要作用，对其开发和利用是人类社会发展的动力，随着科学技术的发展，人类对能源的需求日益增加，我国的能源消耗也呈现高速增长趋势。在能源消费比例中，建筑能耗又占有较大比重，建筑能耗与人民生活条件关系甚大，随着人民生活水平的提高，建筑能耗将是我国未来能源消耗的主要增长点，根据预测，我国最终建筑能耗将达到全国能源消费总量的 35%^[1]以上，这是不可避免的趋势，但其增长速度与节能工作关系非常大，建筑节能技术的研究与应用将对我国能源可持续发展具有重要意义。

随着我国经济的飞速发展，我国电力供应持续出现紧张局面，尤其是近年来，现代化建筑中空调用电量巨大，占建筑物总用电量 50% 以上，在夏季尖峰时间，北方城市（如北京）空调用电量占城市总电量的 16%~18%，华南经济发达城市（如广州）已超过 30%^[2]。空调系统不仅耗电量巨大，而且其冷负荷高峰时间与城市用电尖峰期相吻合，加剧了电力紧张的局面，解决电力不足的问题主要通过节约用电，移峰填谷，充分利用现有电力资源，有关部门已经制定了峰谷电价政策^[3]。在这种政策背景下，解决峰谷电力不平衡的一个重要策略就是采用蓄冷式空调系统，峰谷电价政策的出台，为促进我国蓄冷空调的发展和应用创造了良好的外部经济环境，蓄冷空调技术的应用在我国具有巨大的发展前景^[4]。

对于中央空调系统的设计和运行管理，基于空调对象负荷动态变化以及空调系统可靠性考虑，通常选定一组较低不满足率下的室内外空气参数作为空调系统设计工况；而在空调系统实际运行中，大部分时间空调负荷低于设计工况，制冷机组大多处于部分负荷运转状态，使制冷机组效率下降。据统计，一般建筑物平均负荷率为 0.25~0.7，冷水机组全年 60% 以上时间在 50%~80% 负荷状况下运行；由于建筑物全年负荷变化很大，设计工况运行时间一般低于 10%，即制冷机组最大制冷量与设计工况空调负荷一致时，制冷机组尚有 90% 时间处于部分负荷运转^[5]。因此，制冷机组大部分时间处于低负荷运行，制冷效率较低，对应能源浪费很大，因此采用高温相变蓄冷技术把满足建筑物供冷以外的

多余冷量储存起来；储存的冷量在需要时释放出来为建筑物供冷，相应把制冷机组停止运行；如此反复，通过合理的蓄/放冷方案和运行策略设计，尤其是根据峰谷电价进行蓄/放冷调节，不仅可使制冷机维持在设计工况下高效节能运行，提高制冷机效率，减少能源消耗和环境污染；还有助于电力“移峰填谷”，大幅节省电费，调节电网负荷。

既有建筑的节能改造是国家“十一五”建筑节能工程实施的重点内容之一，空调制冷系统高效运转和节能改造是既有建筑节能改造的重要组成部分。对既有制冷空调系统进行节能改造时，应尽可能维持既有制冷系统结构和运行工况不变，使改造方案和技术尽可能简化，降低改造费用。

1.2 蓄冷技术概述

蓄冷技术，就是利用用电低谷期，采用电动制冷机制冷，利用蓄冷介质的显热或潜热特性用一定的方式将冷量储存起来，在用电高峰时，配合空调系统，在一定的运行策略下将蓄冷介质储存的冷量释放出来，满足建筑物空调或生产工艺用冷的需求^[6]。

用于空调工程的蓄冷方式较多，按储能方式可分为显热蓄冷和潜热蓄冷两大类；按蓄冷时制冷剂与蓄冷介质是否接触可分为直接接触式蓄冷和间接接触式蓄冷两种；按蓄冷介质可分为水蓄冷、冰蓄冷、共晶盐蓄冷、气体水合物蓄冷和有机相变材料蓄冷五种方式^[7,8,9]：

（1）水蓄冷

水蓄冷就是利用水的显热进行冷量储存，一般利用4~7℃的低温水进行蓄冷。这种蓄冷方式的优点是：水的价格低廉、使用方便，节省投资，技术要求低，维护费用少，可以使用常规空调制冷机组。但由于水的蓄冷密度低（水的比热容为4.18kJ/(kg·℃)），一般水蓄冷只能利用8℃温差^[10]，故系统有蓄冷槽容积大、占地面积大、冷损耗大、防水保温麻烦等缺点。

（2）冰蓄冷

利用冰的相变潜热进行冷量储存，0℃时冰的蓄冷密度达334 kJ/kg^[11]，冰蓄冷优点有：蓄冷密度大，蓄冷温度几乎恒定，对蓄冷槽的要求低，占空间小，容易做成标准设备。根据冰蓄冷技术要求，需采用能制冰的制冷机或选用标准

化成套的制冰装置。为使蓄冷槽中的水或某种容器中的水结冰，制冷机必须提供温度为 $-3\sim-9^{\circ}\text{C}$ 的载冷剂，与常规空调冷水机组出水温度 7°C 相比，冰蓄冷制冷机组的蒸发温度、蒸发压力大大降低，进而机组效率低，制冷量降低约30%~40%，性能系数COP也有所下降，耗电量约增加20%^[12]。此外由于蓄冷槽和系统管路温度低至 0°C 以下，保温绝热层厚，维护费用高。

（3）共晶盐蓄冷

共晶盐蓄冷也是利用固液相变进行冷量储存，也称优态盐蓄冷。共晶盐是由一种或多种无机盐、水、成核剂和稳定剂组成的混合物，其相变温度较高，约 $5\sim9^{\circ}\text{C}$ ，可以使用常规制冷机组，相变潜热约为 95 kJ/kg ，只有冰的27%^[13]，蓄冷密度不高。另外共晶盐一般都有一定的腐蚀性，多次使用容易老化失效，对蓄冷装置要求高，蓄/放冷过程换热效率低，在实际应用中容易出现分层、过冷及稳定性差的问题。

（4）气体水合物蓄冷

气体水合物蓄冷属于潜热式和热化学式蓄冷，是一种新型蓄冷介质，又称“暖冰”。气体水合物是一种外来气体或挥发性液体与水相结合而形成的笼型晶体化合物。气体水合物不仅可以在水的正常冰点以下形成，还可以在冰点以上结晶固化，利用这一特点可以实现蓄冷。常见的气体水合物主要有：制冷剂气体水合物、天然气气体水合物和 CO_2 气体水合物^[14]。其中大多数制冷剂与水相互作用能在 $5\sim12^{\circ}\text{C}$ 条件下形成气体水合物，具有相变热大、蓄冷密度大、蒸发器温度高、蓄/放冷时热传递效率高且腐蚀性低等优点^[15]，是一种很有潜力的蓄冷介质。但是制冷剂气体水合物蓄冷技术的关键问题还有待彻底解决，如生成条件、生成机理、对外场环境的要求、制冷剂自身物性对蓄冷系统设计制造的影响等。

（5）有机相变材料蓄冷

有机类相变蓄冷材料主要包括石蜡、脂肪酸、多元醇等，具有固态成型性好、一般不易出现过冷和相分离现象、材料的腐蚀性较小、毒性较小、性能稳定、相变时体积变化小、可逆性好等优点；缺点是导热系数小、密度较小、单位体积的储热能力较小。鉴于大多数有机相变材料的导热系数很低，强化传热技术是必须的。

高温相变蓄冷技术，即利用相变温度在 $7\sim 12^{\circ}\text{C}$ 范围内的蓄冷介质相变潜热特性，通过在空调系统中附加高温相变蓄冷装置，在不改变既有空调系统运行工况前提下，通过蓄冷介质相变过程实现冷量的储存与释放，其主要优越性在于它的相变温度较高，可以使用常规冷水机组作为冷源，在进行空调系统蓄冷节能改造时可使用既有的制冷机组而不需另增设制冰系统就可以达到蓄冷的目的，进而节省投资和运行费用。高温相变蓄冷空调系统运行时，高温相变蓄冷装置可将系统中多余冷量储存起来，装置内相变过程完成后可由蓄冷装置单独向系统供冷，停止制冷机组运行，通过合理的设计和运行策略，可使制冷机组始终维持在高效工况下运行，减少运行时间，转移高峰负荷，对于没有“峰谷电价”政策的地区，也可以起到省电节能的作用。同时，高温相变蓄冷装置可与制冷机组并联供冷，可减少空调系统装机容量，减少初投资。

1.3 高温相变蓄冷材料研究基础

蓄冷材料按蓄冷型式可分为显热蓄冷材料和相变潜热蓄冷材料。显热蓄冷材料使用简单方便，但由于材料温度在运行中是不断变化的，无法达到控制温度的要求，并且其蓄冷密度低，蓄冷装置体积大，应用价值不高。相变潜热蓄冷是利用材料在相变时吸热或放热来蓄冷或放冷的，与显热蓄冷相比，其具有储能密度高、体积小巧、相变温度易于控制等优点。

相变材料是相变蓄冷空调系统的关键，Abhat^[16]认为相变材料应具备以下性能：（1）热物性方面：具有较高的相变潜热和合适的相变温度，相变温度保持恒定，无过冷及相分离现象，传热性能好，相变过程中体积变化小；（2）化学条件：化学性能稳定、无毒、不爆炸、无腐蚀；（3）相变动力学方面：固化结晶速率高；（4）经济条件：组分来源容易，价格便宜。

对于高温相变蓄冷材料，要求其相变温度应高于制冷机蒸发温度并低于空调回水温度，同时应留出蓄冷材料在凝固和融化时所需要的传热温差。从上述分析可知，高温相变蓄冷空调相变材料最佳熔点和凝固点在 $7\sim 12^{\circ}\text{C}$ ，目前尚无适合此相变温度的天然材料。满足高温相变蓄冷工况的人工制备蓄冷材料主要有共晶盐相变蓄冷材料、制冷剂气水化合物蓄冷材料及有机相变蓄冷材料，其中共晶盐蓄冷材料在使用中易出现过冷现象和析出现象，导致老化失效，稳定性差，制冷剂气水化合物的生成条件、生成机理等关键技术尚待解决，制约

其工程应用。有机类相变材料由于具有固体状态成型性好、一般不容易出现过冷现象和相分离现象、性能稳定等优点，更具有实际应用价值，其缺点是导热系数小，在蓄冷应用中需要进行强化换热。

由于一元有机相变材料难以同时满足蓄冷空调对相变材料相变潜热、相变温度、稳定性等的要求。研究人员开展了二元或多元有机相变材料体系的研究，利用两种或两种以上物质可形成最低共熔物的性质，将温度较高、价格较便宜的有机相变材料的相变温度降低，扩大相变材料种类的选择，降低应用成本。二元有机相变体系研究较多的是醇酸、酸酸体系，测定其最低共熔点的常用方法为温度—时间曲线法和 DSC 法，或二者的结合，而相变潜热只能用 DSC 法测定^[17]。

课题组成员胡孝才^[18]在研究中选取了十二醇、癸醇、癸酸、壬酸、辛酸作为基本研究对象，将上述介质两两混合，通过热力学第二定律和相平衡理论来预测混合介质的相变温度和相变潜热；在理论混合比附近，分别配制不同比例的混合物，通过 DSC 测试，研究各比例的相变性能；利用恒温水浴测试上述二元混合物，通过绘制各自的温度—时间曲线，并实时观察其结晶过程，来分析混合介质的相变性能；将理论预测、DSC 测试、恒温水浴测试的结果进行对比，筛选出性能优异的适合高温相变蓄冷的低共熔二元混合有机相变材料。研究表明，在 2℃ 的恒温水浴中，十二醇/癸酸体系结晶温度为 10.5℃，过冷度为 1℃，相变潜热为 161.5kJ/kg，在高温相变蓄冷空调领域有较大应用潜力。

本文在进行高温相变蓄冷装置研制的研究时，选用十二醇/癸酸体系作为相变材料，针对其导热系数小的缺点，对其进行强化传热研究，制备满足高温相变蓄冷装置应用的相变介质。

1.4 蓄冷装置概述

蓄冷空调系统中常用的蓄冷装置主要有盘管式蓄冷装置、封装式蓄冷装置、冰片滑落式蓄冷装置和冰晶式蓄冷装置等^[19]：

（1）盘管式蓄冷装置

盘管式蓄冷装置是由浸没在蓄冷槽中的盘管构成换热面的蓄冷设备。蓄冷时，载冷剂或制冷剂通过盘管，吸收蓄冷槽中蓄冷介质的热量，在盘管外表面

形成结冰层。放冷过程有外融冰和内融冰两种形式。根据盘管的结构形状分为：蛇形盘管、圆筒形盘管和 U 型立式盘管。

（2）封装式蓄冷装置

封装式蓄冷装置即将蓄冷材料封装在一定形状的容器内，再将许多这种小蓄冷容器密集地放置在密封罐或开式槽体内。封装式蓄冷装置主要有冰球、冰板和蕊芯摺囊式三种形式。对于封装式蓄冷装置，载冷剂溶液在蓄冷容器之间流动，容器内的蓄冷介质通过与载冷剂溶液换热进行蓄/放冷过程。一般蓄冰容器外壳用高密度聚合烯材料制成，内部装填蓄冷介质，形状及大小因不同厂家而异。封装容器的合理设计十分重要，直径小，传热性能好，但消耗封装材料多，直径大，传热性能差，内部结冰融冰难。封装式蓄冷装置具有运行可靠，流动阻力小的优点。

（3）制冰滑落式蓄冷装置

制冰滑落式蓄冷装置属于动态制冰方式，具有独立的制冷系统，由垂直板片式蒸发器（制冰器）与蓄冰槽构成蓄冷系统。在制冷剂侧，形成一个制冷剂循环过程，制冷剂与蒸发器表面的水或冰层进行热交换。在冰水侧，冷水从蒸发器上方淋在蒸发器表面上，再落入到蓄冰槽内，部分冷水流过蒸发器表面时受到冷却而其表面上结冰，当冰层冻结至一定厚度后，即被除下来放入其它容器内进行蓄冷。

（4）冰晶式蓄冷装置

冰晶式蓄冷装置，是利用制冷机组将低浓度载冷剂溶液冷却至冻结点温度以下使载冷剂产生非常细小均匀的冰晶。冰晶被泵送至蓄冰槽而储存相变潜热。由于冰晶直径小，总换热面积大，融化放冷速率快。冰晶可通过泵输送，蓄冰槽位置布置方便，但其制冷能力较小，不适用于大型系统。

目前，世界上已成熟化的蓄冷系统有美国 BAC 公司的外融冰盘管式、Calmac 公司的圆筒形盘管式、FAFCO 的 U 形盘管式以及法国 Cristopia 公司的冰球和瑞典蕊心冰球式，我国清华同方、华源也开发了具有自己特点的蓄冷设备^[7]。虽然我国空调蓄冷起步较晚，但在国内采用空调蓄冷的工程却在逐年递增。目前，国内从事研制和生产蓄冷设备的厂家已有多家，我国高校和研究所也在积极地从事蓄冷装置和系统的研究工作，并取得了很大进展^{[20][21]}。

1.5 蓄冷装置强化传热国内外研究现状

相变蓄冷装置包括相变蓄冷材料及其封装结构，由于有机相变蓄冷材料的导热系数很低，对蓄冷装置的研究主要集中在强化换热上，其传热性能的改善可以是封装结构的改变，增加传热面积及内部流体的对流；也可通过提高相变蓄冷材料的导热系数来改善蓄冷装置的传热性能。

研究人员对增强相变材料的导热能力的研究，通常是在相变材料中添加金属粉末、石墨粉、金属网以及在封装壁加肋片等来增强导热。近年来，也有研究在相变材料中添加纳米材料制成的添加剂来增强导热性能。

Siegel^[22]研究在相变储能熔盐材料中分布高导热系数粒子后凝固速率的变化情况，得出在相变储能材料中添加一定体积的高导热系数粒子，可以增强传热。Hoogendoon 和 Bart^[23]得出，在相变蓄能材料中，通过嵌入金属基可以大大提高相变蓄能材料原本很低的导热系数。Khan 等^[24]研究了在相变材料中加入铝、铁、铜、铝硅合金和铅基复合物对相变材料凝固过程传热特性的影响，得出固液界面的移动速率取决于加入物导热系数与相变材料导热系数的比值。Eman 等^[25]研究了在石蜡相变储能系统中添加铝粉末来提高其导热系数，实验结果表明，加入铝粉后蓄冷时间可缩短 60%。Fukai 和 Kanou 等^[26]在石蜡中杂乱加入碳纤维以及做成刷子进行测试，结果表明纤维指向与热流方向一致时强化效果明显高于杂乱状态。Hisham 等^[27-31]研究在石蜡相变储能系统中加入金属筛和金属球，结果表明金属球的加入可以使储能系统的换热增强 15%，强化换热的换热效果随着金属球体积和数量的增加而增强。朱询等^[32]探讨了在石蜡中添加铜粉、硅粉和不锈钢丝带对石蜡螺旋盘管蓄热器蓄热和放热性能的影响。张寅平等^[33,34]研究了在石蜡相变蓄热材料中加入铜粉和铝粉时对系统的强化传热的影响，结果表明，在石蜡中加入质量分数为 5%~20%的铝粉和铜粉时，导热系数分别提高了 20%~48%和 11%~24%。崔勇^[35]在有机相变蓄能材料中添加各种形状的铜网格、气相 SiO₂ 和有机膨润土的方法来改善体系的导热性能。实验结果显示，添加物的加入使有机相变蓄能材料体系的导热系数明显提高，相变温度几乎不变，相变焓会略有下降。付江辉^[36]研究发现，向石蜡中分别添加铜丝和铝粉，结晶速率常数分别提高了 17.95%和 31.62%，表明铜丝和铝粉能起到强化传热的作用。

石墨具有独特的晶体结构, 导热性良好, 无毒害作用, 因此在提高相变材料导热性能方面被广泛应用。Cabeza^[37]对冰/水蓄冷的强化换热进行分析, 提出了冰水中加石墨粉, 结果显示, 加入石墨粉后冰蓄冷系统的熔化和凝固速率分别提高 25% 和 15%, 具有很好的强化传热效果。Sari 等^[38]制备了癸酸-珍珠岩定型相变材料, 在其中加入 10% 膨胀石墨, 其导热系数增加了近 64 %。

研究人员认为加肋片是一种强化相变蓄能系统传热能力的有效方法。Bugaje^[39]实验研究了在低导热系数的相变材料中添加 20% 的铝肋片, 结果显示, 添加肋片后相变材料的融化和凝固过程的时间都明显缩短。Sparrow^[40]进行了加肋片垂直圆管内的相变材料凝固过程的实验研究, 结果表明加肋后和加肋前凝固导热系数明显增加。Smith 和 Koch^[41]研究了肋片的导热性能和肋片尺寸对凝固速度的影响。Eftekhar^[42]通过实验研究通过在上下两个等温平板间加装纵肋来强化相变材料传热, 这样不仅强化导热, 还促进自然对流。Horbaniuc^[43]讨论了纵肋数量与蓄能装置放能时间的关系。Choi 和 Kim^[44]研究发现带有肋片管换热器中的相变材料在带有肋片管中的换热系数是光管的 3.5 倍。Costa 等人^[45]通过数值计算表明肋片可以极大强化导热, 增加换热速率; 在低导热系数的相变介质中加入肋片是一种有效的强化换热措施。Velraj 等^[46]对加肋片和加入金属环两种方法的强化换热效果进行了实验比较, 结果表明, 肋片的强化效果更好。孙旋^[47]研究了螺旋肋片对相变蓄热系统的强化换热效果, 结果表明: 加装肋片后, 不仅使传热表面的面积增大, 而且融化过程中肋片会促进自然对流的发生, 从而使储热装置的传热过程得到了很好的强化。姬长发^[48]研究了肋片的几何参数对圆形内肋片管蓄冰特性影响, 结果表明: 随着肋片长度、厚度、数量的增大, 蓄冷介质的凝固时间都有不同程度的减少。李莉^[49]研究通过添加肋片来强化相变蓄热装置换热, 研究表明, 不同形状的肋片对相变换热有较大的影响, 其中圆形肋片性能更好。

上述强化传热方法主要通过添加金属或增设肋片, 尽管金属的导热系数高, 可以有效强化蓄能系统的传热, 但有些金属和有机相变蓄冷材料并不相容 (如脂肪酸类), 限制了此类强化传热方法的应用实施。另外, 金属的密度较高, 造价较贵, 添加金属强化换热会导致整个系统的重量增加, 投资增大。在蓄冷装置上增设各类肋片的方法, 普遍存在加工制备工艺复杂, 实用

性不高。所以,从实际应用的角度出发,通过对相变材料进行添加剂改性研究具有更好的应用前景。

1995 年美国 Argonne 国家实验室的 Choi 等^[50]提出了纳米流体的概念,所谓纳米流体,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,形成新的强化传热工质。此后,研究者们就开始尝试用高导热系数纳米粒子来提高材料的导热性能。Murshed 等^[51,52]对纳米 TiO_2 流体强化导热性能进行了研究,结果表明纳米 TiO_2 可增强流体的热传导性能。Nguyen^[53]等研究了纳米流体的性质和传热性能的提高,添加 6.8% 的纳米粒子,导热系数可提高 40%。Patel 等^[54]研究了将 Au 和 Ag 纳米粒子添加到水和甲苯中的导热性能,当纳米 Au 粒子的体积比为 0.011% 时,形成的纳米流体的导热系数提高了 7%~14%; Ag 纳米粒子的体积比为 0.00026% 时,形成的纳米流体的导热系数提高了 5%~21%。谢华清等^[55,56]研究了 SiC-水纳米流体的导热系数,实验结果表明,在水中添加 5% (体积分数) 的 SiC 纳米粒子,形成的纳米流体的导热系数比水提高了 20%。毕胜山等^[57,58]研究发现通过在制冷剂中添加一种由纳米材料制成的添加剂,可改善制冷剂的热力学性质、传热特性等,又可增加制冷剂的比热容和导热系数。Lisunova 等^[59-63]对纳米流体的稳定性和分散性进行了研究。

纳米复合材料的概念^[64]是由 Roy 和 Komamemi 于 1984 年首次提出的,纳米复合材料,即复合材料组分中至少有一维的尺寸处在纳米尺度范围(1~100nm),由于纳米复合材料中纳米粒子具有大的表面积和强的界面效应,表现出不同于一般宏观复合材料的力学、热学、电学等性能,其性能并不是各组分性能的简单加和,而是在保持各组分材料特性的基础上,产生具有协同作用的、原组分不具备的综合性能,是一种全新的高新技术材料,具有广阔的开发和应用前景。刘玉东等^[65]制备了纳米复合低温相变蓄冷材料并对其热物性进行了研究。何钦波^[66]通过在 BaCl_2 共晶盐水溶液中加入纳米 TiO_2 粉体,配制成 TiO_2 - BaCl_2 - H_2O 纳米复合相变蓄冷材料,研究表明其导热系数显著增加,过冷度大大降低。李晓燕等^[67]研究了常规空调工况用纳米复合相变蓄冷材料,结果表明添加 TiO_2 纳米粒子后相变材料的导热系数明显提高,改善了相变材料的传热性能,提高了蓄冷量利用率及系统效能。

基于以上文献分析,本文在研制高温相变蓄冷装置的过程中拟结合纳米技

术寻找有机相变蓄冷材料强化传热的办法。

1.6 课题研究内容、目的及意义

本文针对现有空调负荷动态变化、制冷机系统低负荷和低效率运行的现状,以制冷机高效节能运行和电力移峰填谷为目标,通过对有机相变蓄冷材料强化传热技术与机理、高温相变蓄冷装置结构设计、相变过程蓄/放冷动态特性、高温相变蓄冷装置运行稳定性进行研究,研制开发一种高温相变蓄冷装置。

