

文章编号: 1673-9981(2011)02-0077-05

## 相变蓄热单元的研究进展\*

李明广, 张洋, 李月锋, 张东

同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092

**摘要:**相变材料具有储热量大、温度恒定及热量可控释放等优点,在热量储存领域有着广阔的应用前景。本文介绍了相变蓄热材料的研究概况以及相变蓄热单元的封装方式及结构。指出研制开发质量轻、效率高、寿命长、可靠性高的相变蓄热单元是相变蓄热技术的发展方向。

**关键词:**相变材料;蓄热单元;复合材料;换热器

**中图分类号:**TK02

**文献标识码:**A

相变蓄热材料是指在一定的温度范围内,利用材料本身相态或结构的变化,自动地向环境吸收或释放潜热,对环境温度进行调控的一类物质。蓄热系统的核心部分是蓄热单元,潜热蓄热单元是由蓄热容器盛装相变材料所构成的。

相变蓄热广泛应用于工业、农业、建筑、纺织、电子产品、医药运输等领域,是最有效的节能方式之一。目前应用较多的是中低温相变材料,高温相变材料受温度和技术条件的限制应用还不是很广泛。高温相变蓄热可用于太阳能电站、磁流体发电、人造卫星、工业余热回收等方面,特别是在余热回收方面有很好的应用前景。

蓄热系统中使用的相变材料的种类很多,按化学组成可分为无机、有机和混合相变材料;按材料的相态变化方式可分为固-液、固-固、固-气和液-气相变材料;按材料的相变温度可分为高温、中温和低温相变材料。

### 1 相变蓄热材料的单体封装及结构

相变材料需要经容器封装才能使用,其封装方式主要有两种:一是将相变材料整体封装作为蓄热元件;二是与其它材料复合制成复合蓄热元件用于

蓄热系统。对相变材料的封装称为囊化,分为宏观囊化和微观囊化(微胶囊化)。

#### 1.1 宏观囊化单体

宏观囊化体是含有相变物质的简单蓄热元件,在制造工艺上较易实现的封装容器的形状有圆柱形、方形或球形。圆柱形和方形相变蓄热元件可以组装成砖格子式蓄热装置,球形元件则可以构成填充床式蓄热器。与常规的显热储能蓄热室相比,在储存相同热量的条件下,相变储能系统的体积可以减小30%~50%。

国外对相变蓄热技术的研究开始得比较早并已在多个领域得到了应用。美国国家航空航天局(NASA)研制的高温相变蓄热器的蓄热单元是内部装有相变材料的环形容器,其结构材料采用的是钴基合金 Hayness 188。美国管道系统公司应用  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为相变材料制成了长 15 cm、直径 9 cm 的聚乙烯蓄热管,用来储存太阳能和回收工业余热。麦道直升机公司在共晶盐储冷系统中所用的相变容器为 200 mm×100 mm×15 mm 的板状容器。

河北省能源研究所研制了一种用于太阳能温室的潜热蓄热器,其蓄热单元是外形尺寸为 310 mm×80 mm×30 mm 的相变蓄热包。张东<sup>[1]</sup>将相变材

收稿日期:2011-01-14

\* 基金项目:教育部新世纪人才支持计划(NCET-07-0626);上海市“科技创新行动计划”基础研究重点项目(09JC1414400);

国家高技术研究发展计划(863计划)课题(2009AA05Z419)

作者简介:李明广(1985-),男,安徽亳州人,硕士研究生。

料封装在易拉罐中制成了相变蓄能罐,应用到建筑物的空调系统. 崔海亭等人<sup>[2]</sup>将相变材料封装在直径为 100 mm 的不锈钢小球中作为蓄热球体. 于国清等人<sup>[3]</sup>研制了一种复合蓄热装置,将固液相变蓄热材料密封于内径 100 mm,高 300 mm 的钢制圆柱体容器中. 另外,刘靖等人<sup>[4]</sup>研制了一种高温相变蓄热电暖器,采用陶瓷容器封装相变材料,解决了相变材料的高温腐蚀问题.

使用大金属容器封装相变材料的主要缺点是:封装在容器内的相变物质的体积较大,不利于相变过程中热量的交换,相变不彻底,而且金属容器与相变物质之间还存在相容性问题,例如大多数高温相变材料在熔融状态下对金属容器具有较强的腐蚀性,因此,高温相变材料的容器多采用钴基、镍基、钨基等耐高温合金.

## 1.2 微观囊化单体

微观囊化即微胶囊化,是将相变材料通过一定的技术封装在以有机高分子材料或无机化合物为壳的球形颗粒内,胶囊的粒径在微米或纳米数量级. 胶囊化技术能很好地解决相变材料的泄漏及腐蚀问题,而且可以增加传热面积,改善传热效果.

