

一种用于储存太阳能的相变材料研究

钦州学院 ■ 罗孝学* 邹长贞

摘要: 太阳能辐射总量尽管很大,但其能流密度低,稳定性差,受时间、地理纬度和海拔高度等自然条件的限制,以及气候等随机因素的影响。另外,太阳能利用装置效率偏低,成本较高。本文针对太阳能相变蓄热技术和相变蓄热材料做了实验研究,发现利用相变蓄热技术能很好的解决这些问题。

关键词: 太阳能储存;相变;蓄热技术;蓄热材料;潜热值

0 引言

现代蓄热技术主要于 20 世纪 70 年代石油危机后应运而生,在保护环境、提高能源利用率等方面发挥了重要作用^[1,2]。目前常用的蓄热技术主要有显热蓄热、潜热蓄热、化学能蓄热 3 种^[3,4]。

显热蓄热就是通过对某物质进行加热,使物质升温吸收能量。这种技术发展较早且最成熟,但是这种蓄热方式储存的能量是有限的,而且设备体积庞大,经济性不好;但由于技术简单,所以,该技术利用广泛,常在供暖、供冷、太阳能热水器及发电等领域使用。

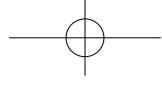
潜热蓄热也叫相变蓄热,是利用物质在被加热到相变温度时吸收大量的相变潜热而蓄热,即在相变过程中将能量以潜热的形式储存。相变热比显热吸收的热量大很多,因此,潜热蓄热的能量也大于显热蓄热的能量。潜热蓄热利用相变材料在吸放热的情况下以固相-液相、液相-气相、

固相-固相的形式储存及释放潜热,其蓄热温差变化小、储能密度高、蓄热器体积小,蓄热的过程中近似等温,过程也容易控制。但是,相变蓄热技术存在一个致命缺陷,就是相变材料传热性差导致放热速率降低,由此限制了这一技术的广泛应用^[5]。国内外很多专家在这方面做了大量研究,方贵银等^[6]制备了一种由辛酸和软脂酸组成的复合相变蓄热材料,采用差示扫描量热仪进行测试,通过改变辛酸和软脂酸的比重得到不同的熔点,最终当两者质量比为 9:1 时,相变温度为 4.3 °C,潜热值为 116.235 J/g。秦鹏华等^[7]应用聚乙烯、聚丙烯、橡胶等作为支撑材料,石蜡作为芯材,研制了一组定形相变材料(PCM),通过差示扫描量热仪等对其热性能进行了分析,得到其熔点为 60~62 °C。何国新^[8]利用毒重石还原成粗制氧化钡作为原料,采用氧化锌脱硫剂去除产品中杂质硫的方法提高 Ba(OH)₂·8H₂O 的质量。

收稿日期: 2017-05-22

基金项目: 钦州学院校级科研项目“一种移动供热式脉动热管相变蓄热器传热性能研究”(2017KYQD210)

通信作者: 罗孝学(1978—),男,博士研究生、讲师,主要从事蓄能技术方面的研究。lxx138916@163.com



盛强等^[9]通过实验验证随着热循环次数的增加,相变材料 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 具有较好的热稳定性。华维三等^[10]设计了一种具有辅助电加热和均流孔板的水/相变材料复合蓄热式水箱,使用了 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。毛发等^[11]选择 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 作为相变蓄热材料、热管作为传热元件,设计了一套热管式蓄/放热装置,并对不同工况下装置的蓄/放热性能进行了实验研究。在强化传热领域也已出现多种强化传热措施,如添加金属的纳米颗粒物等高导热性物质、采用各种形式的肋片增大传热面积和对散装相变材料进行微封装技术等。Zhang 等^[12]以相变材料封装在外壳而传热流体在管内流动的管壳式蓄热器为例,分析了内管外的肋片高度对相变传热的影响,结果显示增加肋片高度可实现对相变传热的增强。采用相同的模型,Lacroix^[13]发现增加肋片的强化传热效果还与传热流体的进口流量有关,当进口流体的温度低且流量适中时,可取得最优效果。

由此可以看出,有关相变材料及强化技术在相变传热领域的发展已成为国内外能源应用领域和探讨传热问题共同关注的热点问题。

1 相变蓄热的特点

相变、热传导及对流是相变过程中常见的3种物理现象,相变传热问题又称为 Stefan 问题。其中,对流主要发生在液态区域,导热主要发生在固态区域,它们都比单一的热传导和热对流要复杂得多。

在相变过程中,固-液两相的分界面是移动的,在移动中将固-液区域分开。相变潜热伴随着相变过程的吸收或放出,在加热时吸收能量,在冷凝时放出能量,固-液相分界面随着时间的变化而变化,逐步移动,一直延续到相变过程的结束。有些移动分界面是非线性的,并且相变的起始及相变潜热的吸收和放出可以决定移动界面的边界条件^[14-16]。

