

相变材料三水醋酸钠储热性能实验研究

王智平^{1,2}, 郭长华¹, 王克振², 彭国伟¹

(兰州理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 可再生能源研究院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:以三水醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)为相变储热基材,添加各种不同成核剂和增稠剂,比较它们的效果,寻求储热性能优越的组合配方。实验表明:对于同一成核剂,随添加量的增加, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度有增大的倾向。在10 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中添加0.05 g的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 抑制过冷的效果最好,同时配合0.3 g羧甲基纤维素(CMC)使用, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷性能得到进一步改善,过冷度可降低至2.015 °C,并且还能有效地防止相分层。同时,还发现 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的恒温温度为65 °C比较合适。

关键词:三水醋酸钠;相变储热材料;储热体系;过冷;相分层

中图分类号:TK 02

文献标识码:A

文章编号:1005-9954(2011)05-0027-04

Experimental study on heat storage performance of sodium acetate trihydrate as phase change material

WANG Zhi-ping^{1,2}, GUO Chang-hua¹, WANG Ke-zhen², PENG Guo-wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering; 2. Renewable Energy Institute, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu Province, China)

Abstract: Sodium acetate trihydrate ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) was used as a substrate material of phase change heat storage by adding various nucleating agents and thickeners to compare its effect so that to find out the best combination for superior heat storage performance. The experiments show that for the same type of nucleating agent, the degree of supercooling of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has an increasing tendency with the increasing of its adding amount. The effect of inhibiting supercooling is the best when adding 0.05 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 10 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The supercooling performance of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ can be further improved with 0.3 g carboxymethyl cellulose (CMC), and the degree of supercooling can be reduced to 2.015 °C. It can effectively prevent phase stratification. The experiment also shows that 65 °C is suitable as the constant temperature of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system.

Key words: sodium acetate trihydrate; phase change material as heat storage; heat storage system; supercooling; phase stratification

无机水合盐三水醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)是中低温相变储热材料中较典型的储热材料,其熔点58 °C,具有较高熔化热、良好导热性、无毒、价格便宜和来源广等优点,成为国内外众多学者研究的热点^[1-7]。但是, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用作储热时存在2个方面的问题,一是过冷问题, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不能在需要的温度范围内释放储存的潜热而失去储热的价值;二是相分层问题,体系随着加热-冷却热循环的反复进行,底部的沉积物越来越多,导致有效储热介质越来越少,最终使系统的储热能力

越来越差,以至在经历一定热循环后几乎丧失储热能力^[8]。因此,必须同时解决 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷和相分层问题,才能发挥其优越性能。目前,解决的措施是添加成核剂和增稠剂。

1 实验

1.1 实验试剂

三水醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、十水焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、九水硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、十二水磷

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10964004);2010年甘肃省科技支撑计划项目资助(1011GKCA026)

作者简介:王智平(1956—),男,教授,博士生导师,主要从事新材料的开发与应用工作,E-mail: wangzp@lut.cn;郭长华,男,硕士研究生,通讯联系人,E-mail: guo.chang.hua@126.com。

酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、明胶、羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酰胺。

1.2 实验仪器

HH-S4 双列数显恒温水浴锅、美国丹佛 TP-114 电子分析天平、STT-T-C200 型 4 线制铂电阻温度传感器、计算机数据采集系统(主要包括 Agilent 数据采集仪)、研钵、玻璃试管。

1.3 实验过程

称取 10 g 研磨好的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 按预设的配比添加一定量的成核剂和增稠剂,将所配好的试样分别装入对应的玻璃试管中,并混合均匀,各插 1 个 4 线制铂电阻温度传感器,用橡胶瓶塞封闭试管。

将试样置于恒温水浴锅中加热至一定温度,并恒温 30 min,然后将各试样取出,在空气中冷却至室温。通过计算机数据采集系统记录各试样每隔 10 s 的温度,并通过 Origin7.5 软件绘制温度随时间变化的步冷曲线。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度的影响

