

CH₃COONa·3H₂O相变蓄热性能研究

石海民^{1,2,3,4} 梁德青^{1,3,4} 李栋梁^{1,2,3,4} 唐翠萍^{1,2,3,4}

(1.中国科学院广州能源研究所 广州 510640; 2.中国科学院研究生院 北京 100049;
3.中国科学院广州能源研究所天然气水合物研究中心; 4.中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室)

摘 要 以三水醋酸钠(CH₃COONa·3H₂O)为蓄热基质,通过大量实验,遴选合适的抗沉淀剂和成核剂,配成相变温度约55℃、过冷度小于2℃的蓄热材料。对该材料的蓄热性能进行研究表明,该材料相变热可达238J/g,导热系数为1.072W/m·K(30℃时),可用于空调冷凝热回收系统。

关键词 工程热物理;相变蓄热;三水醋酸钠

中图分类号: TB64; TB61⁺2

文献标识码: A

Study on Phase Change Property of Heat Storage Material-CH₃COONa·3H₂O

Shi Haimin Liang Deqing Li Dongliang Tang Cuiping

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China)

Abstract A new heat storage material (CH₃COONa·3H₂O) with a phase change temperature of 55℃ and a sub-cooling temperature of less than 2℃ was developed. This sodium acetate trihydrate based material was obtained by a number of experiments for selecting proper nucleation catalysts and suspension mediums. The study results indicate that its fusion heat and thermal conductivity is 238J/g and 1.072W/m·K (at 30℃), respectively. It seems that this new material may be suitable for heat storage in air conditioning systems.

Keywords Engineering thermophysics; Phase change heat storage; Sodium acetate trihydrate

相变蓄热是利用相变材料的相变潜热进行蓄一放热,具有蓄热密度大、放热温度恒定等优点,广泛应用于太阳能热利用、电力调峰、工业余热和废热回收以及建筑采暖和空调节能等领域。在空调节能领域,利用相变材料回收空调冷凝热日渐成为研究的热点。用于空调冷凝热回收系统中的相变材料要求具有较大的相变热、合适的相变温度、较高的导热率以及性能稳定等特点^[1]。

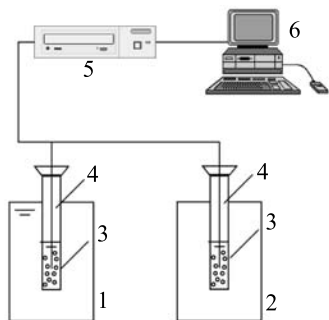
相变材料按其成分可分为无机相变材料和有机相变材料,无机相变材料具有较高的相变热和良好的导热性能,但存在过冷和析出的缺陷,需要加入成核剂和抗沉淀剂加以克服;有机相变材料无过冷和析出现象,但潜热低、导热差^[2]。三水醋酸钠作为无机相变材料的一种,因其熔点为58.4℃、溶解热高达264J/g,且导热性能良好而被广泛关注^[3]。国内外的研究者,为克服三水醋酸钠的过冷和析出,通过大量的实验遴选合适的成核剂和抗沉淀剂,研制成一批以三水醋酸钠为基质的相变材

料^[3-9]。这些材料一定程度上克服了三水醋酸钠的过冷和析出,在一定的应用领域具有较好的实用价值;同时这些研究表明相变材料的组分和比份对其蓄热性能影响较大,且对导热系数等导热性能的研究也很重要。文章针对空调冷凝热回收系统,以三水醋酸钠为相变材料基质,寻找合适的成核剂和抗沉淀剂,研发出一种可用于该系统的新型蓄热材料,并对其导热性能进行研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器

实验利用恒温水浴对相变材料进行相变实验,在整个实验过程中记录温度变化和变化形态。实验装置系统如图1所示。恒温水浴为宁波天恒仪器厂生产的SC-15T数控超级恒温槽,温度控制范围室温-95℃、测温使用K型热电偶、温度误差±0.1℃,数据由Agilent 34970A型数据采集仪采集,电脑记录后再进行分析。