通过在既有空调系统中匹配高温相变蓄冷装置,将蓄冷装置的蓄冷和放冷过程按合适的运行策略与制冷系统配合,使制冷机组在设计工况下高效节能运行,达到节能、省电、降耗和减排的效果。与现有蓄冷技术相比,对高温相变蓄冷装置和技术研究具有如下重要的意义:

(1) 由于十二醇/癸酸体系相变温度为 $7\sim 12^{\circ}\text{C}$,克服了水蓄冷的显热蓄冷密度低、温度无法控制的缺点,比冰蓄冷空调的蓄冷介质冰的凝固点(0°C)高,因此这种相变材料蓄冷系统可以克服冰蓄冷系统要求蒸发温度低的弱点,不需设置双工况机组,可以使制冷主机蒸发温度、性能系数和制冷量提高,能耗降低。避免采用乙二醇防冻液循环系统和中间换热设备,进一步降低初投资和运行费用。

(2) 常规空调系统制冷机组的运行负荷难以随冷负荷的变化而变化,而通过在常规空调系统中附加高温相变蓄冷装置,可使制冷主机始终在最佳设计工况下稳定运行,工作效率高,运行可靠,工作时间减少,节约运行费用。

(3) 可以采用常规冷水机组,对于大量既有常规空调系统改造,冷水机组基本不用改变就可以实现蓄冷式空调,与现有空调系统极易配合,适宜对常规空调系统节能改造。

(4) 采用高温相变蓄冷装置与制冷机组并联供冷,可以运用容量较小制冷机组的长期运行来满足用户负荷要求,从而减少制冷机组的初投资。

1.7 本文的主要工作

高温相变蓄冷装置研制的关键技术是研究有机相变蓄冷材料热物性、强化传热技术、蓄冷装置设计及其蓄/放冷特性和蓄冷装置运行稳定性。因此,本文

的主要研究内容为:

(1) 有机相变蓄冷材料的纳米复合改性研究。通过在有机相变蓄冷材料——十二醇/癸酸体系中复合一定量的纳米石墨、碳纳米管或纳米 TiO_2 粒子,形成纳米复合有机相变蓄冷材料。对纳米复合有机相变蓄冷材料中纳米粒子分散稳定性机理进行分析,实验研究纳米粒子浓度、分散剂类型、超声时间、最佳超声时间下分散剂浓度分别对分散稳定性的影响,得到分散稳定的纳米复合有机相变蓄冷材料的制备方法。

(2) 采用差示扫描量热仪(DSC)及热物性分析测试仪(Hot Disk)对纳米复合有机相变蓄冷材料的相变潜热、相变温度和导热系数进行测试研究。通过比较有机相变蓄冷材料基液及复合各纳米粒子后的复合材料的热物性参数,为高温相变蓄冷介质的选取提供数据参考。

(3) 利用恒温水浴实验台,采用温度—时间曲线法获得纳米复合有机相变蓄冷材料在恒温水浴中的蓄冷特性曲线及蓄冷时间,结合热物性参数结果确定最佳高温相变蓄冷介质。对高温相变蓄冷介质在不同尺寸、选型的蓄冷元件中的蓄冷特性进行实验研究,确定最具实用价值的高温相变蓄冷装置构型,得到高温相变蓄冷装置性能参数,并实验研究其在不同温度工况下的蓄/放冷特性。

(4) 建立小型蓄冷系统实验台,对研制的高温相变蓄冷装置在蓄冷系统中的蓄/放冷特性进行实验研究,验证高温相变蓄冷装置的实际效果和运行稳定性,为实际工程应用提供研究基础。

第二章 有机相变蓄冷材料纳米复合改性研究

相变蓄冷材料是高温相变蓄冷空调系统的核心部分，其热物性直接决定了蓄冷空调系统的运行工况、蓄冷装置的蓄/放冷性能等效果。有机相变蓄冷材料——十二醇/癸酸体系相变温度在 7~12℃ 之间，适合匹配常规空调系统，符合高温相变蓄冷的要求。针对其导热系数低的问题，通过在体系中添加高导热系数纳米粒子及分散剂，对其进行纳米复合改性研究，获得分散稳定的纳米复合有机相变蓄冷材料。

2.1 纳米复合有机相变蓄冷材料制备

2.1.1 纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 的特性

纳米粒子尺寸在 1~100nm 之间，是由数目较少的原子或分子组成的原子群或分子群，其表面原子是既无长程有序，又无短程有序的非晶层，而在粒子内部存在着结晶完好、周期性排布的原子。由于纳米粒子的这种特殊结构类型，产生许多与宏观样品不同的理化性质，主要体现在量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应^[68]。

本文中根据十二醇/癸酸体系的性质选用纳米石墨、碳纳米管及纳米 TiO_2 作为研究对象来制备稳定分散的纳米复合有机相变蓄冷材料。

纳米石墨是指颗粒尺寸小于 100nm 的超细石墨粉，石墨是碳元素的一种同素异形体，以多种形式广泛存在于大气和地壳之中。石墨质软，黑灰色，有独特的晶体结构，具有良好的耐高温性、润滑性、化学稳定性和导电性，还具有较高的导热系数（2000W/m·K）^[69]，无毒害作用，且价格便宜，易于制备。

碳纳米管是一种具有特殊结构的一维量子材料，重量轻，六边形结构连接完美，具有许多优异的力学、电学和化学性能。碳纳米管具有良好的传热性能，其导热系数很高（3000W/m·K）^[70]。

二氧化钛，其分子式是 TiO_2 ，它有金红石型、锐钛矿型和板钛矿型三种。纳米 TiO_2 尺寸在 1~100nm 之间，具有粒径小、比表面积大、表面活性大、导热性好、分散性好和所制悬浮液稳定等优点^[71]。

2.1.2 纳米复合有机相变蓄冷材料制备方法

纳米复合有机相变蓄冷材料，即将纳米粒子在蓄冷介质溶液中分散并形成稳定的纳米粒子悬浮液。如何使纳米粒子均匀地、稳定地分散在液体介质中，形成分散性好、稳定性高、持久及低团聚的纳米粒子悬浮液，是将纳米复合材料应用于强化传热过程首先要解决的技术。目前，比较常用的纳米复合材料制备方法有单步法和两步法^[72]。

单步法是指在纳米粒子制备的同时将粒子分散到基液中，纳米粒子和纳米复合材料的制备同时完成，此法费用较高不适于实际应用。两步法，即先制备纳米粉体，然后把制备的纳米粒子分散在液体中，纳米粒子和纳米复合材料的制备是分步完成的，此法简单，花费少，但其制备的纳米复合材料悬浮稳定性不如单步法，必须采用一定的分散技术，使纳米粒子悬浮稳定。

本文采用两步法，分别将纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 添加到 十二醇/癸酸蓄冷介质基液中，形成纳米粒子悬浮液，然后，根据纳米粒子的种类添加不同的分散剂，经过超声振动，获得悬浮稳定的纳米复合材料悬浮液。图 2-1 是两步法制备纳米复合材料流程示意图。

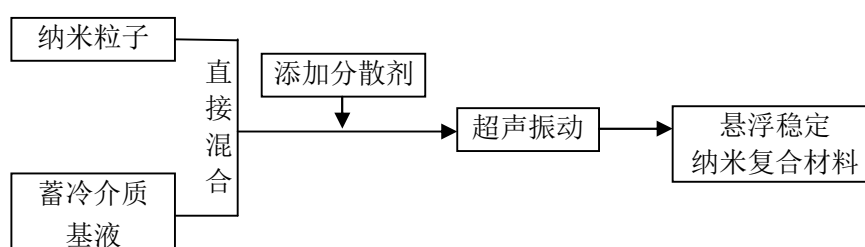


图 2-1 两步法制备纳米复合材料过程

Fig.2-1 Process of Two steps method in preparing nanocomposites

2.1.3 纳米粒子在蓄冷材料溶液中分散方法

纳米复合材料在一定时间内能够保持稳定分散、不沉降，是其实用化的前提，但随时间的延长，由于纳米粒子具有极大的比表面积和较高的表面能，在制备和使用过程中极易发生粒子团聚，形成二次粒子，使粒径变大，失去纳米粒子所具备的功能。因此，在纳米复合有机相变蓄冷介质制备过程中，将采用分散措施，使纳米粒子在一定时间内不发生聚集和沉降。

目前常用的分散方法分为物理分散和化学分散。物理分散方法主要有 3 种：机械搅拌分散、超声波分散和高能处理法分散。超声波分散是降低纳米粒子团聚的有效方法，其利用超声空化产生的局部高温、高压或强冲击波等，可大幅度地弱化纳米粒子间的纳米作用能，有效地防止纳米粒子团聚而使之充分分散。化学分散是利用表面化学方法来实现分散的，通过加入表面处理剂，使纳米粒子表面与处理剂之间进行化学反应，改变纳米粒子的表面结构和状态，达到表面改性的目的。另外还可通过分散剂吸附改变纳米粒子的表面电荷分布，产生静电稳定和空间位阻稳定作用来增强分散效果。化学分散方法主要有：偶联剂法、分散剂分散和酯化反应。

纳米粒子在介质中的分散是一个分散与团聚平衡的过程，物理方法可实现纳米粒子在液相介质中的充分分散，但当外界作用力停止，粒子间由于分子间力作用，又会相互聚集。而采用化学分散，通过改变粒子表面性质，使粒子与液相介质、粒子与粒子间的相互作用发生变化，增强粒子间的排斥力，将产生持久抑制团聚的作用。

本文在研究过程中采用物理分散和化学分散相结合的手段，用超声波分散方法破坏团聚，用分散剂改性材料方法保持分散体系稳定，以达到较好分散效果。

2.1.4 纳米复合有机相变蓄冷材料分散稳定机理

按照液体介质中颗粒间作用力的不同，其稳定机理主要分为以下几种：静电稳定机理、空间位阻稳定机理、静电位阻稳定机理和耗尽稳定机理^[73]：

（1）静电稳定机理

静电稳定机理就是通过调节分散体系的 PH 值或者加入电解质等，增加粒子表面电荷，使粒子间的静电排斥作用增强，从而使分散体系稳定。在静电稳定作用中，实现分散体系稳定主要是通过调节体系的 pH 值、电解质浓度、分散剂的类型及加入量，分散剂种类选择不合适，则分散剂不能吸附在纳米粒子表面包裹粒子，起不到分散纳米粒子的作用；分散剂加入量过大，则分散剂高分子长链缠绕会使粒子聚集；分散剂的加入量过小，则分散剂与粒子之间的吸力不足，也会使粒子聚集。因此在制备纳米复合材料时一定要选择合适的分散剂及控制分散剂的添加量。

（2）空间位阻稳定机理

空间位阻稳定是通过在分散体系中加入一定量的不带电的高分子聚合物，聚合物分子的锚固集团吸附在固体粒子表面，其溶剂化链在介质中充分伸展形成位阻层充当稳定部分，阻止粒子间的碰撞聚集和重力沉降，从而形成空间位阻稳定作用。产生空间位阻稳定效应必须满足以下条件：其一是聚合物的锚固集团在颗粒表面覆盖率较高且发生强吸附；其二是溶剂化链充分伸展，形成一定厚度的吸附位阻层。因此，所用高分子聚合物的结构、分子量及加入量是影响分散的主要因素。

（3）静电位阻稳定机理

静电位阻稳定是在分散体系中加入聚合物电解质，带电的高分子聚合物吸附在颗粒表面，形成空间位阻层，同时它又通过本身所带的电荷形成静电排斥力（其中静电电荷来源主要为粒子表面电荷、外加电解质和高聚物所带电荷）。也就是利用聚合物电解质形成静电及空间位阻复合稳定作用。当颗粒间距离较远时，双电层排斥力为主要作用；当颗粒较近时，空间位阻阻止颗粒靠近。这种静电位阻效应被认为可以产生最佳的分散效果。其稳定的效果与聚电解质的结构、分子量、加入量、电离程度，以及体系的电解质浓度等有关。

（4）耗尽稳定机理

如果所采用的非离子性聚合物没有锚固基团，或只和固体颗粒发生弱吸附或负吸附，这时粒子表面的聚合物浓度低于体相中的浓度，即不能形成空间位阻层。当颗粒相互靠近，聚合物分子离开两颗粒中间区域及耗尽区域，在介质中重新分布。若溶剂为聚合物的良溶剂，聚合物的这种重新分布在能量上是不稳定的，两颗粒需克服势垒才能继续靠近，即耗尽稳定，也称为自由高聚物稳定。这种稳定作用取决于高聚物的浓度及聚合物与液相的相容性。

2.1.5 分散剂的选取

纳米粒子通过表面改性在蓄冷介质中形成分散稳定的复合溶液，主要是依靠分散剂在纳米粒子表面的吸附、反应包覆或成膜等来实现的，因此，分散剂的种类及性质对纳米粒子表面改性的效果具有决定性的作用。分散剂的选择原则如下^[74]：①尽量选用能提高纳米粒子间能量势垒的分散剂；②对于氧化物和氢氧化物及含有氧化基团的物料，应根据 pH 值的范围来确定合适的分散剂；

③在粒子势垒能量很低时, 应考虑使用高分子或非离子型分散剂, 利用位阻效应, 实现均匀分散; ④应尽量选用用量小、分散性能高的分散剂; ⑤当单一分散剂无法达到理想的分散效果时, 可采用复配分散剂来实现。

常用的分散剂主要有以下几类^[75,76]:

(1) 表面活性剂

表面活性剂是由亲油基和亲水基两部分组成, 是双亲分子, 该类分散剂的作用主要是空间位阻效应, 亲水基吸附在粉体表面, 疏水链伸向溶剂中, 对改善悬浮液的稳定性有较好效果。

(2) 小分子量无机电解质或无机聚合物

小分子量无机电解质或无机聚合物这类分散剂的作用机理是静电排斥稳定, 它可以发生离解而带电, 吸附在粉体表面可以提高颗粒表面电势, 使静电斥力增大, 提高悬浮液的稳定性。

(3) 聚合物类

聚合物类分散剂具有较大的分子量, 其作用机理是通过吸附在固体颗粒表面, 其高分子长链在介质中充分伸展, 形成几纳米到几十纳米厚的吸附层, 产生的空间位阻效应能有效阻止颗粒间相互聚集。聚合物按其能否离解分为离子型和非离子型。非离子型聚合物是通过位阻作用稳定悬浮液, 而离子型聚合物除位阻作用外, 还有静电稳定的机理, 即产生静电位阻稳定效应。

(4) 偶联剂类

如钛酸酯偶联剂、锡类偶联剂和硅类偶联剂等。

根据上述原则, 本文在实验研究分散剂对纳米石墨、碳纳米管及纳米 TiO_2 在十二醇/癸酸蓄冷材料溶液中分散稳定性的影响时, 选取油酸、司班-20、司班-80、乳化剂 OP-10、硬脂酸、单硬脂酸甘油酯 (单甘脂)、聚乙二醇 600 (PEG600)、聚乙二醇 4000 (PEG4000)、聚乙二醇 6000 (PEG6000) 及十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 作为分散剂来进行研究。

2.1.6 纳米复合有机相变蓄冷材料分散稳定性评价方法

对分散体系稳定性的评价方法主要有: 沉降法、粒度分布测量法、分光光度计法、砷度法等。沉降法又可分为重力沉降、离心力沉降及沉降天平法。结

合实际要求和应用，本章实验采用重力沉降法及分光光度计法对纳米复合有机相变蓄冷材料体系的分散稳定性进行评价。

重力沉降法^[77]即根据斯托克斯公式，液体介质中颗粒的沉降速度与颗粒的粒径、液固介质的密度差、液相的黏度及重力加速度有关。当液相介质及重力加速度固定后，影响沉降速度的因素则为颗粒的密度及粒度，其中粒径的平方与沉降速度成正比，是主要因素。如果固体颗粒在液相介质中分散得不好，那么颗粒就会随机接触而附着形成较大的聚集体，在进一步的沉降中，较小的颗粒被沉降更快的大颗粒所夹带一起下沉。结果是悬浮液的下部为不透明的颗粒沉积相，上层为完全透明的液相，其间为一突变的界面分开。如果体系分散得较好，较大的颗粒快速沉降，小的颗粒留在液相上部，结果上层悬浮液具有一定的浊度。如果颗粒的粒度较小且分散得也好，那么整个悬浮液均匀一致无沉降。因此，根据在重力场中，悬浮液静止一段时间的外观就可以评价分散体系的稳定性，这就是重力沉降法，它是对分散体系稳定性评价简单易行的方法。

分光光度计法又称浊度法，它是将分散体系经过重力沉降等手段相同处理后，吸取上层清液，在分光光度计上测定其透过率或吸收率。一般来说，稳定分散的悬浮液，其上层清液的透过率较低，吸收率较高。

2.2 纳米粒子在蓄冷材料溶液中分散稳定性实验研究

2.2.1 实验试剂

实验中所用主要试剂见表 2-1。

表 2-1 主要试剂和生产厂家

Table2-1 Main reagent and manufacturers

试剂名称	型号及规格	生产厂家
纳米石墨	平均粒径 35nm	北京市德科岛金科技有限公司
碳纳米管	直径 10-30nm, 长度 10-20 μ m	北京市德科岛金科技有限公司
纳米 TiO_2	金红石型, 平均粒径 20nm	北京市德科岛金科技有限公司
十二醇	分析纯 AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
癸酸	分析纯 AR	阿拉丁试剂(上海)有限公司
油酸	分析纯 AR	天津市富宇精细化工有限公司
司班-20	化学纯 CP	天津市风船化学试剂科技有限公司
司班-80	化学纯 CP	天津市永大化学试剂开发中心
乳化剂 OP-10	分析纯 AR	天津市百世化工有限公司
硬脂酸	分析纯 AR	天津市巴斯夫化工有限公司
单硬脂酸甘油酯	分析纯 AR	天津市巴斯夫化工有限公司
聚乙二醇 600	化学纯 CP	天津市科密欧化学试剂有限公司
聚乙二醇 4000	化学纯 CP	天津市科密欧化学试剂有限公司
聚乙二醇 6000	化学纯 CP	天津市科密欧化学试剂有限公司
十二烷基苯磺酸钠	化学纯 CP	天津市百世化工有限公司

2.2.2 实验仪器

实验中所用主要仪器设备见表 2-2。

表 2-2 主要实验仪器设备

Table2-2 Main experimental instruments

仪器名称	型号	产地
电子天平	Sartorius BP211D	德国
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-2	巩义市予华仪器有限责任公司
台式数控超声波清洗器	KH5200DE	昆山禾创超声波仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UV1600	北京瑞利分析仪器公司

2.2.3 实验方法

2.2.3.1 纳米复合有机相变蓄冷材料悬浮液的制备

按照两步法,将十二醇、癸酸按比例配置蓄冷材料基液,经恒温磁力搅拌成均匀介质。将一定量的纳米粒子及分散剂加入到蓄冷材料基液中,经搅拌及超声振荡形成纳米粒子悬浮液。

2.2.3.2 纳米复合有机相变蓄冷材料中纳米粒子分散稳定性的测定

纳米粒子悬浮液的分散稳定性可通过重力沉降法及紫外可见光分光光度法定量地表征分散体系中纳米粒子分散稳定性。根据实验要求在基液中添加一定量的纳米粒子和分散剂,经过一定时间的搅拌混合和超声波振荡,获得均匀的悬浮液,静置观察纳米粒子沉降情况,在重力作用下,随着静置时间的增长,若悬浮体系分散的不好,颗粒会聚集沉降,上层逐渐变清,底部出现沉淀。取静置不同时间后的上层清液采用紫外可见分光光度计 UV1600 测量其在波长为 540nm 下的吸光度,以此表征悬浮液中纳米粒子的浓度及分散体系的分散效果,吸光度越大,则表示悬浮粒子浓度越大;吸光度变化越小,则表示分散体系越稳定。

2.2.4 实验步骤

(1) 制备有机相变蓄冷材料十二醇/癸酸基液。

(2) 在基液中加入不同质量浓度的纳米粒子,经超声振荡分散,静置,利用紫外可见光分光光度计测试静置不同时刻悬浮液的吸光度,考察纳米粒子悬浮液中各纳米粒子最佳添加量。

(3) 在纳米粒子悬浮体系中加入一定量的不同类型分散剂,经超声振荡分散,静置,利用紫外可见光分光光度计测试不同时刻悬浮液的吸光度,考察不同分散剂对纳米粒子悬浮液分散稳定性的影响。

(4) 选择分散稳定性最好的分散剂,在基液中添加不同质量浓度的分散剂,经超声振荡分散,静置,通过测试不同时刻悬浮液的吸光度,考察分散剂浓度对纳米粒子悬浮体系分散稳定性的影响。

(5) 通过测试不同超声时间下的纳米粒子悬浮体系上层液的吸光度, 考察超声时间对纳米粒子悬浮体系分散稳定性的影响。

2.3 实验结果及分析

2.3.1 纳米粒子浓度对分散稳定性的影响

实验初期, 利用重力沉降观察实验确定了纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 在十二醇/癸酸相变蓄冷溶液中添加浓度为 $0.2\text{g/L} \sim 1\text{g/L}$ 。

为了研究纳米粒子质量浓度对悬浮体系稳定性的影响, 在十二醇/癸酸相变蓄冷基液中分别添加纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 , 分别制备质量浓度为 0.2g/L 、 0.4g/L 、 0.6g/L 、 0.8g/L 及 1g/L 的纳米粒子悬浮液, 超声分散 1h, 静置, 得到三组纳米粒子悬浮液。

对纳米石墨悬浮液五份试样在不同时刻进行紫外可见分光光度计实验, 结果如图 2-2 所示。

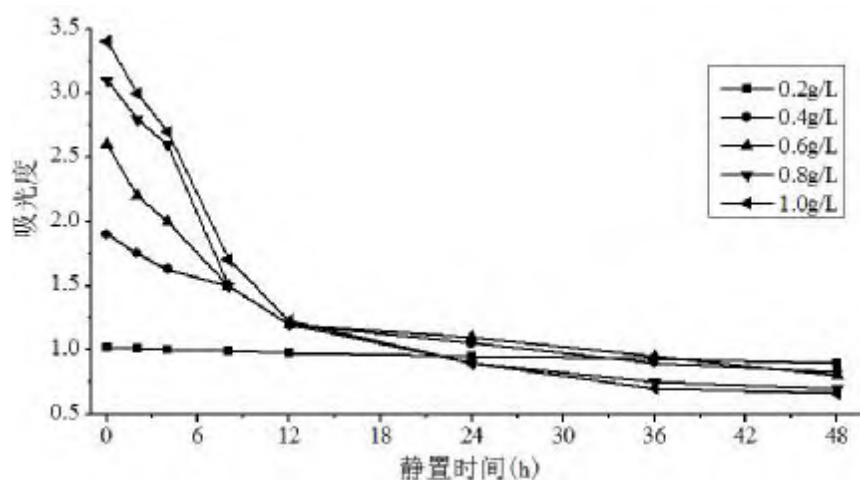


图 2-2 不同时刻纳米石墨悬浮液吸光度变化

Fig.2-2 Different moment nano-graphite suspension absorbency changes

由图 2-2 可以看出, 随着静置时间的增加, 质量浓度为 0.4g/L 、 0.6g/L 、 0.8g/L 及 1g/L 的纳米石墨悬浮液吸光度下降明显, 而质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨悬浮液吸光度随时间变化很小, 基本保持恒定, 即表明悬浮体系中纳米石墨的分散稳定性较好。

