

冷冻型复合相变蓄冷材料的制备与性能评价

班超方¹ 卢立新^{1,2*} 潘 嘹¹

(1.江南大学,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 提出自行研制的一种低温($-25\sim-23^{\circ}\text{C}$)复合相变材料。该材料由氯化钠作为主储能剂,碳酸钾与氯化钾作为降温剂,并且筛选合适的成核剂及防相分离剂进行复合。样品的热物理性能(相变温度、相变潜热等)和热循环性能通过差示扫描量热仪(DSC)来表征;过冷度和热循环稳定性通过温度记录仪表征。结果表明:制备的两种蓄冷剂的相变温度为 $-25\sim-23^{\circ}\text{C}$,相变潜热 200J/g 以上,过冷度较小且循环 100 次后不会出现相分离现象。

关键词 低温相变材料,冷冻运输,复合相变材料

Preparation and performance evaluation of freeze type composite phase change material

Ban Chaofang¹ Lu Lixin^{1,2} Pan Liao¹

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

Abstract A low temperature ($-25\sim-23^{\circ}\text{C}$) composite phase change material was developed. The material consisted of sodium chloride as the main energy storage agent, potassium carbonate and potassium chloride as a cooling agent, and screened suitable nucleating agent and anti-phase separating agent for compounding. Its thermal physical performance (the phase change temperature, latent heat and so on) and thermal cycling performance were observed by DSC, sub-cooling degree and cycling stability by temperature recorder. The phase change temperature of material was $-25\sim-23^{\circ}\text{C}$, the phase change latent heat was above 200J/g , the sub-cooling was small, and the phase separation will not occur after 100 cycles.

Key words low temperature phase change material, refrigerated transport, compound phase change material

随着全球能源危机的发展,新型能源受到越来越多的关注,潜热储能相变材料可有效储存能量,并且能适时释放能量,实现能量搬运,已经应用于诸多领域,如空调系统、冷能储存、工业制冷和建筑及纺织等。

冷冻储存技术可有效转移峰值负载,并且可平衡电力需求与供电之间的冲突。在储存行业, $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的低相变温度材料的需求很大,从而极大带动了低相转变温度储存材料的开发^[1-2],同时,随着我国冷冻食品行业的迅猛发展,冷冻食品的消费量急剧上升而且市场潜力巨大。

目前,蓄冷剂主要是利用材料在相变过程中吸收或者放出热量来储能或释放能量,这类材料不仅具有能量密度高、装置简单、体积小等优点,而且材

料在相变过程中近似恒温,通过这种方式可以控制体系的温度。基于这些优势,相变潜热储能应用较为广泛。对于蓄冷剂能量储存,通过固液转化形式的能量储存是使用最为广泛的,此类蓄冷剂主要分为有机、无机和有机无机复合三类。大多数无机储存材料存在过冷和相分离的缺陷^[3-7],但导热性较强,相变潜热大;有机材料化学稳定,几乎没有过冷与相分离,其相变潜热较小、导热性能差^[8-11]。

目前,低温蓄冷材料是通过水-盐体系在一定条件下形成共晶盐得以制备。Oró 等^[12]通过调节氯化铵在水中的不同浓度,以及不同降温剂氟化铝与氯化钠的比例得到 -18°C 相变材料;包伟强等^[13-16]均以氯化铵为主储能剂,辅以适当的降温剂、防相分离剂等物质优化其性能,但是所述铵类材料存在受

基金项目:国家重点研发计划课题(2016YFD0400701)

作者简介:班超方(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为现代物流工程与包装。

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。

热分解产生气体出现胀包的缺点;Yang等^[1]通过氯化铵与乙烯醇复合制备出相变温度为 -23°C 、相变潜热为 180J/g 的样品,但该材料的相变潜热较低,同时存在铵类材料受热分解的问题;郭宁宁^[17]通过有机盐与有机醇的复配得到较优的相变材料,由于有机醇类的相变潜热较低,复合后存在相变潜热降低的问题。

