

基于共晶水合盐改性材料的空调用填充床蓄冷特性研究

黄金燕 殷勇高

(东南大学能源与环境学院 南京 210096)

摘要 针对蓄冷空调温度需求, 研制一种以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为基材的复合相变蓄冷材料, 其相变温度为 $8.3\text{ }^\circ\text{C}$, 相变潜热为 151.3 kJ/kg , 与前期工作相比, 其潜热值提升 14.24% 。同时提出一种使用球形封装单体封装该相变材料 (PCM) 的填充床蓄冷装置, 并采用 EDEM 软件对其建立无序堆积三维物理模型, 研究单体尺寸、换热流体 (HTF) 入口温度和流量等参数对填充床蓄冷性能的影响。结果表明: 减小单体尺寸、降低 HTF 入口温度和提升 HTF 入口流量均能加快装置的蓄冷过程, 缩短蓄冷时间。HTF 入口温度由 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 填充床的蓄冷量和蓄冷密度降低 5% , 平均蓄冷速率降低 41.93% , 压降基本不变。然而单体尺寸对填充床蓄冷量和蓄冷密度等参数的影响并未表现出明显规律, 在工程应用中需根据实际情况而定。研究结果可为填充床装置在蓄冷空调领域的推广应用提供理论指导。

关键词 相变蓄冷材料; 无序堆积; 填充床; 蓄冷特性

中图分类号: TB64; TK02

文献标识码: A

Thermal Performance of Cold Storage Packed Bed for Air Conditioning with Modified Composite PCM Based on Eutectic Hydrated Salts

Huang Jinyan Yin Yonggao

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract A composite cold storage phase change material (PCM) based on $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ was developed to meet the temperature requirements of cold storage air conditioning. The phase change temperature was $8.3\text{ }^\circ\text{C}$, and the latent heat of phase change was 151.3 kJ/kg . Compared with previous work, the latent heat value increased by 14.24% . Additionally, a novel thermal energy storage device using spherical encapsulated capsule PCM within a packed bed is proposed. A three-dimensional physical model of the packed bed is established using EDEM software to investigate the effects of sphere capsule size, inlet temperature, and flow rate of the heat transfer fluid (HTF) on the thermal performance of the packed bed thermal energy storage system. The results indicate that reducing sphere capsule size, lowering the HTF inlet temperature, and increasing the HTF inlet flow rate all accelerate the thermal energy storage process, reducing the thermal energy storage time. When the inlet temperature of HTF increases from $2\text{ }^\circ\text{C}$ to $4\text{ }^\circ\text{C}$, the cold storage capacity and density of the packed bed decrease by 5% , the average cold storage rate decreases by 41.93% , and the pressure drop remains relatively constant. However, the influence of sphere capsule size on parameters such as thermal energy storage capacity and density does not exhibit a clear pattern, and their impact should be determined based on specific engineering applications. These findings provide theoretical guidance for the practical application and widespread use of packed bed thermal energy storage systems in air conditioning.

Keywords cold storage phase change material; disordered pack; packed bed; cold storage characteristics

收稿日期: 2023-11-20; 修回日期: 2023-12-22; 录用日期: 2024-01-31

在当代, 人们对生活质量要求不断提高, 建筑总能耗逐年增加, 其中空调能耗约占建筑总能耗的 $40\% \sim 60\%$ ^[1]。降低建筑空调能耗, 推动新能源和可再生能源技术在建筑中的应用, 已成为我国建筑领域节能减排的重点^[2]。蓄冷

空调技术可以利用蓄冷介质储能, 在夜间用电低谷时段将建筑需要的冷量进行储存, 在白天用电高峰期将储存的冷量释放出来以满足用户侧冷负荷的需求, 可以达到节约空调耗电量, 提高空调运行效率的目的。其中相变蓄冷空调技术利用 PCM (phase change material) 储能,

