

不同盐水比对三水醋酸钠混合体系 稳定过冷影响的研究

袁维烨 章学来* 华维三 韩兴超 王章飞

(上海海事大学商船学院,上海 201306)

摘 要 相变材料的过冷在蓄热方面一直被认为是一大缺点,但是使材料处于长期、稳定的过冷状态,可以使季节性储热成为可能。为了保持稳定高效的内能,保持储热材料过冷的稳定是一个重要的前提。采用三水醋酸钠作为储热介质,加入不同比例的去离子水形成盐水质量比不同的混合体系,研究其在不同冷却速度和冷却温度条件下溶液过冷的稳定情况及多次循环后的过冷度。结果表明,冷却速度越快,冷却温度越低,溶液的过冷稳定性越差;溶液中含水比例越高,其过冷的稳定性越好但相变温度越低。经过 100 次循环后,在 -20°C 的冷却环境中,混合体系过冷度降低约 10°C ,在 0°C 以上依旧保持稳定过冷。差示扫描量热分析表明,盐水质量比为 3:3 的三水醋酸钠混合体系的平均相变潜热值最高,为 291.6kJ/kg 。与商用热袋相比,盐水质量比为 3:3 的三水醋酸钠混合体系具有更高潜热值和相变温度并有更好的过冷稳定性,具有较大应用潜力。

关键词 稳定过冷,三水醋酸钠,相变,潜热,去离子水

Influence of different ratio of salt and water on the stable super-cooling of sodium acetate solution

Yuan Weiye Zhang Xuelai Hua Weisan Han Xingchao Wang Zhangfei

(Merchant Marine Academy, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306)

Abstract Utilizing stable super-cooling of phase change material makes it possible to store thermal energy partly loss free. This principle makes seasonal heat storage possible. To keep high and stable energy content, the super-cooling stability of thermal storage fluid is an important prerequisite. In the experiment, the heat storage fluid was sodium acetate trihydrate with different proportions of deionized water. The super-cooling stability of each sample was researched at the different cooling rate and the different cooling temperatures. The results showed that at the lower cooling temperature and higher cooling rate, the super-cooling stability of sample became worse. Also, the higher the water content in the sample, the better the super-cooling stability, but the lower the melting temperature. After 100 cycles, the super-cooling degree was reduced about 10°C in a cooling environment at -20°C . According to DSC tests, the latent heat value of sodium acetate trihydrate system with the salt to water ratio of 3:3 was the highest. Compared with commercially available reusable heat packs, the sample with the salt to water ratio of 3:3 had higher latent heat value (291.6kJ/kg), the melting temperature and better super-cooling stability, which had great potential in thermal storage.

Key words super-cooling stability, sodium acetate trihydrate, phase change, latent heat, deionized water

相变材料的潜热利用是目前热能储存、提高热能利用的有效方法之一^[1-4]。由于具有较高的潜热值和较高的经济性,水合盐是应用较为普遍的储热相变材料^[5]。水合盐在结晶时易产生过冷问题,在一般相变蓄热应用中是材料的一大缺陷^[6-9]。国内外有关相变材料研究的文献,把关注点主要放在如

何降低过冷度方面。崔文龙等^[10]采用成核剂法、振动法、搅拌法降低三水醋酸钠过冷度。李刚等^[11]制备了六水氯化钙和六水氯化镁混合盐相变储能材料,根据均匀实验结果筛选出最优成核剂。结果表明,成核剂可降低相变材料的过冷度。Wada 等^[12]在三水醋酸钠中添加质量分数 1% 的十水磷酸钠作

基金项目:上海市科委项目(16040501600)

作者简介:袁维烨(1994-),女,硕士研究生,研究方向为中高温相变储能材料。

联系人:章学来(1964-),男,教授,从事相变储能材料的研究和应用以及二元冰真空制备工作。

为成核剂,将三水醋酸钠过冷度降至 5°C 以下。另外,稳定的过冷可以成为相变蓄热材料长期储热的条件。假设过冷液体能够在环境温度下保持稳定,则过冷液体中的相变潜热就能得到长期储存。虽然在冷却初始阶段不可避免地会有热量损失,但剩余的潜热会储存下来,并在很长的一段时间内热损失不会增加。相变材料一般用来收集随时间变化的能量,如太阳能^[13]。在有太阳能的条件下,普通相变蓄热系统将热能储存于材料中,在没有太阳能时系统则释放能量,循环时间一般为 1d ^[14]。如果长期阴天,则须要通过电加热或空气源热泵等辅助设备供热。若能保持相变材料长期稳定的过冷,长期阴天时就无需添加其他辅助设备供热,能够最大限度地利用太阳能,达到节能的效果。

