

工业石蜡和脂肪酸二元混合物储热性能研究

闫全英 张 静* 刘 莎 王随林

(北京建筑大学,北京 100044)

摘 要 以工业石蜡和脂肪酸二元混合物为研究对象,通过差示扫描量热仪研究其相变温度、相变潜热以及过冷度,旨在降低单纯脂肪酸作为相变材料的应用成本,并拓宽相变温度范围,增加相变潜热值。研究结果表明:相比于单一脂肪酸,石蜡-癩酸和石蜡-月桂酸二元混合物降低了相变温度且提高了相变潜热,适合围护结构储能。石蜡-肉豆蔻酸、石蜡-硬脂酸、石蜡-棕榈酸混合物的相变温度虽然在某些配合比条件下比单一脂肪酸的相变温度低,但仍在 40℃ 以上,不适合应用在围护结构储能中,可用于余热回收用相变换热器等其他节能系统。石蜡-癩酸和石蜡-月桂酸二元混合物的过冷度较小,是围护结构储能的理想材料。

关键词 相变材料,相变温度,相变潜热,过冷度,差示扫描量热仪

Study on the heat storage performance of the binary mixture of paraffin and fatty acid

Yan Quanying Zhang Jing Liu Sha Wang Suilin

(Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract The binary mixtures of paraffin and fatty acid were selected as the research object. The phase change temperature, phase change latent heat and supercooling degree were studied by differential scanning calorimeter, so as to reduce the cost of the single fatty acid as the phase change material, broaden the range of phase change temperature and increased the latent heat of phase change. The results showed that the binary mixtures of paraffin-capric acid and paraffin-lauric acid reduced the phase change temperature and improved latent heat of phase change, which were suitable for energy storage of enclosure structure. The phase change temperature of binary mixtures of paraffin-myristic acid, paraffin-stearic acid, paraffin-palmitic acid were lower than the single fatty acid, but was still more than 40℃. They were not suitable for application in the storage enclosure, but can be used in other energy saving systems, such as the phase change heat exchanger of waste heat recovery. The supercooling degree of the binary mixtures of paraffin-capric acid and paraffin-lauric acid was small, so they were ideal materials for storing energy in the structure.

Key words phase change material, phase change temperature, phase change latent heat, supercooling, differential scanning calorimeter

相变材料储能技术在储能领域独有的优越性,使相变材料作为一种储能新材料越来越受到人们的关注。相变材料储能技术是通过近似等温的相变过程吸收/释放大量的热量,实现热能转换的同时保证热舒适性。

相变材料储能技术在节能领域的应用已比较成熟,国内外专家学者也对此进行了较深入的研究。Sharma^[1]测试了石蜡、硬脂酸和乙酰胺的相变参数及其储热性能。Keles^[2]以月桂酸-肉豆蔻酸为相变

材料制备了复合相变材料,并将其应用于竖直同轴套管的蓄热系统中,研究了其储热性能和应用的可行性。Sari^[3]将月桂酸、硬脂酸、肉豆蔻酸和棕榈酸进行两两混合,分别测试了二元复合脂肪酸的相变温度和相变潜热。侯景鹏等^[4]测试了石蜡相变控温混凝土的控温效果及石蜡相变控温砂浆的导热系数,研究结果表明石蜡相变控温混凝土的控温效果明显,石蜡相变控温砂浆的导热性能明显提高。吴其胜等^[5]制备了二元有机低共熔物(癩酸 CA 和十

基金项目:国家重点研发计划资助(2016YFB0601100);北京市教委科技计划重点项目(KZ201710016011)

作者简介:闫全英(1970-),女,博士,副教授,主要从事相变材料储能研究。

联系人:张静(1993-),女,硕士,主要从事相变材料储能研究。

六醇 H)/膨胀石墨复合相变储能材料,并研究了其结构与热性能,发现膨胀石墨对 CA-H 的物理吸附作用达到 80%,而且复合相变储能材料具有较好的热稳定性。闫全英等^[6]采用差示扫描量热仪研究了分别由 48# 石蜡和液态石蜡、癸酸和硬脂酸组成的 2 种二元混合物的相变温度和相变潜热,发现这 2 种二元混合物的热稳定性均较好,且脂肪酸混合物的热稳定性优于石蜡混合物。李丽莎^[7]分别研究了石蜡类和脂肪酸类相变材料的稳定性,发现脂肪酸类的储热性能和热稳定性比石蜡类较好,更适合应用于建筑节能领域。张林^[8]配制研究了多种脂肪酸类相变材料,筛选出适合墙体应用的脂肪酸类复合相变材料,经过多次循环实验证明所配制的脂肪酸相变材料具有很好的稳定性。张毅^[9]配制了癸酸-月桂酸的二元脂肪酸复合相变材料,采用差示扫描量热仪(DSC)对其热物性进行测试,采用多孔硅藻土吸附脂肪酸相变材料,并对硅藻土/脂肪酸复合相变材料的蓄热性能和导热性能进行测试。黄雪^[10]选取癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、硬脂酸和棕榈酸 5 种单一脂肪酸配制了 10 种三元低共熔脂肪酸复合相变材料,采用 DSC 研究它们的热性能,选取出性能优良的脂肪酸复合相变材料。