2 相变蓄热的原理

相变材料蓄热的过程分为显热蓄热过程、潜热蓄热过程:相变材料在被加热到相变温度之前的过程为显热蓄热的过程,当温度达到相变温度之后,相变材料就开始了潜热蓄热的过程。

2.1 相变材料的总蓄热量

显热蓄热量计算公式为:

$$Q_1 = CM(T_2 - T_1) \quad (1)$$

式中, Q_1 为显热蓄热的热量, kJ; $T_2 - T_1$ 为相变材料加热前后的温差, K; M 为相变材料的质量, kg; C 为相变材料的比热容, kJ/(kg·K)。

潜热蓄热量计算公式为:

$$Q_2 = mL \quad (2)$$

式中, Q_2 为潜热蓄热的热量, kJ; m 为相变材料中发生相变那一部分的质量, kg; L 为相变潜热, kJ/kg。

相变材料的总蓄热量 Q 为:

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (3)$$

2.2 相变蓄热过程的数学模型讨论

温度法模型^[17]中的唯一变量就是温度,分别在液相、固相和固-液相界面之间建立其能量方程。

固相(主要为导热):

$$\rho_s C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) + S_s \quad (4)$$

液相(主要为对流):

$$\rho_l C_l \left[\frac{\partial T_l}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T_l \right] = \nabla \cdot (k_l \nabla T_l) + S_l \quad (5)$$

固-液界面:

$$\rho_s \Delta h_m \nu_\Sigma = \left[k_s \frac{\partial T}{\partial n} \right]_s - \left[k_l \frac{\partial T}{\partial n} \right]_l \quad (6)$$

边界条件:

$$T = T_w \quad (7)$$

$$k_{s/l} \frac{\partial T}{\partial n} = q_w \quad (8)$$

$$k_{s/l} \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha(T_f - T_w) \quad (9)$$

式中,下角标 s、l 分别表示固相、液相; ρ

为密度; k 为导热系数; $k_{s/l}$ 为固液界面的导热系数; v 为速度矢量; v_n 为界面法向速度; S 为源项; Δh_m 为相变材料的相变潜热; t 为时间; α 为外部传热系数; T 为相变温度; T_w 为外部参考温度; T_f 为分界面温度; n 为切向坐标; q_w 为外部热流密度。

2.3 相变蓄热的无因次化

在用数值方法求解相变问题时, 方程变换采用无量纲方程进行求解可简化需求解的方程, 并更好地分析相变传热的各种影响因素。相变传热常用的无量纲量与普通热传导问题常用的无量纲量相似, 其形式如下:

无量纲空间坐标:

$$\bar{x} = \frac{x}{l} \quad (10)$$

无量纲时间:

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha_s t}{l^2} = Fo \quad (11)$$

无量纲温度:

$$\bar{\theta}(\bar{\tau}, \bar{x}) = \frac{T - T_m}{T_m - T_0} \quad (12)$$

Stefan 数:

$$Stefan = \frac{C_s(T_m - T_0)}{L} \quad (13)$$

式中, l 是特征长度, 在圆柱坐标系中, l 为其特征半径; T_0 是参考温度, 取边界温度; T_m 为材料的相变温度; Fo 为傅里叶数; α_s 为热扩散率; $Stefan$ ^[18] 表示显热在整体中相对于潜热的比例, 当 $Stefan$ 数很小时, 表明显热的变化影响很小, 忽略显热求解。

3 相变材料的遴选

相变材料是利用潜热进行蓄热的材料, 在相变过程中具有温度变化小和蓄热密度大等特点。近年来, 利用太阳能的热潮和国家加大对废热(余热)回收利用的投入, 使人们开始重视中低温相变蓄热材料。将相变蓄热材料运用到中低温领域时需考虑: 热力学性能、动力学性能、化学性能、经济性能。

1) 拥有较为合适的相变温度。熔化、凝固温度需满足实际应用的需求; 相变温度必须介于热源温度和冷源温度之间, 否则热量既无法储存也无法取用。

2) 相对较高的相变潜热可在相同热量时减少蓄热材料的使用数量和体积, 从而达到节约成本的效果^[19]。

3) 比热容较大可在相同的温差下储存较多的额外的显热。

4) 合适的导热性能(导热系数一般宜大)^[9]。高导热率可加快热能储存和释放的速率, 使材料相变过程中的温度梯度较小, 从而减少传热过程中的热阻和不可逆能量损失。

