

无机水合盐混合物的热物性研究

张 静 闫全英 孙相宇

(北京建筑大学环境与能源工程学院,北京市供热供燃气通风及空调工程重点实验室,北京 100044)

摘 要 制备了 54 种二元混合无机水合盐试样,通过差式扫描量热仪测得重结晶试样的相变温度和相变潜热。结果表明:十水硫酸钠和十水碳酸钠不同配比的无机水合盐混合物,潜热值均低于其组分各自的潜热值,并且有些配比存在严重的过冷和相分离问题;当试样中含有七水硫酸镁时,不能和其他无机水合盐形成良好的二元共晶体,潜热值很低;三水醋酸钠中加入少量的十水碳酸钠可以大幅度地改善三水醋酸钠的过冷问题,相变潜热仍维持在较高值;十水硫酸钠和三水醋酸钠以 5:5 的配比制备的二元混合无机水合盐潜热值达 297.9J/g,若再加入适当的添加剂可进一步改善其过冷度和相分离问题,可以成为优良的相变材料,应用于相变换热器领域。

关键词 无机水合盐,相变温度,相变潜热,过冷度

Study on the thermal property of inorganic hydrated salt mixture

Zhang Jing Yan Quanying Sun Xiangyu

(Beijing Municipality Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract 54 kinds of binary mixed inorganic hydrated salt samples were prepared. The phase change temperature and phase change latent heat of recrystallization were measured by DSC instrument. The results showed that the latent heat of inorganic mixtures of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in different proportions were lower than that of their single component. And some of the proportions had serious problems of undercooling and phase separation. When the sample contains $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, it cannot form binary eutectic with other inorganic hydrate salts, and the latent heat value was very low. Adding a small amount of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ can greatly improve the supercooling of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and the phase change latent heat was still at a higher value. The latent heat value of binary mixed inorganic hydrate salts of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prepared by the ratio of 5:5 was 297.9J/g. If they were added in appropriate additives, they can further improve its supercooling and phase separation. Then they can be good phase change materials and were applied to the field of phase change heat exchanger.

Key words inorganic hydrated salt, phase change temperature, phase change latent heat, degree of supercooling

无机水合盐作为相变材料具有相变潜热较高、导热性能良好、储热密度较大、价格便宜等优点,被广泛应用于中低温相变储能领域。但在实际应用时,单一的无机水合盐作为相变材料常常受到诸多限制,本研究尝试将两种无机水合盐混合,利用差示扫描量热法(DSC)对无机水合盐混合物的储热性能进行研究,旨在找出相变温度能够应用于相变换热器领域且相变潜热高的混合无机水合盐的配比。

祝丹婷等^[1]制备了不同质量比的 $\text{MgCl}_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合水合盐,用温度记录仪、高低温交变箱、DSC 对相变材料的热物性进行测试。实验结果表明质量比为 5:5 的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合水合盐相变材料具有相变温度适合、过冷度小、相变潜热大和长期循环性能稳定等特点,可以作为潜在的储热相变材料。吴丽彬等^[2]制备了不同质量比的硬脂酸/ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硬脂酸/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的复合材料,对其热物性进行实验研究。结果表明硬脂酸与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相容性不佳,相变潜热的衰

减加剧,循环稳定性变差,而硬脂酸与 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的相容性良好,性能表现稳定,是一种良好的储能材料。田禾青^[3]研究了同一组材料在不同配比下相变温度的变化规律,结果表明形成的低共熔混合物的熔点呈现先降低后增加的“V”字型趋势,与共晶系相图相吻合,为以后储热材料的选择提供了明确方向。茅靳丰等^[4]配制了一种无机水合盐和膨胀石墨复合相变储热材料并对其热物性进行实验测试,发现这种复合相变材料具有较小的过冷度,不沉淀、不分层、性能稳定,重复性能好,提高了其相变储能性能。徐煦等^[5]以两种常见材料 CaCl_2 和 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为基础材料,掺以其他材料构成一组相变温度在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 范围内的相变材料,研究得到了几组具有相变温度稳定,潜热较大,价格低廉的优质配比。曾翠华等^[6]就无机水合盐硫酸铝氨 $[(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 的过冷机理进行了探讨,并加入成核剂来降低过冷度,并进行了研究。姚杨等^[7]把十酸和十四酸按 4 种不同比例进行复合,并对 4 种二元相变材料进行了一系列实验研究。实验数据显示,二元相变材料中十酸与十四酸质量比为 3:1 时相变温度最低,为 20.0°C ;质量比为 1:1 时相变温度最高,为 26.7°C ,且相变焓值在 $130 \sim 190\text{J/g}$ 之间。黄金等^[8]介绍了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 用作相变材料的储能特性,综述了针对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 过冷和相分离现象的解决方法以及 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 某些共晶盐的研究,同时简要概括了各因素对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶速度的影响。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