对碳纳米管悬浮液五份试样在不同时刻进行紫外可见分光光度计实验, 结果如图 2-3 所示。

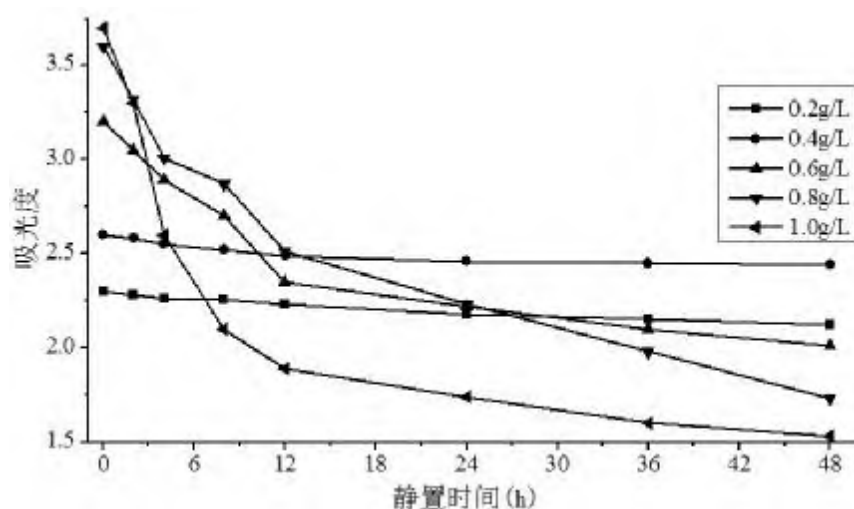
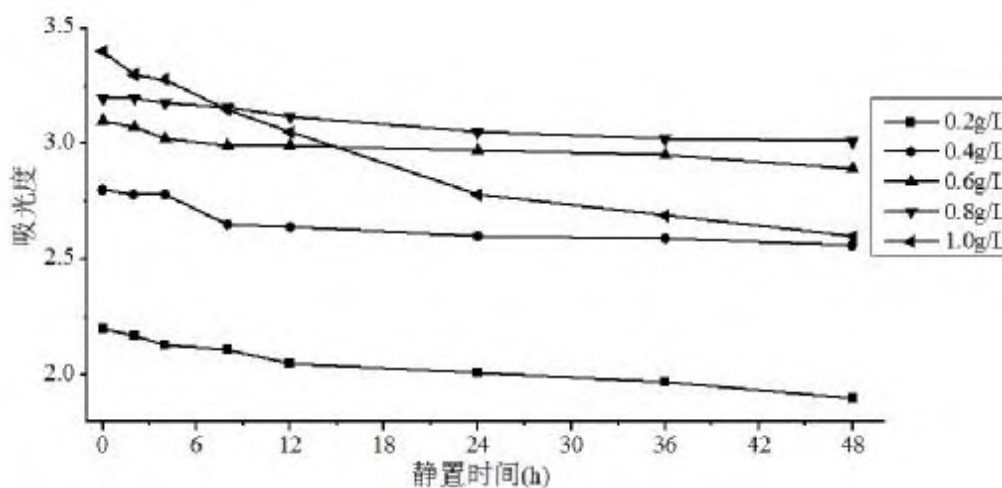


图 2-3 不同时刻碳纳米管悬浮液吸光度变化

Fig.2-3 Different moment carbon-nanotubes suspension absorbency changes

由图 2-3 可以看出,随着静置时间的增加,质量浓度为 0.6g/L、0.8g/L 及 1g/L 的碳纳米管悬浮液吸光度下降明显,而质量浓度为 0.2g/L、0.4g/L 的碳纳米管悬浮液吸光度随时间变化不大,即表明悬浮体系中碳纳米管的分散稳定性较好。

对纳米 TiO_2 悬浮液五份试样在不同时刻进行紫外可见分光光度计实验,结果如图 2-4 所示。

图 2-4 不同时刻纳米 TiO_2 悬浮液吸光度变化Fig.2-4 Different moment nano TiO_2 suspension absorbency changes

由图 2-4 可以看出,随着静置时间的增加,质量浓度为 1g/L 的纳米 TiO_2 悬浮液吸光度下降比较明显,而质量浓度为 0.2g/L、0.4g/L、0.6g/L 及 0.8g/L 的纳米 TiO_2 悬浮液吸光度随时间的稳定性较好,即表明悬浮体系中纳米 TiO_2 的分散稳定性较好。

有机相变蓄冷材料中纳米粒子浓度对强化体系换热具有关键作用,随着粒子浓度增大,传热效果也越好,但纳米粒子浓度并不能无限制增加,这是由于随着纳米粒子质量浓度的增加,基液内粒子碰撞的机会加大,容易发生团聚,产生沉淀,使悬浮体系的分散稳定性降低。由结果可知,纳米粒子悬浮体系中纳米粒子最佳质量浓度为:纳米石墨为 0.2g/L,碳纳米管为 0.4g/L,纳米 TiO_2 为 0.8g/L。

2.3.2 分散剂对分散稳定性的影响

为了研究分散剂类型对纳米粒子悬浮液分散性及稳定性的影响,在纳米粒子悬浮液中进行了不添加分散剂和在各基液中分别添加油酸、司班 20、司班 80、乳化剂 OP-10、硬脂酸、单甘脂、PEG600、PEG4000、PEG6000 及 SDBS 作为分散剂的实验。将一定质量分散剂配制到基液中,进行超声分散 1h,静置,得到三组纳米粒子悬浮液。

对第一组纳米石墨悬浮液十一份试样在不同时刻进行紫外可见分光光度计实验,结果如图 2-5、2-6 所示。

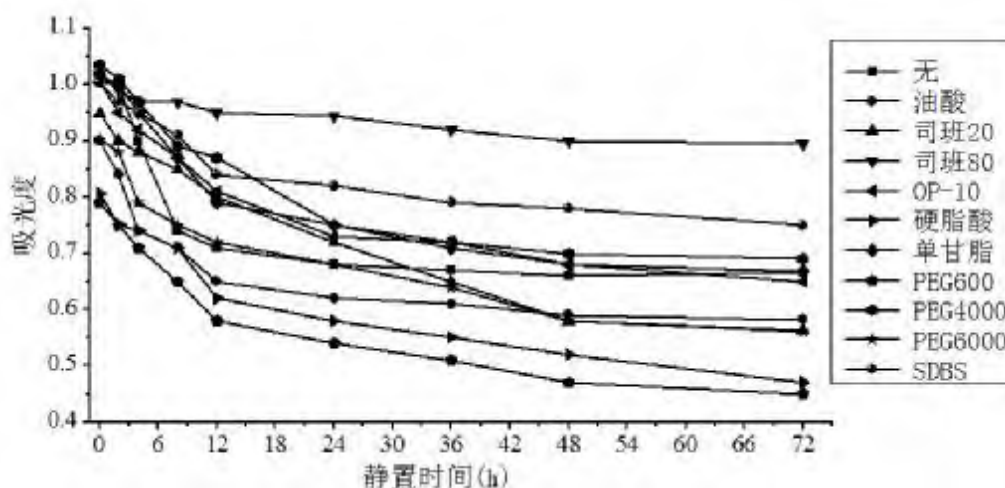
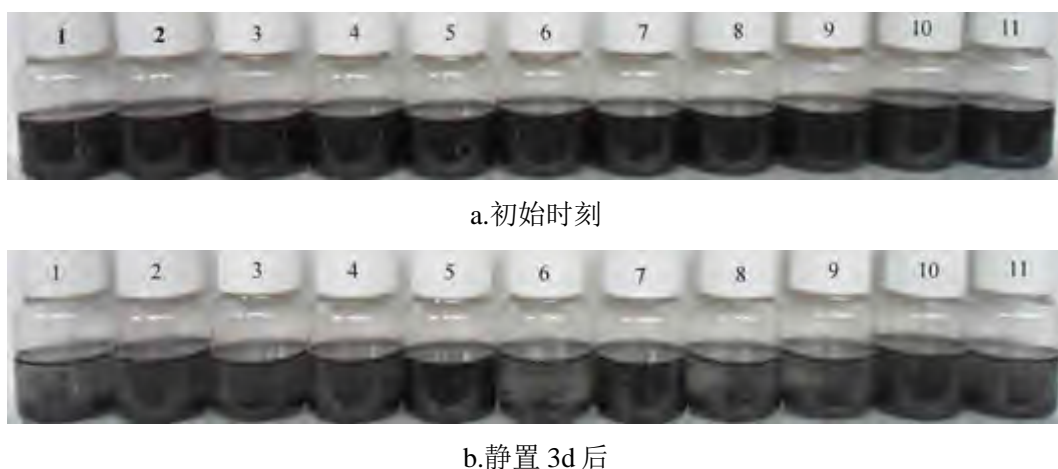


图 2-5 不同分散剂的纳米石墨悬浮液吸光度变化

Fig.2-5 Nano-graphite suspension absorbency changes with different dispersants

从图 2-5、2-6 中可以看出,随着静置时间的增加,与不添加分散剂的纳米石墨悬浮液相比,添加分散剂油酸、司班 20、硬脂酸、PEG600、PEG6000 后悬浮液的稳定性变差,纳米石墨更容易聚集沉淀;添加分散剂 OP-10 后对悬浮液的稳定性几乎无影响;添加分散剂司班 80、PEG4000、SDBS 的纳米石墨悬浮液稳定性增强,其中添加司班 80 的效果最好。表明分散剂司班 80 可以提高

纳米石墨在基液中的分散稳定性。这是由于司班 80 分子一端为长链烷烃，可以增大纳米颗粒之间的空间距离，产生空间位阻效应阻碍纳米石墨的相互靠近，另一端是极性基团，易于与纳米石墨颗粒产生吸附作用，将纳米粒子分离开来。



1-无分散剂; 2-油酸; 3-司班 20; 4-司班 80; 5-OP-10; 6-硬脂酸; 7-单甘脂;
8-PEG600; 9-PEG4000; 10-PEG6000; 11-SDBS

图 2-6 不同分散剂的纳米石墨悬浮液静置前后对比

Fig.2-6 The contrast of nano-graphite suspension with different dispersants

对第二组碳纳米管悬浮液十一份试样在不同时刻进行紫外可见分光光度计实验，结果如图 2-7、2-8 所示。

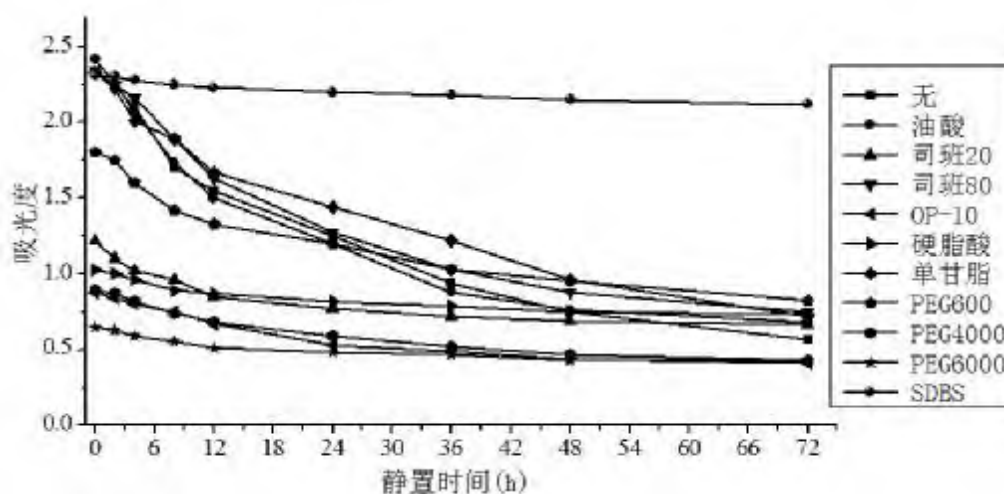


图 2-7 不同分散剂的碳纳米管悬浮液吸光度变化

Fig.2-7 Carbon nanotubes suspension absorbency changes with different dispersants

从图 2-7、2-8 中可以看出，随着静置时间的增加，与不添加分散剂的碳纳米管悬浮液相比，添加分散剂 OP-10、PEG4000、PEG6000 后悬浮液的吸光度下降明显，悬浮体系稳定性变差，碳纳米管易产生沉降；添加分散剂油酸、司班 20、司班 80、硬脂酸、单甘脂、PEG600、SDBS 的碳纳米管悬浮液稳定性增

强，其中添加 SDBS 的效果最好，悬浮体系静置三天后吸光度变化很小，表明分散剂 SDBS 可以提高碳纳米管在基液中的分散稳定性。这是由于 SDBS（十二烷基苯磺酸钠）是一种阴离子表面活性剂，由亲油基和亲水基组成，亲水基易于与碳纳米管粒子产生吸附作用，另一端通过静电位阻效应阻碍碳纳米管聚集沉降。



a. 初始时刻



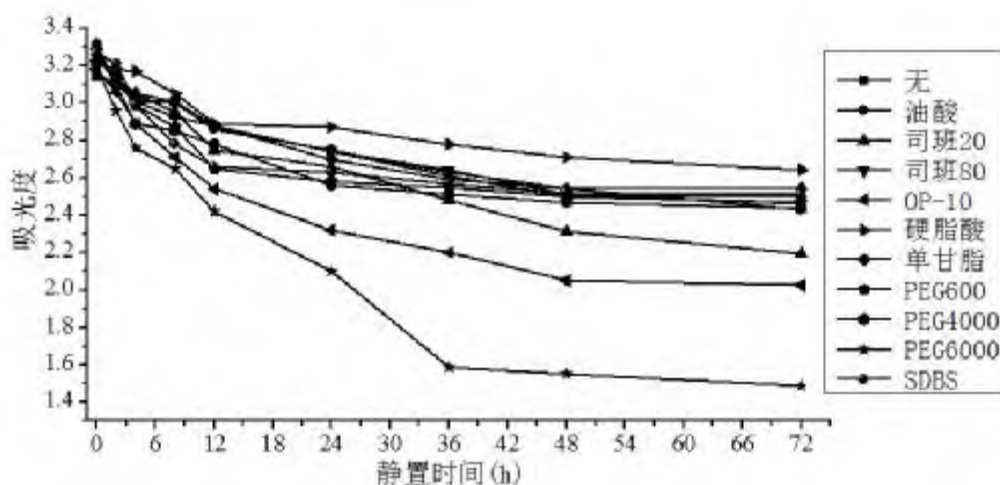
b. 静置 3d 后

1-无分散剂；2-油酸；3-司班 20；4-司班 80；5-OP-10；6-硬脂酸；7-单甘脂；
8-PEG600；9-PEG4000；10-PEG6000；11-SDBS

图 2-8 不同分散剂的碳纳米管悬浮液静置前后对比

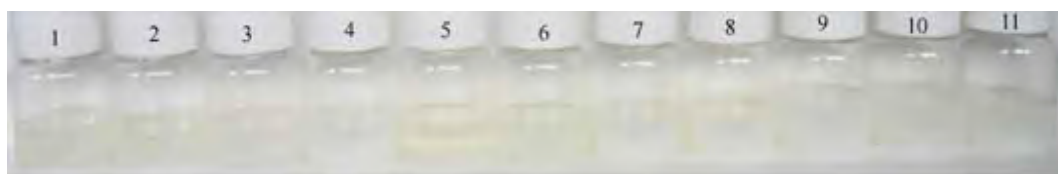
Fig.2-8 The contrast of carbon nanotubes suspension with different dispersants

对第三组纳米 TiO_2 悬浮液十一份试样在不同时刻进行紫外可见分光光度计实验，结果如图 2-9、2-10 所示。

图 2-9 不同分散剂的纳米 TiO_2 悬浮液吸光度变化Fig.2-9 Nano- TiO_2 suspension absorbency changes with different dispersants



a. 初始时刻



b. 静置 3d 后

1-无分散剂；2-油酸；3-司班 20；4-司班 80；5-OP-10；6-硬脂酸；7-单甘脂；
8-PEG600；9-PEG4000；10-PEG6000；11-SDBS

图 2-10 不同分散剂的纳米 TiO_2 悬浮液静置前后对比Fig.2-10 The contrast of nano- TiO_2 suspension with different dispersants

从图 2-9、2-10 中可以看出，随着静置时间的增加，与不添加分散剂的纳米 TiO_2 悬浮液相比，添加分散剂司班 20、OP-10、PEG6000 后悬浮液的吸光度下降明显，悬浮系统稳定性下降；添加分散剂油酸、司班 80、单甘脂、PEG600、PEG4000、SDBS 对纳米 TiO_2 悬浮液稳定性影响不大；添加硬脂酸作为分散剂的效果最好，悬浮体系静置三天后吸光度变化很小。表明分散剂硬脂酸可以通过对纳米 TiO_2 粒子的表面包覆及改性，达到阻止纳米粒子相互靠近，进而达到稳定分散。

2.3.3 分散剂浓度对分散稳定性的影响

为了研究分散剂司班 80 浓度对纳米石墨悬浮体系稳定性的影响，制备纳米石墨质量浓度为 0.2g/L、司班 80 质量浓度分别为 0.05 g/L、0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L 的纳米石墨悬浮液，超声分散 1h，静置。对上述六份试样不同时刻进行紫外可见分光光度计实验，结果如图 2-11、2-12 所示。

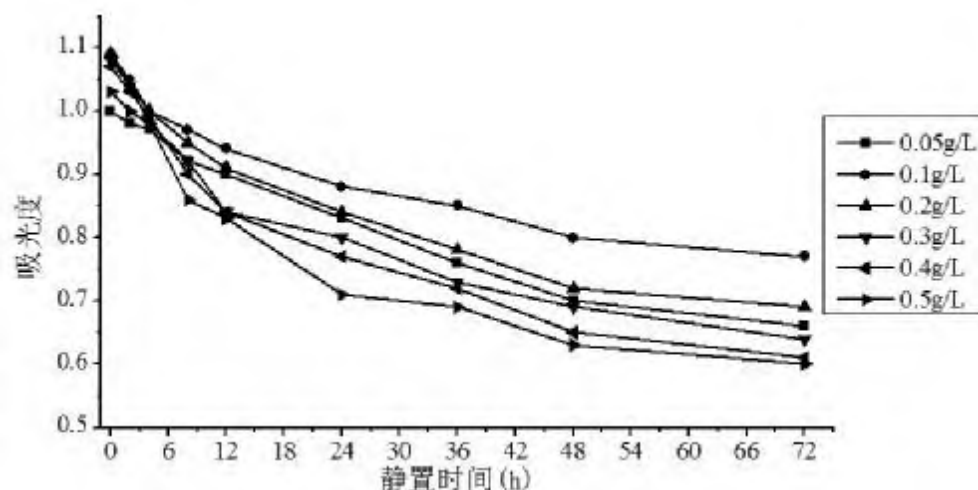


图 2-11 分散剂司班 80 不同质量浓度对纳米石墨分散性的影响

Fig.2-11 Effects of different mass concentration of span80 on nano-graphite dispersity



a.初始时刻



b.静置 3d 后

1-0.05g/L; 2-0.1g/L; 3-0.2g/L; 4-0.3g/L; 5-0.4g/L; 6-0.5g/L

图 2-12 分散剂司班 80 不同质量浓度对纳米石墨分散性的影响对比

Fig.2-12 Contrast of different mass concentration of span80 on nano-graphite dispersity

由图 2-11、2-12 可知, 当分散剂司班 80 质量浓度小于 0.1g/L 时, 随着分散剂质量浓度的增加纳米石墨悬浮液的稳定性显著增强; 当分散剂质量浓度为 0.1g/L 时, 悬浮液稳定性最好; 当分散剂质量浓度大于 0.1g/L 时, 随着分散剂质量浓度的增加纳米石墨悬浮液稳定性反而降低。

为了研究分散剂 SDBS 浓度对碳纳米管悬浮体系稳定性的影响, 制备碳纳米管质量浓度为 0.4g/L、SDBS 质量浓度分别为 0.05 g/L、0.1g/L、0.2g/L、0.3g/L、0.4g/L、0.5g/L 的碳纳米管悬浮液, 超声分散 1h, 静置。对上述六份试样不同时刻进行紫外可见分光光度计实验, 结果如图 2-13、2-14 所示。

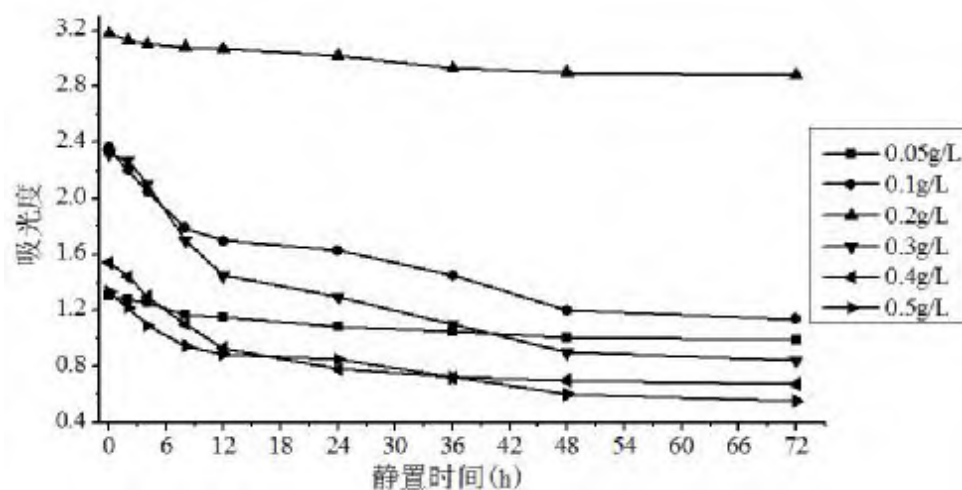


图 2-13 分散剂 SDBS 不同质量浓度对碳纳米管分散性的影响

Fig.2-13 Effects of different mass concentration of SDBS on carbon nanotubes dispersity



a. 初始时刻



b. 静置 3d 后

1-0.05g/L; 2-0.1g/L; 3-0.2g/L; 4-0.3g/L; 5-0.4g/L; 6-0.5g/L

图 2-14 分散剂 SDBS 不同质量浓度对碳纳米管分散性的影响对比

Fig.2-14 Contrast of different mass concentration of SDBS on carbon nanotubes dispersity

由图 2-13、2-14 可知, 随着静置时间的增加, 当分散剂 SDBS 质量浓度小于 0.2g/L 时, 随着分散剂质量浓度的增加碳纳米管分散趋于均匀, 悬浮体系吸光度增大, 吸光度随时间变化减小, 即悬浮液的稳定性显著增强; 当分散剂质量浓度为 0.2g/L 时, 悬浮液稳定性最好; 当分散剂质量浓度大于 0.2g/L 时, 随着分散剂质量浓度的增加碳纳米管悬浮液稳定性反而降低, 纳米粒子沉降明显, 溶液吸光度值变小, 逐渐变清。

为了研究分散剂硬脂酸浓度对纳米 TiO_2 悬浮体系稳定性的影响, 制备纳米 TiO_2 质量浓度为 0.8g/L、硬脂酸质量浓度分别为 0.2 g/L、0.4g/L、0.6g/L、

0.8g/L、1.0g/L、1.2g/L 的纳米 TiO_2 悬浮液，超声分散 1h，静置。对上述六份试样不同时刻进行紫外可见分光光度计实验，结果如图 2-15、2-16 所示。