利用过冷水合盐作为长期储热的想法最早可追溯到1920年^[15]。1978年使用过冷相变材料的热袋被授予专利。Barrett等^[16]的研究表明,一些相变材料可以保持在低于其熔点的过冷状态。Sandnes等^[17]对过冷水合盐样品释放的能量进行了测量,并提出了存储设计的建议。Hirano等^[18-19]通过数值模拟计算得出以下结论:使用过冷的潜热储存比没有利用过冷的潜热储存具有更高的效率,并且潜热效率随着储存时间的延长而提高,潜热效率受冷却温度的影响。目前国内有关利用材料稳定过冷的文献较少。

上述文献主要研究纯物质保持稳定过冷的可行性,并未对不同浓度的混合体系进行稳定过冷可行性及相关物性的分析。本研究以三水醋酸钠为储热介质,通过添加去离子水形成盐水质量比不同的混合体系,研究了混合体系过冷稳定性与冷却速度和冷却温度的关系及其循环稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水醋酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(规格 HACH-27249),国药集团化学试剂有限公司。

电加热恒温水槽,上海申贤恒温设备厂;低温恒温槽,上海精宏实验设备有限公司;电子天平,上海方瑞仪器有限公司;T型热电偶,瑞士 OMEGA SA 公司;温度数据采集仪(344970A型),美国 Agilent Technologies;差示扫描量热仪(DSC, DSC200F3型),德国 Netzsch 公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 三水醋酸钠混合体系的制备

以三水醋酸钠为储热介质,通过添加去离子水形成盐水质量比不同的混合体系。分别配制盐水比(去离子水与醋酸钠质量比)为 $3:2$ 、 $3:3$ 、 $3:4$ 、 $3:5$ 的样品各 30g ,其中盐水比为 $3:2$ 的样品为三水醋酸钠纯物质。选取商用热袋中过冷液体作为参照样品。将5组样品一同置于 80°C 恒温水浴中加热、搅拌,直至样品完全熔化呈澄清液体状态,晶粒的完全融化利于冷却时保持样品的稳定过冷^[20]。

1.2.2 步冷曲线的测定

将5组完全熔化的样品从 80°C 热水浴中取出,一同置于空冷(空气冷却)、水冷(常温水冷却)及 0°C 低温恒温槽冷却,直至样品温度达到环境温度,插入T型热电偶并添加外部扰动触发样品放热结晶。每隔 1s 记录样品温度,并根据温度与时间关系,绘制样品的步冷曲线。

1.2.3 潜热值测定

利用差式扫描热量仪测试样品的相变温度和相变潜热。测试之前用钢标准校核仪器,测试条件:温度 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$,升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,液氮的喷射流速为 $10\text{mL}/\text{min}$,样品质量为 0.35mg ,使用打孔的密封铝坩埚。在上述条件下分别测试5组样品的潜热值(将常温下加热到 80°C 的蓄热量作为材料的潜热值),每组样品测量多次取平均值。为了消除热应力影响,从第2次测量开始记录数据。

1.2.4 循环实验

将样品放入 80°C 恒温水浴中加热、搅拌,直至样品中晶体完全融化,取出后置于 10°C 水浴中加速冷却。当样品温度下降到 15°C 时,添加外部扰动触发样品结晶放热,冷却至室温后,重复上述步骤100次。将循环100次的样品再次水浴加热至 80°C 完全融化,放入 -20°C 低温恒温槽中,插入T型热电偶,每隔 1s 记录样品温度,并根据温度与时间关系,绘制样品的步冷曲线。

2 结果与讨论

2.1 三水醋酸钠混合体系在不同冷却工况下的过冷稳定性分析

将盐水比不同的样品空冷至常温 15°C ,其步冷曲线如图1所示,冷却过程中样品的相变温度和过冷度见表1。由图1可知,空冷至常温 15°C 时,样品在 8000s 内达到环境温度时均未出现放热趋势,实现稳定过冷。在外力扰动触发结晶放热时,所有样

品均释放相变潜热。在此工况下,盐水比不同的样品均能作为稳定过冷材料。

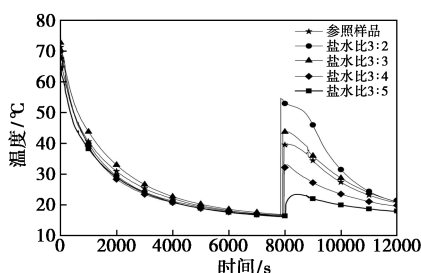


图 1 盐水比不同的样品空冷至常温 15℃ 的步冷曲线

表 1 盐水比不同的样品空冷至常温 15℃ 的相变温度和过冷度

盐水比	相变温度/℃	是否自发结晶	过冷度/℃
3:2	54.71	否	38.02
3:3	44.93	否	28.24
3:4	31.87	否	15.18
3:5	23.20	否	6.51
参照样品	39.50	否	22.81

