

冷冻产品用无机盐相变蓄冷材料的制备及性能研究

戴 君¹ 卢立新^{1,2*} 丘晓琳^{1,2}

(1.江南大学机械工程学院,无锡 214122;

2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室,无锡 214122)

摘 要 研制了一种适用于冷冻产品贮藏运输的高效低温无机盐相变蓄冷材料。将 NH_4Br 、 KCl 、 CaCl_2 等无机盐与 NH_4Cl 复配,利用差式扫描量热仪(DSC)筛选了 $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ 无机盐共混物作为主储能剂,通过添加不同成核剂改善过冷性能,添加不同浓度的黄原胶改善相分离。结果表明:以 30%(wt,质量分数,下同) $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ 无机盐共混物作为主储能剂,1% SrCl_2 作为成核剂,5%黄原胶作为增稠剂可获得相变温度为 $-18\sim-22^\circ\text{C}$ 、相变潜热为 288.7J/g、过冷度小、无相分离的相变蓄冷材料。 $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ 无机盐共混物作为主储能剂能够达到冷冻产品温度且对相变潜热影响较小, SrCl_2 作为成核剂基本无过冷,黄原胶作为增稠剂解决相分离具有显著效果。

关键词 冷冻产品,过冷度,增稠剂,蓄冷材料

Preparation and performance of inorganic salt phase change material for frozen product

Dai Jun¹ Lu Lixin^{1,2} Qiu Xiaolin^{1,2}

(1.School of Mechanical Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology,Wuxi 214122)

Abstract To prepare the low-temperature inorganic salt phase change material for storage and transportation of frozen products.Composite phase change materials were prepared from ammonium chloride (NH_4Cl) and ammonium bromide (NH_4Br) which was selected by differential scanning calorimetry (DSC) from ammonium bromide (NH_4Br), potassium chloride (KCl) and calcium chloride (CaCl_2).The different kind of nucleating agents were added to improve the supercooling performance,different concentration of xanthan were added to improve the phase separation.Results were that the composite salt system with 30wt% $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ was used 1wt% SrCl_2 as nucleating agent and 5wt% xanthan as thickener,in which almost no phase separation and low supercooling occurred.The latent heat remained 288.7J/g and the phase change temperature was $-18\sim-22^\circ\text{C}$,which was suitable for frozen product requirements.Experimental results showed that $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ system can reach the target temperature and had little effect on the latent heat. SrCl_2 as nucleating agent and xanthan as thickener can improve supercooling and phase separation effectively.

Key words frozen product,supercooling,thickener,phase change material

随着经济的快速发展和人们生活水平的不断提高,消费者对于新鲜、优质及冷冻加工食品的需求越来越大。冷冻食品储存和运输是一种常见的用来保持食品原有色、香、味及其外观、鲜度和营养价值的方法。然而这些冷冻食品在从超市或商店运回用户家庭的过程中,极易融化造成品质下降。如果在这

些冷冻食品中加入适量的小包装蓄冷材料,就可以很好的解决这个问题^[1]。另外,随着我国药品流通市场规模的加大,我国每年有大量的药品需要运输到全国各地,相变蓄冷材料能够有效维持药品低温状态,解决药品储存运输温度的波动,实现贮藏温度的连续性^[2]。

基金项目:国家自然科学基金(51503084);中国博士后科学基金(2016M601713);江苏省博士后科研资助计划(1601068C)

作者简介:戴君(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为包装材料。

联系人:卢立新(1966-),男,博士,教授、博士研究生导师,主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统与装备等。