十水硫酸钠、三水醋酸钠、十水碳酸钠、七水硫酸镁,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司,其热物性参数见表 1。

表 1 常用无机水合盐相变材料的热物性

材料名称	相变温度/ $^\circ\text{C}$	相变潜热/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32.4	251
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	33.0	247
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58.0	265
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48.0	204

差示扫描量热仪(DSC,200PC 型),德国耐驰公司;铝制坩埚;镊子;DSC 专配压盖机;电子天平。

1.2 试样制备与测试

分别将无机盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 进行混合,每种混合无机水合盐梯级配制 9 种质量比,共称取 54 种试样,每种试样称取 10g,用酒精灯加热,加热过程中,用玻璃棒不断匀速搅拌混合物,使其受热均匀,待混合物充分混合,达到熔融状态后,将烧杯自然冷却至室温。

制备完成后,对 54 种试样进行观察,发现有 19 种试样重新结晶,7 种未结晶,28 种不确定是否重结晶。将 47 种重结晶和不确定状态的无机水合盐混合物试样分别称取 10mg 左右,放到铝坩埚中,用压盖机压紧,进行 DSC 测试。

实验测试温度范围为 $-50 \sim 80^\circ\text{C}$,升温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。通过对 DSC 曲线的分析,得出每种试样的相变温度及相变潜热,每种试样进行 3 次测试,求取其平均值作为最终测试结果。

2 结果与讨论

由于试样种类较多且有些 DSC 曲线走势大致相同,故只列举出一些典型的 DSC 曲线进行分析,如图 1—图 7 所示。

由图 1 可知,该试样随着温度的升高,有明显的熔融出现,曲线较为规则,熔融峰出现的开始阶段有低的熔融峰产生,推测可能是由杂质或部分未共熔的组分引起的。其相变温度为 40.5°C ,相变潜热为 142.1J/g 。试样中两种组分的相变温度和相变潜热均与该试样有所不同,十水硫酸钠的相变温度为 32.4°C ,相变潜热为 251J/g ,十水碳酸钠的相变温度为 33°C ,相变潜热为 247J/g ,由此可见这种混合

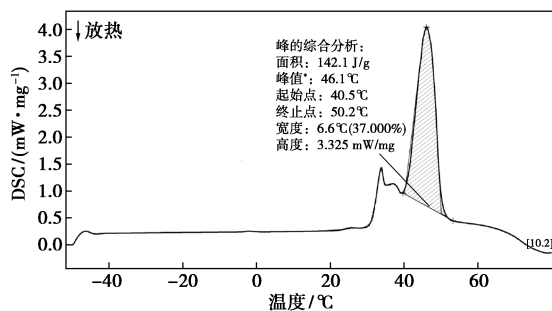


图 1 十水硫酸钠和十水碳酸钠(1:9)试样的 DSC 曲线图

无机水合物试样可能为两种组分该配比下形成的共晶体,但其相变潜热相比于两种组分来说比较小。并且十水硫酸钠与十水碳酸钠的混合,大多数配比仍存在比较严重的过冷和相分离问题,重新结晶的试样的相变潜热也比较低,均在 170J/g 以下。

由图 2 可知,该试样在进行 DSC 测试前,通过肉眼观察并不能确定其是否重新结晶。DSC 曲线出现了 3 个熔融峰,最低的熔融峰应为少量杂质所致,最高峰的潜热值比较低,仅为 53.9J/g,可见该试样并未重新生成理想的晶体,熔融峰显示的可能是硫酸镁受热分解生成的其他水合盐。

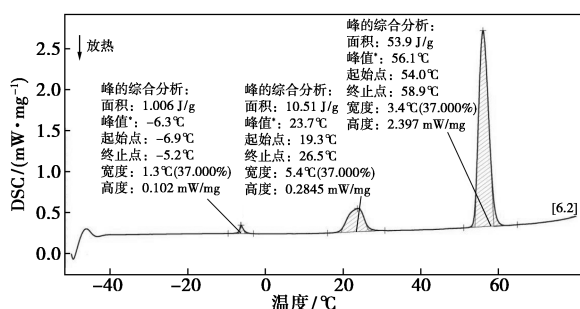


图 2 十水硫酸钠和七水硫酸镁(2:8)试样的 DSC 曲线图

由图 3 可知,该试样的 DSC 曲线有一个熔融峰,相变温度为 47.6°C,相变潜热为 53.51J/g,相变潜热值很低。10%三水醋酸钠并不能起到很大的作用,并且图 2 试样的 DSC 曲线中有一个相变温度和潜热都与图 3 试样相接近的熔融峰,图 2 试样中七水硫酸镁的质量占 80%,同样占比比较大,由此推断,图 3 的熔融峰极可能也是因为七水硫酸镁受热失去结晶水,生成的其他硫酸镁水合盐。

