

文章编号:0253-4339(2017) 01-0068-05

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2017.01.068

甲酸钠低温相变材料的研制及其在蓄冷箱中的应用

陈文朴 章学来 黄艳 任迎蕾 丁锦宏

(上海海事大学蓄冷技术研究所 上海 201306)

摘 要 本文针对蓄冷保温箱研制了一种相变温度适宜、潜热较高、腐蚀性较小、不产生气体的低温相变材料甲酸钠(二水) 21% + 79%,并制作了纯聚氨酯发泡(PU)、真空绝热板-聚氨酯复合(VIP-PU)两种保温箱,将研制的相变材料充冷后分别应用于两种不同材质保温层的蓄冷保温箱中,针对不同材质保温箱、不同蓄冷剂质量、不同冷冻温度的对比实验观察放冷效果。结果表明:在冻结温度 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 情况下,真空绝热板-聚氨酯复合的蓄冷箱保冷效果是纯聚氨酯蓄冷箱的两倍;当所用蓄冷剂质量为 15 kg,真空绝热板-聚氨酯复合的蓄冷箱能够维持箱内 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温环境 13 h,具有最优的保冷效果。

关键词 复合相变材料;甲酸钠(二水);蓄冷保温箱;VIP-PU 复合保温材料

中图分类号:TB64; TB657; TB34

文献标识码:A

Sodium Formate as Low Temperature Phase Change Material in Cold Storage Insulation Box

Chen Wenpu Zhang Xuelai Huang Yan Ren Yinglei Ding Jinhong

(Institute of Cool Thermal Storage Technology, Shanghai Maritime University, Shanghai, 201306, China)

Abstract The cold storage material of $\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 21% + water 79% which have appropriate phase change temperature, large latent heat, large thermal conductivity and good stability was studied in this paper. Cold storage insulation boxes with two kinds of insulation layers have been produced, one is pure polyurethane foam (PU) and the other is vacuum insulation panel and polyurethane foam (VIP-PU). Cold storage agents were frozen in the low temperature refrigerator and then were put into the cold storage insulation boxes. Different quality of cold storage agents and different freezing temperature were studied. The results showed that the cold storage effect of the VIP-PU box is two times of the PU box. When the coolant quality is 15 kg and the freezing temperature is $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, the VIP-PU cold storage box could maintain the temperature at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 13 hours, which has the optimal cold storage effect.

Keywords composite phase change material; $\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; cold storage insulation box; VIP-PU composite thermal insulation material

随着世界能源危机日益严重,节能减排势在必行。蓄冷技术因其能够实现电网“移峰填谷”,近年来引起国内外众多学者的兴趣。蓄冷保温箱作为当前冷链物流中的重要设备,对其关键技术的研究意义重大。

相变储能技术是非常有前景的节能技术,能够有效解决能量供需在时间、空间上的不匹配问题,且能在材料相变过程中吸收或释放大量潜热。与显热相比可以大大提高能源利用率,被广泛应用于建筑材料、工业余热、通信领域、太阳能系统、空调系统、冷藏物流、食品保鲜中^[1-4],得到世界各国越

来越多的关注^[5]。龙建佑等^[6]认为由于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的低温相变材料能够广泛应用于制药、食品、啤酒行业,且关于其研究相比于高温相变材料较少,因此研制相变温度较低、相变潜热较大、稳定性较好并且导热系数较大的相变材料尤其重要。张寅平等^[7]研制出一种相变温度为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相变潜热为 260 kJ/kg 的低温蓄冷材料;冯自平等^[8]研制了一种相变温度为 $-20\sim -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、潜热值为 $250\sim 270\text{ kJ/kg}$ 、过冷度小、传热好的专业应用于低温冷柜的相变蓄冷剂;李晓燕等^[9]研制出相变温度为 $-6.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的蓄冷材料;D. R. Biswas^[10]对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot$

基金项目:“十二五”农村领域国家科技支撑计划项目(2013BAD19B01)资助。(The project was supported by the National Technology Program for Rural Area in the 12th Five-Year Plan of China (No. 2013BAD19B01).)