冷冻产品需保存在 -18°C 的环境下,与之对应就需要有不同相变温度的低温相变蓄冷材料来满足要求,但是目前蓄冷剂在食品和药品低温冷冻方面的应用相对较少^[3]。无机盐类相变蓄冷材料的研究较广,有些相变材料也实现了商品化,其中 NaCl 溶液是研究最多的盐溶液^[4],除此之外研究人员对其他无机盐混合物也做了相关研究。Eduard 等^[5]研究了一系列基于 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 二元体系的低温相变材料配方应用于冷冻食品的储藏和运输中。有中国专利^[6]提到一种用于低温冷柜中制冷设备的相变蓄冷剂。无机盐类相变材料具有很多优点,但是经多次熔化-凝固热循环后,混合物就出现过冷和相分离问题,严重影响材料的蓄冷效果,限制其使用次数和使用范围^[7]。对于无机盐相变材料来说,根据非均匀成核机理,添加成核剂是降低过冷度最经济最有效的方法^[8]。针对相分离的问题通过添加增稠剂能够有效改善。 NH_4Cl 水溶液相变潜热较高但是相变温度约为 -16°C ,而两种相变材料复合往往能够起到调控相变温度的作用,因此可以选择合适的无机盐与之复配调节相变温度。

本研究利用差式扫描量热仪从初选的 NH_4Br 、 KCl 、 CaCl_2 无机盐与 NH_4Cl 复配,筛选出符合目标温度 $-18\sim-22^{\circ}\text{C}$ 的主储能剂,通过添加不同成核剂改善过冷性能,添加不同浓度的黄原胶改善相分离。研制出符合冷冻食品和药品温度要求的高效蓄冷剂,完善食品和生物医药制品的冷链运输,在今后一段时期对于我国食品及医药行业具有重大意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

NH_4Cl 、 KCl 、 NH_4Br 、 CaCl_2 、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCl_2 、 K_2SO_4 、 MgSO_4 , 国药化学试剂有限公司,均为分析纯;黄原胶,阿拉丁试剂有限公司。

差示扫描量热仪(DSC, Q2000 型),美国 TA 仪器;温度记录仪(L93-4+型),杭州路格科技有限公司; -40°C 医用低温保存箱(DW-40L92 型),青岛海尔特种电器有限公司;电子分析天平(AB204-N 型),梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 主储能剂复配

在不确定混合物具体形成共晶物比例的情况下,采用逐次逼近法寻找共晶比例。首先,考虑到水的质量比例必须占大多数,这样才能保证混合物的相变潜热不会太低,所以水的比例控制在 $60\%\sim 90\%$ 之间^[9]。根据预实验确定水的比例为 70% 较

合适,将初选的 NH_4Br 、 KCl 、 CaCl_2 无机盐分别与 NH_4Cl 复配,以无机盐复配液的质量分数 30% 为基础,按特定质量比($1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 、 $1:5$)配制 NH_4Cl 与 NH_4Br 、 NH_4Cl 与 KCl 及 NH_4Cl 与 CaCl_2 的复配溶液,共计 15 种;利用 DSC 分别测定各复配溶液的相变潜热和相变温度情况,确定主储能剂的复配方案。

1.3 蓄冷剂的性能优化

1.3.1 成核剂的添加

根据文献^[10-12]选择 4 种较安全且溶解性较好的成核剂,分别为 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCl_2 、 K_2SO_4 和 MgSO_4 ,根据预实验可知,防止破坏复配液的共晶体系, K_2SO_4 、 MgSO_4 和 SrCl_2 的最高含量为 3% (wt,质量分数,下同),因此按 1% 、 2% 和 3% 进行添加,利用过冷曲线法分别测定各溶液的过冷度,从而确定最佳成核剂及用量。

1.3.2 增稠剂的添加

选择黄原胶作为增稠剂,按照 1% 、 3% 、 5% 和 7% 的用量进行添加,通过反复冻融实验观察相变材料相分离的情况,利用 DSC 测定循环前后相变材料热物性的变化情况。

1.4 蓄冷剂性能表征

1.4.1 相变温度和相变潜热测试

利用 DSC 测定蓄冷剂的相变温度和相变潜热,准确称量 $5\sim 10\text{mg}$ 的样品放置于铝坩埚中, N_2 保护,升温范围为 $-50\sim 10^{\circ}\text{C}$,升降温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,根据 DSC 得到相变温度和相变潜热的值。