利用常规冷水机组作为蓄冷的冷源，蓄冷材料模块化封装，可以解决冰蓄冷技术在蓄冷工况制冷机组能效比（coefficient of performance, COP）低，水蓄冷技术设备占地面积大的瓶颈问题，同时具备水蓄冷技术系统简单和冰蓄冷技术占地面积小的优点，具有广阔的应用前景^[3]。目前相变蓄冷材料及高性能蓄冷装置已成为蓄冷空调研发技术的重要方向^[4]。

在相变蓄冷材料方面，研发相变温度约为 8 °C，高潜热，高导热的 PCM 成为蓄冷空调目前研究的重点^[5]。水合无机盐材料由于具有较高的相变潜热，不具备可燃性，成本低等优势在低温蓄冷领域广受关注，但也存在固有缺陷，在相变过程中容易失去结晶水造成其结晶成核能力差，存在过冷度、相分离现象等，从而降低了材料的蓄释冷性能和循环使用寿命，目前可通过添加成核剂^[6]与增稠剂^[7]解决其过冷与相分离的问题。Na₂SO₄·10H₂O 和 Na₂HPO₄·12H₂O 作为两种常见的水合无机盐材料受到了学者的广泛关注^[8]。Lin Niangzhi 等^[9]以 Na₂SO₄·10H₂O 为相变材料，以硼砂为成核剂，减小过冷度，以羧甲基纤维素为增稠剂，抑制相分离，并加入 KCl 和 NH₄Cl 控制其相变温度，加入膨胀石墨提升导热系数，制备出复合相变材料，并测得相应的物性参数，但发现其相变潜热值仅为 99.35 J/g。为此，一些学者提出可以通过水合盐复合的办法来降低单一水合盐中所存在的过冷和相分离等缺点^[10]。Liu Yushi 等^[11-13]制备的二元共晶水合盐材料均证实了该观点。然而目前对于 Na₂SO₄·10H₂O-Na₂HPO₄·12H₂O 共晶水合盐材料在蓄冷空调领域的研究还较少。

在储能装置方面，诸多学者在提升装置储能速率和储能密度方面进行了大量研究^[14]。Li Mingjia 等^[15]研究发现填充床相变储能系统的储

能速率是管壳式储能系统的 1.8~3.2 倍。Liu H. B. 等^[16]建立了一个基于球体堆积过程的三维堆积床相变储热模型，并分析了其内部的流动和传热情况，得到了不同的无量纲参数（如管与胶囊的直径比、雷诺数和史蒂芬数）对堆积床相变储热单元内径向流动传热特性的影响规律。Li Xiaoyan 等^[17]提出了一种可用于常规空调系统的填充球形单元模块封装多 PCM 的填充床蓄冷装置。建立了蓄冷系统三维填充装置模型，研究了换热流体（heat transfer fluid, HTF）流量和 HTF 温度对系统液化率、相变完成时间和装置内温度分布等参数的影响。结果表明，增加 HTF 的流量，可明显缩短填充床系统的相变完成时间。Dong Xuan 等^[18]借助 CFD 仿真软件对多球 PCM 蓄冷系统的蓄冷性能进行了数值模拟，研究了 PCM 球直径及冷冻水在罐内的流速等参数对系统性能的影响。结果表明，减小 PCM 球的直径，提高冷冻水的流速，可获得较高的蓄冷速率，当蓄冷系统使用 PCM 球时，可根据冷冻水流量和凝固时间的限制，仔细设置球径。J. Cofré-Toledo 等^[19]利用 ANSYS 软件对不同球体直径（40、60、80 mm）封装的有机 PCM 的熔化和凝固过程进行了数值模拟，并通过努塞尔数统一了熔化和凝固过程的行为。O. Pop 等^[20]对球壳封装 PCM 潜热存储装置的流动和传热过程进行了数值分析，并将所得结果与实验结果进行对比，结果表明所建立的数学模型可以描述该系统的流动和换热情况。但大多数学者都运用球体有序堆积的方法模拟填充床的蓄冷过程，实际情况下填充床内的球形封装单体大多处于一种无序状态，因此用有序堆积的方法很难反映填充床内部真实的蓄冷特性。