1SC-15T数控超级恒温槽 2 空气浴 3 相变材料
4 热电偶 5 数据采集仪 6 计算机

图1 实验装置图

Fig.1 Diagram of experimental equipment

1.2 实验材料

实验所用的试剂如表1所示。

表1 实验材料

Tab.1 List of experimental material

用途	材料	分子式	纯度
相变材料	三水醋酸钠	CH ₃ COONa·3H ₂ O	分析纯
成核剂	焦磷酸钠	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	分析纯
	硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	分析纯
	九水硅酸钠	Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	分析纯
抗沉淀剂	蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	分析纯
	可溶性淀粉	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	分析纯
	聚丙烯酰胺	[—CH ₂ CH(CONH ₂)—] _n	分析纯
	羧甲基纤维素(CMC)	[C ₆ H ₇ O ₂ (OH) ₂ CH ₂ COONa] _n	分析纯、粘度800~1200 mPa·S

1.3 实验过程

1) 熔解实验

用电子天平称取一定质量的样品，置于研钵中混合研磨成粉末，再将研磨好的混合物粉末置于试管中，插入温度计，并在80℃恒温水浴中加热，观察并利用数码相机记录样品熔解过程中的现象、利用温度计记录相应的温度，直到80℃后并恒温30分钟左右，熔解结束。

2) 冷凝实验

从恒温水浴中取出已熔化的试样(在试管中)，置于空气中冷却，并用温度计按一定的时间间隔自动采集试样温度，直到试样凝固为止，若30℃左右仍未凝固，停止记录。

3) 相变热测量

采用文献[10]提出的T-history法进行相变热的测量，此法既克服了传统方法测量的粗糙，也避免

了DSC法所用试剂量过小不能很好地反映试样整体性能的缺点^[10]。实验中，将一定质量的蒸馏水与被测试样放入同一水浴中加热，并同时取出于室温冷却，用温度计按一定的时间间隔记录两者的冷却曲线以及当时的室温。将测得的数据代入T-history法的相关计算公式，即可计算出所测试样的相变热。

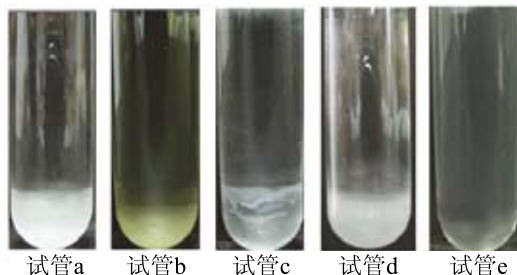
4) 测量导热系数

采用Hotdisk AB公司制造的Hotdisk导热分析仪测量相变材料的导热系数等性能参数。该测量仪器基于瞬态平板热源的技术原理，测量精度高^[11]。测量时，首先将熔融状态的待测材料倒入模具中制成两个半径为20mm、厚度为10mm的圆柱形测试块，而后将Hotdisk探头置于两测试块中间，装好后放入CEEC-GDW-30B型台式高低温实验箱中进行测量。

2 实验结果与讨论

2.1 抗沉淀剂对CH₃COONa·3H₂O的析出抑制

结晶水合盐类相变材料在熔解、冷却过程中由于密度不同的原因会出现析出现象，体系发生分层，整体蓄热性能下降直至体系被严重破坏无法进行相变蓄热^[6]，因此必须遴选合适的抗沉淀剂抑制析出。抗沉淀剂应选择具有增稠效果的试剂，但尚无定则可依，这里经初步筛选，选择蔗糖、可溶性淀粉、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素等几种试剂进行研究。



a 20gCH₃COONa·3H₂O纯样; b 添加0.3g可溶性淀粉;
c 添加0.3g 聚丙烯酰胺; d 添加0.3g蔗糖;
e 添加0.3g 羧甲基纤维素

图2 各样品在第5次冷热循环后的热熔态现象

Fig.2 Molten state of each sample after the 5th thermal-cold cycling

将三水醋酸钠纯品和加入一定量抗沉淀剂的样品进行多次加热—冷凝循环实验，观察并用数码相机记录各自发生析出的情况和程度。图2中显示的是第五次加热后4种抗沉淀剂对CH₃COONa·3H₂O析出的抑制效果。由图2可见，所加的抗沉淀剂对于CH₃COONa·3H₂O的析出均有一定的抑制作