成核剂的选择目前还没有一个较好的理论作指导,有些学者提出成核剂结构的晶格参数与基材的相应参数之差应小于 15%^[9],但很多情况并不符合这一原则。因此,仍然是通过大量实验来寻找有效成核剂。本文选用 4 种目前文献中认为效果较好的成核剂,比较它们对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的成核效果。

由于 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 最大工作温度为 80 °C^[9],因此初选恒温温度为 70 °C。在 10 g 的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中,分别添加 4 种不同的成核剂,而且每种成核剂的添加质量分别为 0.05 g、0.1 g、0.15 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g,然后进行加热-冷却实验,所组成体系的过冷度变化如图 1—2 所示。

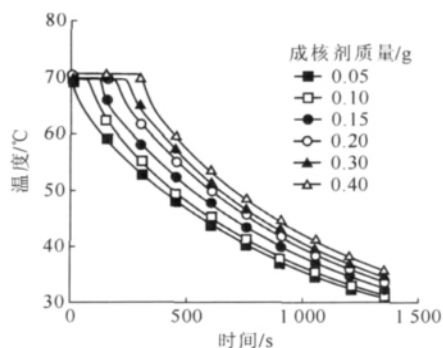


图 1 不同质量 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度的影响

Fig. 1 Effects of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mass on degree of supercooling of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

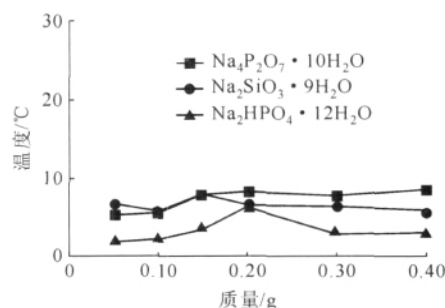


图 2 不同质量的成核剂对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度的影响

Fig. 2 Effects of nucleating agent mass on degree of supercooling of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

由图 1 可知 6 个不同质量的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 添加后, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系冷却至 30 °C 仍无潜热的释放,说明 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 对抑制 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷无作用,反而增大了过冷度。从图 2 中可看出 3 种成核剂都能在不同程度上降低 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度。对成核剂 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,当添加 0.05 g 时, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度可降低至 5.398 °C,之后,随添加质量的增加,过冷度有增大的趋势,且较明显。添加不同质量的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 时, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度变化不是很大,而且添加 0.1 g 时,改善 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷的效果较好,过冷度可控制在 6 °C 左右。而对成核剂 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,都能很好地改善 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷性能,除了添加 0.2 g 时过冷度变化较大外,其余变化基本很小,都不超过 4 °C,但整体上过冷度略有增大。其中,当添加 0.05 g 时,效果最好,过冷度在 2 °C 左右。

研究表明, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷的抑制效果最好, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的抑制效果较好,而 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的效果不明显。这是由于非均匀成核可以在低的过冷度下进行,但在成核表面与结晶相之间必须有足够的亲和力以克服成核壁垒,成核才能顺利完成^[10]。上述成核剂与结晶相之间的亲和力各不相同,因而它们对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的成核作用也有所不同,导致抑制过冷的效果有所差别。对上述成核剂,随添加质量的增加, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度都有增大的趋势。这是由于随成核剂添加质量的增加,成核的表面自由能也会相应增加,在一定程度上阻碍了 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的成核,从而增大了过冷度。

2.2 恒温温度对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系过冷度的影响

在 10 g 的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中分别添加最佳

质量的有效成核剂 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 3 种成核剂的最佳质量分别为 0.05、0.1、0.05 g, 然后研究恒温温度对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系过冷度的影响, 如表 1 所示。

表 1 恒温温度对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系过冷度的影响

Table 1 Effects of constant temperature on degree of supercooling of $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system /℃