5) 熔化一致, 可逆相变^[9]。使固相和液相组分相同, 反之则会造成材料的化学不稳定性。

6) 体积膨胀率较小, 以保证装置内的压力变化小, 从而确保装置的安全性。

通过查阅文献, 找到了一些中常温的相变材料作为候选材料, 八水氢氧化钡 ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) 具有较高的相变温度、较高的相变潜热, 同时还具有较大的导热系数。盛强等^[8]对 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 做了 150 次热循环实验, 随着热循环次数的增加其相变温度和相变潜热变化很小。

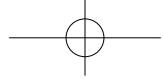


图 1 八水氢氧化钡

4 相变材料的潜热测试

4.1 差示扫描量热仪

测试 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 样品潜热的实验仪器为德国耐驰公司的 DSC200F3 型差示扫描量热仪, 如图 2 所示。该产品应用了差示扫描量热法(DSC)领域的最先进、最新的技术, 传感器与炉体结构



进行了重新设计，其结构非常坚固，集操作简单、灵敏度好、稳定性强等优点为一体，温度范围宽广，可配备多种冷却方式。



图2 差示扫描量热仪

4.2 差示扫描量热法

差示扫描量热仪测量潜热的方法叫差示扫描量热法(DSC)。该方法是使样品处于一定的温度程序控制下，随着温度和时间变化过程考察其样品和参比的热流功率差，获取温度程序过程中样品的吸热、放热、比热变化等热效应信息，从而计算热效应的吸放热量和特征温度，如图3所示。DSC分析法应用广泛，可用于塑料、纤维、橡胶、涂料、医药、粘合剂、食品、无机材料、生物有机体、金属材料和复合材料等领域，可以研究材料的玻璃化转变、熔融与结晶过程、相转变、固化、液晶转变、氧化稳定性、反应温度和反应热焓，测定物质的纯度、比热容，研究混合物的相容性，计算反应动力学参数、结晶度等。

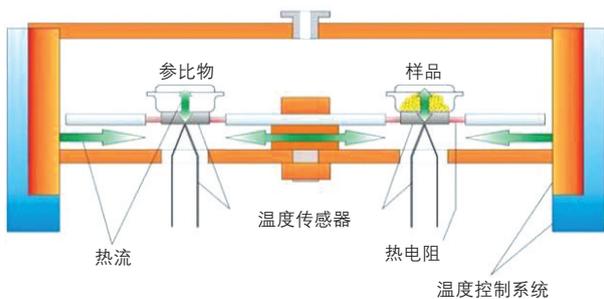


图3 DSC 测试原理图

4.3 测试步骤

- 1) 开机。打开计算机与 DSC200F3，一般开机半小时后可进行样品测试。
- 2) 气体与液氮。对于 DSC，通常使用氮气

作为保护气和吹扫气。

3) 制备样品。准备一个干净的空坩埚。DSC200F3 通常使用铝坩埚，温度范围为 $-170 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。先将空坩埚放在天平上称重，去皮清零，随后将 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 样品加入坩埚中，称取样品重量。加上坩埚盖，坩埚盖需要扎一个小孔，将其放到压机上压一下，使坩埚与坩埚盖压在一起。

4) 装样。将样品坩埚放在仪器中的样品位，同时在参比位放一个空坩埚作为参比；随后盖上炉体的3层盖子。

5) 测量运行。打开测量软件，设置基本信息，如样品重量、编号、温度校正等；设定温度程序；设定相应的实验条件、开始温度、终止温度、升温速率等。信息及温度编程设置完毕后，开始初始化，软件启动 DSC200F3 进行潜热测试，测试过程在软件界面实时显示。

6) 测量完成。打开炉盖，取出样品，合上炉盖；测量结果及数据可利用软件做进一步分析。

4.4 测试结果

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 测试结果如图4所示。从图4可以看出， $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的相变温度为 $78.043 \text{ }^\circ\text{C}$ ，相变潜热为 277.2 J/g 。相变温度和相变潜热与文献中提到的略有不同，原因可能是样品纯度及实验误差所致。

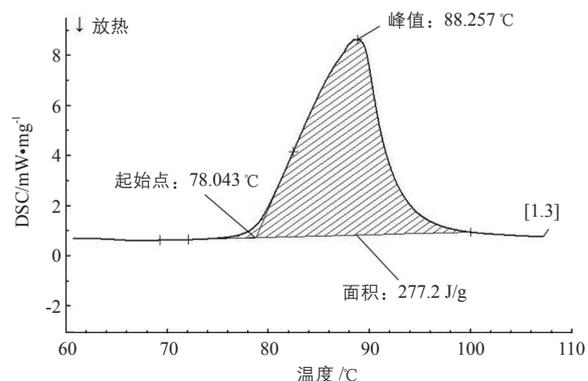


图4 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线

5 结论

在保护环境和提高能效问题上，在相变潜

热领域目前有大量专家在做研究,正在寻找合适的材料应用于不同的场合来进行低品味能量的高品位化,同时对于现有的传热技术进行强化,强化技术主要针对材料和装置两方面。本文通过实验测定相变材料 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的潜热值,发现 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的潜热值高,循环热稳定性好,可以重复循环利用;大批量购买时 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的市场价格是 10 元/kg,经济性能较好。很明显,相变材料 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 是一种很适合应用于太阳能储存的材料。