微胶囊技术的研究大约开始于 20 世纪 30 年代,在 50 年代取得了重大成就. Green B K 在 1954 年将该技术应用于生产无碳复写纸,开创了微胶囊技术的新时代. 近年来,国内外许多学者<sup>[5-8]</sup>采用不同的方法制备出了一系列的微胶囊相变材料,并应用于节能领域. 由于球形胶囊的壁材多为高分子材料,不耐高温,一般只适用于中低温相变材料.

## 1.3 潜热/多孔材料复合蓄热单体

近年来,出现了以多孔介质及膜作为相变材料的封装介质的方法,使得到的复合材料具有结构-功能一体化的优点. 复合相变蓄热单体的支撑材料主要有

膨胀石墨<sup>[9-11]</sup>、多孔陶瓷<sup>[12-13]</sup>、膨胀珍珠岩<sup>[14]</sup>、高岭土<sup>[15]</sup>、高分子材料<sup>[16-17]</sup>等. 膨胀石墨是由石墨微晶构成的疏松多孔的蠕虫状物质,它除了保留了鳞片石墨良好的导热性外,还具有良好的吸附性. 另外,王忠等人<sup>[18]</sup>以活性炭颗粒(ACG)为骨架材料,采用物理共混法制备了 HDPE/活性炭颗粒复合相变体.

## 2 高温复合蓄热单体

高温蓄热在工业余热的回收利用、太阳能蓄热及太阳能热发电领域具有很广阔的应用前景. 目前,研究得较多的高温复合相变材料主要有金属基、陶瓷基和膨胀石墨基相变复合材料.

### 2.1 金属基相变复合材料

金属基相变材料主要有铝基(泡沫铝)和镍基等相变材料. 金属基复合蓄热材料既兼备固体显热蓄热材料和潜热蓄热材料两者的优点,又克服了潜热材料在相变时液固界面处的传热效果差、显热储能材料蓄热量小以及很难维持在一定的温度下进行吸热和放热等缺点,它具有快速放热和快速蓄热以及蓄热量大等特性. 祁先进等人<sup>[19]</sup>采用无机盐为相变材料,与多孔质泡沫金属镍复合制备了一种高性能复合蓄热材料. 崔海亭等人<sup>[20]</sup>在泡沫金属铝骨架材料中填充高温固-液相变蓄热材料,制备了高温复合相变材料. 王华等人<sup>[21]</sup>采用融浸工艺将 LiF-NaF-KF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl-MgCl<sub>2</sub> 和 LiOH-LiCl 分别浸入多孔质金属镍和铝中制成了一系列相变复合体.

### 2.2 陶瓷基相变复合材料

陶瓷基复合相变材料是将无机盐相变材料和陶瓷基体复合得到的产物,主要有: NaCO<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub>/MgO, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>/MgO<sup>[22]</sup>, 它们的热物理性能列于表 1.

表 1 陶瓷基高温蓄热材料的热物理性能

Table 1 Thermophysical properties of high-temperature ceramic-based heat storage material

蓄热材料	相变材料含量 w/%	相变温度 /°C	平均比热容 /[J·(g·°C) <sup>-1</sup> ]	相变潜热 /(J·g <sup>-1</sup> )	蓄热密度 /(J·g <sup>-1</sup> ) (ΔT=100°C)	体积密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	50	880~885	1.26~1.32	83.73	210	1.9~2.1
NaCO <sub>3</sub> -BaCO <sub>3</sub> /MgO	50	686	1.154	73.6	150	2.88
NaNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub> /MgO	40	308	—	59.1	—	1.75

20 世纪 90 年代初,美国的 Randy 等人<sup>[23-24]</sup>研究了  $\text{NaCO}_3\text{-BaCO}_3/\text{MgO}$  复合材料的配方、制备工艺以及由其构成的蓄热系统的整体性能. 研究表明,由  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3/\text{MgO}$  制成的复合材料在  $615\sim 815\text{ }^\circ\text{C}$  进行 17 次(398 h)循环,质量损失仅为 0.94%,密度变化 1%,复合材料体保持原始形状且无开裂,其热性能变化也甚微. 德国的 Hame 等人<sup>[25-27]</sup>制备了一系列的中高温蓄热砖,并对其性能进行了测试和理论计算. 结果表明,含质量分数 20% 无机盐的陶瓷体与相同体积的纯陶瓷相比,其蓄热量可提高 2.5 倍. 张仁元等人<sup>[28-30]</sup>也对高温陶瓷基复合材料的配方、制造工艺和蓄热性能进行了研究,制成了  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3/\text{MgO}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  两种复合材料的小型元件,实验结果表明,其性能良好. 近年来,张兴雪等人<sup>[31-32]</sup>也对无机盐/陶瓷基复合储能材料的制备工艺参数和性能进行了研究,试验结果证明  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{MgO}$  复合良好.