收稿日期:2015 年 10 月 17 日

10H₂O 等水合盐相变材料进行了大量研究并且建成了第一座 PCM 太阳房;D. A. Ames^[11]提出将相变温度为 -3.5℃ 的 NaF·H₂O 应用于蓄冷系统,而 KF·4H₂O 可应用于热泵系统中。有关低温相变材料的研究虽有很多,但主要研究方向为如何提高蓄冷材料的相变潜热、导热系数以及降低过冷度等,常常忽略蓄冷材料实际应用中的严重腐蚀性、运输途中的材料产生气体使装相变材料的容器体积变化等问题。唐娟^[12]运用 DSC 绘相图方法找到了有机盐溶液(甲酸钠、乙酸钾)的共晶浓度,并对其热物性进行测试,运用模糊数学进行综合分析评价,结合 FLUENT 数值模拟蓄冷体内温度场;杨颖等^[13]结合有机和无机蓄冷材料研制出了一种 -16℃ 相变温度的复合蓄冷材料,相变潜热值为 206~222 kJ/kg 的低温蓄冷材料,该材料能够较好地应用于食品、医药、路面防冻、航天工业以及冷库中。本文在研制材料时不仅关注于蓄冷材料的相变温度、相变潜热,还着重考虑相变材料的维持温度、维持时间、最低温度等,针对项目合作企业反映出的某些材料的严重缺陷(如氯化铵在运输过程中震荡会产生氨气,体积膨胀使得容器胀破),剔除掉一些基材,确定相对较好的基材为甲酸钠(二水)。

传统保温箱材质多为聚氨酯,其保温性能一般,且危害环境,因此寻找隔热效果好、对环境无污染的新型材料十分重要。真空绝热板作为一种导热系数较低、隔热效果优良的保温材料,在国外建筑领域已经批量使用,但在冰箱上仅日本有较多应用^[14],国内目前较少将其应用到冰箱中。在当前节能趋势日益高涨的时刻,将真空绝热板应用到蓄冷保温箱中来节约能耗将变得意义非凡。

1 实验材料及仪器

相变蓄冷材料:甲酸钠(二水),纯度等级为分析纯;蒸馏水。

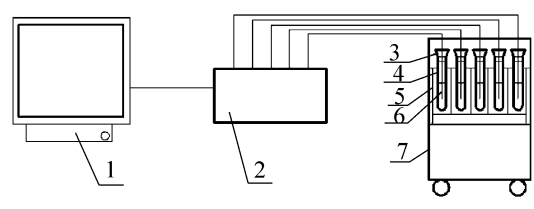
实验主要仪器:电子天平(FA2004),精度为 0.1 mg;安捷伦数据采集仪(34980A);超声波振荡仪(SY200);差示扫描量热(DSC200F3);Hotdisk 导热系数测试仪(TPS 2500 s)。

2 低温相变材料的配制与测试

2.1 质量分数的确定

通过步冷曲线绘制相图的方法^[15]找出甲酸钠(二水)-水二元共熔体系的共晶浓度和相应的共晶温度,分析得出甲酸钠的共晶浓度约为 17%,共晶温度约为 -18℃。于是依托实验室现有药品甲酸钠(二

水)进行配比,分别配制含有甲酸钠(二水)质量分数为 11%、13%、15%、17%、19%、21%、23% 的水溶液 50 g 于试管内,放入低温恒温槽中,用电阻测量溶液温度随时间的变化情况,利用组态王记录数据。测试步冷曲线的实验系统如图 1 所示,测试步冷曲线的结果如图 2 所示。



1 计算机;2 数据采集模块;3 试管塞;4 试管;
5 试管架;6 热电阻;7 低温恒温槽
图 1 测试步冷曲线实验系统图
Fig. 1 The system for the cooling curve test