相变材料的冷却速度会影响材料的过冷度^[21],将盐水比不同的样品水冷至常温 15℃,其步冷曲线如图 2 所示,冷却过程中样品的相变温度和过冷度见表 2。由图 2 可知,盐水比为 3:2 的样品在 2200s 自发放热结晶,没有达到稳定过冷状态,其余样品均在 4500s 达到常温 15℃ 且无提前放热趋势,实现稳定过冷。在 4500s 通过外界扰动触发结晶放热,所有样品均释放相变潜热。在此工况下,除盐水比为 3:2 样品,其余样品均能作为稳定过冷材料。

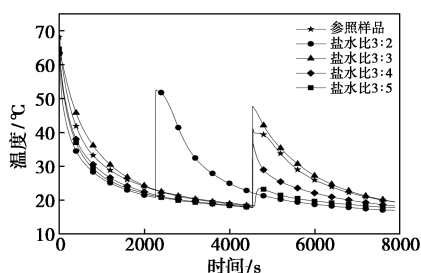


图 2 盐水比不同的样品水冷至常温 15℃ 的步冷曲线

表 2 盐水比不同的样品水冷至常温 15℃ 的相变温度和过冷度

盐水比	相变温度/℃	是否自发结晶	过冷度/℃
3:2	52.52	是	34.26
3:3	47.79	否	29.53
3:4	37.33	否	19.07
3:5	22.97	否	4.71
参照样品	41.10	否	22.84

Mark 等^[22]通过研究发现,将部分相变材料冷却到较低温度会产生晶粒,触发结晶放热。将盐水比不同的样品置于低温恒温槽冷却至 0℃,其步冷曲线见图 3,冷却过程中样品的相变温度和过冷温度见表 3。由图 3 可知:盐水比为 3:2 的样品在 500s 内出现自发结晶放热,可见冷却温度较低对其过冷稳定性有明显的影 响,其余样品均在 1500s 前达到 0℃ 且无提前放热趋势,实现稳定过冷。超过 1500s 后,添加外部扰动触发结晶放热,所有样品均释放相变潜热。在此工况下,除盐水比为 3:2 样品,其余样品均能作为稳定过冷材料。

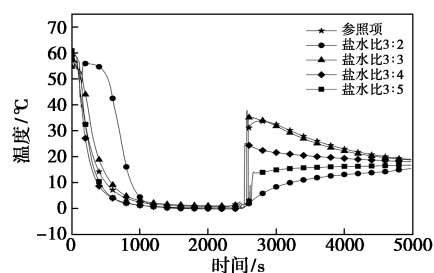


图 3 盐水比不同的样品置于低温恒温槽冷却至 0℃ 的步冷曲线

表 3 盐水比不同的样品置于低温恒温槽冷却至 0℃ 的相变温度和过冷度

盐水比	相变温度/℃	是否自发结晶	过冷度/℃
3:2	55.44	是	54.08
3:3	36.06	否	34.70
3:4	25.26	否	23.90
3:5	15.56	否	14.20
参照样品	35.80	否	34.44

通过分析不同冷却工况下的实验数据,发现盐水比为 3:2 的样品在水冷至常温 15℃ 以及低温恒温槽冷却至 0℃ 的过程中,均在外界扰动触发前自行放热结晶。将材料在达到工况温度前(空冷至常温 15℃、水冷至常温 15℃、低温恒温槽冷却至 0℃)是否自发结晶放热作为判断其过冷稳定性的标准,则盐水质量比为 3:2 的样品过冷稳定性较差,而其他样品在上述 3 种冷却工况下过冷稳定性良好。

通过分析可知,三水醋酸钠混合体系的过冷稳定性随含水比例的增加而增加。从表 1—3 可以看出,该混合体系的相变温度随含水比例的提高而降低。因为三水醋酸钠的相变温度为 58℃,远高于水的相变温度(0℃),所以含水比例越大,混合体系整体的相变温度就会越低。对比图 1 和图 2 发现,盐水比为 3:2 的样品在 2200s 出现自发放热结晶,说