### 2.3 膨胀石墨基相变复合材料

膨胀石墨材料是近 30 年来发展起来的新型碳素材料,它不仅保留了天然石墨的耐高温、耐腐蚀、摩擦系数低、自润滑性好、导电导热并呈各向异性等特性,还克服了天然石墨的脆性及抗冲击性差的缺点. Do Couto Aktay 等人<sup>[33-34]</sup>对采用无机混合盐和膨胀石墨制成的复合蓄热体进行了研究. 最近,有学者将碳纳米管<sup>[35]</sup>、石墨烯<sup>[36]</sup>与无机盐相变材料复合,分别制备出棕榈酸/碳纳米管和无机混合盐/石墨烯复合相变储能材料,并测试了复合体的热性能. 由于目前对这些基体的结构和理论研究都还不够完善,石墨烯的制备工艺还达不到批量生产的要求,成本较高,这方面的研究仍处于起步阶段.

## 3 相变蓄热单元的应用实例

相变蓄热/换热器是相变蓄热单元的一个应用实例,它是一种将蓄热和换热装置合二为一的相变储热换热装置. 在这个装置中,热量从一种载热介质传递给另一种载热介质. 相变蓄热换热器主要有管壳式<sup>[37-38]</sup>、螺旋盘管<sup>[39]</sup>、热管式<sup>[40]</sup>和板式<sup>[41]</sup>等结构. 相变蓄热/换热器广泛应用于太阳能热水器、各类蒸汽锅炉、工业锅炉以及石油化工等行业,高温相变蓄热容器主要有同心套管和单个独立的相变材料容器两种.

朱孝钦等人<sup>[42]</sup>设计了如图 1 所示的管壳式相变换热器,换热器壳体为矩形,壳内装有 7 排管子,每排由 7 根管子组成,换热器的外面由厚度为 50 mm 的石棉板保温;管子的轴线与壳体的轴线垂直,每个换热管内充填 2 kg 的  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为相变材料. 王永川等人<sup>[43]</sup>研制了如图 2 所示的方形组合式相变储热单元换热器. 该换热器主要由钢板、折流板、高密度聚乙烯管组成,有 a, b 和 c 三个区,每个区内都有几十根封装了石蜡相变材料的高密度聚乙烯管,三个区内石蜡的相变温度是不同的.

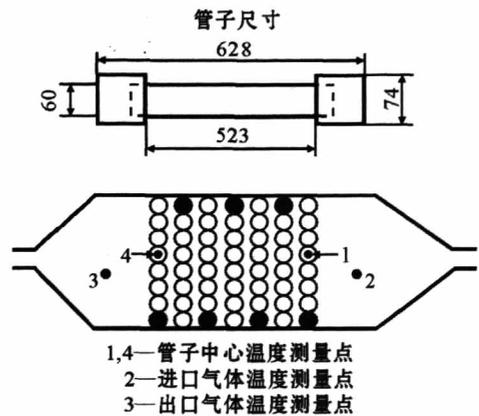


图 1 管壳式相变换热器

Fig. 1 Shell-tube phase change heat exchanger

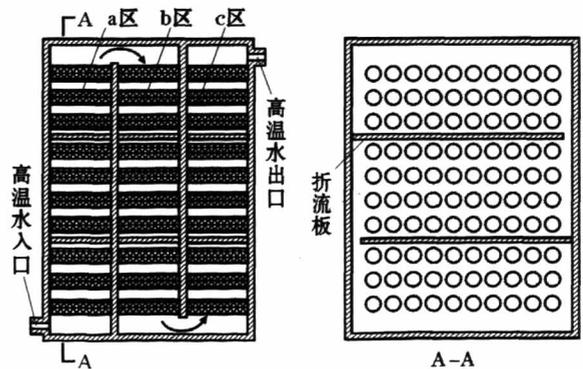


图 2 组合式相变换热器

Fig. 2 Combined phase change heat exchanger

美国从 20 世纪 60 年代就开始了吸热/蓄热器的研究,分别在哥伦比亚号和奋进号航天飞机上进行了两次蓄热器的搭载试验. 应用于空间太阳能系统的吸热/蓄热器如图 3 所示. 现阶段同济大学张东课题组正在研发一种高温相变蓄热/换热装置,采用高温无机盐作为相变材料,以期应用于太阳能及高温余热回收领域.