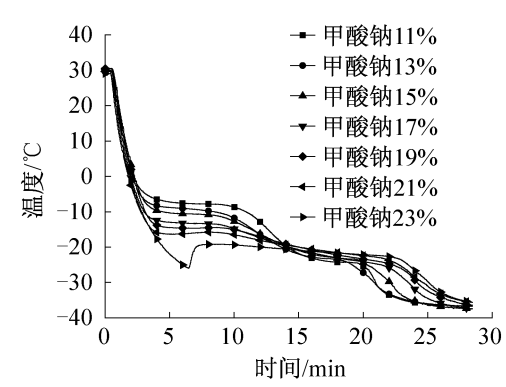


图 2 不同质量分数甲酸钠溶液步冷曲线图
Fig. 2 The cooling curves for sodium formate
at different mass fraction

由图 2 可知,随着甲酸钠(二水)含量的增加,相变温度逐渐降低,且相变平台越来越好,但甲酸钠 23% 时出现较大的过冷度, -25℃ 才出现结晶放热,对蓄冷箱造成不利影响。相比其他 7 个组分,最终在甲酸钠(二水)加入量为 21% 时达到共晶温度 15℃ 左右,相变温度由最初的两个平台过度为一个平滑平台,是所需的最佳配方,后续将对其物性参数进行测试,决定其是否适合投入后续保温箱中进行保冷实验。

2.2 材料性能的测试

DSC 测试结果图 3 所示。按甲酸钠(二水)21% + 水 79% 的比例配制样品溶液,用差示扫描量热仪(DSC)测得样品的相变温度为 -15.5℃,相变潜热为 282 kJ/kg,用导热系数仪测得样品导热系数为 0.921 3 W/(m·K),说明这里几乎与步冷曲线法测得相同,基本没有过冷。

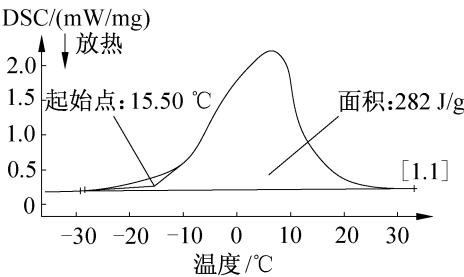


图 3 甲酸钠(二水)21% + 水 79% 溶液的 DSC 测试结果
Fig.3 The DSC results when the mass fraction of the sodium formate is 21%

3 蓄冷箱的制作与蓄冷量计算

3.1 箱体制作

制作两台蓄冷保温箱,一台以聚氨酯泡沫为保温材料,另一台以真空绝热板-聚氨酯复合为保温材料,箱体内部尺寸为 720 × 580 × 1420 mm³,容积均为 0.6 m³。其中聚氨酯发泡保温箱四周采用的均为聚氨酯材料,而真空绝热版-聚氨酯复合保温箱四周则通过两者的叠加而成,其厚度比例采用 3:2 的关系,外侧为真空绝热板,内侧为聚氨酯,如图 4 所示。

3.2 蓄冷量计算

按照设计标准,当环境温度为 20 °C 时,为了将两台蓄冷箱的箱内温度在 -10 °C 维持 8 h,需要对蓄冷剂的充装量进行初步计算,蓄冷剂的充装量按照式(1)估算^[16]:

M = [T × K × A(t₂ - t₁)n]/H (1)