恒温 温度	成核剂		
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
65	4.304	5.011	2.043
70	5.216	5.102	3.343
75	—	31.904	4.646
80	—	—	13.637
85	—	—	—
90	—	—	—

从表 1 可知, 对于 3 种成核剂, 随着恒温温度的升高, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系过冷度也逐渐增大。这主要是由于液态 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 处于高温而不稳定, 容易分层析出造成的^[11]。当恒温温度 65℃ 时, 3 个体系的过冷度都最小, 而高于 80℃ 时, 体系都无潜热的释放, 这与 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的最高工作温度为 80℃ 是相符的。因此, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的恒温温度为 65℃ 比较合适。

同时还发现, 恒温温度影响成核剂的成核效能。成核剂 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在恒温温度为 75℃ 时就失去成核作用, 从而导致 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系无潜热的释放。这是因为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的熔点为 75℃, 当恒温温度高于其熔点时就会熔化分解, 从而失去成核作用。而 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的熔点分别为 48℃ 和 35℃, 恒温温度都高于它们的熔点, 说明这 2 种成核剂对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 起成核作用的并不是它们本身, 对此需要作进一步的研究。

2.3 增稠剂效果对比

虽然添加成核剂能有效降低 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷, 但体系还存在严重的相分层, 极大地影响其寿命。增稠剂应选择增稠效果较好且性能稳定的试剂, 即增稠效果随温度的升高衰退不明显。通过大量实验, 选择 3 种效果较好的增稠剂, 从中优选出不同储热体系的最佳增稠剂。

以 10 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ g } \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot$

$10\text{H}_2\text{O}$, 10 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.1 \text{ g } \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 10 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ g } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为储热基材, 分别加入 0.3 g 的明胶、羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酰胺, 进行加热-冷却实验, 实验中恒温温度为 65℃, 所组成体系的步冷曲线如图 3—5 所示。

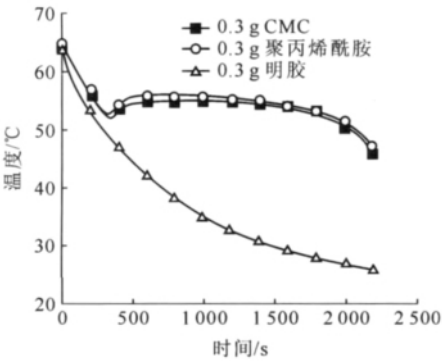


图 3 成核剂为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 时体系的步冷曲线
Fig. 3 Step cooling curves of system using $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ as nucleating agent

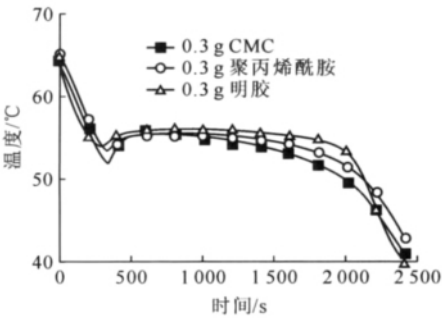


图 4 成核剂为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 时体系的步冷曲线
Fig. 4 Step cooling curves of system using $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as nucleating agent

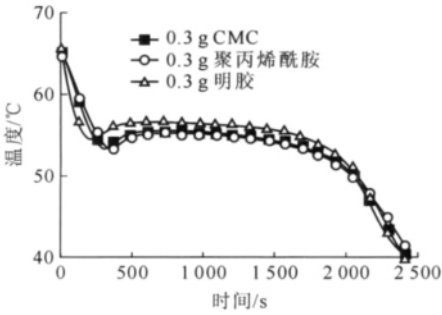


图 5 成核剂为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 时体系的步冷曲线
Fig. 5 Step cooling curve of system using $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ as nucleating agent

实验发现, 添加增稠剂后, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的相分层问题得到了明显的改善。这是由于添加增稠剂, 既可阻碍无水 CH_3COONa 小颗粒生成