用, 其中e效果尤为明显, 经历了5次冷热循环, 未发现任何析出现象。

通过以上的对比研究发现羧甲基纤维素能有效的抑制 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 析出。羧甲基纤维素(CMC)是一种高分子阴离子型的纤维素醚, 溶于水即形成稳定透明的胶体溶液, 具有增稠的作用^[8]。实验采用的CMC粘度为(800~1200)mPa·S, 且经进一步的研究表明20g $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中加入0.35g羧甲基纤维素效果最佳。

2.2 成核剂对 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷抑制

$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶时产生的过冷现象是由于结晶不均匀造成的^[6]。据报道未加成核剂的 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度可达60℃^[6], 严重影响了所蓄热量的释放和利用。为消除过冷现象, 就必须添加合适的成核剂促进结晶。成核剂的选择有学者认为应根据晶格相似的原则^[12], 但相关的实验表明成核剂的成核性能与晶胞参数没有必然联系, 实验法仍为寻找水合盐类相变材料成核剂的有效办法^[7]。这里参考相关文献的研究成果选用了几种物质作为成核剂, 通过实验评选和优化它们对 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过冷的抑制作用。

1) 焦磷酸钠对过冷的抑制效果

以 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20g) + 羧甲基纤维素 (0.35g) 为蓄热基质, 分别加入0.15g、0.2g、0.3g的焦磷酸钠, 按照1.3 1)、1.3 2) 节中的方法进行熔解和冷凝实验, 得到的步冷曲线如图3所示。

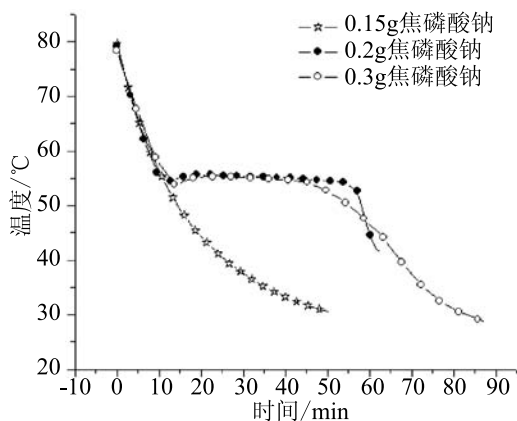


图3 不同量焦磷酸钠对 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 步冷曲线的影响
Fig.3 The influence of the amount of sodium pyrophosphate on the cooling curve of sodium acetate trihydrate

从图3中可看出, 加入0.15g焦磷酸钠成核剂的试样的步冷曲线随着时间而下降, 冷却至30℃仍未发生相变, 而加入0.2g、0.3g焦磷酸钠的试样就不同: 加入0.2g焦磷酸钠的试样当温度降至54.2℃时

有晶体出现, 随即体系温度上升至55.6℃, 并保持了3min, 之后在55.4℃附近持续了32min, 步冷曲线形成一较长的平台, 然后体系温度继续下降; 加入0.3g焦磷酸钠的试样当温度降至53.8℃时又出现晶体, 平台在55.3℃附近维持的时间仅有22min。由此可见, 在该蓄热体系中, 焦磷酸钠用量为0.2g时, 有良好的成核作用, 能有效地抑制蓄热体的过冷现象。

2) $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对过冷的抑制效果

以 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20g) + 羧甲基纤维素 (0.35g) 为蓄热基质, 分布加入0.15g、0.2g、0.35g的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 进行熔解和冷却实验, 所得步冷曲线如图4所示。