式中:M 为蓄冷剂的质量,kg;H 为蓄冷剂相变潜热,kJ/kg;T 为保温时间,s;K 为传热系数,W/(m²·K);A 为传热面积,m²;t₂ 为保温箱外温

度,°C;t₁ 为保温箱内保温温度,°C;n 为保温箱开门次数,不开门 n = 1。

计算可得,以纯聚氨酯为保温材料的蓄冷箱需蓄冷剂约 18 kg,以真空绝热板-聚氨酯复合为保温材料的蓄冷箱需蓄冷剂约 15 kg。

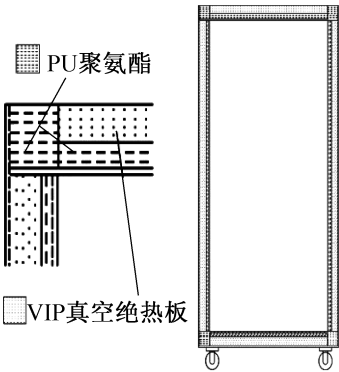


图 4 真空绝热板-聚氨酯复合蓄冷箱结构示意图
Fig.4 The schematic structure of the VIP-PU box

3.3 蓄冷剂的充装

结合保温箱尺寸,选择聚乙烯冷板,该冷板可灵活摆放,方便使用,然后配制蓄冷剂溶液,共充装 15 块冷板,每块冷板内含蓄冷剂 1 kg。充装完成后将蓄冷板放入超低温冰箱中冷冻充冷。

4 低温相变材料在蓄冷箱中的应用

4.1 不同保温层材质时箱内温度变化及分析

将 15 块冷板放入超低温冰箱中,冻结至 -60 °C,然后分别放入两个蓄冷箱内,并保持蓄冷箱外的环境温度恒定为 20 °C,用安捷伦测得两个蓄冷箱内的温度随时间的变化情况。测试结果见表 2。

表 2 两种保温层材质效果对比
Tab.2 The cold storage results of the two kind of box

蓄冷保温箱		恒温室	蓄冷剂相变		箱内温度测点		
箱体材质	漏热系数/(W/K)	温度/°C	温度/°C	时间/h	最低温度/°C	维持温度/°C	维持时间/h
纯 PU	20.91	20	-15.5	8.9	-4	0 ± 2	5.6
VIP 和 PU	11.83	20	-15.5	16	-15	-10 ± 2	13

得出在箱体尺寸、保温层厚度、恒温室温度、冷板数量等外界因素基本不变的情况下,真空绝热板-聚氨酯复合的蓄冷箱箱内能够维持 -10 °C 左右的低温环境 13 h,而纯聚氨酯蓄冷箱仅能维持 0 °C 左右环境 5.6 h。说明冷藏箱中真空绝热板-聚氨酯复合保温

层性能更佳。
4.2 不同蓄冷剂质量时真空绝热板-聚氨酯复合蓄冷箱内的温度变化及分析

将冷板放入超低温冰箱中冻结至 60 °C,分别用 9 kg、12 kg、15 kg 三种不同质量的蓄冷剂测试真空绝

热板-聚氨酯复合蓄冷箱箱内的温度变化情况。测试结果见表 3。

表 3 冷冻温度为 -60 ℃蓄冷剂质量不同时测试结果对比
Fig. 3 The test results with different mass of cold storage agent at the frozen temperature -60 ℃

蓄冷剂质量/kg	最低温度/℃	维持温度/℃	维持时间/h	16.7 h 后回升温度值/℃
9	-4.4	-2.5 ± 2	6.5	>5
12	-6	-4 ± 2	9.9	5
15	-15	-10 ± 2	13	-5

对比发现随着蓄冷剂质量的增加,最低温度值逐步降低,维持的温度低、时间长。说明甲酸钠作为蓄冷剂可实现短距离冷藏运输。

4.3 不同冷冻温度时真空绝热板-聚氨酯复合蓄冷箱内温度变化及分析

同样,针对真空绝热板-聚氨酯复合保温箱,在蓄冷剂质量都为 15 kg、恒温室温度都为 20 ℃、其它参数保持不变时,改变冷板的冷冻温度,将其放入蓄冷箱中测试,温度变化情况见表 4。

表 4 蓄冷剂质量为 15 kg 冷冻温度不同时测试结果对比
Fig. 4 The test results with the mass of the cold storage agent is 15 kg at different frozen temperature

冷冻温度/℃	最低温度/℃	维持温度/℃	维持时间/h	16.7 h 后回升温度值/℃
-30	-5.6	-4 ± 2	8.6	5
-40	-7.4	-5.5 ± 2	9.2	5.5
-50	-12	-7.5 ± 2	8.3	-2
-60	-15	-10 ± 2	13	-5