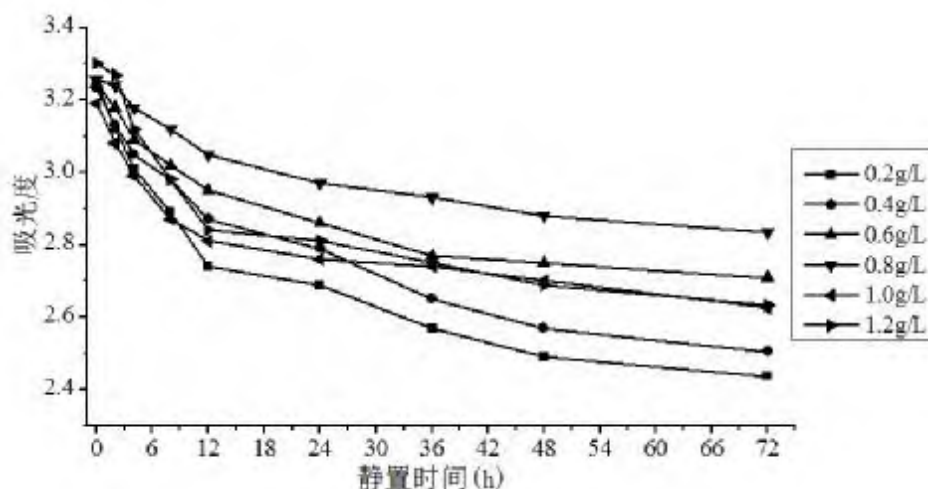
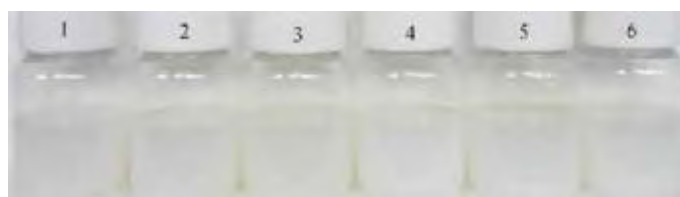


图 2-15 分散剂硬脂酸不同质量浓度对纳米 TiO_2 分散性的影响

Fig.2-15 Effects of different mass concentration of stearic-acid on nano- TiO_2 dispersity



a.初始时刻



b.静置 3d 后

1-0.2g/L; 2-0.4g/L; 3-0.6g/L; 4-0.8g/L; 5-1.0g/L; 6-1.2g/L

图 2-16 分散剂硬脂酸不同质量浓度对纳米 TiO_2 分散性的影响对比

Fig.2-16 Contrast of different mass concentration of stearic-acid on nano- TiO_2 dispersity

由图 2-15、2-16 可知，随着静置时间的增加，当分散剂硬脂酸质量浓度小于 0.8g/L 时，随着分散剂质量浓度的增加纳米 TiO_2 分散趋于均匀，悬浮体系吸光度增大，吸光度随时间变化减小；当分散剂质量浓度为 0.8g/L 时，悬浮液稳定性最好；当分散剂质量浓度大于 0.8g/L 时，随着分散剂质量浓度的增加纳米 TiO_2 悬浮液稳定性反而降低，纳米颗粒沉降明显，溶液逐渐变清。

这就说明，存在一个纳米粒子悬浮液稳定存在的最佳分散剂质量浓度值，在该点分散剂在纳米粒子表面形成了饱和吸附，即纳米粒子被分散剂包裹起来，

带有分散剂吸附层的纳米粒子相互接近时, 吸附层的重叠会产生一种斥力势能阻止纳米粒子的聚集。分散剂质量浓度过高和过低反而会使分散性能降低, 浓度过低时, 由于分散剂量较少, 不能完全包裹粒子, 因此, 粒子间的排斥力较小, 不足以克服纳米粒子团聚的趋势, 纳米粒子的分散稳定性不高; 过高时, 由于分散剂在纳米粒子表面层形成了饱和吸附, 再增大其浓度, 表面张力不再降低, 只能增多胶束, 而胶束的增多甚至会争夺表面层的分散剂分子而使纳米粒子分散稳定性下降。

从实验结果可知, 纳米石墨悬浮体系分散剂司班 80 的最佳质量浓度为 0.1g/L, 碳纳米管悬浮体系分散剂 SDBS 的最佳质量浓度为 0.2g/L, 纳米 TiO_2 悬浮体系分散剂硬脂酸的最佳质量浓度为 0.8g/L。

2.3.4 超声时间对分散稳定性的影响

为了研究超声时间对纳米粒子悬浮体系稳定性的影响, 制备 (1) 质量浓度为 0.2g/L、0.1g/L 司班 80 为分散剂的纳米石墨悬浮液; (2) 质量浓度为 0.4 g/L、0.2g/L SDBS 为分散剂的碳纳米管悬浮液; (3) 质量浓度为 0.8 g/L、0.8g/L SDBS 为分散剂的纳米 TiO_2 悬浮液。进行超声分散。在不同的时刻进行紫外可见分光光度计实验, 结果如图 2-17、2-18、2-19 所示。

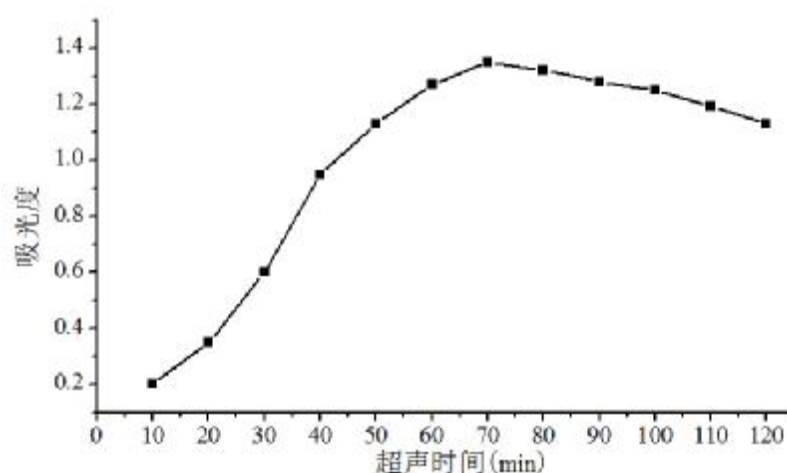


图 2-17 不同超声时间的纳米石墨悬浮液吸光度

Fig.2-17 Absorbancy of nano-graphite suspension under different ultrasound time

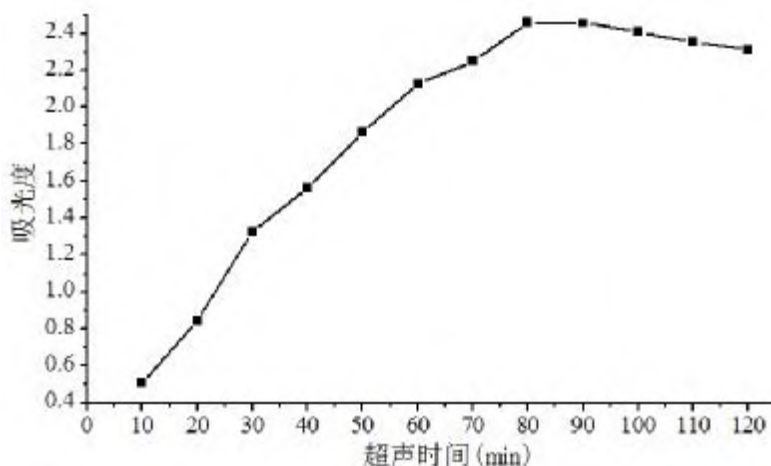
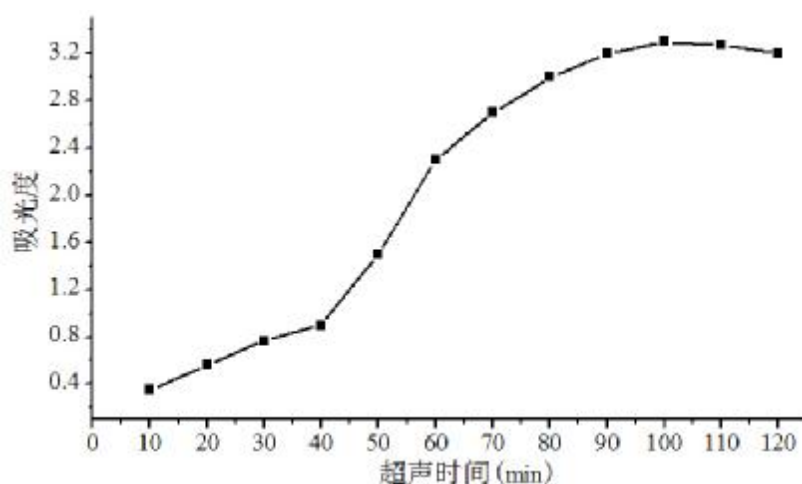


图 2-18 不同超声时间的碳纳米管悬浮液吸光度

Fig.2-18 Absorbancy of carbon nanotubes suspension under different ultrasound time

图 2-19 不同超声时间的纳米 TiO_2 悬浮液吸光度Fig.2-19 Absorbancy of nano- TiO_2 suspension under different ultrasound time

由图 2-17、2-18、2-19 可以看出，纳米石墨悬浮液的制备最佳超声时间为 70min，碳纳米管悬浮液的制备最佳超声时间为 80min，纳米 TiO_2 悬浮液的制备最佳超声时间为 100min。

当超声时间小于最佳超声时间时，延长超声振荡时间，可提高纳米粒子悬浮液的吸光度，即悬浮液中纳米粒子的浓度升高，分散趋于均匀。这是利用了超声场中的超声空化作用。在超声波作用下，溶剂介质中可形成超声空化气泡，超声空化气泡爆炸时释放出巨大的能量，产生局部的高温高压环境和具有强烈冲击力的微射流，使纳米粒子分散进入到溶剂中，形成较稳定的分散液^[78]。当超声时间超过最佳超声时间以后继续延长超声时间，吸光度开始下降，分散性

能也下降，即超声时间的延长反而使本已经分散开的纳米粒子重新聚集起来，形成二次团聚，从而加速粒子的沉降。

2.4 纳米复合有机相变蓄冷材料制备的最佳工艺条件

2.4.1 纳米石墨复合有机相变蓄冷材料最佳制备工艺条件

根据前文实验研究分析，纳米石墨复合有机相变蓄冷介质的制备最佳工艺条件为：

- (1) 纳米石墨质量浓度为 0.2g/L；
- (2) 分散剂采用司班 80；
- (3) 分散剂司班 80 质量浓度为 0.1g/L；
- (4) 最佳超声时间为 70min。

2.4.2 碳纳米管复合有机相变蓄冷材料最佳制备工艺条件

根据前文实验研究分析，碳纳米管复合有机相变蓄冷介质的制备最佳工艺条件为：

- (1) 碳纳米管质量浓度为 0.4g/L；
- (2) 分散剂采用 SDBS；
- (3) 分散剂 SDBS 质量浓度为 0.2g/L；
- (4) 最佳超声时间为 80min。

2.4.3 纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料最佳制备工艺条件

根据前文实验研究分析，纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷介质的制备最佳工艺条件为：

- (1) 纳米 TiO_2 质量浓度为 0.8g/L；
- (2) 分散剂采用硬脂酸；
- (3) 分散剂硬脂酸质量浓度为 0.8g/L；
- (4) 最佳超声时间为 100min。

2.5 本章小结

(1) 本章通过对纳米粒子特性分析, 对有机相变蓄冷介质——十二醇/癸酸体系作纳米复合改性研究以强化其换热, 选择纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 作为添加剂, 制备纳米复合有机相变蓄冷介质。

(2) 采用两步法, 将纳米粒子添加到蓄冷介质基液中, 利用超声分散及添加分散剂获得悬浮稳定的纳米粒子悬浮体系。

(3) 实验研究了纳米粒子浓度、分散剂种类、分散剂浓度及最佳超声时间对纳米粒子悬浮体系稳定性的影响, 确定纳米石墨、碳纳米管及纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料的最佳制备条件。

(4) 按照最佳制备条件, 分别制备纳米石墨、碳纳米管及纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料, 以备后期实验研究。

第三章 纳米复合有机相变蓄冷材料热物性研究

相变蓄冷材料热物性对其工程应用具有重要意义，是选择蓄冷材料的主要依据之一。作为高温相变蓄冷介质，纳米复合有机相变蓄冷材料相变潜热及导热系数的大小，直接影响了其蓄冷能力的利用效率、蓄冷密度和蓄冷槽容积。

本章通过实验研究纳米复合有机相变蓄冷材料的相变潜热、相变温度和导热系数，分析纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 粒子对蓄冷材料的蓄冷性能及导热系数的影响，并探讨其强化传热的机理。采用差示扫描量热法（DSC，Differential Scanning Calorimetry）对相变材料的相变潜热、相变温度进行研究。用瞬变平面热源法（TPS，Transient Plane Source Method）测量其导热系数。

3.1 用 DSC 法测试蓄冷材料的相变潜热及相变温度

本实验采用差示扫描量热法（DSC），对第二章制备的纳米复合有机相变蓄冷材料的相变温度及相变潜热进行实验研究。

差示扫描量热法（DSC）是一种比较新颖而且有效的热分析技术，DSC 作为一种研究材料在可控程序温度下的热效应的经典热分析方法，在当今各类材料与化学领域的研究开发、工艺优化、质检质控与失效分析等各种场合得到了广泛的应用^[79-82]。该设备易于校准，使用熔点低，是一种快速和可靠的热分析方法。

差示扫描量热法（DSC）是在程序控制温度下，测量输给物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。其结构如图 3-1 示意。

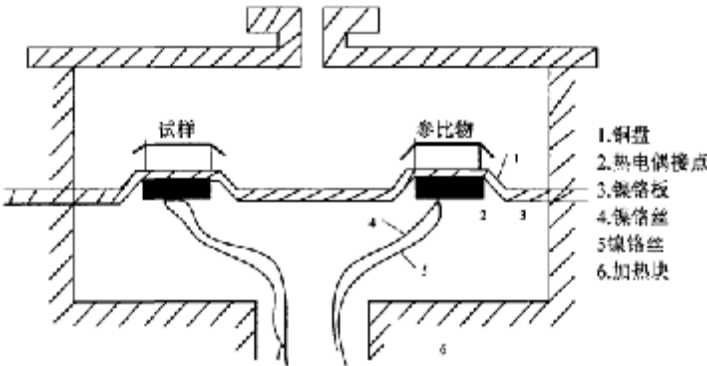


图 3-1 热流型 DSC 结构示意图

Fig.3-1 Heat flux type DSC structure

该仪器是利用康铜盘把热量传输到试样和参比物，同时康铜盘还作为测量

温度的热电偶结点的一部分，传输到试样和参比物的热流差通过试样的参比物平台下的镍铬板与康铜盘的结点所构成的镍铬—康铜热电偶进行监控，试样温度由镍铬板下方的镍铬—镍铬热电偶直接监控，实验中利用高纯氮气作为保护和冷却气氛。

3.1.1 实验仪器

实验采用德国耐驰仪器公司制造的 DSC204F1 差示量热扫描仪，仪器如图 3-2。包括仪器测量单元，机械制冷单元和计算机三部分，主要技术指标：

温度范围：-180~700℃

准确度：温度 $< \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，热焓 $\pm 0.1\%$

量热精度：0.1%



图 3-2 DSC 204 F1

Fig.3-2 Picture of DSC 204 F1

其他主要辅助设备：DSC 专用压模机，坩埚装样品后，用此压模机将其压紧密封。计算机和数据采集系统，用于设计实验温度程序，记录实验结果及处理数据。德国 Sartorius 电子天平，精度 0.1mg，用来称量样品质量，型号 BP211D。液氮和氮气瓶（高纯氮气 99.99%），液氮用来冷却样品，氮气起吹扫和保护气用。

3.1.2 实验方法

实验中，首先在 DSC 中将样品冷却到其熔点温度以下，然后以恒定的速率加热，标准样品的温度也以恒定的速率增加，如待测样品不发生相变，那么待测样品和标准样品之间的温度差将产生一条近似的水平线；如果待测样品发生相变，那么两样品之间的温差将产生一条偏离直线的曲线。直线和曲线之间的面积表示发生相变所消耗的能量。该面积可由 DSC 中的计算程序自动积分求得。

3.1.3 相变材料的相变潜热、相变温度测量

样品：有机相变蓄冷材料基液、质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨复合有机相变蓄冷材料、质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管复合有机相变蓄冷材料、质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO₂ 复合有机相变蓄冷材料。

本实验使用铝制坩埚，实验时向坩埚中注入一定量的样品，称重，坩埚内样品质量应控制在 10mg 左右，称重后将坩埚用 DSC 专用压模机压紧，放入炉腔。各样品的质量见表 3-1。

表 3-1 各样品质量

Table3-1 Weight of each sample

样品名称	基液	纳米石墨复合材料	碳纳米管复合材料	纳米 TiO ₂ 复合材料
质量（mg）	9.01	8.26	9.24	9.77

在计算机中设定好实验条件和参数，开始实验。实验条件如下：试样降温过程从 30℃~-10℃，其降温速率为 5K/min；试样升温过程从-10℃~30℃，其升温速率为 5K/min；设置吹扫气流量及保护气流量分别为 20ml/min 和 60ml/min。

3.1.4 实验结果与分析

有机相变蓄冷材料基液、纳米石墨复合有机相变蓄冷材料、碳纳米管复合有机相变蓄冷材料及纳米 TiO₂ 复合有机相变蓄冷材料的 DSC 曲线图分别如图 3-3~图 3-6 所示。

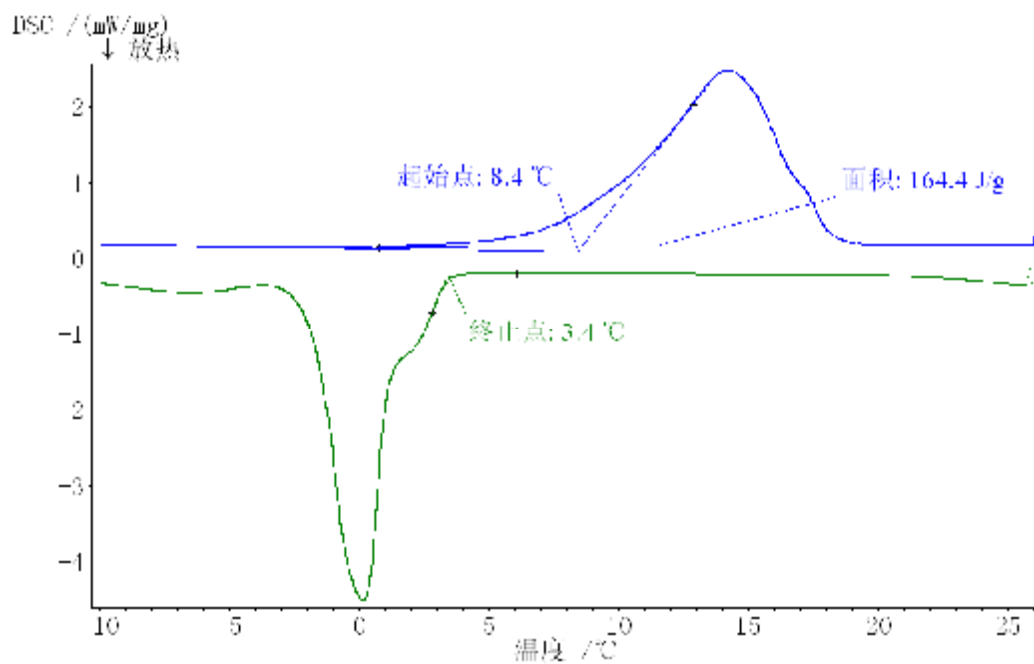


图 3-3 有机相变蓄冷材料基液 DSC 曲线

Fig.3-3 DSC curve of organic phase change cold storage material liquid

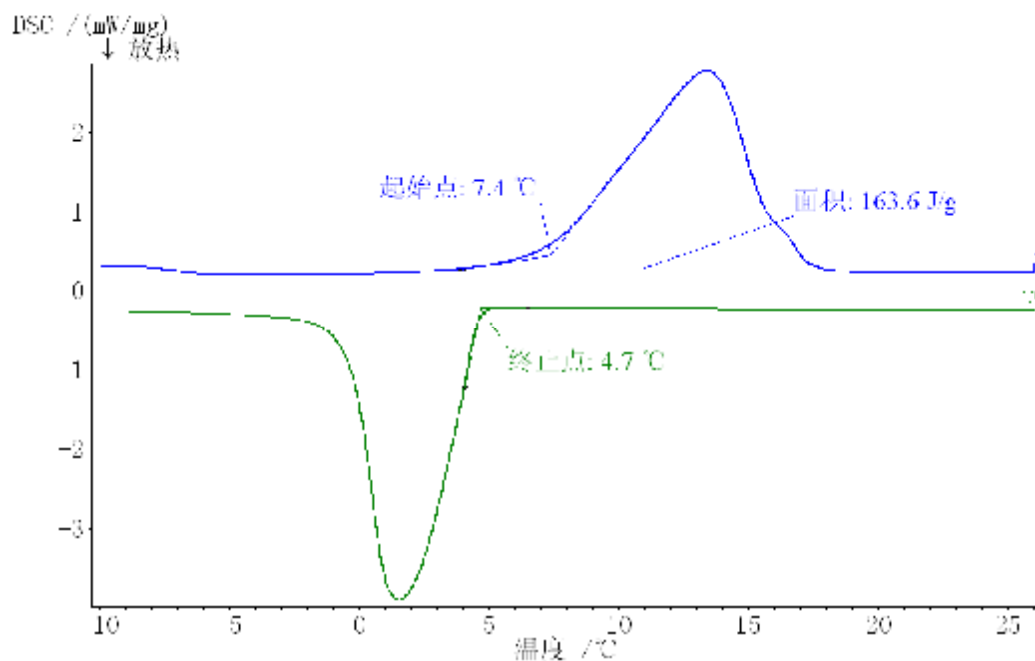


图 3-4 纳米石墨复合有机相变蓄冷材料 DSC 曲线

Fig.3-4 DSC curve of nano-graphite composite organic phase change cold storage material

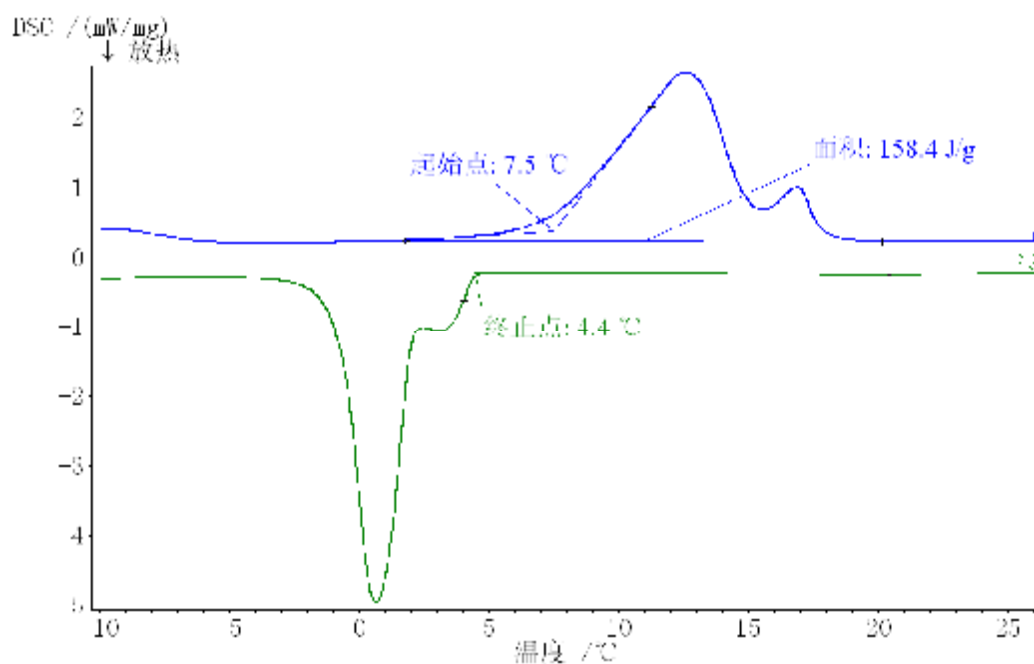


图 3-5 碳纳米管复合有机相变蓄冷材料 DSC 曲线

Fig.3-5 DSC curve of carbon nanotubes composite organic phase change cold storage material