本研究采用价格低廉的工业石蜡和价格偏高的脂肪酸配制二元混合物,研究混合物相变温度和相变潜热的变化范围和规律。石蜡和脂肪酸作为低温储能相变材料,根据配制的混合物能达到的相变温度可选择应用于墙体、地板等建筑物围护结构,也可用于余热回收供暖系统的相变储能换热器中。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

工业石蜡、癸酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、肉豆蔻酸,国药集团化学试剂有限公司。实验用石蜡和脂肪酸类相变材料的储热性能数据见表 1。

表 1 实验用石蜡和脂肪酸类相变材料的储热性能数据

相变材料	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
工业石蜡(P)	66.0	180.2
癸酸(CA)	30.5	151.1
月桂酸(LA)	42.8	222.3
棕榈酸(PA)	61.0	241.0
硬脂酸(SA)	67.4	239.9
肉豆蔻酸(MA)	52.7	217.6

差示扫描量热仪(DSC,200PC 型),德国耐驰公司;电子天平(AR1530/C 型),豪斯国际贸易有限公司。

1.2 样品的制备

分别称取工业石蜡和 5 种脂肪酸按预先设定的质量配合比,采用电子天平(AR1530/C 型,豪斯国际贸易有限公司)称重后放入烧杯中,将烧杯放于酒精灯上加热。待石蜡和脂肪酸的混合物完全融化,用玻璃棒搅拌直至材料混合均匀,在空气中自然冷却、凝固。重复此过程 3 次,最终分别制成石蜡和脂肪酸二元混合物样品 46 种。

1.3 样品的测试

采用差示扫描量热仪(DSC,200PC 型,德国耐驰公司)分别对 46 种试样进行测试,分析其测试结果。

2 结果与讨论

2.1 石蜡-癸酸混合物的相变温度和相变潜热分析

石蜡-癸酸混合物相变温度和相变潜热曲线见图 1。从图可以看出,工业石蜡和癸酸的二元混合物的相变温度在 27.3~60.0℃ 之间波动,随着石蜡用量的增加,石蜡和癸酸的二元混合物的相变温度呈先降低,然后升高态势,在石蜡用量为 40%(wt,质量分数,下同)条件下,混合物达到低共融状态,相变温度达到最小值;在石蜡用量<40%条件下,混合物相变温度在 27.3~29.7℃ 之间波动,适合应用于被动式相变墙体储能;在石蜡用量为 50%~60%之间条件下,混合物的相变温度在 30~40℃ 之间,适合应用于主动式相变墙体及相变地板中;在石蜡用量>60%条件下,混合物的相变温度迅速增加且均高于 40℃,不适合围护结构的低温储能应用,可以作为余热回收用相变换热器的储能材料;此外,石蜡-癸酸混合物的相变潜热随着石蜡用量增加呈上升趋势,相变潜热在 168.6~209.2J/g 之间变化,大于癸酸本身的相变潜热。随着石蜡用量的增加,潜

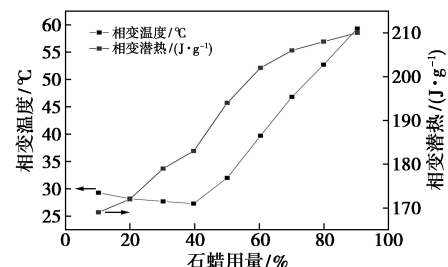


图 1 石蜡-癸酸混合物相变温度和相变潜热曲线图

热值比两单一组分的相变潜热大。

2.2 石蜡-棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热分析

石蜡-棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热曲线见图 2。从图可以看出,石蜡-棕榈酸二元混合物的相变温度随着石蜡用量的增加先呈迅速降低,然后又迅速增加态势,在石蜡与棕榈酸的质量配合比为 5:5 条件下,相变温度和相变潜热均为最小值,相变温度为 46.7℃,相变潜热为 201.9J/g,低于棕榈酸和石蜡的熔点,具有高潜热。石蜡-棕榈酸相变温度偏高,适用于余热回收相变换热器中使用。