5 结论

本文以甲酸钠作为主基材,在甲酸钠含量为 21% 时,相变温度为 -15.5 ℃,相变潜热为 282 kJ/kg,几乎没有过冷度,相变温度适宜,潜热值较优,腐蚀性极小,运输途中不会产生气体,可以作为蓄冷箱用相变材料。

针对两种不同类型的蓄冷保温箱,得出真空绝热板-聚氨酯复合的蓄冷箱保冷效果明显优于聚氨酯蓄冷箱,且低温维持时间是纯聚氨酯蓄冷箱的 2 倍;当蓄冷剂质量为 15 kg,冻结温度为 -60 ℃时,使用真空绝热板-聚氨酯复合的蓄冷箱测试效果最佳,能够维持箱内温度在 -10 ℃左右,维持时间达 13 h,约为 9 kg 蓄冷剂维持时间的 2 倍,为 12 kg 蓄冷剂维持时间的 1.3 倍,可以满足低温冷藏运输的要求。

参考文献

[1] 廉京哲. 相变储能建筑材料的应用研究进展[J]. 延边

由测试结果得知,随着蓄冷剂冻结温度的降低,箱内达到的最低温度也越低,在蓄冷剂质量为 15 kg,冷冻温度为 -60 ℃时,箱内最低温度达到 -15 ℃;冷板冻结温度越低箱内所能维持的温度也越低,但维持时间不一;同样经过 16.7 h 后回升到的温度值也越低。这是由于冷板冷冻温度越低,冷板的显热储冷量也越大,放入箱内时利用冷板显热的放冷效果也越明显,之后凭借材料的潜热维持低温环境。

大学学报(自然科学版), 2007, 33(3): 215-219. (LIAN Jingzhe. Research progress on application of phase change energy storage building materials[J]. Journal of Yanbian University (Natural Science), 2007, 33 (3): 215-219.

[2] 孙志林, 屈宗长. 相变储热技术在太阳能热泵中的应用[J]. 制冷与空调(北京), 2006, 6(6): 44-48. (SUN Zhilin, QU Zongchang. Application of phase change heat storage technology to solar heat pump[J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2006, 6(6): 44-48.)

[3] 王晓霖. 相变蓄冷及其在太阳能空调中的应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013. (WANG Xiaolin. Phase change cold storage and its application in solar energy air-conditioning systems[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.)

[4] Roxas-Dimaano M N, Watanabe T. The capric and lauric acid mixture with chemical additives as latent heat storage materials for cooling application[J]. Energy, 2002, 27 (9): 869-888.

[5] 刘良珍. 无机相变储能材料的研究进展及应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 2011(2): 4-5. (LIU Liangzhen. Re-