1.4.2 过冷度测试

采用步冷曲线法测定溶液的过冷度,将温度记录仪的探头分别伸进溶液中,探头应避免接触试管壁,放入 -40°C 医用冰箱中,待溶液完全冻结以后关闭温度记录仪,用温度记录仪应用软件 V1.8 读取温度记录数据,可以得到每组溶液的步冷($T-t$)曲线。根据步冷曲线的趋势变化,计算出样品的过冷度。

1.4.3 循环性能测试

将试样加入试管中,其后置于常温 23°C 恒温恒湿箱中约 30min ,待试管内初始温度约为 23°C 时放进温度为 -40°C 的医用冰箱中进行冷却冻结,待完全冻结后再放入常温 23°C 恒温恒湿箱中融化,反复冻融观察其是否出现相分离现象。

2 结果与讨论

2.1 主储能剂的复配

主储能剂复配比例对复配液相变温度和相变潜

热的影响见图1—图3。

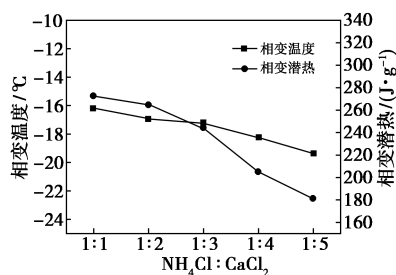


图1 NH₄Cl与CaCl₂质量比对复配液相变温度和相变潜热的影响

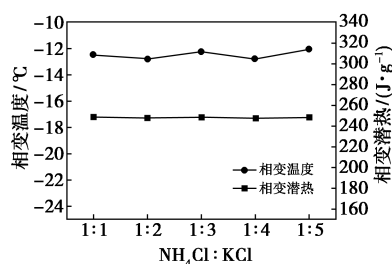


图2 NH₄Cl与KCl质量比对复配液相变温度和相变潜热的影响

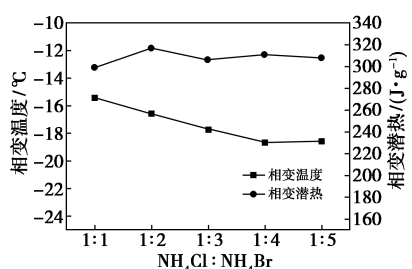


图3 NH₄Cl与NH₄Br质量比对复配液相变温度和相变潜热的影响

由图1可知,NH₄Cl-CaCl₂无机盐共混物作为主储能剂,当NH₄Cl:CaCl₂=1:1时相变温度为-16.19℃,随着CaCl₂占比的增加,复配液的相变温度也随之降低,表明CaCl₂复配能够对溶液体系的相变温度起到调控作用而降低相变温度,当NH₄Cl:CaCl₂=1:4时相变温度已经下降至-18.27℃,符合冷冻产品目标温度-18~-22℃;但是复配液相变潜热随着CaCl₂占比的增加而急剧下降,NH₄Cl:CaCl₂=1:4时相变潜热已急剧下降至204.9J/g,减小显著,不适宜作为冷冻产品的主储能剂。

由图2可知,NH₄Cl-KCl无机盐共混物作为主储能剂相变潜热非常理想,当NH₄Cl:KCl=1:1时相变潜热高达308.3J/g,仅次于水的相变潜热,随着KCl占比的增加,复配液的相变潜热略有浮动但是始终保持在300J/g以上,具有在较大浓度范围内

保持高相变潜热的能力;NH₄Cl:KCl=1:1时相变温度为-17.21℃,随着KCl占比的增加,复配液的相变温度始终稳定在-17℃左右,表明NH₄Cl-KCl复配液具有单一的相变温度点,但是冷冻产品的贮藏运输温度为-18℃,且由于贮藏运输过程中存在一定的热量损失相变温度必须在-18℃以下,因此复配液现有的相变温度不符合冷冻产品的要求。