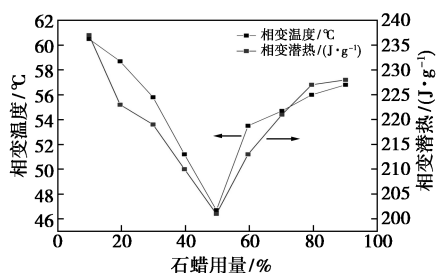


图 2 石蜡-棕榈酸混合物的相变温度和相变潜热曲线图

2.3 石蜡-硬脂酸混合物的相变温度和相变潜热分析

石蜡-硬脂酸混合物的相变温度和相变潜热曲线见图 3。从图可以看出,随着石蜡用量的增加,石蜡-硬脂酸的相变温度呈一直降低态势,最小可达 45.3℃,低于石蜡及硬脂酸单一物质的熔点;石蜡-硬脂酸混合物的相变潜热随着石蜡用量的增加,先呈缓慢增大后又迅速减小态势,潜热值的最小值为 174.8J/g,低于石蜡及硬脂酸纯物质的相变潜热。

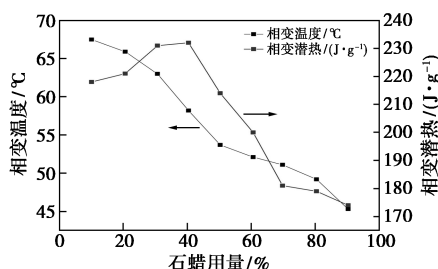


图 3 石蜡-硬脂酸混合物的相变温度和相变潜热曲线图

2.4 石蜡-肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热分析

石蜡-肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热曲线见图 4。从图可以看出,石蜡-肉豆蔻酸的相变温度随着石蜡用量的增加呈先缓慢增大态势,在石蜡用量为 40% 条件下,石蜡-肉豆蔻酸的相变温度

为 57.38℃,相变潜热为 213.97J/g,在石蜡用量 >40% 条件下,相变温度呈迅速降低态势,在石蜡用量为 60%~90% 条件下,相变温度低于石蜡及肉豆蔻酸任一单一物质的熔点,通过混合可以达到降低相变温度的目的;但相变潜热没有明显的变化规律,总体在 2 种物质的潜热值之间波动。通过混合,没有显著提高石蜡-肉豆蔻酸的相变潜热值。

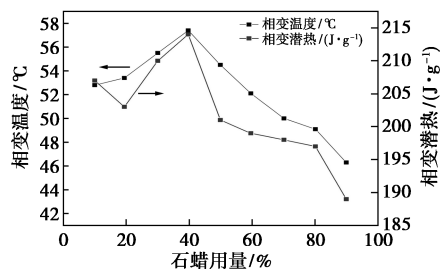


图 4 石蜡-肉豆蔻酸混合物的相变温度和相变潜热曲线图

2.5 石蜡-月桂酸混合物的相变温度和相变潜热分析

石蜡-月桂酸混合物的相变温度和相变潜热曲线见图 5。从图可以看出,随着石蜡用量的增加,石蜡-月桂酸混合物的相变温度呈先降低后升高态势,相变潜热呈先升高后降低态势,在石蜡用量为 20%~50% 条件下,相变温度在 30~40℃ 之间变化,在石蜡用量为 50% 条件下,石蜡-月桂酸混合物的相变温度达到最小值 37.1℃,相变潜热为 207.1J/g,非常接近最大值。此种配合比适合应用于主动式围护结构储能领域。

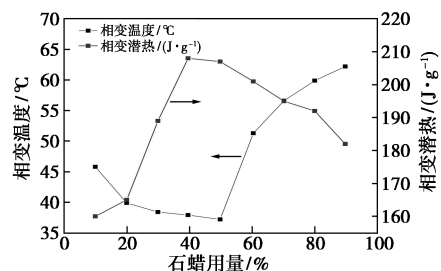


图 5 石蜡-月桂酸混合物的相变温度和相变潜热曲线图

2.6 过冷度分析

在物体由液态至固态发生相转变的过程中,实际发生相转变的温度低于理论转变温度,这一温度差值即称为过冷度。大量研究表明:相比无机相变材料,有机相变材料具有过冷度小的优点,但不同种类的有机相变材料的过冷度的具体值有大有小,相变温度适宜、潜热较大且过冷度较小的相变材料更适合于相变储能的应用。石蜡与 5 种脂肪酸在不同