明样品的过冷稳定性随冷却速度的提高而下降。因为过冷速率较快会使溶液同时在多个区域出现过饱和现象,易产生多个晶核,引起自发结晶放热,影响样品过冷稳定性。对比图2和图3可知:盐水比为3:2样品水冷至常温15℃时,样品在2200s出现自发结晶放热;置于低温恒温槽冷却至0℃时,该样品在500s出现自发结晶放热,说明样品的过冷稳定性随冷却温度的降低而下降。因为温度越低,三水醋酸钠在水中的溶解度越小,越容易出现过饱和现象,晶核产生较快,引起自发结晶放热,从而影响样品的过冷稳定性。

2.2 不同盐水比三水醋酸钠混合体系潜热值对比

不同盐水比三水醋酸钠混合体系的潜热值如表4所示。使用DSC测量时只选取样品熔化时吸收的潜热作为潜热值,同时考虑到相变材料的实际应用,测量时从常温开始加热。而含水较多的样品在常温下会出现相分离的现象,即测量潜热值时无法将部分具有较大潜热值的水的潜热值计算到整个材料的潜热值中。从表4可以看出,常温下无明显相分离的盐水比为3:3的样品潜热值最高。

表4 不同盐水比三水醋酸钠混合体系的潜热值

盐水比	第1次测试 相变潜热值/ (kJ·kg ⁻¹)	第2次测试 相变潜热值/ (kJ·kg ⁻¹)	第3次测试 相变潜热值/ (kJ·kg ⁻¹)	平均相变 潜热值/ (kJ·kg ⁻¹)
3:2	224.8	221.0	228.4	224.7
3:3	297.3	287.5	289.9	291.6
3:4	83.6	76.5	79.3	79.8
3:5	49.3	43.4	42.1	44.9
参照样品	177.1	153.3	164.2	164.9

2.3 循环稳定性分析

三水醋酸钠混合体系中由于盐水比为3:3的样品相变温度最高且相变潜热值大,所以用其进行循环实验。图4、图5分别为循环前后盐水比为3:3样品的步冷曲线。通过对比可知,经过100次循环后,盐水比为3:3的样品相变温度依然保持稳定,

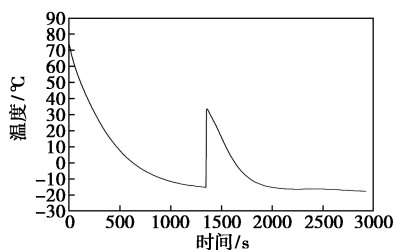


图4 循环前盐水比为3:3样品的步冷曲线

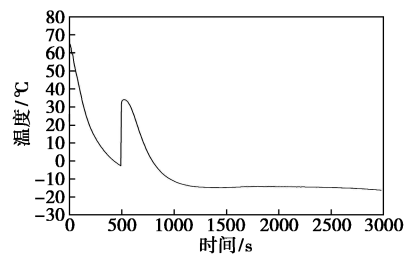


图5 循环后盐水比为3:3样品的步冷曲线

为33℃。经过100次循环后,在-20℃环境中样品过冷度虽然降低10℃左右,但依然能在0℃以上保持稳定过冷,所以盐水比为3:3的样品循环稳定性较好。

3 结论

(1)在三水醋酸钠中添加不同比例的去离子水配制了三水醋酸钠混合体系。含水比例越高,混合体系的过冷稳定性越好,但相变温度越低。冷却温度越低、冷却速度越快,混合体系的过冷稳定性越差。

(2)在三水醋酸钠中添加过量去离子水,在常温下样品会出现相分离现象。利用DSC测量时,将样品从常温加热至80℃吸收的热量作为潜热值,则无法将部分液态水的潜热计入整个样品的潜热值,从而得到盐水比为3:3的样品具有较高潜热值。

(3)当盐水比为3:3时,三水醋酸钠混合体系过冷稳定性好、相变温度高、潜热值较大,循环100次后相变温度依然保持稳定。与参照样品相比,混合体系平均相变潜热值增加126.7kJ/kg,能储存将近一倍的热能,应用价值较高。

参考文献

- [1] 郭茶秀,魏新利.热能存储技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2005:81-88.
- [2] 张寅平.相变储能—理论及应用[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1996:15-17.
- [3] Sharma S D, Sagara K. Latent heat storage materials and systems: a review[J]. International Journal of Green Energy, 2005, 2(1): 1-56.
- [4] Nkwetta D N, Haghighat F. Thermal energy storage with phase change materials: a state-of-the-art review[J]. Sustainable Cities Soc, 2014, 10(1): 87-100.
- [5] 张仁元.相变材料与相变储能技术[M].北京:科学出版社,2009:129-130.
- [6] 王智平,郭长华,王克振,等.相变储热材料CH₃COONa·3H₂O的研究及发展趋势[J].材料导报,2010,24(8):60-63.

(下转第166页)