综上所述，针对 7~9 °C 这一建筑空调温区，本文研发一种高性能复合相变材料，并对其相

变温度、相变潜热、过冷度、比热等物性参数进行测试。同时提出一种使用球形封装单体封装 PCM 的填充床蓄冷装置，使用 EDEM 软件建立无序堆积三维物理模型，研究封装单体尺寸、HTF 的入口温度和流量等参数对填充床蓄冷性能的影响，为填充床装置在蓄冷空调领域的推广应用提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 蓄冷材料的制备

1.1.1 材料的选择

在文献调研的基础上，本文选择和购买的材料如表 1 所示。

表 1 实验材料

Tab.1 Experimental materials

用途	材料名称	分子式	分子量	生产厂家
实验主材	十水硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322.20	国药集团
	十二水合磷酸氢二钠	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358.14	国药集团
熔点控制剂	氯化钾	KCl	74.55	国药集团
成核剂	硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.37	成都科隆
增稠剂	聚丙烯酰胺	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$	71.08	罗恩

1.1.2 共晶配比的确定

本文复合相变材料的理论共晶配比通过 Schrader 公式^[21]进行计算，如式 (1) 所示：

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_i} - \frac{R \ln X_i}{H_i} \quad (i=A, B) \quad (1)$$

式中： T_m 为复合材料共晶温度，K； T_i ， H_i 分别为各组分的相变温度 (K) 和潜热 (kJ/kmol)； X_i 为第 i 组分的摩尔分数； R 为气体常数，值为 8.315 kJ/(kmol·K)。

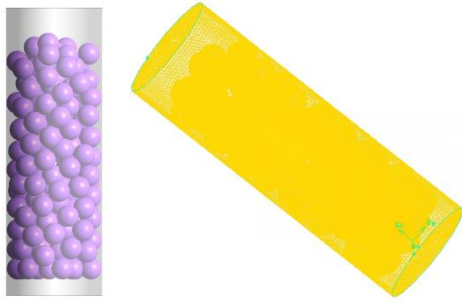
1.1.3 复合相变材料的制备过程

本文采用熔融共混法制备复合相变材料，用电子天平分别称取不同含量的成核剂、增稠剂、熔点控制剂与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 进行混合，在 40 °C 恒定水浴中加热熔化并磁力搅拌 1 h，使体系混合均匀。筛选出相变温度在 8 °C 附近、无过冷度、无相分离的低温复合相变材料。

1.2 模型建立

1.2.1 物理模型

本文模型采用球形单体无序堆积结构，使用 EDEM 软件模拟球形封装单体在重力作用下自由下落至填充床容器的过程，之后单体相互挤压运动达到静力平衡，再利用其生成的球形单体圆心坐标及半径数组建立稳定的球形单体三维无序堆积模型。如此能较为真实地模拟球形封装单体的无序堆积过程，使得球形封装单体在填充床容器内的位置均处于随机分布状态。填充床容器的内径为 30 cm，高度为 80 cm，在保证相变蓄冷材料质量相同的情况下，选取球形单体直径分别为 8、7 和 6 cm 进行建模，相应的堆积单体数量为 100、145 和 230 个。在填充床中，球之间的接触类型为点接触，这不利于网格的生成，因此本文采用 99% 的间隙接触模型来处理该问题^[22]。物理模型与网格划分后的模型如图 1 所示。



(a) 物理模型 (b) 网格划分

图 1 填充床蓄冷装置的物理模型

Fig.1 Physical model of cold storage packed bed

1.2.2 数学模型

本文利用 Fluent 软件对填充床蓄冷装置的蓄冷特性进行数值分析，并进行以下假设：

- 1) 填充床的外壁设为绝热，且忽略圆柱壁的厚度；
- 2) HTF 在流过填充床时，其物性参数不发生变化；
- 3) 装有 PCM 的球形封装单体被视为各向同性；
- 4) 忽略 HTF 与封装单体间的辐射传热；
- 5) 封装单体内的 PCM 的密度与相变过程中的密度一致，不随时间和温度的变化而变化；
- 6) 初始时刻填充床装置内各处 PCM 温度均匀一致。