配合比条件下的过冷度曲线见图6。从图可以看出,石蜡-肉豆蔻酸二元混合物及石蜡-硬脂酸二元混合物的过冷度较大,石蜡-癸酸二元混合物和石蜡-月桂酸二元混合物的过冷度较小,石蜡-肉豆蔻酸的过冷度随着石蜡用量的增加呈逐渐减小态势,不同配合比条件下混合物的过冷度相差较大,从13.1℃降低至5.6℃;石蜡-硬脂酸混合物的过冷度随着石蜡用量的增加呈先减小后增大态势,过冷度在6~9℃之间波动;石蜡-癸酸二元混合物、石蜡-月桂酸二元混合物及石蜡-棕榈酸二元混合物的过冷度都随着混合物中石蜡用量的增加而呈缓慢增大态势;石蜡-癸酸二元混合物、石蜡-月桂酸二元混合物的过冷度都较小,在1~3.5℃之间,过冷度随着配合比的不同差异较小,较小的过冷度为二元混合物的应用提供了更广阔的空间。

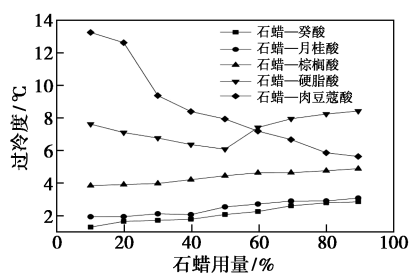


图6 石蜡与5种脂肪酸在不同配合比条件下的过冷度曲线图

3 结论

(1)石蜡-癸酸二元混合物的相变温度随着石蜡用量的增加呈先缓慢降低后又迅速升高态势,在石蜡用量低于60%条件下,混合物的相变温度在20.0~40.0℃之间波动,相变潜热大于单一组分的相变潜热,拓宽了相变温度的变化范围,且提高了相变潜热,不同配合比条件下可用于主动式或被动式围护结构储能领域。

(2)石蜡-月桂酸二元混合物的相变温度随着石蜡用量的增加,呈先降低后升高态势,相变潜热呈先增大后减小态势,在石蜡和月桂酸的质量配合比为5:5条件下,相变温度最低,为37.1℃,相变潜热为207.2J/g,接近最大值,适合于主动式墙体或地板领

域的储能用。

(3)由于工业石蜡本身的相变温度较高,所以石蜡-肉豆蔻酸二元混合物、石蜡-硬脂酸二元混合物、石蜡-棕榈酸二元混合物的相变温度虽然在某些配合比条件下比单一脂肪酸的相变温度低,但仍在40℃以上,不适合应用在主动式墙体储能领域,部分配合比可应用在主动式墙体或地板储能领域,或相变储能换热器领域。

(4)石蜡和不同种类脂肪酸形成的二元混合物的过冷度不同,石蜡-肉豆蔻酸二元混合物、石蜡-硬脂酸二元混合物的过冷度较大,石蜡-癸酸二元混合物的过冷度最小在1.0~3.5℃之间。

参考文献

- [1] Sharma A, Sharma S D, Buddhi D. Accelerated thermal cycle test of acetamide, stearic acid and paraffin wax for solar thermal latent heat storage applications[J]. Energy Convers Manag, 2002, 43(14): 1923-1930.
- [2] Keles S, Kaygusuz K, Sarl A. Lauric and myristic acids eutectic mixtures as phase change material for low-temperature heating applications[J]. International Journal of Energy Research, 2005, 29: 857-870.
- [3] Sari A, Sari H, Onal A. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 365-376.
- [4] 候景鹏, 史巍, 张雄. 石蜡相变控温混凝土热性能研究[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(6): 767-770.
- [5] 吴其胜, 仇影, 梨水平, 等. 癸酸-十六醇/膨胀石墨复合相变储能材料的制备与研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(1): 84-88.
- [6] 闫全英, 王立娟, 于丹, 等. 用于墙体和地板的相变材料性能[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(2): 302-306.
- [7] 李丽莎. 相变材料的优化选择及定形相变墙体的研究[D]. 北京: 北京大学, 2011.
- [8] 张林. 脂肪酸混合物的配制及其定形相变墙体的实验研究[D]. 北京: 北京大学, 2010.
- [9] 张毅, 张青燕, 黄斌, 等. 脂肪酸相变材料导热系数测试及相变传热过程的数值模拟[J]. 功能材料, 2012, 43(14): 1950-1954.
- [10] 黄雪. 三元低共熔脂肪酸复合相变材料的制备及热性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.

收稿日期: 2018-03-07

修稿日期: 2019-05-11