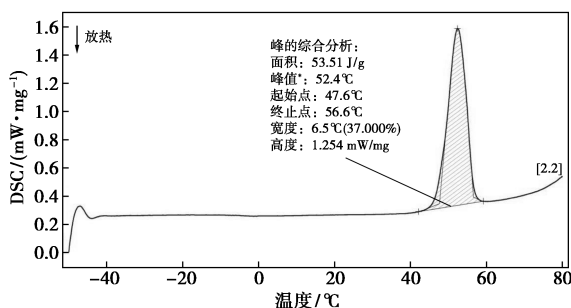


图 3 三水醋酸钠:七水硫酸镁(1:9)试样的 DSC 曲线图

从图 4 不难看出,该试样的相变温度为 57.6°C,相变潜热为 241.7J/g。相变温度和潜热均与纯三水醋酸钠接近,并且试样中三水醋酸钠的质量占 90%,可见该 DSC 曲线中的熔融峰很有可能

就是三水醋酸钠的,少量的七水硫酸镁并未起到比较大的影响。通过对七水硫酸镁含量阶梯浓度试样数据进行分析,发现当七水硫酸镁质量占 40%及以上时,相变潜热偏低,一般在 30~60J/g 之间。

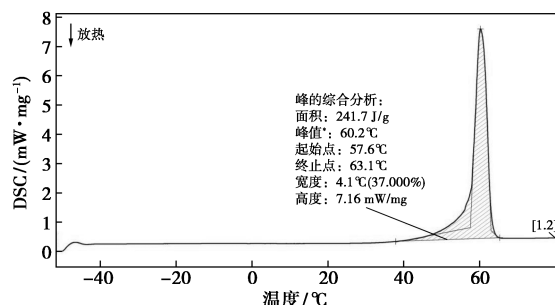


图 4 三水醋酸钠:七水硫酸镁(9:1)试样的 DSC 曲线图

从图 5 可以看出,该试样的相变温度为 42.8°C,相变潜热为 152.3J/g,相变潜热相较于其两种组分偏低,但相变温度居于两种组分之间,可根据相变温度,适当选择应用领域。

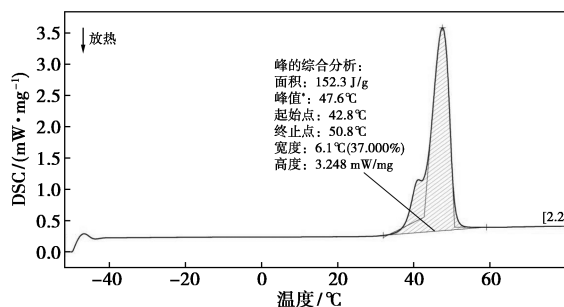


图 5 七水硫酸镁:十水碳酸钠(3:7)试样的 DSC 曲线图

由图 6 可知,该试样的相变温度为 58.2°C,相变潜热为 297.9J/g。判断两个低的熔融峰应为杂质引起的。试样的相变温度与其组分三水醋酸钠相近,相变潜热高于三水醋酸钠,可达 297.9J/g,可见该试样很可能成为三水醋酸钠在相变蓄热方面更好

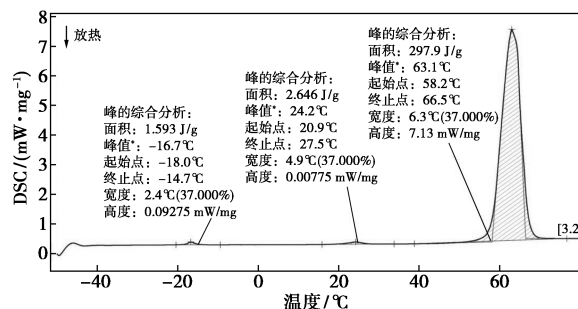


图 6 十水硫酸钠:三水醋酸钠(5:5)试样的 DSC 曲线图

的替代品。

从图 7(a)可见,该试样相变温度为 57.8℃,相变潜热为 273.2J/g,相变温度与三水醋酸钠接近,相变潜热略高于三水醋酸钠。而在图 7(b)中,其结晶温度为 49.5℃,结晶潜热为 232.1J/g,结晶潜热与熔化潜热相比,略有衰减。纯三水醋酸钠的过冷度高达 90℃左右,而该比例试样的过冷度却降低到 8.3℃,若再向其中加入适当的添加剂来改善其储热性能,或将其过冷度降至更低值,进而成为一种不错的相变材料。