由图3可知,NH₄Cl-NH₄Br无机盐共混物作为主储能剂,当NH₄Cl:NH₄Br=1:1时相变温度为-15.44℃,随着NH₄Br占比的增加,复配液的相变温度先降低最后趋于稳定。当NH₄Cl:NH₄Br=1:4时相变温度为-18.65℃,符合目标相变温度的要求,当NH₄Cl:NH₄Br=1:5时相变温度为-18.58℃,与上述相变温度基本相同,复配液体系的相变温度未继续下降趋于稳定。且相变潜热按照复配液比例依次为298.8、316.8、306.1、310.8和307.9J/g,并无明显规律,复配液1:4时的相变潜热略高于1:5时。除此之外,考虑到今后工程应用的成本问题,NH₄Br的市场价明显高于NH₄Cl,因此NH₄Cl:NH₄Br=1:4为主储能剂的最佳配比。

2.2 成核剂种类及用量对相变蓄冷材料过冷度的影响

以30%(wt,质量分数,下同)NH₄Cl-NH₄Br无机盐共混物作为主储能剂,按照确定的复配液最佳比例1:4配制溶液,添加4种不同质量分数的Na₂P₂O₇·10H₂O、K₂SO₄、MgSO₄和SrCl₂成核剂对复配液过冷进行优化。DSC法虽然是测量材料发生相变时各项热力学参数的优选方法,可以非常精确地测量相变材料的融化温度和凝固温度,但是DSC法的降温速率(10℃/min)较普通的冰箱制冷要高很多,且用量很少(通常在10mg左右)^[13]。为了能测定相变材料在实际冻结过程中的过冷度,本实验选用步冷曲线法^[14]。Na₂P₂O₇·10H₂O作为成核剂在配制溶液的时候发现与主储能剂发生酸碱中和反应时放出了NH₃,具有刺激性气味,因此不做深入探究。

K₂SO₄、MgSO₄和SrCl₂用量对相变蓄冷材料过冷度的影响见图4—图6。由图可知,K₂SO₄作为成核剂能减少主储能剂的过冷度,但是效果有限。SrCl₂和MgSO₄作为成核剂对于改善相变材料过冷现象有着较为理想的效果,尤其是1% SrCl₂和1% MgSO₄的效果特别突出,1% SrCl₂作为成核剂使得相变材料过冷度低至0.1℃基本无过冷,1%

MgSO_4 作为成核剂能有效降低相变材料的过冷度,低至 0.7°C 过冷度很小。因此选用 1% SrCl_2 作为 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{Br}$ 无机盐共混物主储能剂的成核剂。

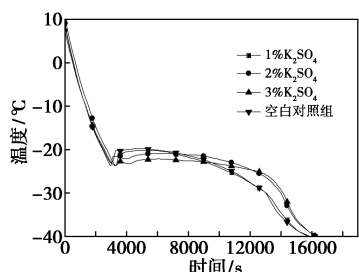


图 4 不同 K_2SO_4 用量所制相变材料的步冷曲线图

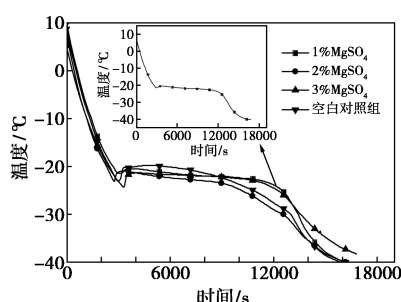


图 5 不同 MgSO_4 用量所制相变材料的步冷曲线图
(插图局部放大图)