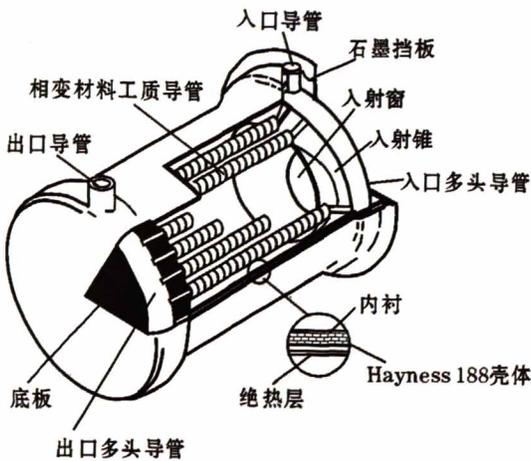


图3 空间太阳能吸热/蓄热器结构图

Fig.3 Structure diagram of solar heat receiver

## 4 结 语

目前,中低温蓄热单元已在很多领域得到了实际的应用,而高温相变蓄热容器由于受技术、材料以及制造工艺等方面的限制,对它的研究还处于概念设计与探索阶段。研制质量轻、效率高、寿命长、可靠性高的高温蓄热装置是今后的主要研究方向,使相变蓄热材料更好地应用于太阳能系统及高温余热回收系统的热量储存。

### 参考文献:

- [1] 张东. 脂肪酸分子合金相变材料的热稳定性[J]. 建筑材料报, 2008, 11(3): 283-287.
- [2] 崔海亭, 王振辉, 郭彦书, 等. 圆柱形相变蓄热器蓄/放热性能实验研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(10): 1188-1192.
- [3] 于国清, 汤金华, 赵惠忠. 水-相变材料复合蓄热装置的充放热特性研究[J]. 流体机械, 2010, 38(7): 59-62.
- [4] 刘靖, 刘石, 王馨, 等. 一种高温相变蓄热采暖器的研制及其热性能测试[J]. 建筑科学, 2007, 23(4): 58-61.
- [5] Hawlader M N A, Uddin M S, Zhu H J. Microencapsulated phase change materials for thermal energy storage: experiments and simulation[J]. International Journal of Energy Research, 2002, 26: 159-171.
- [6] Younsook S. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM) II. Preparation and application of PCM microcapsules[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 2005-2008.
- [7] 樊耀峰, 张兴祥, 王学晨, 等. 相变材料纳米胶囊的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 288-292.
- [8] 倪卓, 石开勇, 黄志斌, 等. UF/石蜡储能微胶囊的制备与表征[J]. 深圳大学学报: 理工版, 2010, 27(1): 65-69.
- [9] PY X, OLIVES R, MAURAN S. Paraffin/porous graphite matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(14): 2727-2737.
- [10] SARI A, KARAIPEKLI A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material[J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27(8/9): 1271-1277.
- [11] 田胜力, 张东, 肖德炎. 硬脂酸丁酯/多孔石墨定形相变材料的实验研究[J]. 节能, 2005(11): 5-6.
- [12] 朱圣晓, 胡小芳. 石蜡储能颗粒粒度分布与相变储能复合石膏板导热系数的关系研究[J]. 新型建筑材料, 2009, (1): 16-19.
- [13] 宋婧, 曾令可, 税安泽, 等. 复合蓄热材料的研制与应用[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 173-177.
- [14] 马烽, 王晓燕, 李飞, 等. 定形相变储能建筑材料的制备与热性能研究[J]. 材料工程, 2010, (6): 54-59.
- [15] 陈中华, 肖春香. 十二醇/蒙脱土复合相变储能材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(4): 629-631.
- [16] KRUPA I, MIKOVA G, LUYT A S. Polypropylene as a potential matrix for the creation of shape stabilized phase change materials[J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 895-907.
- [17] 李鑫, 王澜, 赵子, 等. 复合相变储能材料的研究[J]. 塑料, 2008, 37(3): 45-47.
- [18] 王忠, 陈立贵, 付蕾, 等. HDPE/活性炭颗粒相变材料的制备及其性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 34-36.
- [19] 祁先进, 王华, 王胜林, 等. 金属基与熔融盐复合蓄热材料的制备与性能研究[J]. 工业加热, 2005, 34(1): 8-11.
- [20] 崔海亭, 刘凤青, 朱金达, 等. 高孔隙率泡沫金属对相变蓄热的强化研究[J]. 河北科技大学学报, 2010, 31(2): 93-97.
- [21] WANG H, HE F, DAI Y, et al. Preparation and characterizations of a heat storage material combining porous metals with molten salt[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(5): 1239-1242.
- [22] 张焘, 张东. 无机盐高温相变储能材料的研究进展与应用[J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 11-14.
- [23] RANDY J P, ESTELA T O, TERRY D C. High-temperature salt/ceramic thermal storage phase-change media[C]//Proceedings 17th IECEC Meeting. New