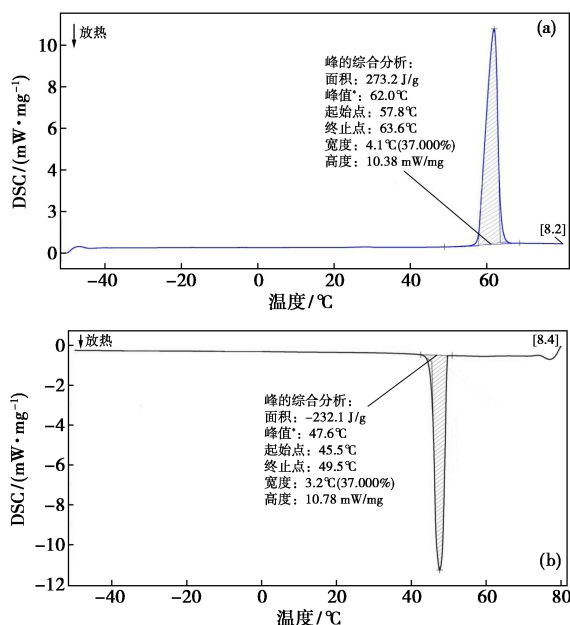


图 7 三水醋酸钠和十水碳酸钠(7:3)试样熔融和结晶过程的 DSC 曲线图
[(a)熔融过程;(b)结晶过程]

3 结语

(1)按照不同配比制备出的 54 种二元混合无机水合盐中,有 9 种试样没有晶体产生,45 种试样重新结晶或受热分解生成新的晶体。多数的二元混合无机水合盐仍存在比较严重的过冷和相分离问题,只有少部分可以重结晶形成具有较高潜热值的共晶体。

(2)十水硫酸钠和十水碳酸钠不同配比的 9 种无机水合盐混合物,潜热值均低于其含有的两种组分各自的潜热值,并且有些仍存在严重的过冷和相分离问题。

(3)当试样中含有七水硫酸镁时,不能和其他无机水合盐形成良好的二元共晶体,试样多为七水硫酸镁受热失去结晶水生成的其他硫酸镁水合盐,并且七水硫酸镁质量占 40%及以上时,潜热值很低,一般在 30~60J/g 之间。

(4)三水醋酸钠中加入少量十水碳酸钠可以大幅度地改善三水醋酸钠的过冷问题,并且相变潜热仍维持在较高值。

(5)十水硫酸钠和三水醋酸钠以 5:5 的配比制备的二元混合无机水合盐潜热值可达 297.9J/g,若再加入适当的添加剂进一步改善其过冷和相分离问题,可以成为优良的相变材料。相变温度为 58.2℃,可以应用于相变换热器领域。

参考文献

- [1] 祝丹婷,钱静,蔡蓉.混合水合盐作为储热相变材料的热物性能研究[J].包装工程,2015,36(1):65-69.
- [2] 吴丽彬,陈威,钱静.有机-无机混合相变材料的热物性研究[J].包装工程,2017,38(9):113-117.
- [3] 田禾青.水合盐低共熔相变储热材料的制备与研究[D].兰州,兰州理工大学,2013.
- [4] 茅靳丰,韩旭,李伟华,等.一种无机水合盐膨胀石墨复合相变储热材料及制备方法,CN101805591A[P].2010-08-18.
- [5] 徐煦,张寅平,林坤平,等.一组结晶水合盐相变材料的热性能实验研究[C].北京:中国工程热物理学会传热传质学学术会议,2003.
- [6] 曾翠华,张仁元.无机水合盐相变储热材料的过冷性研究[J].能源研究与信息,2005,21(1):44-49.
- [7] 姚杨,宋孟杰,姜益强,等.几种有机二元相变材料的热物性实验研究[J].建筑热能通风空调,2010,29(6):24-26.
- [8] 黄金,柯秀芳.无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展[J].材料导报,2008,22(3):63-67.

收稿日期:2018-04-28

修稿日期:2018-06-26