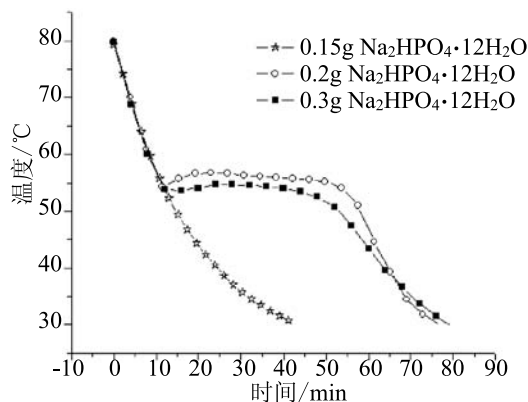


图4 不同量 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 步冷曲线的影响

Fig.4 The influence of the amount of $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ on the cooling curve of sodium acetate trihydrate

由图4可见, 加入0.15g $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 成核剂的试样, 温度随时间降至30℃附近仍不发生相变, 且体系中没有晶体出现。加入0.2g $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 成核剂的试样当温度降至52.5℃时, 体系温度开始回升, 4min后温度达到56.6℃, 并持续10min, 之后温度略有下降, 于56℃左右持续了20min, 形成了较长的平台。加入0.35g $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 成核剂的试样当温度降为53.2℃时, 体系温度开始上升, 于54.7℃左右持续了15min左右, 之后的温度维持在54℃~53℃之间, 持续的时间有17min。

3) $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对过冷的抑制效果

以 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20g) + 羧甲基纤维素 (0.35g) 为蓄热基质, 分别加入0.15g、0.2g、0.35g的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 进行熔解和冷却实验, 所得步冷曲线如图5所示。

由图5可见, 3个体系冷却过程中温度随时间下降, 体系温度降至30℃时, 仍未发生相变, 因此

可认为该体系中Na₂SiO₃·9H₂O对CH₃COONa·3H₂O的过冷的抑制作用不明显。

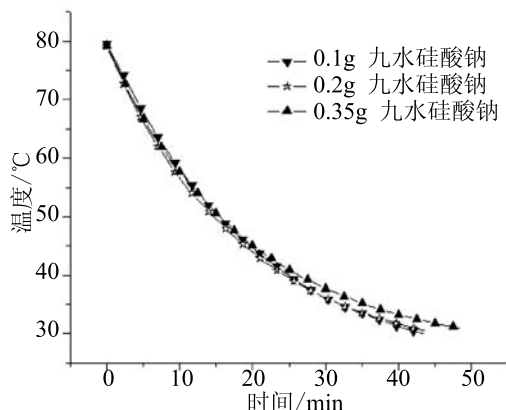


图5 不同量Na₂SiO₃·9H₂O对CH₃COONa·3H₂O步冷曲线的影响

Fig.5 The influence of the amount of sodium silicate on the cooling curve of sodium acetate trihydrate

4) 硼砂对过冷的影响

以CH₃COONa·3H₂O (20g) + 羧甲基纤维素 (0.35g) 为蓄热基质, 分别加入0.15g、0.2g、0.35g的硼砂, 进行熔解和冷却实验, 所得步冷曲线如图6所示。

该图显示, 3个体系温度随时间下降至32°C时仍不发生相变, 因此可认为硼砂也不能有效抑制CH₃COONa·3H₂O过冷现象的发生。

综上所述表明, 0.2g焦磷酸钠对CH₃COONa·3H₂O (20g) + 羧甲基纤维素 (0.35g) 体系的过冷抑制效果最好。

2.3 相变热和导热系数的测定

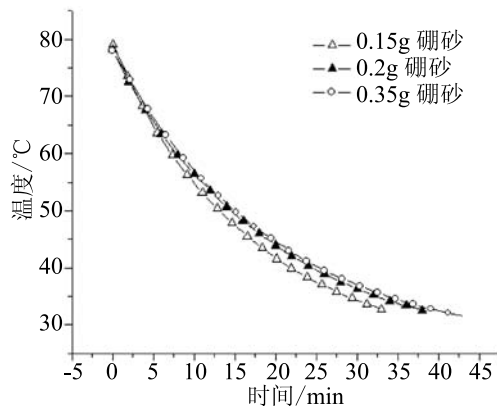


图6 不同量硼砂对CH₃COONa·3H₂O步冷曲线的影响

Fig.6 The influence of the amount of Na₂B₄O₇·10H₂O on the cooling curve of sodium acetate trihydrate