鉴于此类蓄冷剂目前存在的主要问题,本研究选择氯化钠作为蓄冷剂的主储能剂,通过降温剂的筛选达到合适的相变温度,通过成核剂以及增稠剂的筛选优化制备材料的热物理性能,制备性价比高、安全的冷冻型复合相变蓄冷材料,同时可有效地缓解铵类材料由于环境问题而出现挥发对环境及食品造成的污染问题。

1 实验部分

1.1 原料与设备

氯化钠(NaCl , AR, 纯度 $>99.5\%$)、碳酸钾(K_2CO_3 , AR, 纯度 $>99.0\%$)、氯化钾(KCl , AR, 纯度 $>99.5\%$)、硫酸钠(Na_2SO_4 , AR, 纯度 $>99.0\%$)、硫酸镁(MgSO_4 , AR, 纯度 $>98.0\%$)、羧甲基纤维素钠(CMC, CP), 国药集团化学试剂有限公司;黄原胶(USP), 阿拉丁试剂(上海)有限公司。

差示扫描量热仪(DSC, Q2000 型), 美国沃特世公司;医用低温保存箱(DW-40L92 型), 海尔集团有限公司;智能人工气候箱(PRX-450C 型), 上海百典仪器设备有限公司;温度记录仪(L93-4 型), 杭州路格科技有限公司;电子分析天平(AB204-N 型), 梅特勒-托利多仪器有限公司;磁力搅拌器(HS-4 型), 德国艾卡仪器设备有限公司。

1.2 蓄冷剂配方设计

1.2.1 主储能剂的筛选与复配

基于不同温度的无机相变材料共晶浓度、相变温度及相变潜热^[18], 以不同质量分数(16%、18%、20%、22%和24%)的 NaCl 为主储能剂, 对其进行热物理性能的测定, 通过 DSC 测定其相变温度与相变潜热, 并确定是否可以形成共晶, 通过实验选择质量分数为20%的 NaCl 作为该蓄冷剂的主储能剂, 其相变温度为 -20.80°C , 相变潜热为 241.2J/g , 符合目标相变温度且具有较高的相变潜热, 但需要调节其相变温度。可选择合适的无机盐与 NaCl 复配调节体系的相变温度, GaCl_2 、 KCl 、 K_2CO_3 和 NH_4Br 均为常用的降温剂, 选取上述无机盐作为降温剂, 通过3%~7%的质量分数对 NaCl 无机盐体

系进行温度调节。

1.2.2 过冷度性能的优化

大部分无机相变材料, 具有较高的过冷度, 使相变材料在提热时常常不能在材料的相变温度将潜热提出, 造成能源的浪费。因此, 本实验通过添加成核剂降低相变材料的过冷度, 进而提高复合材料的性能。通过不同质量分数的成核剂筛选出最优的降低过冷度的成核剂及其比例。

1.2.3 复合相变材料的相分离性能优化及分析

当相变材料(PCM)由几个组分组成时, 在循环时会形成具有不同组成的相(相分离)。相分离的后果是化合物结晶不良, PCM 的热物理性质持续变化。改善相分离的方法有两种;一是通过向溶液中加入交联材料来胶化 PCM 以产生将其保持在一起的三维网络, 二是通过添加增稠剂来添加 PCM 的黏度, 并将其保持在一起。根据成本以及性能, 选择增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)与黄原胶作为防相分离剂来减小相分离现象, 优化相分离性能。

1.3 样品测试

利用 DSC 测定样品的热物理性能(相变温度和相变潜热), 氮气氛围下, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率进行加热-冷却循环实验, 样品封装在铝制坩埚内, 质量为 $6\sim 10\text{mg}$, 升降温范围为 $-60\sim 20^{\circ}\text{C}$, 温度和热量测量精度为 $\pm 2.0\%$, 为了去除样品热历史, 忽略第一次加热循环, 从热流曲线可以得出相变温度和相变潜热。