为了研究相变区域相变材料与换热流体换热过程，采用 Solidification&Melting 模型来处理相变问题，其中焓法被应用来解决相变材料的熔化凝固问题。其过程满足能量守恒，能量方程表示为：

$$\frac{\partial (\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} H) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S \quad (2)$$

式中： t 为时间，s； T 为温度，K； ∇ 为梯度算子； ρ 为密度， kg/m^3 ； \vec{v} 为流体速度， m/s ； k 为导热系数， $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ； H 为相变材料比焓，

kJ/kg ； S 为源项。其中 H 由式 (3) ~ 式 (5) 进行计算。

$$H = h + \Delta H_m \quad (3)$$

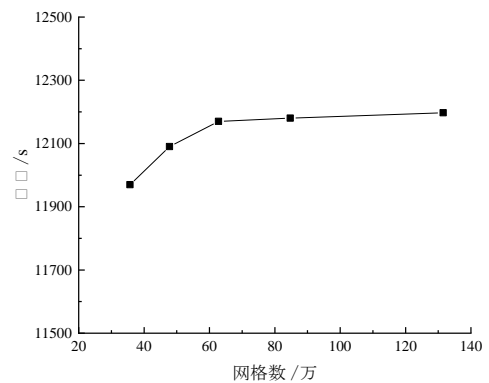
$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p dT \quad (4)$$

$$\Delta H_m = \beta \gamma \quad (5)$$

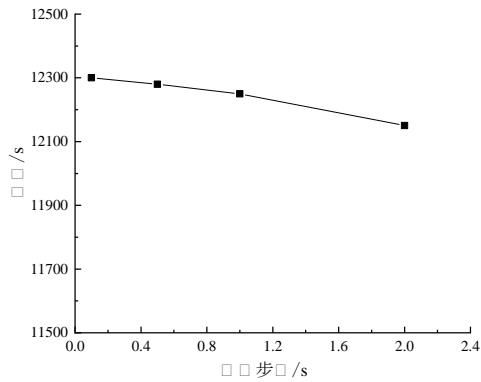
式中： h 为显热比焓， kJ/kg ； ΔH_m 为潜热比焓， kJ/kg ； h_{ref} 为参考温度下的焓， kJ/kg ； T_{ref} 为参考温度，K； c_p 为比定压热容， $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ； γ 为相变材料的潜热， kJ/kg ； β 为液相分数。

1.2.3 网格独立性验证

为保证计算结果的准确性，对模型的网格数量进行独立性验证，如图 2 所示。共选取 5 组网格，划分的网格数分别为 357 293、477 706、628 083、847 435 和 1 315 285。图 2 (a) 对比了 PCM 完成相变所需时间，由图 2 (a) 可知，当网格数达到 847 435 时已基本稳定，为节约计算资源，故选取 847 435 的网格数进行计算。由图 2 (b) 可知，模型在 847 435 网格数的模型下，时间步长为 1 s 对模拟结果的影响不大，为节约计算资源，故选用 1 s 的时间步长进行接下来的计算。



(a) 网格独立性验证



(b) 时间步长独立性验证

图 2 独立性验证

Fig.2 Independence verification

1.2.4 边界条件

本文选择的 PCM（具体制备过程及热物性测量见下文 2.1 节）和 HTF（水）具体物性参数如表 2 所示。蓄冷开始时，入口处的 HTF 以恒定的温度 t_{in} 和质量流量 q_{in} 流入填充床蓄冷装置，设置出口为压力出口。在模拟过程中，定义求解器为三维非稳态求解器，选用 Solidification & Melting 模型模拟 PCM 的相变过程，压力和速度耦合项采用 SIMPLEC 计算方法，HTF 的流动使用 RNG $k-\varepsilon$ 湍流模型。

表 2 相关材料物性参数

Tab.2 Physical properties of relevant materials

材料	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\lambda/[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	$t/^\circ\text{C}$	$\gamma/(\text{kJ}/\text{kg})$	$c_p/[\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$
PCM	1 400	0.732 (s)	8.3	151.3	1.75 (s)
		0.628 (l)			2.73 (l)
水	998.2	0.6	0	—	4.182