如1.3节中3)的介绍, 研究采用文献[10]提出的T-history法进行相变热的测量, 经测量和计算, 20gCH₃COONa·3H₂O+0.35g羧甲基纤维素+0.2g焦

磷酸钠的相变蓄热体系的相变热为238J/g; 按照1.3 4)节的方法测得该体系的导热系数如图7所示。如图所示, 所测导热系数均大于1W/m·K, 且10°C时的最大值1.114W/m·K与50°C时的最小值相差仅有5.3%, 可认为该材料的导热系数基本不随温度变化。

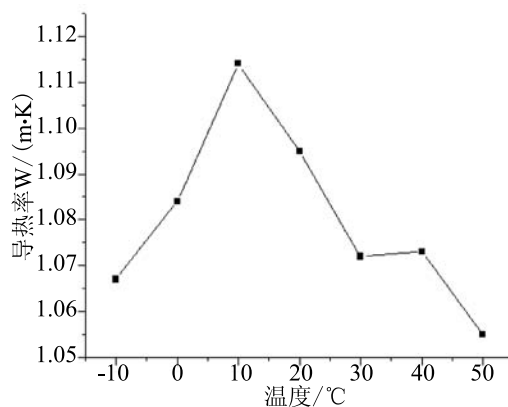


图7 相变材料的导热系数随温度变化曲线

Fig.7 Thermal conductivity of PCM as temperature

3 结论

文章以三水醋酸钠为蓄热基质, 以羧甲基纤维素为抗沉淀剂有效地克服了三水醋酸钠的析出; 以焦磷酸钠和十二水磷酸钠为成核剂有效地抑制了三水醋酸钠的过冷。其中, 20gCH₃COONa·3H₂O+0.35g羧甲基纤维素+0.2g焦磷酸钠组成的相变蓄热体系效果最佳, 熔解热可达238J/g, 相变温度在55°C左右, 过冷度为1.4°C, 导热系数为1.072W/(m·K) (30°C时), 可用于空调冷凝热回收系统。

参考文献

- [1] Gu Zhaolin, Liu Hongjuan, Li Yun. Thermal energy recovery of air conditioning system-heat recovery system calculation and phase change materials development [J]. Applied Thermal Engineering, 2004, 24: 2511-2526.
- [2] 张寅平, 胡汉平, 孔祥冬, 等. 相变储能-理论与应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996, 8-31.
- [3] Takahiro Wada, Ryoichi Yamamoto. Studies on salt hydrates latent heat storage.I.Crystal nucleation of sodium acetate trihydrate catalyzed by tetrasodium pyrophosphate decahydrate[J].Bull Chem Soc Jpn,1982,55:3603-3606.
- [4] Takahiro Wada,Hiroshi Yoneno. Studies on salt hydrates latent heat storage VII.The relation between activation process of crystal nucleation catalysts for sodium acetate trihydrate and their deactivation temperatures [J].Bull Chem Soc Jpn,1985,58:919-925.

(本文受上海市重点学科建设项目(T0503)、上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金(352374)项目资助。The project was supported by Shanghai Leading Academic Discipline Project (T0503), Science Research Foundation for Training Excellent Young Teachers in Shanghai Universities(352374).)