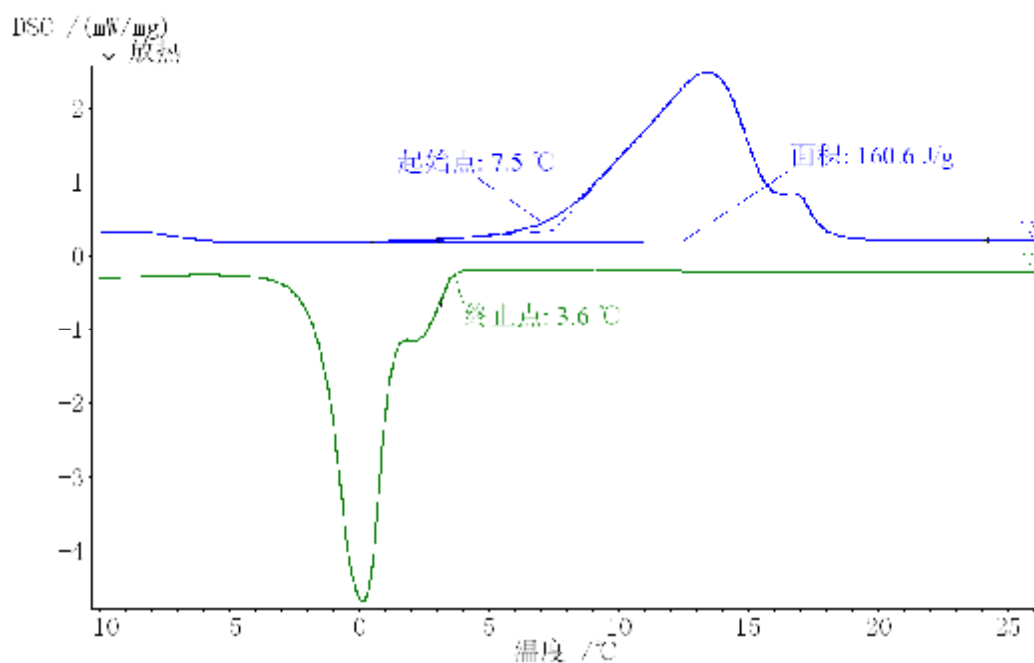

 图 3-6 纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料 DSC 曲线

 Fig.3-6 DSC curve of nano- TiO_2 composite organic phase change cold storage material

由图 3-3~图 3-6 可知,有机相变蓄冷材料基液的凝固温度点为 3.4°C ,融化温度点为 8.4°C ,相变潜热为 164.4kJ/kg ;质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨复合有机相变蓄冷材料的凝固温度点为 4.7°C ,融化温度点为 7.4°C ,相变潜热为

163.6kJ/kg; 质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管复合有机相变蓄冷材料的凝固温度点为 4.4℃, 融化温度点为 7.5℃, 相变潜热为 158.4kJ/kg; 质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO₂ 复合有机相变蓄冷材料的凝固温度点为 3.6℃, 融化温度点为 7.5℃, 相变潜热为 160.6kJ/kg。

从结果可以看出, 由于相变材料的样品量少、传热性能较差, 过冷现象严重, 导致样品的凝固温度与融合温度产生较大偏差, 与有机相变蓄冷材料基液相比, 复合纳米粒子后, 融化温度下降 1℃左右, 但凝固温度有不同程度的升高, 其中纳米石墨复合材料升高最为明显, 为 1.3℃, 其次为碳纳米管 (升高 1℃)、纳米 TiO₂ (升高 0.2℃), 这表明纳米粒子有效强化了相变材料传热, 减小了过冷。在基液中添加纳米粒子后, 相变潜热略有降低, 其中纳米石墨复合基液相变潜热下降最小, 仅有 0.5% 的降低, 其次是纳米 TiO₂ 复合基液 (降低 2.3%) 和碳纳米管复合基液 (降低 3.6%)。

综上可知, 经 DSC 测试, 纳米复合有机相变蓄冷材料的相变温度为 7.4~7.5℃, 相变潜热为 158.4~163.6 kJ/kg, 符合高温相变蓄冷要求, 是理想的高温相变蓄冷介质。

3.2 用 Hot Disk 法测定蓄冷材料的导热系数

导热系数是物质重要的热物性参数, 是其导热性能的主要体现, 测量方法主要有稳态法和非稳态法^[83], 稳态法中, 试样内的温度分布是不随时间而变化的稳态温度场, 当试样达到热平衡以后, 借助测量试样每单位面积的热流速率和温度梯度, 就可直接测定试样的导热系数, 公式简单但实验时间长。非稳态法分析的出发点是不稳态导热微分方程; 试样内的温度分布是随着时间而变化的非稳态温度场, 借助测试试样温度变化的速率, 就可以测定试样的热扩散率, 从而得到材料的导热系数, 特点是测量精确性高、测量时间短、测量范围宽及样品制备简单。

目前常用的非稳态导热系数测试方法主要有: 热线法, 瞬态热带法及瞬态板热源法^[84]。本章实验所用的热物性测量仪器 Hot Disk 就是基于瞬态板热源法的测试仪。瞬态板热源法 (Transient Plane Source Method, TPS), 也被称为 “Gustafsson” 探头法或 Hot Disk 法^[85]。在本方法中, 探头是由导电金属镍经刻蚀处理后形成的连续双螺旋结构的薄片, 外层为附有一层保护层, 它令探头

具有一定的机械强度，同时保持探头与样品之间的电绝缘性。在测试过程中，探头通常被放在两片样品中间，电流通过镍丝时会产生热量，热量会同时向探头两侧样品进行扩散。热量在材料中扩散的速率依赖于材料的热扩散系数和导热系数等热特性。通过记录温度与探头的响应时间，材料的这些特性可以被计算出来。由于 Hot Disk 探头既是热源又是温度传感器，因而本方法非常快捷和便利，同时也相当精确。Hot Disk 法可直接测量热传播，节约测试时间；不受接触热阻的影响；无须特别的样品制备，只需相对平整的样品表面；可用于固体、粉末、涂层、薄膜、液体、各向异性材料等的测定。

3.2.1 实验仪器

瑞典凯戈纳斯有限公司，Hot Disk TPS1500 型导热系数测定仪，如图 3-7 所示，可用于固体、粉末、涂层、薄膜、液体和各向异性材料等导热系数、热扩散系数和热容的快速测定。其主要技术指标为：

导热系数测定范围：0.005~20 W/(m·K)

精度：±3%

温度范围：10 K~1000 K

材料类型：各种建筑材料、木制材料、管材、陶瓷、矿石、复合材料……



图 3-7 Hot Disk 导热系数测定仪

Fig.3-7 Hot Disk TPS1500



图 3-8 Hot Disk 探头

Fig.3-8 Hot Disk probe

Hot Disk 导热系数测定仪的探头如图 3-8 所示，该探头是由 10 微米厚的镍金属按双螺旋线布置的，其宽度、圈数及其半径都是经过精密设计的。这种螺旋结构由外部聚酰亚胺薄膜材料保护起来，该材料一方面提供探头一定的机械强度，另一方面保证探头在使用中的电绝缘性。在测试过程中，该探头既是一个用来加热样品热源，又是一个用来记录温度随时间升高的阻值温度计。

3.2.2 蓄冷材料的导热系数测量方法

在用 Hot Disk 导热系数测定仪测试材料的导热系数时，被膜装的镍螺旋探头夹于两块样品之中（固体）或浸没其中（粉末、液体）。在测试时间内，探头的阻值变化将被一一记录下来，基于阻值的大小系统建立起测试期间探头所经历的温度随时间变化关系。需要注意的是根据不同材料的导热系数大小，系统要选择不同的测试参数，包括：输出功率，测试时间以及采用探头的尺寸等，在测试液体材料时，要选取低输出功率和短测试时间。

本实验中采用 C5465 云母探头，直径为 3.189mm，输出功率为 30mW，测试时间为 20s。将 Hot Disk 探头浸没于待测液体中，取多次测量结果的平均值作为该点的测量值。每次测量时间间隔一般为 15min，其目的是为了使得待测液体中温度场均匀稳定分布。

3.2.3 测量结果及分析

本节采用 Hot Disk 对十二醇/癸酸蓄冷材料基液及第二章中实验得到的纳米石墨、碳纳米管及纳米 TiO_2 最佳分散条件制备的纳米粒子稳定悬浮液的导热系数进行测量，对四组蓄冷材料的导热系数进行对比研究，考察纳米粒子对有机相变蓄冷材料基液导热性能的影响。结果见表 3-2。

表 3-2 有机相变蓄冷材料基液及纳米粒子悬浮液的导热系数 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

Table3-2 Thermal conductivity of organic phase-change material and nano suspension $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

测试次数 测试对象	1	2	3	4	5	6	均值
基液	0.1984	0.2001	0.2012	0.1988	0.1993	0.2007	0.1998
纳米石墨悬浮液	0.2310	0.2344	0.2315	0.2336	0.2301	0.2313	0.2320
碳纳米管悬浮液	0.2412	0.2455	0.2428	0.2460	0.2433	0.2427	0.2436
纳米 TiO_2 悬浮液	0.2118	0.2099	0.2104	0.2121	0.2110	0.2118	0.2112

由表 3-2 可知，液态有机相变蓄冷材料十二醇/癸酸体系的导热系数较低，仅为 $0.1998 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，在其中添加质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨可以使其导热系数提高 16.1% ，加入质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管可以使其导热系数提高 21.9% ，加入质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO_2 可以使其导热系数提高 5.7% 。

由此可见,添加纳米粒子可以明显增大液态有机相变蓄冷材料的导热系数,其主要原因有以下几个方面:

(1) 由于固体粒子的导热系数远比液体大,固体颗粒的加入改变了基础液体的结构,增强了混合物内部的能量传递过程,使得导热系数增大。

(2) 纳米复合溶液中悬浮的纳米粒子受布朗力等力的作用,作无规行走(扩散),布朗扩散、热扩散等现象存在于纳米复合溶液中,纳米粒子的微运动使得粒子与液体间有微对流现象存在。在纳米复合悬浮液里,内含流体分子及固体纳米粒子,造成传热的,除了流体分子间相互碰撞,还有纳米粒子间的相互碰撞、流体分子和纳米粒子之间的碰撞所造成的能量传递。纳米粒子间的相互碰撞和流体分子和纳米粒子之间的碰撞所造成的能量传递,增大了纳米复合材料的导热系数。

(3) 纳米复合材料中悬浮的纳米粒子在作无规行走的同时,粒子所携带的能量也发生了迁移,同粒子与液体间微对流强化导热系数相比,粒子运动所产生的这部分能量迁移大大增强了纳米复合材料内部的能量传递过程,对纳米复合材料强化导热系数的作用更大。

因此,纳米粒子强化有机相变蓄冷材料导热系数,除了由于纳米粒子改变了基础液体结构使导热系数增大外,还因为纳米粒子的微运动效应大大强化了纳米复合材料内部能量传递过程,增加了材料的导热系数。

3.3 本章小结

本章用差示扫描量热仪(DSC)对有机相变蓄冷材料十二醇/癸酸体系基液、质量浓度为0.2g/L的纳米石墨复合蓄冷材料、质量浓度为0.4g/L的碳纳米管复合蓄冷材料及质量浓度为0.8g/L的纳米 TiO_2 复合蓄冷材料进行了相变潜热和相变温度的测量。结果表明:在基液中复合纳米纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 后,复合材料的相变潜热要比蓄冷材料基液略低,不过降低幅度不大;融化温度下降约 1°C ,凝固温度有不同程度的升高,体系的过冷减小。DSC测试的相变潜热、相变温度结果表明纳米复合有机相变蓄冷材料是理想的高温相变蓄冷材料。

采用瞬态板热源法(Hot Disk)测量四组相变材料的导热系数,对比研究纳米粒子对相变材料基液强化导热的作用,实验结果表明:由于纳米粒子对基

液基础结构的改变以及微运动效应，在液态基液中添加纳米粒子显著增加了其导热系数，添加质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨可以使其导热系数提高 16.1%，加入质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管可以使其导热系数提高 21.9%，加入质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO_2 可以使其导热系数提高 5.7%。

第四章 高温相变蓄冷装置设计

高温相变蓄冷装置的设计包括确定高温相变蓄冷介质及其封装形式。对于高温相变蓄冷系统，鉴于其蓄冷介质的特性，封装式蓄冷形式具有工艺简单，维护检修方便，传热性能好等优点，能更好的满足实用要求。

本章通过恒温水浴实验台，采用温度—时间曲线法确定高温相变蓄冷最佳介质，对其在不同类型蓄冷元件的蓄冷特性进行实验研究，确定高温相变蓄冷介质的封装形式，对高温相变蓄冷装置进行设计。

4.1 实验目的

本实验主要目的是通过恒温水浴实验台，对第二章所制备的纳米复合有机相变蓄冷材料进行蓄冷实验，分析蓄冷特性，优选出蓄冷效果最佳介质。测试最佳蓄冷介质在不同类型、尺寸蓄冷容器内蓄冷过程，根据其蓄冷时间等蓄冷特性，确定最具实用价值的蓄冷装置的型式及规格。

4.2 实验方法

温度—时间曲线分析法^[86]是指将一定组成的溶液加热成液体的样品，然后再使其缓慢而均匀地冷却，记录冷却过程中不同时刻的系统温度数据，由物料体系的温度随时间的变化关系所作出的一系列温度—时间曲线。体系为均匀一相时，在降温过程中，若无相变，散热速度均匀，体系的温度连续下降，曲线是平滑的。当体系中发生液-固相变时，由于存在释放结晶潜热效应，它会显著地改变温度随时间的变化速率，在曲线上将会出现转折点或水平部分。根据这些转折点或水平部分就可以确定发生转变过程的温度及物料相变时的过冷度。对温度—时间曲线进行处理就可以得到物料的凝固点或凝固温度范围，以及样品固化前的过冷度。

温度—时间曲线分析法测试装置如图 4-1 所示。根据实验要求，采用热电偶测温，将热电偶布置在圆底烧瓶内测量相变介质随时间变化的温度，采用数据采集系统进行数据采集分析。

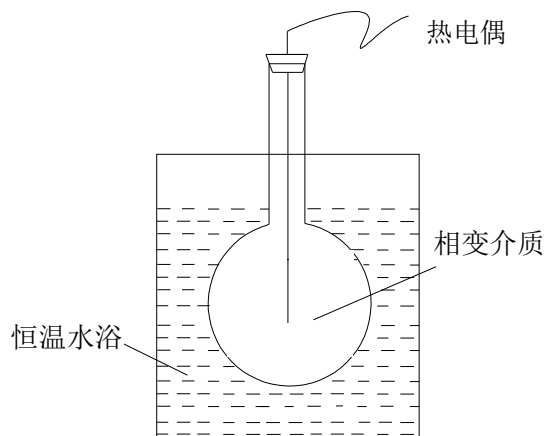


图 4-1 温度—时间曲线分析法中的测试装置

Fig.4-1 Test devices of temperature-time curve method

通过实验可以测定相变材料冷却过程的温度—时间曲线，如图 4-2 所示，对曲线进行分析，取曲线 AB 上曲率变化最大的两个点（点 1 和点 2）之间的线段作线性拟合，得直线交曲线 AB 有点 3 和点 4，定义发生液固相变的凝固点温度 T_f 为

$$T_f = \frac{T_3 + T_4}{2} \quad (4-1)$$

过冷度为

$$\Delta T_s = T_f - T_1 \quad (4-2)$$

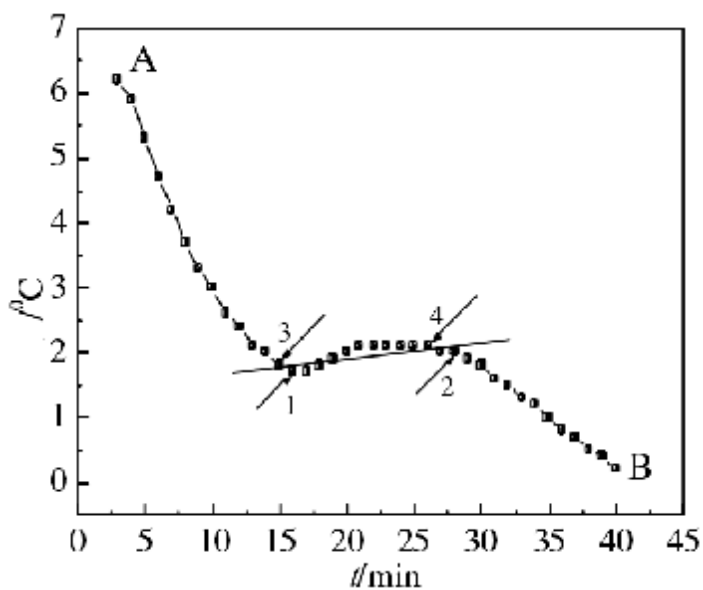


图 4-2 温度—时间曲线图

Fig.4-2 Temperature-time curve

在本章实验中，将用温度—时间曲线法分析纳米复合有机相变蓄冷材料的结晶过程，该方法原理及操作简单、精度可满足要求，可得出样品融化或凝固过程的加热或冷却曲线，对曲线处理就可得到物料的相变点或相变温度范围，以及样品过冷度、相变过程需要的时间。

4.3 实验装置

本章实验将搭建用于测试相变蓄冷材料温度—时间曲线的恒温水浴实验系统，该实验系统示意图如图 4-3 所示，主要由国产制冷、制热功能的恒温水浴、装有相变材料的烧瓶或试管、热电偶、34970A 数据采集仪和计算机组成的数据采集系统等几部分组成。

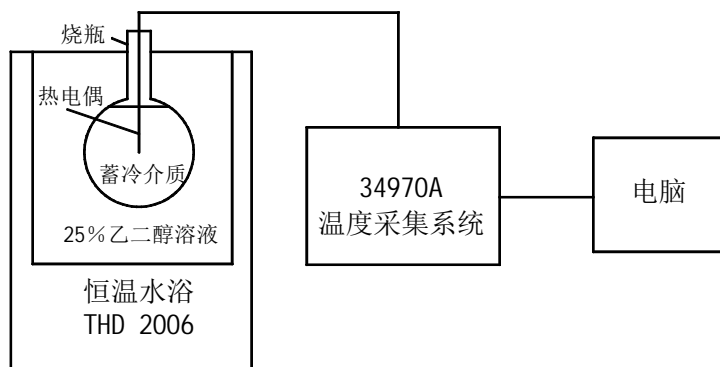


图 4-3 测试系统示意图

Fig.4-3 Test system schemes

(1) 恒温水浴

采用 THD 2006 低温恒温槽，由宁波天恒仪器厂生产，其主要参数如下：

温度范围：-20-100℃

波动度：±0.1℃

内胆容积：6L

泵流量：6L/min

功率：1.2kW

载冷剂采用体积浓度为 25% 乙二醇水溶液，该溶液凝固点可低至-11℃，满足实验中对恒温水浴的温度要求。在实验时开启低温恒温槽制冷，使水槽内溶液达到并保持实验设定温度。



图 4-4 THD 2006 低温恒温槽

Fig.4-4 THD 2006 low temperature thermostatic bath

(2) 热电偶

测温传感器选用 T 型铜-康铜热电偶，经二等标准温度计标定，误差为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。该热电偶广泛应用于制冷行业中低温和环境温度的测量，具有热电势-温度线性好、热电势大、灵敏度高、准确性较好等优点。将热电偶置于待测液体的中部固定好，接入数据采集仪中进行数据采集。

(3) 温度采集系统：

采用 Agilent（安捷伦）数据采集仪 34970A 采集温度数据，如图 3.3 所示。其可配置成 20 至 120 个通道，6 位半分辨率，250 通道/秒扫描速率，50000 个读数存贮，可测量由热电偶、热电阻和热敏电阻提供的温度信号。



图 4-5 Agilent 34970A 数据采集仪

Fig.4-5 Agilent 34970A data Logger

(4) 数据采集系统

本实验数据采集系统设置为自动跟踪记录样品的温度随时间的变化。每隔 10 秒记录一次样品温度。实时采集的数据直接在数据采集仪显示屏幕上显示，并在计算机内以 EXCEL 表形式储存起来。

(5) 圆底烧瓶及试管

为测试不同蓄冷元件对蓄冷介质蓄冷特性的影响,采用不同容量的烧瓶及不同直径的试管作为模拟蓄冷元件来进行温度—时间曲线测量。实验中采用容量为 500ml、250ml、150ml、100ml 及 50ml 烧瓶若干,以及直径为 30mm、25mm、20mm、15mm 及 10mm 试管若干。

(6) 电子计算机及其他附件等。

4.4 实验步骤

实验步骤如下:

(1) 利用恒温水浴实验台,分别测试 7℃ 水浴温度下一定量十二醇/癸酸蓄冷介质基液及第二章制备的纳米复合相变溶液的蓄冷特性,考察纳米粒子对蓄冷材料蓄冷特性的影响,综合考虑优选高温相变蓄冷最佳相变介质;

(2) 实验研究高温相变蓄冷介质在常规蓄冰冰球中的蓄/放冷特性;

(3) 测试高温相变蓄冷介质在不同尺寸、类型蓄冷元件内的蓄冷性能,对比分析确定最佳的蓄冷元件构型;

(4) 确定高温相变蓄冷材料的封装形式,设计高温相变蓄冷装置,给出其性能参数;

(5) 测定高温相变蓄冷装置在不同温度工况下的蓄/放冷特性。

4.5 实验结果与分析

4.5.1 高温相变蓄冷介质确定

利用恒温水浴实验台,分别测试 7℃ 水浴温度下一定量十二醇/癸酸蓄冷介质基液及第二章制备的纳米复合相变溶液的温度—时间曲线,考察纳米粒子对蓄冷材料蓄冷特性的影响,综合考虑优选高温相变蓄冷最佳相变介质。

将配制好的相变蓄冷材料分别盛装在 500ml 平底烧瓶内置于恒温水浴中进行测试,水浴温度设为 7℃,每隔 10 秒采集一次样品温度,将所得到的数据结果整理成温度—时间曲线,用来分析相变蓄冷材料的凝固温度、过冷度及相变时间。各相变蓄冷材料的温度—时间曲线如图 4-3 至图 4-6 所示。

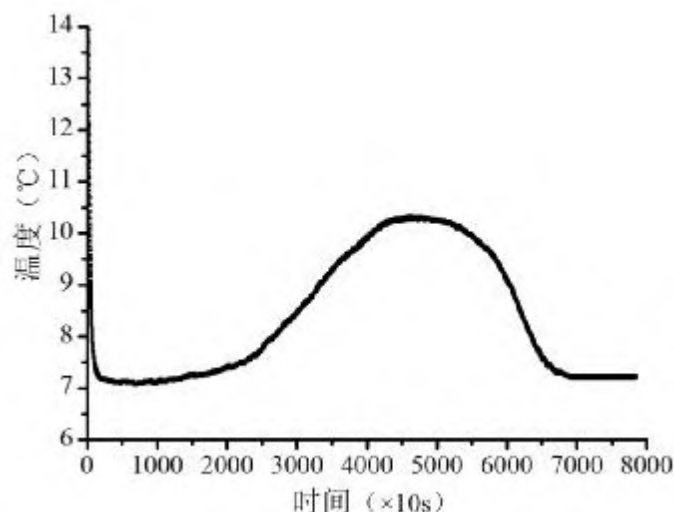


图 4-6 有机相变蓄冷材料基液凝固曲线 (7°C)

Fig.4-6 Freezing curve of organic phase change cold storage material liquid

图 4-6 是十二醇/癸酸蓄冷介质基液的温度—时间曲线, 从图中可知, 在蓄冷开始 40 分钟后, 温度下降到 7.15°C, 这一状态保持了近 3 小时, 此时说明发生了过冷, 这是由于液体内部缺乏晶体核造成的。时间在 3.6 小时时, 温度开始出现缓慢回升, 说明此时体系内部开始有晶核产生, 并有少量晶体生成。时间在 7 小时至 18 小时之间时, 体系内温度大幅升高, 说明此时体系内晶体开始大规模生成, 伴有大量相变潜热释放。时间在 18 小时以后, 体系内温度逐渐恢复到与水浴温度一致, 此时主要放出显热, 至此相变过程结束。相变过程中有一段近似平台期出现, 经分析处理温度—时间数据, 可以初步得出十二醇/癸酸蓄冷介质基液凝固点是 10.4°C, 过冷度为 3.25°C, 相变过程所用时间为 18 小时。