注：l 表示液态；s 表示固态

1.2.5 模型的验证

为了验证模型的准确性，本文选取文献^[23]中的实验数据进行验证，根据实验中的实际尺寸建立同尺度的模型，将出口温度监测点 T5 与数值模拟结果进行对比，对比结果如图 3 所示，计算可知出口温度最大相对误差为 2.51%，实验与数值模拟结果具有良好的一致性，表明该数学模型的可靠性，可采用该模型进行接下来的模拟研究。

1.3 实验方法

1.3.1 步冷实验测试

步冷实验是在蓄释冷过程对相变材料内部温度进行监测。通过蓄释冷过程能得到该相变材料的步冷曲线图，可以观察到其相变温度以

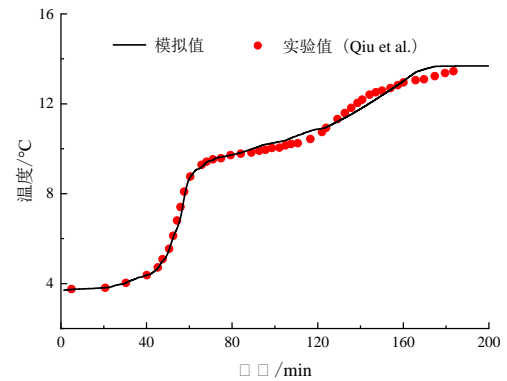
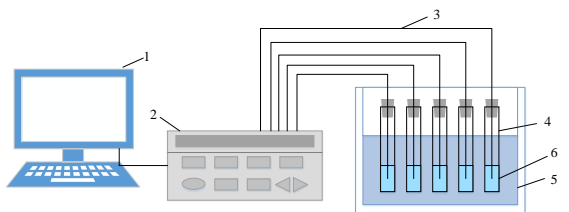


图 3 出口温度实验值与模拟值对比

Fig.3 Comparison of experimental and simulated values of outlet temperature

及是否存在过冷现象。实验装置如图 4 所示。具体步骤为：将已校正过的 K 型热电偶放入试管内监测材料的温度，并用数据采集仪每 1 s 记录一次温度数据，同时将试管放入 40 °C 的恒温水浴锅中加热 30 min，待试管内温度趋于稳定

后，将带有热电偶的试管取出置于低温水浴中进行冷却，继续记录温度数据，至温度降至低温水浴温度后停止记录。



1 计算机；2 安捷伦数据采集仪；3 热电偶；4 试管；5 恒温水浴锅；6 相变材料。

图 4 步冷实验示意图

Fig.4 Schematic diagram of step-cooling experiment

1.3.2 DSC 测试

差示扫描量热法即 DSC (differential scanning calorimetry)，是通过程序控制温度的变化，测量试样和参比物的功率差（热流率）与温度的关系的一种方法^[24]。根据测得的 DSC 曲线可以测出相变材料的相变温度、潜热和比热容等物性参数。具体步骤为：用电子天平称取一定质量（5~30 mg）的样品置于不锈钢样品池中，将其放入微量热仪反应釜中，反应釜中另有一标准池作为对比。升降温范围为-

10~40 °C，升降温速率为 1.2 K/min。

1.3.3 导热系数测试

导热系数测定装置为 TC3000E 瞬态热线法导热分析仪，测量探头选择片状，分别测定蓄冷材料在熔融态和凝固态下的导热系数。将制备的 PCM 倒入烧杯中，开启仪器并稳定一段时间，然后将片状探头缓慢插入材料中至浸没整个金属片，等待 10 s 后显示测量结果，1 min 后开始下一次读数，共采集 5 次数据，取平均值作为最后的测试结果。

1.3.4 热循环测试

通过热循环实验测定 PCM 的热稳定性。将装有样品的试管放入温度为 40 °C 的恒温水浴保持 30 min 以确保样品完全熔化，然后将试管放置在 2 °C 的低温水浴中直至完全凝固。以上步骤为 1 次循环，再按上述步骤进行 50 次循环以测试其稳定性。