参考文献

- [1] 谢应明,梁德青,郭开华,等.气体水合物蓄冷技术研究现状与展望[J].暖通空调,2004,34(9):25-28. (Xie Yingming, Liang Deqing, Guo Kaihua, et al. Advances of gas hydrate cool storage technology[J]. Heating Ventilating & Air Conditioning (China), 2004, 34(9):25-28.)
 - [2] 李刚,谢应明,刘道平.蓄冷空调新工质—气体水合物的替代选择概述[J].制冷学报, 2008,29(3):18-23. (Li Gang, Xie Yingming, Liu Daoping. Selection of new type gas hydrate cool-storage media [J]. Journal of Refrigeration (China), 2008,29(3): 18-23.)
 - [3] 联合国环境规划署臭氧秘书处.国际保护臭氧层条约手册[G].6版.2003. (United Nations Environment Programme (UNEP). Handbook for the Protection of the Ozone Layer. Sixth Edition.2003)[4]Oowa M, Nakaiwa M, Akiya T. Formation of CFC alternative R134a gas hydrate[G]// Proc. of the 25th IECEC, New York, America USA, 1990: 269-274.
 - [5] Takaji A, Tomio S, Masaru O. Phase equilibria of some alternative refrigerants hydrates and their mixtures using for cool storage material[C]// Proc. of 25th IECEC, New York, the America USA, 1990: 1652-1655.
 - [6] Akiya T, Shimazaki T, Oowa M, et al. Formation characteristics of tetrahydrofuran hydrate to be used as a cool storage medium[C]. Abstracts of the Society of Chemical Engineers (Japan), 1997, 3, 174.
 - [7] Suga H. Calorimetric studies of some energy-related materials[J]. Thermochimica Acta, 1999, 328: 9-17.
 - [8] Tanasawa. I, Takao S, Clathrate Hydrate. Slurry of Tetra-n-butylammonium Bromide as a Cold-Storage Material[C]//Proc. Of the 4th ICGH, Yokohama, Japan, 2002: 963-967.
 - [9] 马应海, 苟兰涛, 何晓霞, 等. 四氢呋喃水合物零度以上生成动力学研究[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 244-248. (Ma Yinghai, Gou Lantao, He Xiaoxia, et al. Study on the formation kinetics of THF hydrate above 0°C [J]. Natural Gas Geoscience (China), 2006, 17(2): 244-248.)
 - [10] 谢应明, 梁德青, 郭开华, 等. 四氢呋喃水合物换热管外结晶分解动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 313-316. (Xie Yingming, Liang Deqing, Guo Kaihua, et al. Kinetics of tetrahydrofuran hydrate formation-decomposition outside of a heat transfer tube [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 313-316.)
 - [11] Myriam Darboret, Michel Cournil, Jean-Michel Herri, et al. Study of an hydrate slurry for air conditioning application[C]//Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, June 12-16, 2005. Trondheim, Norway, June 12-16, 2005.
 - [12] 樊栓狮. 天然气水合物储存与运输技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 3-17. (Fan Shuanshi, Natural gas hydrate storage and transportation technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005, 3-17.)
 - [13] 李刚, 刘道平, 谢应明, 等. 蓄冷用二元气体水合物工质匹配的研究[J]. 低温与超导, 2008, (4): 53-57. (Li Gang, Liu Daoping, Xie Yingming, et al. Study on Working Mediums Suitability of Binary Gas Hydrates for Cool Storage[J]. Cryogenics and Superconductivity, 2008, (4): 53-57.)
-
- (上接11页)
- [5] Takahiro Wada, Fumiko Kimura, Ryoichi Yamamoto. Studies on salt hydrates latent heat storage. III. Pseudo-binary System, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{HCONH}_2$ [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1983, 56: 1575-1576.
 - [6] 郎雪梅, 叶菊招. 三水合醋酸钠的相变贮热性能[J]. 材料开发与应用, 2003, 18(1): 4-7.
 - [7] 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.
 - [8] 张雪梅, 钟英杰, 等. 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): 687-691.
 - [9] 徐建霞, 柯秀芳. 三水合醋酸钠相变储能性能研究[J]. 材料导报, 2007, 11, 21 (IX), 319-321.
 - [10] Zhang Yinping, Jiang Yi, et al. A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials [J]. Meas. Sci. Technol. 10, 1999, 201-205.
 - [11] Huang Duzi, Fan Shuanshi. Measuring and Modeling Thermal Conductivity of Gas Hydrate-bearing Sand [J]. Journal of Geophysical Research, 2005, 110, B01311, doi:10.1029/2004JB003314.
 - [12] 丁益民, 阎立诚, 薛俊惠. 水合盐储热材料的成核作用[J]. 化学物理学报, 1996, 9(1): 95-98.