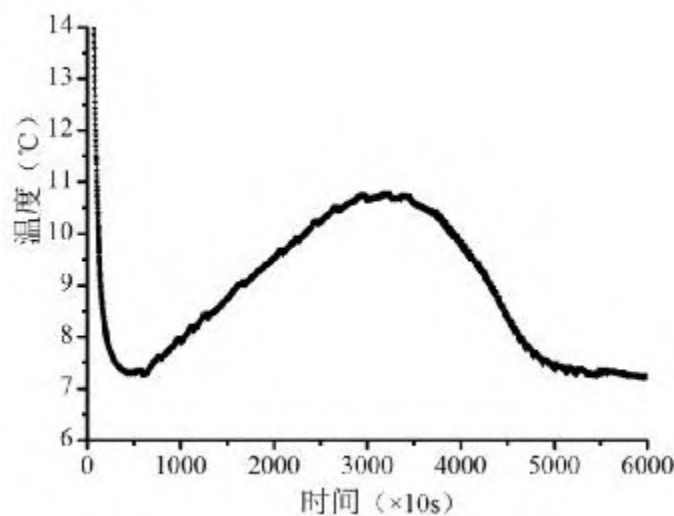


图 4-7 纳米石墨复合有机相变蓄冷材料凝固曲线 (7°C)

Fig.4-7 Freezing curve of nano-graphite composite organic phase change cold storage material

图 4-7 是纳米石墨复合有机相变蓄冷材料的温度—时间曲线，从图中可知，在蓄冷开始 45 分钟后，温度下降到 7.3°C ，这一状态持续了 27 分钟，随后温度开始回升，表明发生过冷的时间很短，这是由于纳米石墨在体系中可作为晶体核，并且可以增强传热，进而促进凝固过程的加快进行。时间在 1.2 小时至 12.5 小时之间时，体系内晶体开始大规模生成，伴有大量相变潜热释放。时间在 12.5 小时以后，体系内温度逐渐恢复到与水浴温度一致，此时主要放出显热，至此相变过程结束。相变过程中没有明显平台期出现，经分析处理温度—时间数据，可以初步得出纳米石墨复合有机相变蓄冷材料的凝固点是 10.1°C ，过冷度为 2.8°C ，相变过程所用时间为 12.5 小时。

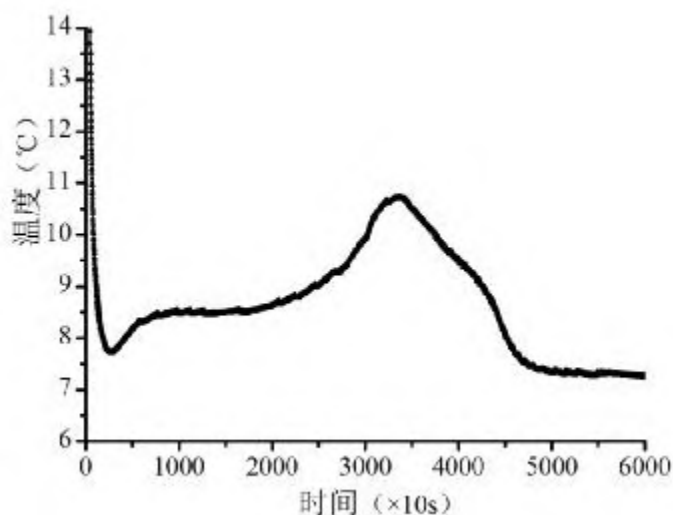


图 4-8 碳纳米管复合有机相变蓄冷材料凝固曲线 (7°C)

Fig.4-8 Freezing curve of carbon nanotubes composite organic phase change cold storage material

图 4-8 是碳纳米管复合有机相变蓄冷材料的温度—时间曲线，从图中可知，在蓄冷开始 1 小时后，温度下降到 7.34°C ，随即开始回升，过冷时间很短，说明碳纳米管有助于促进晶核的产生。时间在 1 小时至 6 小时之间时，晶体产生缓慢，释放的相变潜热较小，在 6 小时至 12.4 小时之间时，开始产生剧烈放热，晶体大规模生产。相变过程比较复杂，并未出现平台期，经分析处理温度—时间数据，可以初步得出碳纳米管复合有机相变蓄冷材料的凝固点在 8.5°C 至 9.5°C 之间，相变过程所用时间为 12.4 小时。

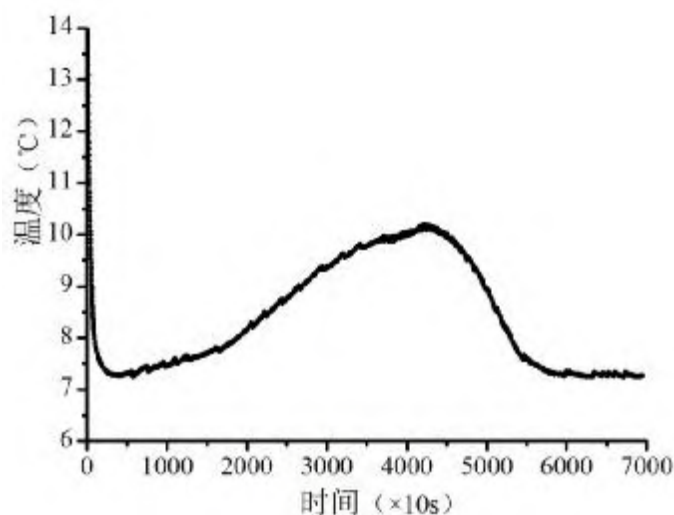


图 4-9 纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料凝固曲线 (7°C)

Fig.4-9 Freezing curve of nano- TiO_2 composite organic phase change cold storage material

图 4-9 是纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料的温度—时间曲线, 从图中可知, 在蓄冷开始 1 小时后, 温度下降到 7.3°C , 这一状态保存了 1 小时, 随后温度开始缓慢回升, 晶体开始形成。时间在 2 小时至 15.3 小时之间时, 体系内温度大幅升高, 说明此时体系内晶体开始大规模生成, 伴有大量相变潜热释放。时间在 15.3 小时以后, 体系内温度逐渐恢复到与水浴温度一致, 此时主要放出显热, 至此相变过程结束。经分析处理温度—时间数据, 可以初步得出纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷材料凝固点是 10.3°C , 过冷度为 3°C , 相变过程所用时间为 15.3 小时。

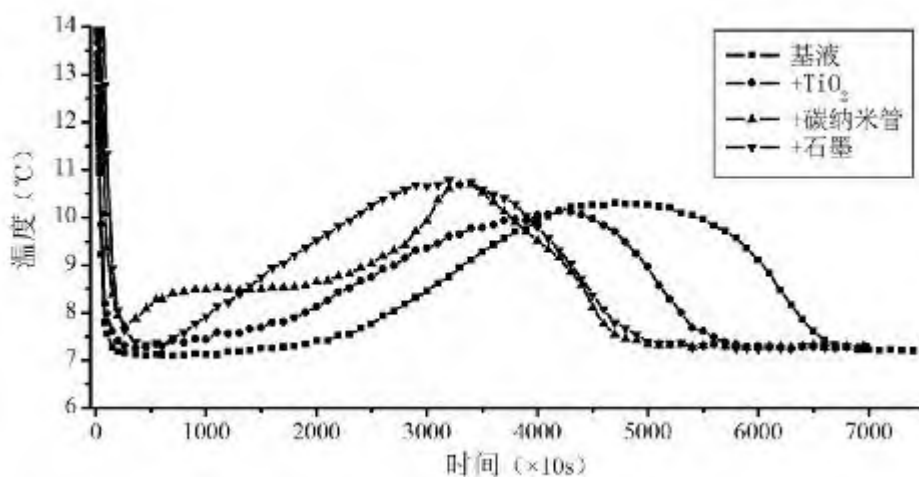


图 4-10 四组相变蓄冷材料凝固曲线对比 (7°C)

Fig.4-10 Contrast of freezing curve of four kinds phase change cold storage material

如图 4-10 所示, 四组相变蓄冷材料在 7℃ 的水浴工况下的凝固曲线对比可知, 在十二醇/癸酸蓄冷介质基液中复合纳米粒子, 对相变温度影响不大, 但可以有效减小过冷度, 缩短过冷时间, 减少蓄冷过程总用时, 在基液中复合纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 可以分别缩短相变蓄冷过程总耗用时间为 30.6%、31.1% 和 15%。

可见, 添加碳纳米管和纳米石墨的效果最为显著, 碳纳米管比纳米石墨的效果略好。但对石墨材料来说, 由于其形态较简单, 在液体介质中的分散相对要容易得多, 由石墨制成的纳米复合溶液具有更好的稳定性。并且, 石墨具有优良的化学稳定性、良好的润滑性。此外, 我国具有丰富的天然石墨资源, 由石墨制成的纳米复合材料成本应更低, 更有利于其推广应用。结合第三章实验所得各组相变材料的相变潜热值及导热系数, 纳米石墨作为添加剂的优势更加明显, 所以选取纳米石墨复合有机相变蓄冷材料作为高温相变蓄冷介质作进一步研究。纳米石墨复合有机相变蓄冷材料热物性见表 4-1 所示。

表 4-1 纳米石墨复合有机相变蓄冷材料热物性参数

Table 4-1 Thermal parameters of nano-graphite composite organic phase change cold storage material

热物性参数项目	纳米复合有机相变蓄冷材料	有机相变蓄冷材料基液	备注
导热系数($\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$)	0.2320	0.1998	较基液高 16.1%
相变潜热(kJ/kg)	163.6	164.4	较基液低 0.5%
相变温度($^\circ\text{C}$)	10.1	10.4	7℃ 水浴
过冷度($^\circ\text{C}$)	2.8	3.25	7℃ 水浴

4.5.2 高温相变蓄冷介质在冰球中的蓄/放冷实验研究

冰球式蓄冷是常用的封装式蓄冷形式, 冰球是由高密度聚乙烯 (硬质 PE) 材料制成的硬质塑胶球, 表面存有多处凹涡, 直径为 100mm, 内充相变溶液作为蓄冷单元, 将许多这种密封的冰球有规则地堆积在蓄冷槽内, 载冷剂流过蓄冷槽而蓄冷或放冷。

本节利用恒温水浴实验台, 对高温相变蓄冷介质在蓄冷冰球内的蓄/放冷特性进行研究, 考察常规冰球在高温相变蓄冷系统中的应用可行性。将高温相变

蓄冷介质充入冰球中，置于恒温水浴。凝固实验水浴温度设为 7°C ，融化实验水浴温度设为 15°C ，所得温度—时间曲线如图 4-11、4-12 所示。

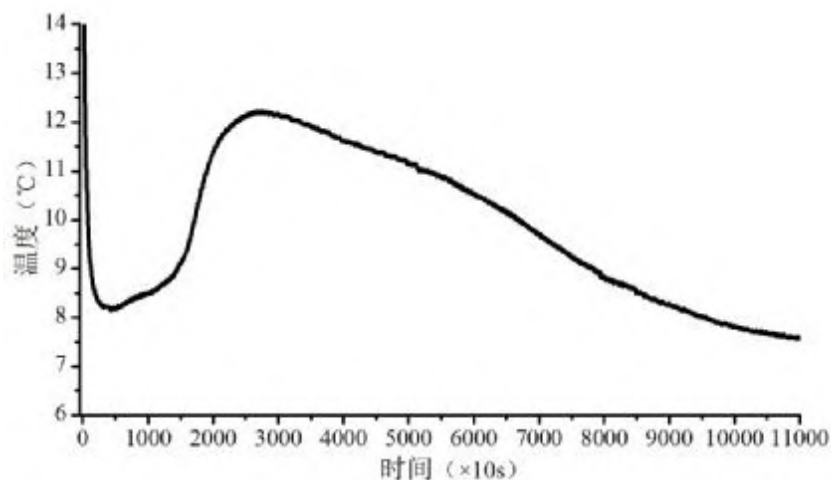


图 4-11 高温相变蓄冷介质在冰球中凝固曲线 (7°C)

Fig.4-11 Freezing curve of high-temperature phase change cold storage medium in cold ball

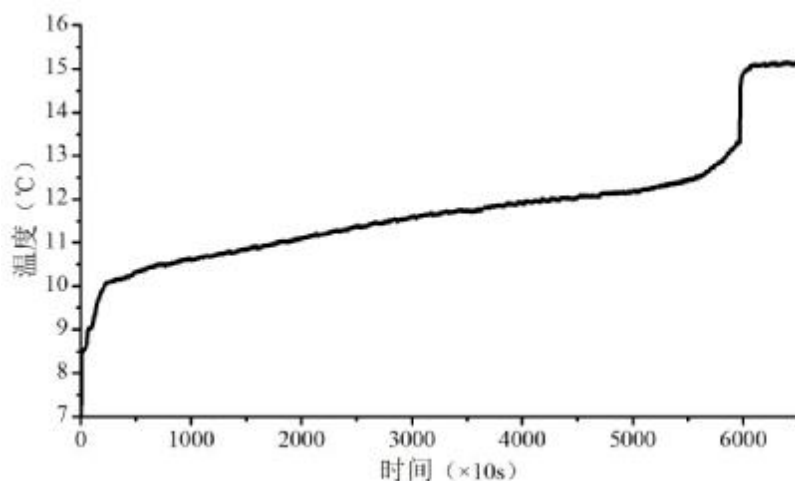


图 4-12 高温相变蓄冷介质在冰球中融化曲线 (15°C)

Fig.4-12 Melting curve of high-temperature phase change cold storage medium in cold ball

由图 4-11 可知，在 7°C 的恒温水浴中，由于冰球体积偏大，高温相变蓄冷介质过冷时间较长，凝固释放的相变潜热不能及时传递到载冷剂中带走，导致介质内部温度长时间高于相变温度，不利于相变过程的进行，凝固总耗时为 20.8 小时。由图 4-12 可知，在 15°C 的恒温水浴中，高温相变蓄冷介质在冰球中缓慢融化，融化时介质温度处于 $10\sim 12.5^{\circ}\text{C}$ 之间，融化总耗时 15.3 小时。

因此，从以上分析可知，由于高温相变蓄冷介质在常规蓄冷用冰球中的蓄/放冷周期过长，不具有实用价值，即常用冰球蓄冷形式并不适用于高温相变

蓄冷应用，这就要求开发新型蓄冷装置来使高温相变蓄冷介质满足实际蓄冷空调系统的要求。

4.5.3 高温相变蓄冷装置设计

为研制满足高温相变空调蓄冷要求的高温相变蓄冷装置，本节实验选取了不同容量的烧瓶及不同直径的试管作为研究对象，利用恒温水浴实验台，测试高温相变蓄冷介质在不同尺寸、类型蓄冷元件内的蓄冷性能，对其温度—时间曲线进行分析，确定蓄冷性能最佳并满足高温相变空调蓄冷要求的蓄冷装置型式。

4.5.3.1 球状蓄冷元件实验研究

为研究高温相变蓄冷介质在不同大小球状蓄冷元件中的蓄冷特性，本节实验将蓄冷介质分别盛装在 50ml、100ml、150ml、250ml 及 500ml 烧瓶中，置于 7℃ 恒温水浴中，测得温度—时间曲线，如图 4-13 所示。

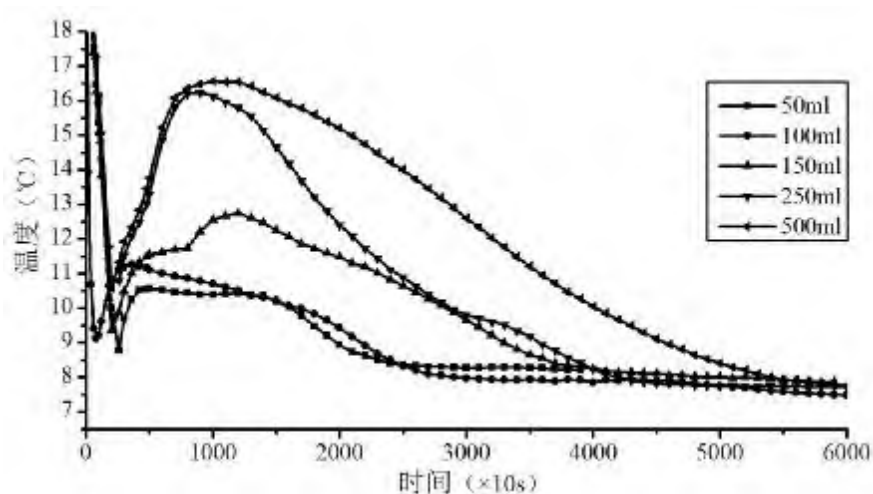


图 4-13 高温相变蓄冷介质在不同容量烧瓶中凝固曲线 (7℃)

Fig.4-13 Freezing curve of high-temperature phase change cold storage medium
in different sizes of flask

由图 4-13 可以看出，高温相变蓄冷介质在 50ml、100ml、150ml、250ml 及 500ml 烧瓶中蓄冷耗时分别为 5.6 小时、6.4 小时、8.3 小时、10 小时、15.6 小时。蓄冷介质在 150ml、250ml 及 500ml 烧瓶中发生相变时，由于容器体积较大，蓄冷介质的导热系数较低，凝固由外向内进行，释放的潜热由于介质的导热性能较差来不及散发载冷剂中，使得烧瓶中心温度高于相变温度，不利相变过程的

进行。蓄冷介质在 50ml、100ml 烧瓶中发生相变时，会在相变温度处或其上方出现一段平台，表明蓄冷过程平稳进行，热量能够及时散出，但是随着蓄冷过程的进行，蓄冷元件容积较小又会导致容器内结晶不均匀从而形成空洞，降低传热性能，从而导致烧瓶内部温度需要更长时间才能降到与水浴温度一致。

4.5.3.2 管状蓄冷元件实验研究

为研究高温相变蓄冷介质在不同大小管状蓄冷元件中的蓄冷特性，本节实验将蓄冷介质分别盛装在 10mm、15 mm、20 mm、25 mm 及 30mm 试管中，置于 7℃ 恒温水浴中，测得温度—时间曲线，如图 4-14 所示。

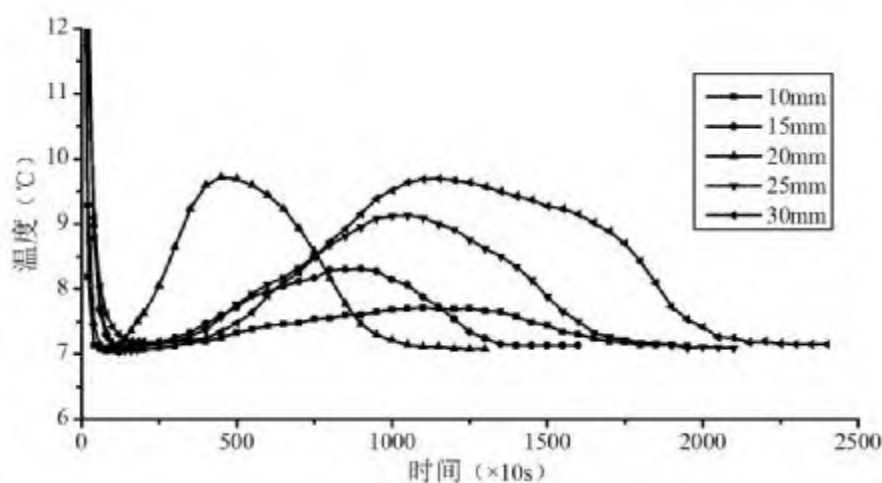


图 4-14 高温相变蓄冷介质在不同直径试管中凝固曲线 (7℃)

Fig.4-14 Freezing curve of high-temperature phase change cold storage medium in different sizes of glass tubes

由图 4-14 可以看出，高温相变蓄冷介质在 10mm、15 mm、20 mm、25 mm 及 30mm 试管中蓄冷耗时分别为 4.7 小时、3.5 小时、2.5 小时、3.6 小时、5.6 小时。分析可知，由于容器体积小，与载冷剂接触面积大，散热迅速，蓄冷介质在试管中的相变时间远远低于在烧瓶中的相变时间，且相变过程平稳，相变过程中介质温度始终保持在相变温度以下，当试管直径大于等于 20mm 时，随着试管直径的减小，蓄冷时间显著缩短，当试管直径小于 20mm 时，试管直径的减小反而不利于蓄冷过程的进行，蓄冷时间反而增长，这是由于管径较细，管内介质始终处于比相变温度低很多的温度范围内，发生严重的过冷，不利于晶体的形成。

从前文实验综合分析可知，蓄冷元件大小及构型对高温相变蓄冷介质的蓄冷特性及蓄冷时间有很大影响。蓄冷介质在管状蓄冷元件内的蓄冷特性优于其在球状蓄冷元件内的蓄冷特性，且其在直径 20mm 的试管中具有最短的蓄冷时间和良好的蓄冷特性。

4.5.3.3 高温相变蓄冷装置设计

根据前文实验研究结果，将高温相变蓄冷装置设计为冰管式蓄冷单元。高温相变蓄冷冰管为长 100mm、直径 20mm 圆柱型，由高密度聚乙烯（硬质 PE）材料制成硬质塑胶外皮，表面粗糙，顶部预留注液口，内充纳米石墨复合有机相变蓄冷材料作为高温相变蓄冷介质，注液结束采用超声焊接封堵注液口。其性能参数见表 4-2，形状尺寸如图 4-15 所示。

表 4-2 高温相变蓄冷冰管性能参数

Table4-2 Performance parameter of high-temperature phase change cold storage tube

性能项目	数值	备注
外壳		高密度聚乙烯
溶液		纳米石墨复合有机相变蓄冷介质
长度×外径/mm	100×20	
液重/g	23.6	
总体积/cm ³	31.8	
内容积/cm ³	27.6	
潜热/(kJ/个)	3.79	
每 kWh 所需个数/[个/(kW·h)]	950	
换热表面积/[m ² /(kW·h)]	6.56	
每 m ³ 空间堆放个数/(个/m ³)	16000	
相变温度/℃	10.1	7℃恒温水浴条件下

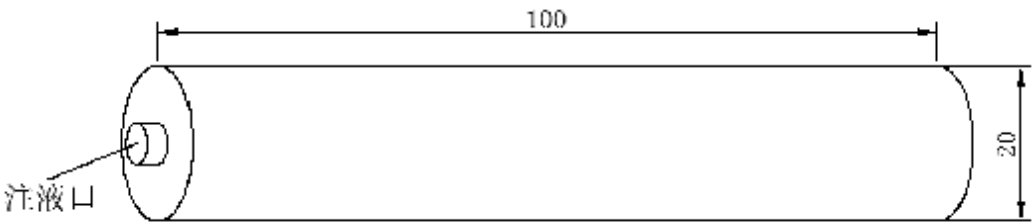


图 4-15 高温相变蓄冷冰管

Fig.4-15 High-temperature phase change cold storage tube

高温相变蓄冷空调原理是，在常规空调系统中附加一个蓄冷槽，槽内装有许多以万计甚至几十万个高温相变蓄冷冰管，槽内上下各有一排均流管，载冷剂溶液充满整个冰槽，冰管悬浮在载冷剂溶液中，载冷剂溶液呈层流状态，通过蓄冷槽内冰管之间的空隙缓慢流动，和冰管进行充分冷热交换，将冰管内的高温相变蓄冷介质冻结以储存冷量或凝固态的相变物质融化以 0 释放冷量。

4.5.3.4 高温相变蓄冷冰管蓄/放冷特性

为研究高温相变蓄冷冰管在不同温度工况下的蓄/放冷性能，本节实验利用恒温水浴实验台，测试高温相变蓄冷元件在不同水浴温度下的蓄/放冷性能，为高温相变蓄冷冰管在蓄冷空调系统中的应用提供数据参考。

