

文章编号:1673-9981(2008)02-0089-04

# 石蜡类相变材料的研究及应用进展

陈 泉, 张仁元, 毛凌波

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510090)

**摘 要:**介绍了石蜡类相变材料的分类、热物性及在建筑、太阳能储热和空调系统中的应用进展等。

**关键词:**相变材料; 石蜡; 热物性; 应用

**中图分类号:** TK11<sup>+</sup>4 **文献标识码:** A

近年来,相变材料热储能的应用备受关注,这是因为相变材料具有储热密度大、储热容器体积小、热效率高等优点,在太阳能利用、工业余热、废热回收、建筑节能等领域具有广阔的应用前景,尤其是在建筑空调和供暖领域以及太阳能利用等方面已成为国内外研究的热点<sup>[1]</sup>。

相变材料分为固-液相变材料和固-固相变材料。固-液相变材料主要有石蜡、水合盐、硬脂酸、无机盐等,其中石蜡又分为全精炼石蜡和半精炼石蜡。与某些无机盐类相比,石蜡的相变潜热大、相变温度范围广。虽然石蜡有液相生成,需用容器封装,但作为一种相变材料它具有很多优点,如相变潜热高、几乎没有过冷现象、熔化时蒸气压力低、不易发生化学反应且化学稳定性较好、在多次吸放热后相变温度和相变潜热变化很小、自成核、没有相分离和腐蚀性,价格较低,与无机盐相当,被广泛应用于储能领域。由于其相变温度可调,使它在建筑节能领域、太阳能利用等方面具有广阔的应用前景。不同种类或不同组成的石蜡其相变温度也不同,根据石蜡的这一特性可将其应用于相变墙体、储能地板、天棚或太阳能储热装置中<sup>[2]</sup>。

## 1 石蜡类相变材料

石蜡是精制石油的副产品,通常是从原油的蜡

馏分中分离而得,需要经过常减压蒸馏、溶剂精制、溶剂脱蜡脱油、加氢精制等工艺从石油中提炼出来。石蜡主要由直链烷烃混合而成,可用通式  $C_nH_{2n+2}$  来表示。短链烷烃熔点较低,链开始增长时,熔点升高较快,而后逐渐减慢。如  $C_{30}H_{62}$  的熔点是  $65.4^\circ\text{C}$ ,  $C_{40}H_{82}$  的熔点是  $81.5^\circ\text{C}$ ,链再增长熔点将趋于一定值。随着链的增长,烷烃的熔解热也增大。由于空间的影响,使奇数和偶数碳原子的烷烃性质有所不同,偶数碳原子烷烃的同系物有较高的熔解热,链更长时,熔解热趋于恒定。在  $C_7H_{16}$  以上的奇数碳原子的烷烃和在  $C_{20}H_{42}$  以上的偶数碳原子的烷烃,在  $7\sim 22^\circ\text{C}$  内会产生两次相变,低温时先发生固-固相变,它是由链围绕长轴旋转而形成的。温度略高时发生固-液相变。由于石蜡是固-液相变材料,所以这些烷烃在从固体到液体的相变过程中的总潜热接近于固-液相变时的熔解热,可看作是储热中可利用的热能。与水合盐相比,石蜡有较大的熔解热。选择不同的碳原子个数的石蜡类物质,可获得不同的相变温度,相变潜热约为  $160\sim 270\text{ kJ/kg}$ 。部分石蜡类的热物性列于表 1<sup>[3]</sup>。

由表 1 可见,直链烷烃的熔点基本上是随碳原子数单调递增的。但熔解热随碳原子数的变化要相对复杂一些:含偶数碳原子的烷烃的熔解热随碳原子数的增大而增大,偶数碳原子烷烃的同系物有较高的熔化热,但链更长时熔化热也趋于相等。

收稿日期:2007-10-15

作者简介:陈泉(1984-),男,江西九江人,博士研究生。

表1 未精制石蜡的热物性

Table 1 Thermophysical properties of paraffin wax

碳原子个数	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	溶解热 /( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	密度/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) ( $20^{\circ}\text{C}$ )	比热/( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	
				$25^{\circ}\text{C}$	$80^{\circ}\text{C}$
20	36.75	248	755	544.3	658
22	44.15	252	791	598.1	739
30	65.55	252	806	801.2	1037
40	81.65	272	817	1022.0	1411