采用温度记录仪探头插入装有样品的试管中, 设置好参数后置于 -40°C 的低温保存箱中进行降温, 完全凝固后取出放入智能人工气候箱升温至 23°C , 下载数据得到降温与升温的温度记录曲线。

将蓄冷剂置于 -40°C 的环境中进行降温, 完全凝固后取出放入智能人工气候箱升温至 23°C , 进行100次往复冻融实验进行相分离测试, 利用 DSC 测定样品经历热循环后的热性能变化情况。

2 结果与讨论

2.1 低温复合相变材料热物理性能分析

在不确定混合物具体形成共晶混合物比例的情况下, 采用逐次逼近法寻找共晶比例。考虑到水具有较大的相变潜热, 因此保证水的质量分数在60%~80%之间, 通过 DSC 以及温度记录仪对3%~7%的不同降温剂 GaCl_2 、 KCl 、 K_2CO_3 、 NH_4Br 与 NaCl 的复配进行热物理性能的测试, 得出降温剂 GaCl_2 与 NH_4Br 不能与 NaCl 形成共晶,

5% K_2CO_3 和 6% KCl 与 NaCl 形成共晶,其 DSC 曲线分别见图 1。由图可知,相变温度降低 2°C 左右,符合目标相变温度且相变潜热较高。

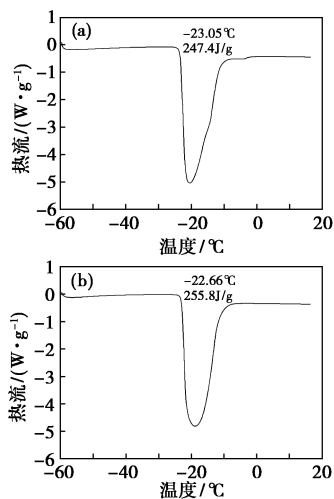


图 1 20% NaCl +5% K_2CO_3 (a) 和 20% NaCl +6% KCl (b) 的 DSC 曲线图

2.2 复合相变材料的过冷度性能优化及分析

20% NaCl +5% K_2CO_3 的过冷度为 3.4°C , 20% NaCl +6% KCl 的过冷度为 4.8°C , 通过添加一系列常用的不同成核剂 ($\text{SrCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2SO_4 、 SrCO_3 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4) 并进行不同比例 (0.5%、1.0%、1.5%) 的筛选,使用 DSC 测定成核剂的添加对复配溶液的热物性能是否有影响,通过温度记录仪测定其过冷度的改善情况。通过实验可知,20% NaCl +5% K_2CO_3 与 SrCO_3 、 $\text{SrCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 复合后不溶, K_2SO_4 、 Na_2SO_4 等成核剂的添加对制备样品的热物性没有影响,根据热物性及过冷度选出每种成核剂的最佳浓度,其步冷曲线见图 2。由图可见,1.5% Na_2SO_4 对过冷度的最佳改善效果由 3.4°C 降低到 0.5°C ,且相变温度为 -23.69°C ,相变潜热没有较大的影响,相变潜热为 229.5J/g ,因此选择 1.5% Na_2SO_4 作为本相变材料的成核剂。20% NaCl +6% KCl 与 SrCO_3 复合后不溶, K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{SrCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 等成核剂的添加对相变材料的热物性能没有影响,根据热物性及过冷度选出每种成核剂的最佳浓度,其步冷曲线见图 3。由图可见,1% MgSO_4 对于过冷度的最佳改善效果由 4.8°C 降至 0.8°C ,且相变温度为 -23.14°C ,相变潜热没有较大影响,相变潜热为 224.2J/g ,因此选择 1% MgSO_4 作为本相变材料的成核剂。