实验中设定蓄冷工况温度为 6℃、7℃、8℃、9℃，放冷工况温度为 13℃、14℃、15℃，得到其温度—时间曲线如图 4-16、图 4-17 所示。

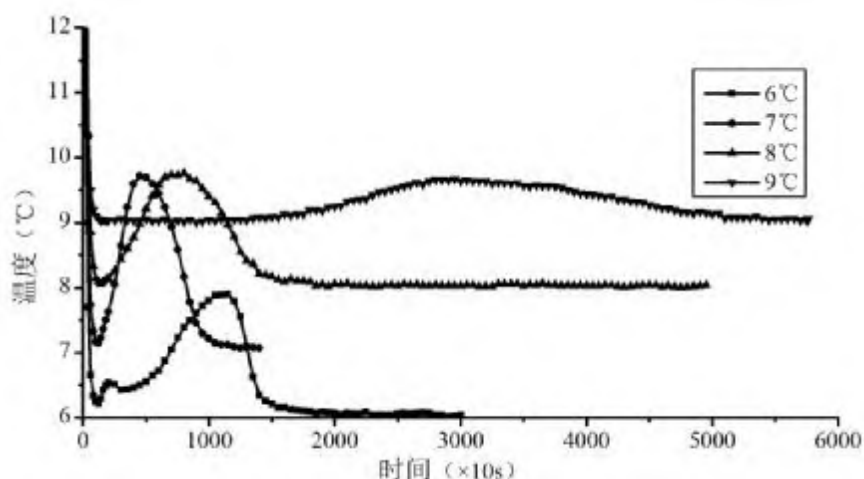


图 4-16 高温相变蓄冷冰管不同温度下蓄冷曲线

Fig.4-16 Cold storage curves of high-temperature phase change cold storage tube under different temperature

由图 4-16 可知，高温相变蓄冷冰管在 6℃~9℃的水浴工况下均能发生相变，蓄冷过程所用时间分别为 3.9 小时、2.5 小时、3.3 小时、13.8 小时，6℃~8℃水浴条件下均能在 4 小时内完成蓄冷，7℃工况时蓄冷时间最短，高于 7℃时蓄冷时间明显增长，当水浴温度为 9℃时，由于水浴温度与相变温度温差较小，热传导进行缓慢，导致过冷时间长，相变过程进行非常缓慢。当低于 7℃时，过冷度增大同样会导致蓄冷时间增长，即水浴温度比相变温度过低不利于相变介质凝结。

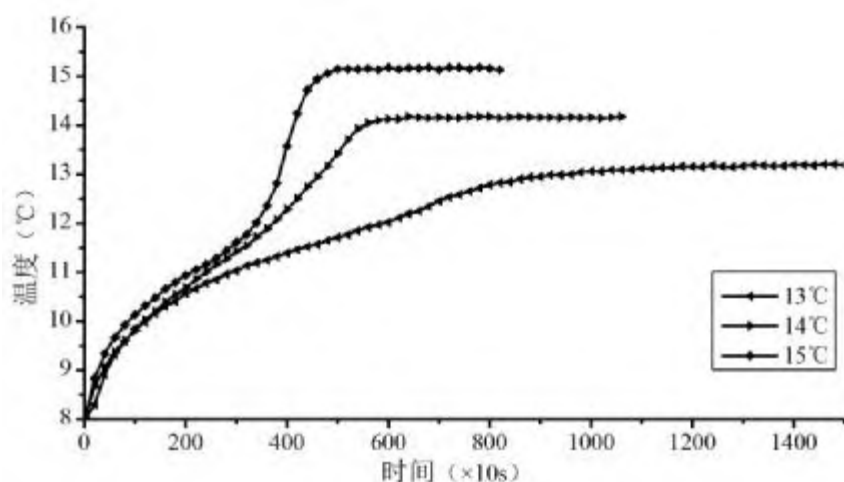


图 4-17 高温相变蓄冷冰管不同温度放冷曲线

Fig.4-17 Cold release curves of high-temperature phase change cold storage tube under different temperature

由图 4-17 可知, 高温相变蓄冷冰管在 13℃、14℃、15℃的水浴工况下, 放冷过程所用时间分别为 2.3 小时、1.25 小时、0.9 小时, 融化过程中介质温度处于 10℃~12.5℃之间。结果表明, 高温相变蓄冷冰管放冷速率很快, 放冷时间远小于蓄冷时间。

综上可知, 高温相变蓄冷冰管可在 7℃~8℃水浴环境下可在 3.3 小时内完成相变蓄冷过程, 在 13℃~15℃水浴环境下放冷时间小于 2.3 小时, 其相变温度条件符合常规空调系统的出水设计温度 (7℃), 相变时间满足高温相变蓄冷装置用来蓄存空调系统多余冷量、减少制冷主机运行时间、转移高峰负荷的研制初衷。

4.6 本章小结

本章通过搭建恒温水浴实验台, 分别测试 7℃水浴温度下一定量十二醇/癸酸蓄冷介质基液及第二章制备的纳米复合相变溶液的蓄冷特性, 对其温度—时间曲线进行分析, 结合第三章相变潜热和导热系数的结果, 综合考虑确定纳米石墨复合有机相变蓄冷材料作为高温相变蓄冷最佳相变介质。

通过对高温相变蓄冷介质在蓄冰冰球及不同尺寸、类型蓄冷元件内的蓄冷性能进行测量, 确定最佳的蓄冷元件尺寸构型为长 100mm、直径 20mm 的圆柱型, 采用高密度聚乙烯材料进行封装, 构成高温相变蓄冷冰管, 对其在不同温

度工况下的蓄/放冷性能进行测试，从结果可知其相变温度、相变时间、相变热等参数符合高温蓄冷空调系统对蓄冷装置的要求。

第五章 高温相变蓄冷装置运行稳定性实验研究

热稳定性^[87]，是指相变材料经一系列的凝固—融化过程后的热力学性质如相变热、相变温度、过冷度等的变化情况。稳定性越好，意味着可重复使用的次数越多，对于蓄冷系统而言，蓄冷介质热稳定性好意味着系统运行稳定、使用寿命延长，从而节省投资及运行维护费用，所以，此参数对于工程应用具有重大的实际意义。

为研究研制的高温相变蓄冷装置——高温相变蓄冷冰管在蓄冷空调系统实际运行稳定性，对其在蓄冷器中的蓄/放冷过程进行实验研究。设计并搭建小型蓄冷空调系统实验台，进行冰管在蓄冷器中蓄冷工况和放冷工况的实验研究，结合对高温相变蓄冷介质的 DSC 测试结果，确定高温相变蓄冷冰管在实际蓄冷空调系统中的运行效果及热稳定性，为实际工程应用提供基础研究及数据参考。

5.1 实验目的

本实验研究目的是利用蓄冷空调系统实验台，对高温相变蓄冷冰管在蓄冷器内进行整体性能测试，包括蓄/放冷时间、相变过程以及相变材料在长期循环交变工况下的稳定性和可重复性等测试，结合 DSC 对高温相变蓄冷介质进行相变热、相变温度测试，验证其蓄/放冷特性实际应用价值及运行稳定性。

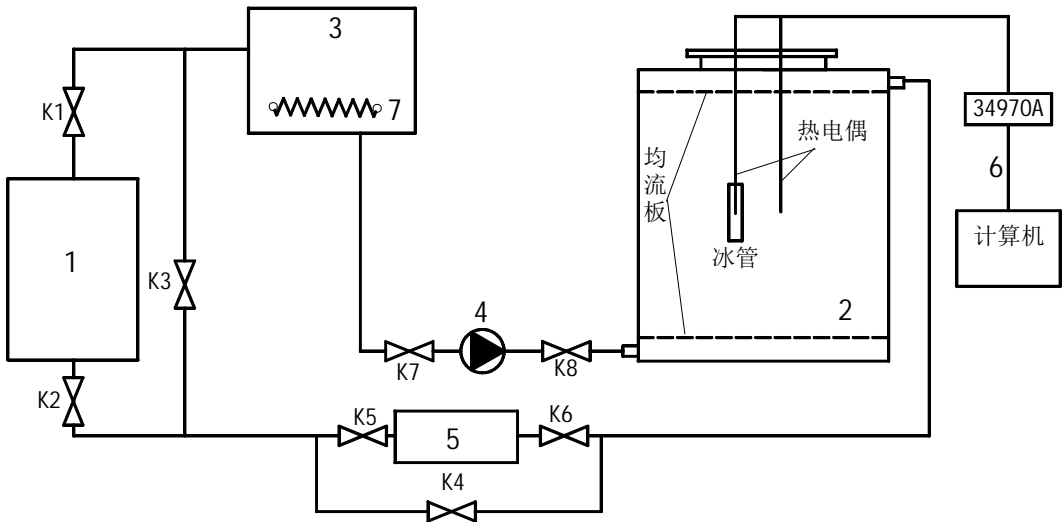
5.2 实验系统概况

蓄冷空调实验系统主要由制冷主机、蓄冷器、膨胀水箱、循环水泵、放冷装置、温度测量装置、管道阀门等组成。蓄冷系统实验台实物图如图 5-1，示意图如图 5-2。



图 5-1 蓄冷空调实验系统实物图

Fig.5-1 Photo of Cold storage system test bench



1-制冷主机；2-蓄冷器；3-膨胀水箱；4-循环水泵；5-放冷装置；
6-温度测量装置；7-电加热器；K1~K8-阀门

图 5-2 蓄冷系统实验台示意图

Fig.5-2 Cold storage system test bench scheme

(1) 制冷主机

在实验过程中，制冷主机主要用于冷却载冷剂，为蓄冷装置提供实验所需的设定温度，将相变产生的热量带走，同时要便于实验操作和实验台搭建。本实验系统采用一台广州中宇冷气科技发展有限公司生产的风冷式冷水机组作为制冷主机。该冷水机组通过控制面板，可实现冷媒出口温度-5℃以上的温度调节，用于高温相变蓄冷冰管蓄/放冷特性的实验研究。其具体参数如表 5-1 所示。

表 5-1 制冷主机参数

Table5-1 Parameters of refrigerator

项目	参数
制冷量/制热量	3.5kW/kW
制冷剂	R22 /1.1kg
制冷/制热输入功率	2.18kW/kW
冷水流量	1m ³ /h
冷水阻力	38kPa
最大输入功率	2.96kW
电源	220V/50Hz

(2) 蓄冷器

蓄冷器由蓄冷槽、蓄冷元件和均流板等组成。蓄冷槽采用 5mm 厚的不锈钢板制造，为一外包聚氨酯保温层（厚 100mm）的竖放密闭圆柱体容器，蓄冷槽内横截面直径为 0.6m，高度为 0.7m，体积为 0.198m³，其顶部用法兰密封连接，法兰直径 0.3m，便于蓄冷槽的拆卸及蓄冷元件的填装。载冷剂为乙二醇水溶液，水流在蓄冷元件之间穿行，蓄冷元件为装有配置好的纳米石墨复合有机相变蓄冷材料的高温相变蓄冷冰管。蓄冷槽的上、下部均装有均流板，均流板上布满均匀分布的小孔，以便使水流较均匀通过蓄冷器，与蓄冷元件内的相变材料进行充分的热交换，

(3) 膨胀水箱

接近载冷剂水泵入口侧的位置设置一个尺寸为 0.4m×0.3m×0.3m 的膨胀水箱，将它放置于系统最高点以上 1m 处，其目的是：1）通过水箱补充系统在运行过程中可能由于滴漏现象造成的载冷剂损失；2）在系统蓄/放冷过程中，可补偿系统中载冷剂由于温度变化造成的体积变化；3）及时排除系统内不凝性气体；4）利用膨胀箱到系统的静压液柱使载冷剂循环泵正常工作；5）通过在膨胀水箱中装设电加热器，可以模拟融冰时热负荷。

(4) 循环泵

蓄冷系统的循环泵选用的是上海嘉兴泵业有限公司生产的不锈钢微型增压泵，最高扬程 18m，最大流量 35L/min，额定功率为 260W。用于提供载冷剂循环动力所用。

(5) 放冷装置

放冷末端装置选用的是 1.5P 空调室内机，可用于释放系统蓄存的冷量。在膨胀水箱中装设 2kW 电加热器，可模拟放冷工况时的热负荷。

(6) 温度测量装置

采用 Agilent（安捷伦）数据采集仪 34970A 采集温度数据。测温传感器选用 T 型铜-康铜热电偶，经二等标准温度计标定，误差为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

(7) 系统管路及阀门

本实验系统管道采用的是 PPR 管，管件采用 PPR 管件及不锈钢管件。系统采用 PPR 管连接，尽可能的避免了管道连接时因连接件过多而容易发生的渗漏现象。阀门选用流量调节灵活、全开阻力较小的蝶阀。由于其操作简便、迅速，因此可以很方便的转换整个系统的运行工况。同时在蓄冰罐的最高点设置手动放气阀，在系统最低点，设置排污管和阀门，以便系统清洗。

5.3 实验方法及过程

蓄冷空调系统实验流程图如图 5-2 所示。

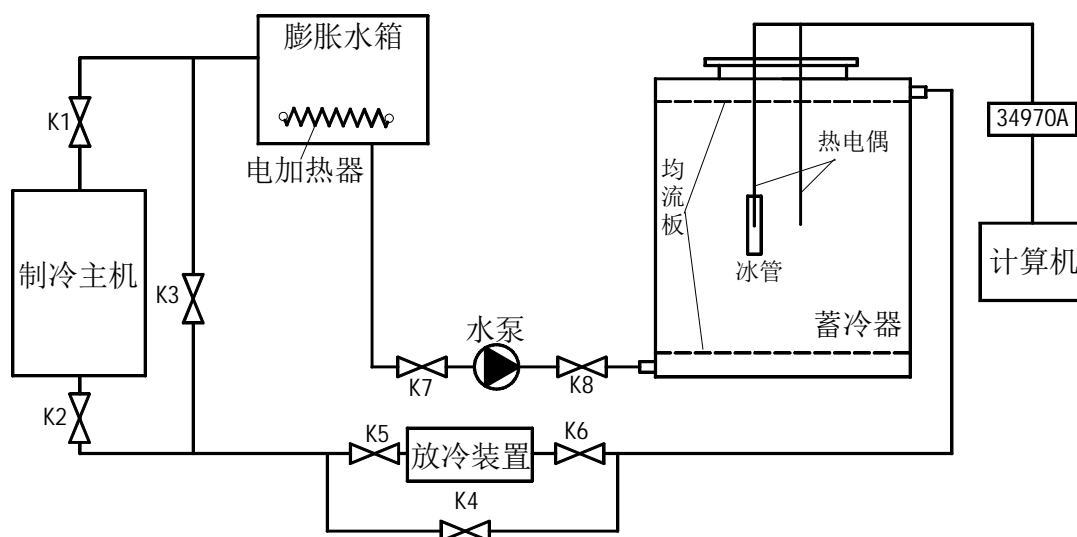


图 5-3 蓄冷空调系统实验流程图

Fig.5-3 Experimental flow chart of cold storage system

蓄冷流程：

蓄冷开始时，关闭阀门 K3、K5、K6，打开蓄冷系统管路中其他各阀门。

开启制冷主机，设定实验所需温度，载冷剂经制冷主机降温后，送入膨胀水箱，

再从蓄冰器下侧管路利用循环水泵泵入，经过与蓄冷元件内的蓄冷介质换热，从上侧出口管路流出，重新回到制冷机，随后进入下一个循环。

放冷流程：

关闭阀门 K1、K2、K4，打开蓄冷系统管路中其他各阀门，载冷剂经放冷装置或电加热器加热后达到实验所需温度，通过水泵，从蓄冰器下侧管路流入，经过与蓄冷元件内蓄冷介质换热，从上侧管路流出回到膨胀水箱，随后进入下一个循环。

实验中所有的数据都通过数据采集系统进行采集，并以 EXECL 的格式保存到计算机，以便后期处理分析。

实验步骤如下：

1、对蓄冷空调实验系统进行调试工作，确定系统各组成部分工况运转正常。

2、高温相变蓄冷冰管蓄冷实验步骤：

(1) 关闭阀门 K3、K5、K6，开启其他阀门，通过蓄冰器上部的放气阀排出系统中的气体。开启循环水泵，等待系统运行稳定。

(2) 在制冷主机控制面板设定冷冻水温度为蓄冷元件蓄冷实验所需温度 7℃，开启制冷主机，开始蓄冷。

(3) 开启数据采集仪，开始蓄冷数据采集。

(4) 当冰管内介质温度在一段时间内与蓄冷槽内水温相差很小时，表明蓄冷介质相变过程已基本完成，关闭冷水机组及循环水泵，结束蓄冷。

(5) 关闭数据采集仪，停止数据采集，保存实验数据。

3、高温相变蓄冷冰管放冷实验步骤：

(1) 关闭阀门 K1、K2、K4，开启其他阀门，开启放冷装置，调节电加热器，待载冷剂温度达到蓄冷元件放冷所需温度 15℃。

(2) 开启数据采集仪，开始放冷数据采集。

(3) 当冰管内介质温度在一段时间内与蓄冷槽内水温相差很小时，可认为放冷过程结束，关闭循环水泵。

(4) 关闭数据采集仪，停止数据采集，保存实验数据。

4、在相同工况下，重复 2、3 步骤 50 次，考察高温相变蓄冷冰管运行稳定性。

5.4 实验结果与分析

高温相变蓄冷冰管在 7℃ 的蓄冷实验工况下得到的初始时及重复 50 次后的温度—时间曲线如图 5-4 所示，在 15℃ 放冷实验工况下的得到的初始时及重复 50 次后的温度—时间曲线如图 5-5 所示。

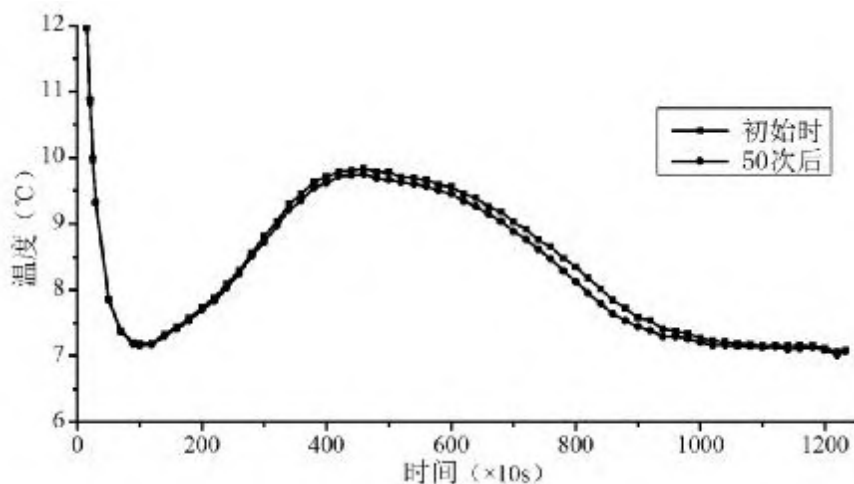


图 5-4 高温相变蓄冷冰管凝固曲线对比 (7℃)

Fig.5-4 Contrast of freezing curves of high-temperature phase change cold storage tube before and after 50 times operation

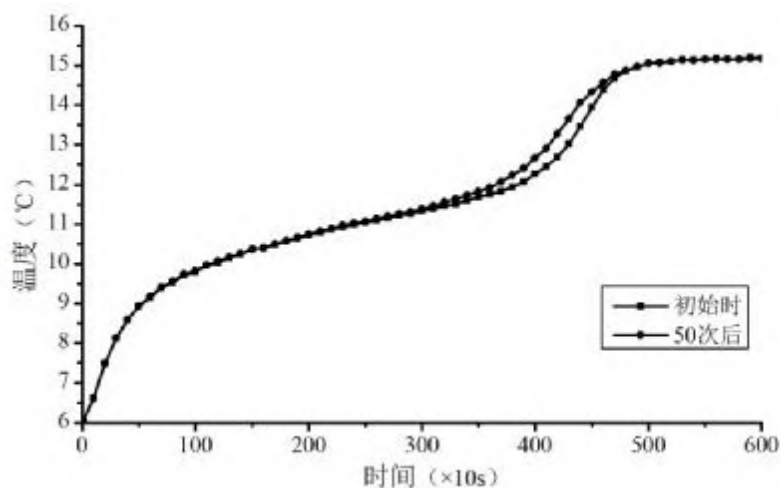


图 5-5 高温相变蓄冷冰管融化曲线对比 (15℃)

Fig.5-5 Contrast of melting curves of high-temperature phase change cold storage tube before and after 50 times operation

由图 5-4、5-5 可知，实验初始时，高温相变蓄冷冰管凝固曲线与融化曲线与恒温水浴结果保持一致，凝固时管内温度保持在 7.3℃~10℃ 之间，融化时管内温度保持在 9℃~12℃，蓄冷时间和放冷时间分别为 2.3 小时和 0.86 小时，恒温水浴实验结果略有缩短，这是由于蓄冷器内水流动增大了对流换热系数，

有利于促进相变过程进行。经过 50 次重复相变过程后，高温相变蓄冷介质在温度—时间曲线上没体现出明显的变化。在同实验水平下，曲线的走势趋向一致，重合性很好。蓄冷介质凝固温度略有降低，相变热减小，相变时间缩短，但变化幅度不大。

利用 DSC 测试初始时及重复相变 50 次后蓄冷介质的相变温度、相变潜热，其结果见图 5-6～图 5-7。

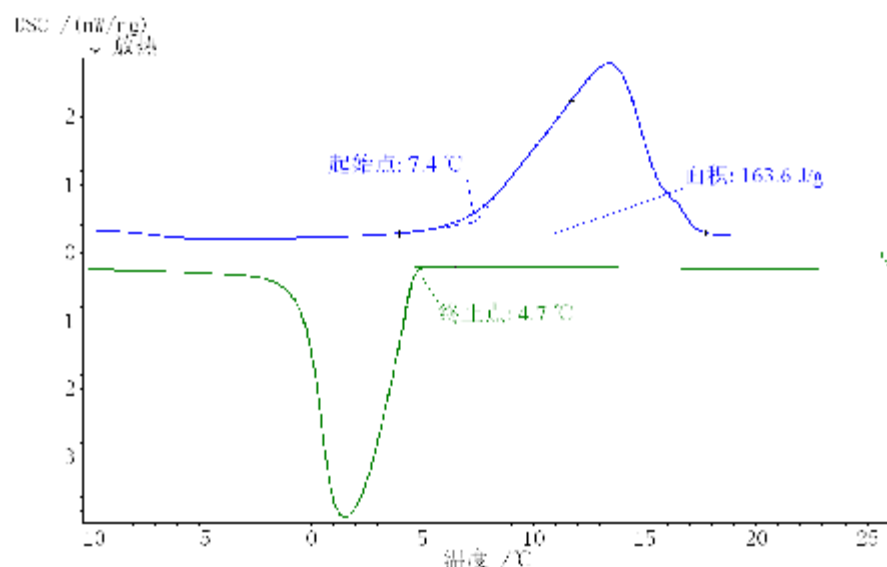


图 5-6 高温相变蓄冷介质初始时 DSC 曲线

Fig.5-6 DSC curves of high-temperature phase change cold storage medium at the very start