1.3.5 实验仪器

不同测试实验所用到的仪器设备如表 3 所示。

表 3 实验仪器及参数

Tab.3 Experimental instruments and parameters

仪器名称	型号	生产厂家	精度
磁力搅拌水浴锅	HH-2J	恩谊仪器	温度稳定性±0.5 °C
低温恒温槽	SLDC-0520	赛勒仪器	温度稳定性 ±0.01 °C 温度精度
差示扫描量热仪	uDSC7 Evo	法国 Setaram	<0.01 °C，热焓精 度<0.05%
导热系数测试仪	TC3000E	西安夏溪电子	3%
安捷伦数据采集仪	34970A	Aglient	温度系数 0.03 °C

2 结果与分析

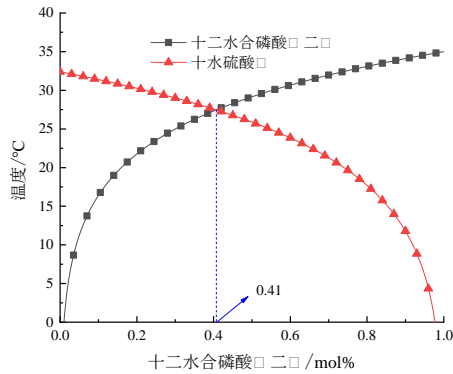
2.1 实验结果分析

2.1.1 复合材料配比的选择

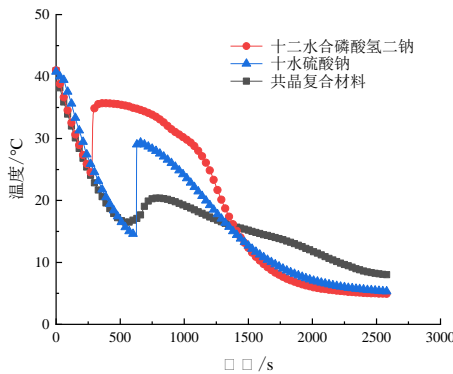
图 5 (a) 所示为根据 Schrader 方程绘制二元复合体系 T-X 相图，由图可知，由 Schrader 方

程得到的共晶材料 Na₂SO₄·10H₂O 和 Na₂HPO₄·12H₂O 的摩尔比为 41:59，换算成质量比为 42.5:57.5。再分别对单一材料以及共晶材料进行步冷测试，步冷曲线图如图 5 (b) 所示，其相变温度为 21.3 °C，过冷度为 5.1 °C，发现

共晶配比下复合相变材料的过冷度低于单一相变材料的过冷度，因此最终确定 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 42.5:57.5。



(a) 理论相图



(b) 步冷曲线图

图 5 共晶配比的选择

Fig.5 Selection of the eutectic ratio

2.1.2 其他添加剂配比的选择

目前复合材料的相变温度高于空调蓄冷的温度要求，需添加熔点控制剂以降低复合材料的相变温度。本文选用 KCl 作为无机盐类熔点控制剂，通过进行不同 KCl 配比的步冷曲线测试，最终选择质量分数为 18% 的 KCl 作为熔点

控制剂。

水合无机盐材料普遍都存在过冷度大的问题，这对于材料的蓄释冷过程十分不利。本文选用硼砂作为成核剂以降低材料的过冷度，并进行不同配比的步冷曲线测试，最终选择质量分数为 2.6% 的硼砂作为成核剂，可基本消除过冷度。

此外，水合盐无机盐材料普遍具有相分离问题，这会导致材料失去蓄冷能力，极大地缩短材料的使用寿命。本文选用聚丙烯酰胺 (PAM) 为增稠剂以消除相分离现象，通过观察添加增稠剂后相变材料在静置 48 h 后的相分离情况，最终选择质量分数为 1.0% 的 PAM 作为增稠剂。