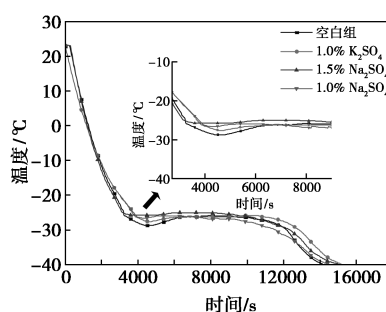


图 2 不同体系成核剂的步冷曲线图 (插图为局部放大图)

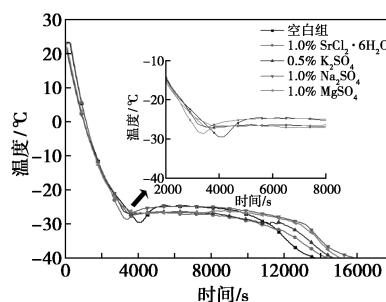


图 3 不同体系成核剂的步冷曲线图 (插图为局部放大图)

2.3 复合相变材料的相分离性能优化及分析

通过添加性能较好的防相分离剂 (羧甲基纤维素钠 CMC, 黄原胶, 白炭黑, 高吸水性树脂 SAP, KBr, 明胶) 及采用不同的质量分数 (1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%), 使用 DSC 测定防相分离剂的添加对复配溶液的热物性能是否有影响,通过循环实验,测试对防止相分离是否有效果,结果分别见图 4、图 5 和图 6。由图可知,白炭黑、SAP、KBr、明胶对

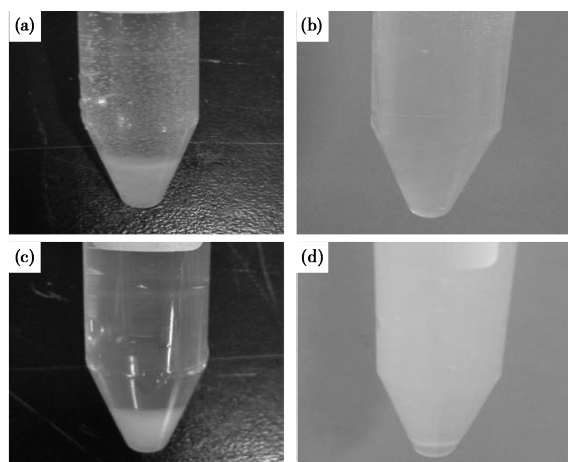


图 4 相变 100 次后的样品示意图
[(a) 20% NaCl +5% K_2CO_3 , 0% CMC;
(b) 20% NaCl +5% K_2CO_3 , 2% CMC;
(c) 20% NaCl +6% KCl , 0% 黄原胶;
(d) 20% NaCl +6% KCl , 1.5% 黄原胶]

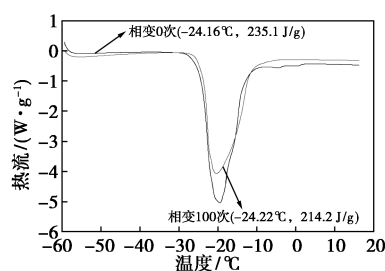


图5 20% NaCl+5% K₂CO₃ 相变0次与100次
DSC 曲线图

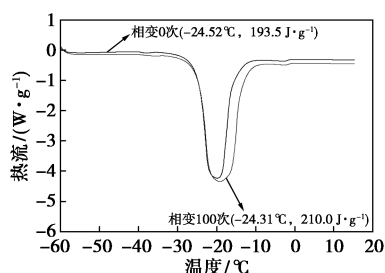


图6 20% NaCl+6% KCl 氯化钾相变0次与100次
DSC 曲线图

本实验样品达不到增稠效果,且易出现沉降;2% CMC 对于 20% NaCl+5% K₂CO₃ 相变材料的改善效果较佳且不会影响材料的热物性能,1.5%黄原胶对 20% NaCl+6% KCl 相变材料的改善效果较佳且不会影响材料的热物性能,此时,相变温度为 -24.16°C,相变潜热为 235.1J/g。