- search progress and application of inorganic phase change energy storage materials [J]. *Ceramics Science & Art*, 2011(2): 4-5.
- [6] 龙建佑, 朱冬生, 何钦波, 等. 低温相变纳米流体蓄冷特性研究[J]. *暖通空调*, 2006, 36(6): 6-9. (LONG Jianyou, ZHU Dongsheng, HE Qinbo, et al. Experimental study on characteristics of low-temperature phase change cool storage for nanofluids[J]. *Journal of HV&AC*, 2006, 36(6): 6-9.)
- [7] 张寅平, 刘真泉, 王馨, 等. 低温相变蓄冷材料蓄冷特性实验研究[J]. *暖通空调*, 2005, 35(10): 114-117. (ZHANG Yinping, LIU Zhenquan, WANG Xin, et al. Experiment on cool storage performance of a low-temperature phase change material[J]. *Journal of HV&AC*, 2005, 35(10): 114-117.)
- [8] 冯自平, 黎涛, 宋文吉, 等. 一种低温相变蓄冷剂[P]. CN102533224, 2012-07-04. (FENG Ziping, LI Tao, SONG Wenji, et al. A low temperature phase change coolant[P]. CN102533224, 2012-07-04.)
- [9] 李晓燕, 高宇航, 杨舒婷. 冷藏车用新型相变蓄冷材料的研究[J]. *哈尔滨商业大学学报: 自然科学版*, 2010, 26(1): 96-98. (LI Xiaoyan, GAO Yuhang, YANG Shuting. Study on new cool storage materials for refrigerated vehicle[J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Science)*, 2010, 26(1): 96-98.)
- [10] Biswas D R. Thermal energy storage using sodium sulfate decahydrate and water[J]. *Solar Energy*, 1977, 19(1): 99-100.
- [11] Ames D A. Eutectoid salt composition for coolness storage, 4689164[P]. 1987-08-25.
- [12] 唐娟. 新型低温相变蓄冷材料的热物性及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007. (TANG Juan. Thermal properties and application research of new low-temperature phase change materials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.)
- [13] 杨颖, 沈海英. 复合低温相变蓄冷材料的实验研究[J]. *低温物理学报*, 2009, 31(2): 144-147. (YANG Ying, SHEN Haiying. Investigation on cryogenics cool thermal energy storage phase change composition material[J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2009, 31(2): 144-147.)
- [14] 吕正光, 张贤中, 陈士发. 真空隔热板在冰箱上的应用研究[J]. *电器*, 2013(Suppl. 1): 126-278. (LYU Zhengguang, ZHANG Xianzhong, CHEN Shifa. Applied research of vacuum insulation panels in the refrigerator[J]. *Electronic*, 2013(Suppl. 1): 126-278.)
- [15] 张寅平, 刘真泉, 王馨, 等. 低温相变蓄冷材料蓄冷特性实验研究[J]. *暖通空调*, 2005, 35(10): 114-117. (ZHANG Yinping, LIU Zhenquan, WANG Xin, et al. Experiment on cool storage performance of a low-temperature phase change material[J]. *Journal of HV&AC*, 2005, 35(10): 144-147.)
- [16] 应铁进. 果蔬贮运学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2001: 265-267. (Ying Tiejin. Fruit and vegetable storage and transportation[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2001: 265-267.)

通信作者简介

章学来, 男, 教授, 上海海事大学蓄冷技术研究所, 13127992577, E-mail: Xlzhang@shmtu.edu.cn. 研究方向: 蓄冷蓄热技术、工程传热。

About the corresponding author

Zhang Xuelai, male, professor, Institute of Cold Storage Technology, Shanghai Maritime University, +86 13127992577, E-mail: Xlzhang@shmtu.edu.cn. Research fields: thermal storage technology, heat transfer for engineering.

(上接第53页)

- [16] National Standards Authority of Ireland. Measurement of fluid flow by means of pressure differential devices inserted in circular cross section conduits running full-part 1[S]. British Standards Publications, 2003.
- [17] Moffat R J. Describing the uncertainties in experimental results[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1998, 1(1): 3-17.
- [18] 中华人民共和国交通部. 客车空调系统技术条件[S]. 北京: 人民交通出版社, 2006. (Ministry of Transport of the People's Republic of China. Bus air conditioning system specifications[S]. Beijing: China Communications Press, 2006.)

通信作者简介

陈江平, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 上海交通大学制冷与低温工程研究所, (021)34206775, E-mail: jpchen70@aliyun.com. 研究方向: 车用空调、二氧化碳制冷技术、计算流体动力学在

制冷空调中的应用、运输冷藏技术、电子冷却技术等。现在进行的研究项目有: 上海市科委重大科技攻关项目——全自动汽车空调系统研究和 863 项目——磁浮列车空调系统改进等十余项课题。

About the corresponding author

Chen Jiangping, male, Ph. D., professor, Ph. D. supervisor, Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, +86 21-34206775, E-mail: jpchen70@aliyun.com. Research fields: mobile air-conditioning technology, refrigeration system modeling, alternative refrigerants, cooling technologies for electronic devices, thermal design and optimization of heat exchangers. The author takes on projects supported by the Science and Technology Commission of Shanghai; automatic car air conditioning system research, and National High Technology Research and Development Program of China (863 Program): maglev train air conditioning system improvement.