参考文献

- [1] 李竞,吴喜平.蓄冷蓄热技术[J].上海节能,2005,(23):11-15.
- [2] 张寅平,胡汉平,孔祥冬,等.相变储能:理论和应用[M].合肥:中国科技大学出版社,1996.
- [3] 李忠,于少明,杭国培.固-液相变储能材料的研究进展[J].能源工程,2004,(3):52-55.
- [4] 王永川,陈光明,张海峰,等.相变储能材料及其实际应用[J].热力发电,2004,(11):10-13,78.
- [5] 胡志培.基于相变材料熔化特性的蓄热装置强化传热研究[D].西安:西安建筑科技大学,2015.
- [6] 方贵银,李辉.复合相变蓄热材料研制及性能分析[J].现代化工,2003,23(12):30-33.
- [7] 秦鹏华,杨睿,张寅平.定性相变材料的热性能[J].清华大学学报(自然科学版),2003,43(6):833-835.
- [8] 何国新.八水氢氧化钡合成工艺研究[J].四川化工,2013,(5):7-8.
- [9] 盛强,邢玉明,王泽.泡沫金属复合相变材料的制备与性能分析[J].化工学报,2013,(10):3565-3570.
- [10] 华维三,章学来,丁锦宏,等.复合蓄热式水箱的设计及蓄放热研究[J].建筑节能,2016,(11):108-113.
- [11] 毛发,章学来,丁磊,等.热管式相变储能系统蓄/放热性能试验[J].热力发电,2016,(11):48-53.
- [12] Zhang Y, Faghri A. Heat transfer enhancement in latent heat thermal energy storage system by using an external radial finned tube[J]. Journal of Enhanced Heat Transfer, 1996, 3(2):119-127.
- [13] Lacroix M. Study of the heat transfer behavior of a latent heat thermal energy storage unit with a finned tube[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1993, 36(8): 2083-2092.
- [14] 陈俊.相变蓄热技术的数值模拟研究[D].郑州:郑州大学,2007.
- [15] 陶文铨.数值传热学[M].西安:西安交通大学出版社,2004.
- [16] 方铭.相变蓄热系统传热强化理论与实验研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [17] 盛强,邢玉明,罗恒.八水氢氧化钡相变材料储热性能实验[J].北京航空航天大学学报,2014,40(5):635-638.
- [18] 黄永平.多孔介质的分形描述及其流动与传热特性研究[D].南京:东南大学,2016.
- [19] 张黎.储能式黑液太阳能集热系统的性能研究[D].广州:广东工业大学,2011. **太阳能**

(接第 78 页)

有与原料供给相关的产业及其场所位置将直接影响原料供给的方便可靠和成本;2) 内部生态系统的畜禽等副产品销售需要有方便可靠的交易场所,区域经济活动的特点和位置对此有较大影响;3) 生物质气化系统可供给当地居民生活用气、生活用气、夏季供冷及冬季供暖用气,站址与所服务对象之间的距离将影响供气的安全可靠性和经济性。

站址应尽量选择在以林业、牧业、农业、养殖业作为主要经济活动的区域,并选择在距当地居民和主要经济活动场所较近的位置,有利于整个系统的安全可靠运行和降低成本。

5 结语

综合性新能源发电生态系统是一种由各种新

能源发电和当地经济活动有机结合组成的新型系统,它的立足点在于独立、持续、可调性的新能源发电特点和与当地经济和谐发展的模式。本文分析了综合性新能源发电生态系统各发电子系统的特点,并提出建立综合性新能源发电系统及生态系统的设想,论述其优势及意义,总结其站址选择的注意事项,为投资方、设计单位提供一种新的发展模式和参考。

参考文献

- [1] 国家发展和改革委员会. 国务院关于印发“十三五”国家科技创新规划的通知[R]. 北京,2016.
- [2] International Energy Agency. Renewable Solar Power Generation Status & Prospects[R]. Paris, 2003.
- [3] 闫晓宇.CPS 电站设计中光资源评估方法分析[A]. 2015 年度锅炉汽轮机专业技术交流大会论文集[C]. 南京,2015.
- [4] 塔拉,韩淑秀,魏巍.槽式太阳能热发电站站址选择与总图运输设计[J].内蒙古电力技术,2016,34(3):5-10. **太阳能**