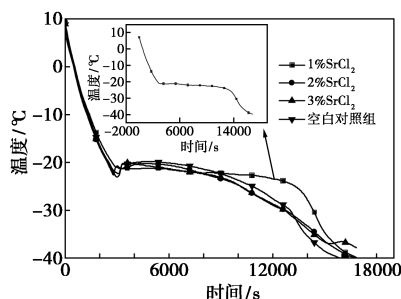


图 6 不同 SrCl_2 用量所制相变材料的步冷曲线图
(插图局部放大图)

2.3 黄原胶用量对相变材料循环 10 次前后热物性的影响

表 1 列出了黄原胶用量对相变材料循环 10 次前后热物性的影响。空白样和 5% 黄原胶循环 10 次前后的相分离情况见图 7。由图 7 可知,未添加黄原胶的相变材料冻融循环后底部出现白色沉淀,发生相分离现象,添加 5% 黄原胶的相变材料循环前后都呈果冻状未发生相分离,因此黄原胶能够很显著地改善溶液相分离的情况,同时能有效避免传统液体状相变材料发生泄漏的隐患^[15]。由表 1 可知,添加黄原胶后相变温度略有降低,在 -19°C 左右。经过反复冻融后发现添加 5% 黄原胶相对其他浓度对相变材料的潜热影响较小,未循环之前相变

温度为 -19.18°C ,满足冷冻产品目标温度 $-18\sim-22^\circ\text{C}$ 的要求,且相变潜热较高(288.7J/g),循环后相变温度为 -20.29°C ,相变潜热(270.8J/g)略有降低。因此选择 5% 的黄原胶作为 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{Br}$ 无机盐共混物主储能剂的增稠剂较为理想。

表 1 黄原胶用量对相变材料循环 10 次前后热物性的影响

增稠剂 黄原胶/ $\%$	相变温度/ $^\circ\text{C}$		相变潜热/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	
	未循环	循环后	未循环	循环后
空白样	-18.76	-18.63	312.3	299.9
1	-19.04	-20.27	294.3	230.1
3	-19.32	-20.15	284.1	249.2
5	-19.18	-20.29	288.7	270.8
7	-19.32	-20.33	268.4	256.0

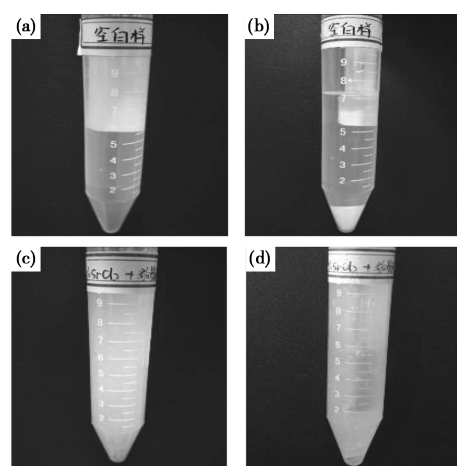


图 7 空白样和 5% 黄原胶循环 10 次前后的相分离情况示意图

[(a)未循环空白样;(b)循环 10 次后空白样;
(c)未循环 5% 黄原胶;(d)循环 10 次后 5% 黄原胶]

3 结论

(1) $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ 无机盐共混物作为主储能剂,通过改变复配液的质量比可以调节相变材料的相变温度到 $-18\sim-22^\circ\text{C}$,且对相变潜热影响较小。

(2) K_2SO_4 作为成核剂能减少主储能剂的过冷度,但是效果有限。 SrCl_2 和 MgSO_4 作为成核剂对于改善相变材料过冷现象有着较为理想的效果。添加黄原胶作为增稠剂效果最好,能够有效防止相分离并且循环后相变潜热下降相对较少。

(3) 以 30% $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ 无机盐共混物作为主储能剂, 1% SrCl_2 作为成核剂, 5% 黄原胶作为增稠剂可获得相变温度为 -19.18°C ,符合冷冻产品目标温度 $-18\sim-22^\circ\text{C}$ 要求,相变潜热为 288.7J/g 、无相分离的相变蓄冷材料。

(下转第 238 页)