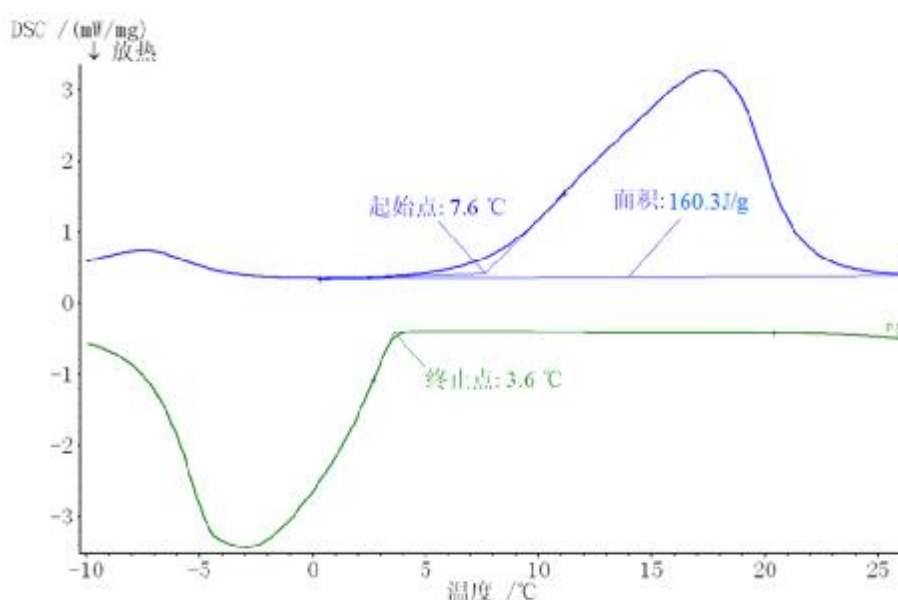


图 5-7 高温相变蓄冷介质重复 50 次后 DSC 曲线

Fig.5-7 DSC curves of high-temperature phase change cold storage medium after 50 times operation

由图 5-6、5-7 可知，高温相变蓄冷介质经过重复相变过程后，DSC 测试结果表明，介质凝固温度降低 1.1°C ，融化温度升高 0.2°C ，相变潜热为 160.3kJ/kg ，比初始时降低 2%，与高温相变蓄冷冰管在蓄冷器中测试结论一致。

由此可见，高温相变蓄冷冰管在蓄冷器实际运行效果稳定良好，其相变温度、蓄/放冷时间、相变热满足高温相变蓄冷工况要求，经长时间交变重复工况运行后，相变潜热和相变温度变化很小，表明其高温相变蓄冷冰管运行性能稳定可靠。

5.5 本章小结

本章是在上一章恒温水浴实验研究的基础上，进一步用实验的方法来对高温相变蓄冷冰管在蓄冷空调系统中的运行稳定性进行研究，并将实验所得结果与 DSC 测试结果进行比较。

通过自行搭建了小型蓄冷空调系统实验台，对高温相变蓄冷冰管蓄冷 (7°C) 和放冷 (15°C) 两种工况分别进行了 50 次重复实验，将实验初始时温度—时间曲线与重复相变 50 次后曲线进行对比分析，发现相变温度、相变热、相变时间符合高温相变蓄冷应用的条件，经过 50 次的交变循环工况后，相变热略有降低，但幅度不大。对初始时及循环 50 次后蓄冷介质做 DSC 测试，得到结论与实验一致，相变潜热减少 2%。证明了高温相变蓄冷冰管各项相变参数满足高温相变蓄冷要求，在长期交变工况下具有良好的稳定性

第六章 结论与展望

结论

本文针对现有空调负荷动态变化、制冷机系统低负荷和低效率运行的现状,以制冷机高效节能运行和电力移峰填谷为目标,利用相变温度在 7~12℃ 范围内有机相变蓄冷介质的相变潜热特性,研制一种高温相变蓄冷装置,可将其直接匹配在既有空调系统中,通过蓄冷介质液—固相变过程将制冷机多余的制冷量储存起来,维持制冷机组在设计工况下高效运行;再通过蓄冷介质固—液相变过程,将储存的冷量释放出来,满足建筑物空调或生产工艺用冷需求,蓄冷装置放冷过程中使制冷机组停止运行。高温相变蓄冷装置的应用使制冷机组能始终在设计工况下高效节能运行,减少运行时间,达到节能、省电、降耗的效果,具有可观的节能改造工程应用前景和明显的经济环境效益。

通过对符合高温相变蓄冷工况的有机相变蓄冷材料强化传热技术与机理、热物性、高温相变蓄冷装置设计、高温相变蓄冷装置相变过程蓄/放冷特性及运行稳定性进行了实验研究。

通过本文的研究,可得到以下结论:

(1) 针对有机相变蓄冷介质导热系数低的问题,对其进行了改性研究来强化传热,通过在有机相变蓄冷材料——十二醇/癸酸体系中复合一定量的纳米石墨、碳纳米管或纳米 TiO_2 粒子,形成纳米复合有机相变蓄冷材料。对纳米复合有机相变蓄冷材料中纳米粒子分散稳定性机理进行分析,通过对纳米粒子浓度、分散剂类型、超声时间、最佳超声时间下分散剂浓度分别对分散稳定性影响的实验研究,得到分散稳定的纳米复合有机相变蓄冷材料的制备方法。质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨复合有机相变蓄冷介质最佳超声时间为 70min,分散剂采用司班 80,其最佳质量浓度为 0.1g/L;质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管复合有机相变蓄冷介质最佳超声时间为 80min,分散剂采用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS),其最佳质量浓度为 0.2g/L;质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO_2 复合有机相变蓄冷介质最佳超声时间为 100min,分散剂采用硬脂酸,其最佳质量浓度为 0.8g/L。

(2) 采用差示扫描量热仪 (DSC) 对有机相变蓄冷材料十二醇/癸酸体系基液、质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨复合蓄冷材料、质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管复合蓄冷材料及质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO_2 复合蓄冷材料进行了相变潜热和

相变温度的测量。结果表明：在基液中复合纳米纳米石墨、碳纳米管和纳米 TiO_2 后，复合材料的融解热要比蓄冷材料基液略低，不过降低幅度不大；融化温度降低，凝固温度升高。

采用瞬态板热源法（Hot Disk）测量四组相变材料的导热系数，测量结果表明：由于纳米粒子对基液基础结构的改变以及微运动效应，在液态基液中添加纳米粒子显著增加了其导热系数，加入质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨可以使其导热系数提高 16.1% ，加入质量浓度为 0.4g/L 的碳纳米管可以使其导热系数提高 21.9% ，加入质量浓度为 0.8g/L 的纳米 TiO_2 可以使其导热系数提高 5.7% 。

（3）通过搭建恒温水浴实验台，分别测试 7°C 水浴温度下一定量十二醇/癸酸蓄冷介质基液及第二章制备的纳米复合相变溶液的蓄冷特性，对其温度一时间曲线进行分析，综合材料的热物性参数考虑确定质量浓度为 0.2g/L 的纳米石墨复合有机相变蓄冷材料作为高温相变蓄冷最佳相变介质。对高温相变蓄冷介质在蓄冰冰球及不同尺寸、类型蓄冷元件内的蓄冷性能进行测量，确定最佳的蓄冷元件尺寸构型为长 100mm 、直径 20mm 的圆柱型，采用高密度聚乙烯材料进行封装，构成高温相变蓄冷冰管，对其在不同温度工况下的蓄/放冷性能进行测试，从结果可知其相变温度、相变时间、相变热等参数符合高温蓄冷空调系统对蓄冷装置的要求。

（4）通过搭建小型蓄冷空调系统实验台，进一步用实验的方法来对高温相变蓄冷冰管在蓄冷空调系统中运行稳定性进行研究，在蓄冷（ 7°C ）和放冷（ 15°C ）两种工况下分别进行了 50 次重复实验，将实验初始时温度一时间曲线与重复相变 50 次后曲线进行对比分析，发现相变温度、相变热、相变时间符合高温相变蓄冷应用的条件，经过 50 次的交变循环工况后，相变热略有降低，但幅度不大。对初始时及循环 50 次后蓄冷介质做 DSC 测试，得到结论与实验一致，其相变潜热和相变温度基本保持稳定，说明高温相变蓄冷材料运行稳定性很好，具有较高的应用价值。

本文的创新之处在于:

(1) 利用高导热系数的纳米粒子对有机相变蓄冷材料进行改性,通过分散剂及超声振荡方法,制备了分散稳定的纳米复合有机相变蓄冷材料,其导热系数有了较大提高。

(2) 高温相变蓄冷冰管蓄/放冷特性结果表明其易于与既有空调系统结合,不需改变原运行工况和系统构成,降低既有空调系统节能改造费用。

(3) 通过在空调系统中匹配高温相变蓄冷装置,实现制冷主机与蓄冷装置交替供冷,可维持制冷机组高效运转,节省运行费用,具有很高的实际应用价值。

课题展望

高温相变蓄冷技术是一种具有很高应用价值的节能技术,是空调系统节能重要发展方向之一。本文虽然在高温相变蓄冷介质、强化传热、蓄冷装置设计、蓄/放冷过程的动态特性研究等方面作了较为系统的研究,但距高温相变蓄冷技术真正走向大规模实际应用,节约能源,服务社会,还有很多工作要做,于是在总结的同时,提出以下展望:

(1) 本文中高温相变蓄冷介质中的十二醇、癸酸价格较高,工程应用存在成本高问题。后期研究可以在分子动力学理论,分子模拟,结晶学理论等理论的指导下,寻找性能优异、价格低廉、来源广泛的适合高温相变蓄冷的材料,并在制备工艺和封装技术等方面研究出更经济的方法,从而降低成本。

(2) 进一步研究高温相变蓄冷材料的强化传热技术,传热性能直接影响蓄冷系统体积及效果。

(3) 选择典型的蓄冷应用工程,将高温相变蓄冷装置加入到原有制冷机系统中,结合供冷需求动态变化,建立蓄冷装置与原制冷机的匹配方式、运行调控策略及技术经济性评价方法。

参考文献

- [1] 司小雷. 我国的建筑能耗现状及解决对策[J]. 建筑节能, 2008(2):71-75
- [2] 刘蓉莉, 黄晓鸣. 展蓄冷空调技术、推动电网移峰填谷[J]. 节能技术, 2004(1):39-41
- [3] 李金平, 王如竹, 郭开华. 蓄冷空调技术及其发展方向探讨[J]. 能源技术, 2003, 23(3):119-121。
- [4] 叶水泉, 方斌东. 冰蓄冷空调技术[J]. 制冷空调与电力机械, 2004, 25(1):72-79
- [5] 刘莹等. 冷水机组部分负荷性能分析[J]. 制冷, 2000, 19(4): 63-67
- [6] 华泽钊, 刘道平等. 蓄冷技术及其在空调工程中的应用[M]. 科学出版社, 1997 年
- [7] 方贵银. 蓄能空调技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006
- [8] Amar M. Khudhair, Mohammed M. Farid. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. Energy Conversion and Management, Volume 45, Issue 2, January 2004, Pages 263-275
- [9] Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 13, Issue 2, February 2009, Pages 318-345
- [10] 刘刚. 封装无机盐冰板蓄释冷特性研究[D]. 西安科技大学. 2007.5
- [11] 周庆东. 星级饭店空调系统选型优化研究[D]. 大连理工大学硕士学位论文. 2005.4
- [12] 李兴仁, 童明伟. 共晶盐低温蓄冷材料的实验[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(8):113-115
- [13] 李兴仁. 低温相变蓄冷材料及其蓄冷特性的实验研究[D]. 重庆大学硕士学位论文. 2004.4
- [14] 郭开华. 气体水合及其在空调蓄冷技术中的应用[J]. 制冷, 1994(2):22-28
- [15] 方贵银. 蓄冷空调工程实用新技术[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2000
- [16] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage : Heat storage material[J]. Solar Energy ,1983 ,30 (4) :313

- [17]于永生.珍珠岩复合相变储能材料制备与应用研究[D].信阳师范学院硕士学位论文. 2011
- [18]胡孝才.有机二元混合相变蓄冷材料实验研究[D].广州大学硕士学位论文.2010.4
- [19]方贵银.蓄冷空调技术[M].北京:机械工业出版社,2004
- [20]杜艳利,何世辉,肖睿等.直接蒸发内融式冰蓄冷空调的蓄冷和释冷特性.制冷学报. 2007, 28(3): 31-35
- [21]梅海峰,吕春花.冰片滑落式冰蓄冷系统优化运行的探讨. 制冷与空调.2008, 8(1):43-45
- [22]Siegel R.Solidification of low conductivity factor material containing dispersed high conductivity factor particles.Int J.Heat Mass Transfer,1977,20:1087-1089
- [23]Hoogendoorn C J, Bart G C J.Performance and Modeling of Latent heat stores [J] .Solar Energy,1992,48:53-58
- [24]Khan M A , Rohatgi P K. Numerical solution to a moving boundary problem in a composite medium[J] . Numer Heat Transfer,1994,25 (2):209
- [25]Met tawee E B S , Assassa G M R . Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system[J] . Solar Energy,2007,81 (7) :839
- [26]Jun Fukai; Makoto Kanou, Yoshikazu Kodama, Osamu Miyatake. Thermal Conductivity Enhancement of Energy Storage Media Using Carbon Fibers. Energy Conversion and Management. 2000,41(14): 1543-1556
- [27]Ettouney HM, Alatiqi I, Al-Sahali M, Al-Ali. S A Heat Transfer Enhancement by Metal Screens and Metal Spheres in Phase Change Energy Storage Systems. Renewable Energy,2004,29(6): 841-860
- [28]Ettouney HM, Alatiqi I, Al-Sahali M, Al-Hajree K. Heat Transfer Enhancement in Spherical Shells of Phase Change Energy Storage.Eng Convers Mgmt 2003
- [29]Ettouney HM, El-Dessouky H, Al-Ali A. Energy Storage and Release from Spherical Capsules of Phase Change Materials. ASME Trans, Solar Energy 2003
- [30]Ettouney HM, El-Dessouky HT, Al-Kandari E. Energy Storage and Release Cycles in Vertically Aligned Latent Heat Energy Storage System. Ind Eng Chem Res 2004(43): 5350-5357

- [31] Ettouney HM, Alatiqi I, Al-Sahali M, Al-Hajree K. Heat Transfer Enhancement in Energy Storage in Spherical Capsules Filled with Paraffin and Metal Beads. *Energy Conversion and Management*. 2006, 47(2): 211-228
- [32] 朱询, 廖强, 李隆键, 龚伟. 添加物对石蜡相变螺旋盘管蓄热器蓄热和放热性能的影响[J]. *热科学与技术*. 2005, 4(1)
- [33] 张寅平, 胡汉平, 孔祥冬等. 相变储热理论与应用[M]. 中国科技大学出版社. 1996
- [34] 谢望平, 汪南, 朱冬生等. 相变材料强化传热研究进展[J]. *化工进展*. 2008, 27(2): 190-195
- [35] 崔勇. 提高有机相变贮能材料导热系数的应用研究[D]. 河北工业大学硕士学位论文. 2004.3
- [36] 付江辉. 有机蓄热相变材料的热化学研究[D]. 北京化工大学硕士研究生学位论文. 2004.5
- [37] Cabeza L F, Mehling H, Hiebler Setal. Heat transfer enhancement in water when used as PCM in thermal energy storage[J]. *Appl Therm Eng*, 2002, 22 (10) : 1141
- [38] Sari A , Karaipekli A Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 109 (223): 459
- [39] Bugaje I M. Enhancing the thermal response of latent heat storage systems[J]. *Int J Energy Res*, 1997, 21(9): 759
- [40] Sparrow. E. M, Larsen E. D, Ramsey J. W Freezing on a Finned Tube for either Conduction-Controlled or Natural-Convection-Controlled Heat Transfer. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1981, (24): 273-284
- [41] Smith R.N, Koch J.D. Numerical Solution for Freezing Adjacent to a Finned Surface. in *Proceedings of the Seventh International Heat Transfer Conference*, 1982
- [42] Eftekhari J, Sheikh A.H, Lou D.Y S. Heat Transfer Enhancement in a Paraffin Thermal Storage System. *J. Solar Energy Eng*. 1984, (106): 299-306.
- [43] Horbaniuc B. The Correlation Between the Number of Fins and the Discharge Time for a Finned Heat Pipe Latent Heat Storage System. *Fuel and Energy*

- Abstracts. 1997,38(3):166
- [44]Choi JC, Kim SD. Heat-Transfer Characteristics of a Latent Heat Storage System Using $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Energy 1992,17(8):1153-1164.
- [45]Costa.M, Buddhi.D, Ofiva.A. Numerical Simulation of a Latent Heat Thermal Energy Storage System With Enhanced Heat Conduction. Energy Conversion and Management.1998,39(3/4): 319-330
- [46]Velraj R, Seeniraj R V, Hafner B, Faber C and Schwarzer K. Heat Transfer Enhancement in a Latent Storage System[J]. Solar Energy.1999,65(3): 171-180
- [47]孙旋.中常温相变蓄热的理论与实验研究[D].北京工业大学硕士学位论文.2003
- [48]姬长发.肋片的几何参数对圆形内肋片管蓄冰特性影响[J].辽宁工程技术大学学报.2005,24(2)
- [49]李莉.相变储热装置传热强化的实验研究[D].北京工业大学硕士学位论文.2006.5
- [50]Choi SUS.Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, developments and applications of non-Newtonian flows [J].FED,1995,231:99
- [51]M. S. Murshed, K. C. Leong, C. Yang. Enhanced Thermal Conductivity of TiO_2 -Water Based Nanofluids[J]. International Journal of Thermal Sciences.2005, 44 (4): 367-373
- [52]Y. He, Y. Jin, H. S. Chen, et al. Heat Transfer and Flow Behaviour of Aqueous Suspensions of TiO_2 Nanoparticles (Nanofluids) Flowing Upward through a Vertical Pipe[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer.2007, 50(11):2272-2281
- [53]C.T.Nguyen, G. Roy, C. Gauthier, et al.Heat Transfer Enhancement Using Al_2O_3 -water Nanofluid for an Electronic liquid Cooling System[J].Applied Thermal Engineering. 2007,27(8):1501-1506
- [54]Patel H E. Appl Phys Let t ,2003 ,83 (14) :2931
- [55]Xie H Q , Wang J C , Xi T G, et al . J Appl Phys ,2002 ,9(7) :4586
- [56]Xie H Q , Wang J C , Xi T G, et al . J Mater Sci Let t ,200221 (19) :1469

- [57] 毕胜山,史琳,王磊.纳米 TiO_2 颗粒在制冷工质中的分散[J].过程工程学报. 2007, 7(3):541-545
- [58] 毕胜山,史琳.纳米颗粒在制冷剂中的分散特性研究[J].工程热物理学报.2007, 28(2):185-188
- [59] M. O. Lisunova, N. I. Lebovka, O. V. Melezhyk, et al. Stability of the Aqueous Suspensions of Nanotubes in the Presence of Nonionic Surfactant[J].Journal of Colloid and Interface Science. 2006, 299(2):740-746
- [60] 王超,张振忠,江成军等.不同分散剂对纳米铁粉分散性能的影响[J].铸造技术. 2007, 28(5):614-617
- [61] 李金平,吴疆,梁德青等.纳米粒子悬浮液中分散剂选择的实验研究[J].兰州理工大学学报. 2006, 32(3):63-66
- [62] X.F.Li, D.S. Zhu, X. J. Wang. Evaluation on Dispersion Behavior of the Aqueous Copper Nano-suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science.2007,310(2): 456-463
- [63] F.Q.Tang,T. Uchikoshi, K.Ozawa,et al.Effect of Polyethylenimine on the Dispersion and Electrophoretic Deposition of Nano-sized Titania Aqueous Suspensions[J]. Journal of the European Ceramic Society. 2006,26(9):1555–1560
- [64] 刘立华.纳米复合材料的应用现状及前景展望[J].唐山师范学院学报.2004, 26(2):13-14
- [65] 刘玉东.DSC 纳米复合低温相变蓄冷材料的制备及热物性研究[D].重庆大学博士学位论文. 2005
- [66] 何钦波. 纳米流体相变蓄冷材料的热物性及小型蓄冷系统特性研究[D].重庆大学硕士学位论文.2005
- [67] 李晓燕,赵婧瑜,马最良等.空调用纳米复合材料相变蓄冷特性实验研究[J].建筑科学,2008 ,24 (6) :54
- [68] 曹明礼.非金属纳米矿物材料[M].北京:化学工业出版社.2006
- [69] K.Sun,M.A.Stroscio,M.Dutta,Graphite c-axis thermal conductivity[J], Superlattices and Microstruct.2009,45(2):60
- [70] M.Fujii, X.Zhang, H.Xie, Measuring the thermal conductivity of a single

- carbon nanotube, Phys. Rev. Lett, 95(6), 2(2005)
- [71]姚超.纳米 TiO_2 合成、表面处理及其防团聚研究[D].南京理工大学博士学位论文. 2005
- [72]李晓燕.常规空调工况用相变材料的研制与应用基础研究[D].哈尔滨工业大学博士学位论文.2008
- [73]朱海涛.纳米流体的制备、稳定及热导性能研究[D]. 山东大学博士学位论文. 2005
- [74]李玲.表面活性剂与纳米技术[M].北京:化学工业出版社.2004
- [75]沈钟,赵振国,王果庭.胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社. 2004
- [76]高镰,孙静,王果庭.纳米粉体的分散及表面改性[M].北京:化学工业出版社. 2003
- [77]朱海涛.纳米流体的制备、稳定及导热性能研究[D].山东大学硕士学位论文.2005
- [78]陈云,冯其明,张国范等.微细鳞片石墨分散性[J].中南大学学报, 2004, 35(6): 955- 959
- [79]杨长生,马沛生,夏淑倩.DSC 法测定醋酸水溶液的比热[J].高校化学工程学报. 2002,16 (5):479-483
- [80]李永静,李文埃.用 DSC 法测量 U0.77Zr0.23 合金的热容[J].原子能科学技术. 1996, 30(4):312-318
- [81]郎雪梅,叶菊招.三水合醋酸钠的相变贮热性能[J].材料开发与应用. 2003,18(1):4-7
- [82]麦堪成,张声春,高庆福.多次 DSC 扫描对聚苯硫醚/尼龙共混物中聚苯硫醚组分结晶行为的影响[J].高分子材料科学与工程. 2000,16(5):81-84
- [83]杜洛金(美)原编著,奚同庚编译.固体热物理性质导论[M].北京:中国计量出版社,1987, 42.
- [84]Y. He / Thermochimica Acta 436 (2005) 122–129
- [85]陈昭栋.平面热源法瞬态测量材料热物性的研究[J].电子科技大学学报,2004,33(5):551~554

- [86]H.Davy, The Bakerian Lecture . On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas And Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles to Inflammable Bodies”, Philos Trans. R.Soc.London.1811,101(part one),1~35
- [87]付江辉等.饱和一元脂肪醇类相变材料的蓄热特性[J].北京化工大学学报:自然科学版,2004,31(3):18-21

攻读硕士学位期间发表论文

- 1、孙甲朋、周孝清、吴会军，有机相变蓄冷材料中纳米石墨添加剂性能实验研究，科技情报开发与经济，2012年第1期
- 2、孙甲朋、周孝清、吴会军，有机相变蓄冷材料中碳纳米管添加剂性能实验研究，化工时刊，2012年第2期

致谢

本文是在导师周孝清教授的悉心指导下顺利完成的，在此谨向周老师表示最崇高的敬意和衷心的感谢！感谢周老师三年来对我学习和生活给予的无微不至的关怀！周老师渊博的知识、豁达的处世态度、严谨的治学精神、务实的工作作风以及亲切的待人风格深深地影响着我，是我在学习、工作和生活上的榜样，促使我不断进步。

此外，还要向吴会军教授、李峰高工、杨素云高工等老师表示衷心的感谢！感谢你们在论文实验期间对我的指导和帮助！从课题开始到论文顺利完成，得到了殷帅、彭程、廖云丹、张勇华等同学的热情帮助，使我克服了论文及实验过程中的困难和疑惑，在这里请接受我诚挚的谢意！感谢你们的帮助以及伴我渡过这段难忘的愉快时光！

借此机会还要向我的父母、弟弟以及所有关心支持我的亲人表示由衷的谢意！

最后，再次向所有帮助过我、关心我的人表示衷心的感谢！

孙甲朋

2012年4月于广州大学