## 2 相变材料在建筑物中的应用

将相变储能材料应用于建筑物的围护结构,为建筑节能提供了新的途径,把相变储热材料以不同形式加入到建筑材料中构成相变墙体是目前国内外研究的热点<sup>[4]</sup>。相变材料在固-液态之间转变时,要经历物理状态的变化,在两种相变的过程中,材料要从环境中吸热或放热。在物理状态发生变化时可储存或释放的能量称为相变热,发生相变的温度范围很窄,物理状态发生变化时,材料自身的温度在相变完成前几乎维持不变。大量相变热转移到环境中时,产生了一个宽的温度平台。相变材的出现,体现了恒温时间的延长,并可与显热和绝缘材料在热循环时,储存或释放显热。其原理可用图1解释:相变材料在热量的传输过程中将能量储存起来,就像热阻一样延长能量传输时间,使温度梯度减小。

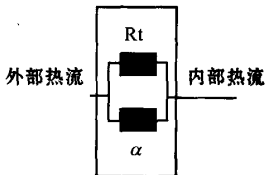


图1 相变储能原理

Fig. 1 Principle of phase change energy storage

### 2.1 在相变墙体中的应用

为保证相变墙体在夏季的节能效果,墙体中相变材料的相变温度应比夏季室外最低温度高 $2^{\circ}\text{C}$ 左右。

石蜡是固-液相变材料,如果将其直接加入到建筑材料中构成相变墙体的话,有可能在储能过程中

发生泄漏,影响墙体的使用。闫全英等人<sup>[5]</sup>研究了以高聚乙烯(HDPE)作为支撑材料与石蜡(熔点 $28.2^{\circ}\text{C}$ )混合,形成形态稳定、强度较高的复合相变材料——定形相变材料。定形相变材料的熔点为石蜡的熔点,潜热随石蜡含量的增加而增大,它们近似成线性关系。在墙体中使用的石蜡和高聚乙烯构成的定形材料中,石蜡的含量不应超过85%。石蜡和高聚乙烯构成的定形相变材料在多次吸放热后,材料的潜热值变化不大,稳定性较好。这种蓄能材料的相变潜热达 $160 \text{ kJ/kg}$ ,比普通建材的热容大得多。将这种复合定形蓄能材料制成板块状,置于建筑围护结构的内墙上,在相同温度变化 $1^{\circ}\text{C}$ 时,这种相变墙体可以储存的热量是普通建材的190倍,这对于房间内温度的稳定及采暖系统工况的平稳是非常有利的。为了使石蜡易与砂浆结合,需对石蜡进行“微粒封装”。德国的BASF公司所研制的相变石蜡砂浆,含10%~25%可以蓄热的微粒状石蜡。目前,这种砂浆已应用于德国的建筑节能工程中。抹在内隔墙上2 cm厚的这种砂浆的蓄热能力相当于20 cm厚的砖木结构墙。

闫全英等人还研究了将几种石蜡进行混合,通过调整混合比,得到不同熔点的石蜡混合物,使石蜡相变材料的相变温度为 $17\sim 49^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热为 $190\sim 245 \text{ kJ/kg}$ ,可适应不同的储能需要。在熔点较高的石蜡中加入低熔点石蜡后,相变温度降低,而潜热变化不大。当需要低温储能时,可将两种不同熔点的石蜡混合在墙体中作相变材料,这既降低了价格,又满足了对相变温度的要求。

### 2.2 在储能地板中的应用

复合相变材料——定形相变材料<sup>[6-8]</sup>的出现使得相变材料与地板辐射采暖系统相结合成为可能。由于定形相变材料是以石蜡为相变主体,以高聚乙

烯为支撑载体,所以,只要温度低于支撑载体的熔点,即使定形相变材料中的相变材料从固体变为液体,定形相变材料仍可维持固态.特别值得指出的是,只要能够获得相应的石蜡,定形相变材料的熔点可在相当大的范围内进行选择.使用定形相变材料无需容器,因此,它可以直接与传热介质或加热器接触,这样可以减小热阻,降低热损.林坤平等人<sup>[9]</sup>发明了建筑采暖用的加热定形相变蓄热材料,该材料是由碳原子数为18~23的石蜡、聚烯烃、热塑性弹性体和无机填料组成,相变温度为30~40℃,可将室温保持在18~26℃.