2.4 复合相变材料凝固-融化循环性能测试

为验证制备复合相变材料的稳定和实用性,进一步进行了冷藏和释放过程实验。结果表明,实验制备样品在循环 100 次后热性能没有出现劣变,并且没有出现相分离现象,循环过程中的热性能变化情况见图 7 和图 8。由图 7 可见,以 20% NaCl 作为主储能剂,添加 5% K₂CO₃ 作为降温剂,1.5% Na₂SO₄ 作为成核剂,2% CMC 作为增稠剂在循环过程中,相变温度的变化量为 0.0%,相变潜热的变化量为 8.3%;以 20% NaCl 作为主储能剂,添加 6% KCl 作为降温剂,1.0% MgSO₄ 作为成核剂,1.5%黄原胶作为增稠剂在循环过程中,相变温度的

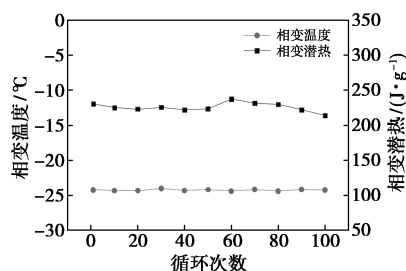


图7 20% NaCl+5% K₂CO₃ 循环过程热性能

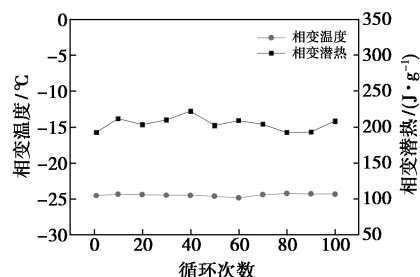


图8 20% NaCl+6% KCl 循环过程热性能

变化量为 0.0%,相变潜热的变化量为 8.0%;两种配比的蓄冷剂,相变温度在循环过程中基本保持不变,相变潜热维持在 200J/g 以上,且性能没有改变,说明制备的样品性能稳定,可以经过反复的循环利用,冷藏材料具有广泛的应用前景。

3 结论

通过主储能剂与降温剂的筛选,得出两种性能优良的蓄冷剂配方。以 20% NaCl 作为主储能剂,5% K₂CO₃ 作为降温剂,1.5% Na₂SO₄ 作为成核剂,2% CMC 作为增稠剂,余量为水的蓄冷剂配方,相变温度为 -24.16°C,相变潜热为 235.1J/g;以 20% NaCl 作为主储能剂,6% KCl 作为降温剂,1% MgSO₄ 作为成核剂,1.5%黄原胶作为增稠剂,余量为水的蓄冷剂配方,相变温度为 -24.52°C,相变潜热为 193.5J/g;往复冻融实验表明,两种蓄冷剂的热物性基本维持稳定,过冷度较小,无相分离现象,相变潜热在 100 次循环后呈现稳定的状态,相变潜热较高,性能较优,有效地解决了市场上因铵类材料受热分解带来的胀包问题。

参考文献

- [1] Yang Y, Yan H, Shen H. Development of a low temperature phase transforming composed material for cool storage[J]. Journal of Superconductivity & Novel Magnetism, 2010, 23 (6): 1115-1117.
- [2] 李金辉, 刘晓兰, 张荣军, 等. 新型相变储能材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 34(8): 18-21.
- [3] 唐娟. 低温相变蓄冷材料的热物性及应用研究[C]. 顺德: 第九届全国空调器、电冰箱(柜)及压缩机学术交流会论文集, 2008.
- [4] Salyer, Ival O. Phase change composition containing a nucleating agent: US, US6402982 B1[P]. 2002-06-11.
- [5] 章旭明, 黄立维, 潘利红, 等. 成核添加剂对低温相变蓄冷材料过冷度的影响研究[J]. 浙江工业大学学报, 2007, 35(5): 501-504.
- [6] 高斯. 保温包装中蓄冷剂的研制[D]. 无锡: 江南大学, 2013.

(下转第 226 页)