- York: American Institute of Chemical Engineerings, 1983:1796-1774.
- [24] TERRY D C, RANDY J P, ESTELA T O. Composite salt ceramic media for thermal energy storage application [C]//Proceedings 17th IECEC Meeting, New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1982:2043-2048.
- [25] HAME E, TAUT U, GROB Y. Salt ceramic thermal energy storage for solar thermal central receiver plants [C]//Proceedings Solar World Congress, Oxford: Pergamon Press, 1991:1937-1942.
- [26] STEINER D, WIERSE M, GROLL M. Development and investigation of thermal energy storage systems for the medium temperature range [C]//Proceedings 30th IECEC. New York: American Society of Mechanical Engineers United Engineering Center, 1995:193-198.
- [27] HADJIEVA M, STOYKOV R, FILIPOVA T. Composite salt-hydrate concrete system for building energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2000, 19: 111-115.
- [28] 张仁元,柯秀芳,李爱菊. 显热/潜热复合储能材料的研究[J]. *新能源*, 2000, 22(12): 29-31.
- [29] 黄金,张仁元,李爱菊. 无机盐/陶瓷基复合储能材料的制备技术[J]. *新技术新工艺*, 2004(7): 49-51.
- [30] 张仁元,黄金. 无机盐/微结构陶瓷基复合储能材料的制备工艺和热物理性能[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(4): 1020-1024.
- [31] 张兴雪,王华,王胜林. MgO陶瓷基复合相变蓄热材料的制备和性能研究[J]. *工业加热*, 2006, 35(1): 7-9.
- [32] 吴建锋,李剑,徐晓虹,等. NaCl/SiC泡沫陶瓷高温复合相变蓄热材料[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(17): 70-73.
- [33] AKTAY K S D C, TAMME R, MÜLLER-STEIN-HAGEN H. Thermal conductivity of high-temperature multicomponent materials with phase change[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2008(29): 678-692.
- [34] ACEM Z, LOPEZ J, Del BARRIO E P.  $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Graphite materials for thermal energy storage at high temperature; Part I. —Elaboration methods and thermal properties[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010(30): 1580-1585.
- [35] 王继芬,谢华清,辛忠,等. 酸化碳纳米管棕榈酸复合相变储能材料的研究[J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(8): 1389-1391.
- [36] 张焘. 中高温相变储能材料的性能研究与测试[D]. 上海: 同济大学, 2009.
- [37] ANICA T. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solid-ification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit[J]. *Solar Energy*, 2005, 79: 648-660.
- [38] 叶宏,赵晓,程丹鹏,等. 管壳式相变换热器贮热换热效果的数值研究[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(12): 1499-1503.
- [39] 石玉萍,李华,吕雪艳. 螺旋盘管相变蓄热换热器蓄放热过程数值模拟[J]. *中国科技博览*, 2009, 9: 55.
- [40] 王增义,刘中良,马重芳. 热管式相变蓄热换热器储放能过程中传热特性的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2005, 26(6): 989-991.
- [41] 廖海蛟,凌祥. 高温肋板式蓄热器蓄/放热特性的数值模拟[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(3): 345-352.
- [42] 朱孝欣,杨玉芬,李淑兰,等. 新型相变材料换热器热能储存与释放特性[J]. *化学工程*, 2008, 36(9): 23-27.
- [43] 王永川,陈光明,洪峰,等. 组合相变储热材料应用于太阳能供暖系统[J]. *热力发电*, 2004, 33(2): 7-9.

## Research survey of phase-change thermal storage monomer

LI Mingguang, ZHANG Yang, LI Yuefeng, ZHANG Dong

School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract:** Phase-change materials have some advantages such as high thermal capacity, constant working temperature and heat storage-release controllability, and they have broad application prospects in the field of thermal storage. In this paper, the research of phase-change thermal storage materials as well as the packaging way and structure of phase-change thermal storage monomer are reviewed. And it is indicated that a further research goal is to develop a new-type phase-change thermal storage monomer with light quality, high efficiency, long life and good reliability.

**Key words:** phase-change materials; thermal storage monomer; composite material; heat exchanger