### 3 相变材料在太阳能储热中的应用

在利用太阳能的相变储热研究中,石蜡是很有潜力的相变材料. Shapiro等人<sup>[10]</sup>将石蜡放在壳体中,再将该壳体放入管壳式热储能器中用来储存太阳能.他们通过实验和利用特性数据外推法测出了石蜡在固-液相变时的热传导率和热焓,并根据管内流体的流速、管长、管径和管际空间得出不同的参数. Kotb等人<sup>[11]</sup>指出:最近热能的储集基于相变材料的潜热,而石蜡是一种相变潜热很大的相变材料,并具有很好的热性能,石蜡相变材料非常适用于太阳能热储能材料.通过建造一个利用石蜡潜热,且符合太阳系环境条件的热循环模拟热容器的模型来显现相变材料的性质.目前,一些学者利用接触式储热方式,使石蜡与传热液体直接接触或采用添加金属粉末、石墨粉或金属网等方法来提高石蜡的导热性能,将石蜡应用于太阳能热泵中.

### 4 相变材料在空调系统中的应用

利用相变材料的蓄热特性,可以在夜间充分蓄存冷量,用来全部或部分负担白天的制冷峰值负荷,减少所需空调系统的规模,降低空调或供暖系统的初期投资与运行维护费用,同时还可减小建筑物内温度的波动幅度,提高人体舒适度<sup>[12]</sup>.目前,常用石蜡的碳原子数 $n$ 在17~36之间, $n$ 越大石蜡的熔点越高.石蜡的熔点一般在52~72℃,在实际应用中,有时可能需加入添加剂来降低石蜡的熔点以满足所需的蓄热温度<sup>[13]</sup>.例如,为了把空调的冷凝热全部或部分回收利用,王越<sup>[14]</sup>在石蜡中加入某种香精后发现石蜡的凝固点随香精加入量的增加有不断降低

的趋势.当香精加入的质量分数为3.3%时,石蜡的熔点降低约1.3℃;当加入10%时,熔点约降低3℃.

### 5 结 语

由于石蜡类相变蓄热材料在建筑节能领域、太阳能利用等方面具有广阔的应用前景,对节能减排、促进环保意义重大,所以今后还应加强对这类材料的深入研究.例如,如何在保证石蜡导热系数的前提下增加石蜡的密度,从而提高石蜡单位体积的蓄热量;根据不同的应用领域制备出更合适的石蜡相变材料等.

#### 参考文献:

- [1] 张寅平,康艳兵,江亿.相变和化学反应储能在建筑供暖空调领域的应用研究[J].暖通空调,1999,29(5):34-38.
- [2] 闫全英,王威.低温相变石蜡储热性能的实验研究[J].太阳能学报,2006,27(8):805-809.
- [3] 张寅平,胡汉平,孔祥冬,等.相变贮能—理论和应用[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1996:9-22.
- [4] SALYER I O, SIRCAR K. Development of phase change technology for heating and cooling of residential buildings and other applications[J]. Proc of the 28th IECEC, 1993,2:133-142.
- [5] 闫全英,王威.相变墙体中的定形相变材料的实验研究[J].节能技术,2004,22(6):3-4.
- [6] INABA H, TU P. Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material[J]. Heat and Mass Transfer, 1997,32:307-312.
- [7] YE Hong, GE Xin-shi. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000,64:37-44.
- [8] 叶宏,葛新石.一种定形相变材料的结构和理化分析[J].太阳能学报,2000,2(4):417-421.
- [9] 林坤平,张寅平,扬睿.定形相变材料蓄热地板电采暖系统热性能[J].清华大学学报:自然科学版,2004,44(12):1618-1621.
- [10] SHAPIRO A B. Solar thermal energy storage using a paraffin wax phase change material[J]. Energy Production and Conversion, 1980,26:65-72.
- [11] KOTB E M, SHARKAWY E A. Thermal Characteristics of Paraffin Wax for Solar Energy Storage[J]. En-

- ergy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2006, 28(12):1113-1126.
- [12] 李峥嵘. 相变墙体在空调降温中的应用[J]. 暖通空调, 2001, 31(2):41.
- [13] 刘红娟. 相变蓄热材料及热回收蓄能空调系统的实验研究[D]. 西安:西安交通大学.
- [14] 王越. 空调系统冷凝热回收石蜡基相变材料的实验研究[J]. 流体机械, 2004, 32(10):57-59.

## Progress in research and application of paraffin wax phase change material

CHEN Xiao, ZHANG Ren-yuan, MAO Ling-bo

(*Deptmet of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China*)

**Abstract:** This paper introduces the classification, thermophysical properties of paraffin wax and its application in the architecture, solar storage and air condition system.

**Key words:** phase change materials; paraffin wax; thermophysical properties; applications