大颗粒,又可阻止无水 CH_3COONa 大颗粒下沉,使无水 CH_3COONa 颗粒均匀分散在容器中,从而有效抑制 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的相分层^[8]。

由图 3—5 可知,除了成核剂为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 增稠剂为明胶的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系在冷却至 30 ℃ 仍无潜热的释放外,其余体系的过冷度都有不同程度的降低。成核剂 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与增稠剂 CMC 搭配使用,对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的过冷性能改善明显,过冷度可减小到 3 ℃ 以下。成核剂为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 时,明胶和聚丙烯酰胺改善 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系过冷的效果好,但从经济角度考虑,明胶作增稠剂较好,而且所组成体系的放热平台更长。成核剂为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 时,3 种增稠剂都能有效改善 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的过冷性能,其中 CMC 的效果最好,过冷度为 2.015 ℃。同时,研究发现,添加增稠剂可进一步改善 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的过冷性能。如成核剂为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,恒温温度为 65 ℃ 时,没有添加增稠剂的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷度为 4.304 ℃,而添加了 0.3 g 的 CMC 后,过冷度为 2.383 ℃,下降了将近 2 ℃。这是因为具有增稠功能的增稠剂使 CH_3COONa 处于一均匀分散的体系中,在凝固结晶时,可使 CH_3COONa 与结晶水重新结合的路程大大缩短,这样有利于 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结晶,从而进一步降低过冷度。

3 结论

(1) $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在没有添加成核剂时,过冷现象严重。分别加入 4 种不同成核剂后,过冷现象有不同程度的改善。其中, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的效果最好, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的效果较好,而 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 效果不明显。

(2) 对某种特定有效成核剂,随添加量的增加, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度有增大的趋势。

(3) 恒温温度越高, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度也越大,而且成核剂也会因高温分解而影响其对 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的成核作用。实验发现,恒温温度为 65 ℃ 比较适合。

(4) 在添加了成核剂的 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中加入增稠剂后,不仅可以很好地解决相分层问题,还能进一步改善过冷性能。成核剂为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的 3 种 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系的有效增稠剂分别为 CMC、明胶、CMC,所组成的体系都能很好地改善 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷性能。其中, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 与 CMC 搭配使用的效果最好。

参考文献:

- [1] 朱冬生, 剧霏, 刘超. 相变材料 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展[J]. 中国材料科技与设备, 2007, 4(1): 30-34.
- [2] 张雪梅, 钟英杰, 骆兰花. 改进三水醋酸钠蓄热性能的实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(6): 688-691.
- [3] 石海民, 梁德青, 李栋梁. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 相变蓄热性能研究[J]. 制冷学报, 2009, 30(2): 8-11.
- [4] 张雪梅, 蔡路茵, 章迪, 等. 相变储能化合物 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解行为[J]. 无机化学学报, 2010, 26(1): 67-71.
- [5] WADA T, YAMAMOTO R. Studies on salt hydrate for latent heat storage. I. Crystal nucleation of sodium acetate trihydrate catalyzed by tetrasodium pyrophosphate decahydrate[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1982, 55(11): 3603-3606.
- [6] WADA T, YAMAMOTO R, MATSUO Y. Heat storage capacity of sodium acetate trihydrate during thermal cycling[J]. Solar Energy, 1984, 33(3/4): 373-375.
- [7] CABEZA L F, SVENSSON G, HIEBLER S. Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(13): 1697-1704.
- [8] 王智平, 郭长华, 王克振, 等. 相变储热材料 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 研究及发展趋势[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 60-63.
- [9] 张仁元. 相变材料与相变储热技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 113-121.
- [10] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东, 等. 相变贮能——理论和应用[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1996: 126-127.
- [11] 李晶, 刘中良, 马重芳. 改善三水醋酸钠固液相变性能的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(5): 817-819.