在选用增稠剂的基础上又对蓄冷材料进行了循环稳定性测试，在经历 50 次循环后，该材料的步冷曲线基本与第 1 次循环的步冷曲线保持一致，这表明其循环稳定性良好，可应用于实际工程。本文研制的复合相变蓄冷材料最终配比为 45.46% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ +33.61% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +17.36% KCl +2.57%硼砂+1%PAM。

2.1.3 蓄冷材料的热物性测试研究

对 2.1.2 节所研制的复合蓄冷材料进行 DSC 测试、导热系数测试等热物性测试。得到相变材料的具体物性参数如表 2 所示，与前期工作制备的材料 (表 4) 相比，本文研制的蓄冷材料的潜热值提升了 14.24%。

表 4 前期工作制备的 PCM 与本文制备的 PCM 对比

Tab.4 Comparison of PCM prepared in previous work with PCM prepared in this paper

PCM	各成分配比组成	γ /(kJ/kg)
前期工作制备的 PCM ^[25]	79% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ +14%氯化铵+3%硼砂+4%聚丙烯酸钠	132.4
本文制备的 PCM	45.46% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ +33.61% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +17.36% KCl +2.57%硼砂+1%PAM	151.3

2.2 模拟结果分析

2.2.1 单体尺寸对蓄冷性能的影响

根据本文采用的 3 种球形单体尺寸, 对填充床装置内 PCM 的蓄冷过程进行了模拟, 选取的入口温度 t_{in} 为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 质量流量 q_{in} 为 9 L/min 。不同单体尺寸下填充床液化率变化如图 6 所示, 由图 6 可知, 当单体尺寸内径分别为 8、7 和 6 cm 时, 完成相变的时间分别为 14 040、12 330 和 10 230 s。随着单体尺寸的减小, 完成相变的时间也相应减少, 单体尺寸为 7 cm 和 6 cm 时与 8 cm 相比, 完成相变的时间分别减少了 12.18% 和 27.13%。此外, 随着单体尺寸的减小, 相变

表 5 所示为不同单体尺寸下填充床蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率以及压降值, 由表 5 可知, 单体尺寸为 7 cm 和 6 cm 时与 8 cm 相比, 蓄冷量和蓄冷密度分别提升了 5.09% 和 1.48%, 平均蓄冷速率分别提升了 35.71% 和 46.66%, 压

表 5 不同单体尺寸下填充床蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率及压降

Tab.5 Cold storage capacity、density、rate and pressure drop of packed bed at various sphere sizes

单体尺寸/cm	性能参数			
	蓄冷量/MJ	蓄冷密度/($\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)	平均蓄冷速率/ kW	压降/ kPa
8	10.80	47.19	0.28	6.58
7	11.35	49.59	0.38	6.40
6	10.96	47.88	0.41	6.97

2.2.2 入口流量对蓄冷性能的影响

本文以 7 cm 的单体尺寸为例, 在不同的入口流量下对填充床装置内 PCM 的蓄冷过程进行了模拟, 选取的入口温度 t_{in} 为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。不同入口流量下填充床液化率变化如图 7 所示, 由图 7 可知, 当入口流量分别为 6、9 和 12 L/min 时, 完成相变的时间分别为 13 170、12 330 和 11 760

开始时间也相应缩短。

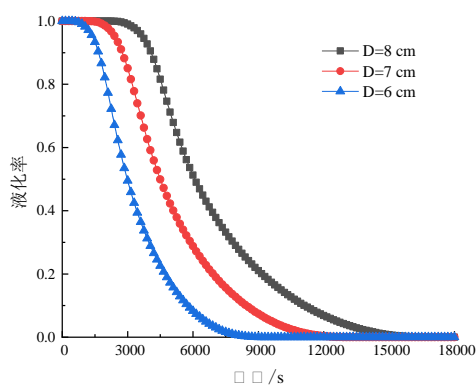


图 6 不同单体尺寸下填充床液化率对比

Fig.6 Comparison on liquid fraction of packed bed at various sphere sizes

降分别降低了 2.84% 和提升了 5.88%。由此可见, 填充床装置的平均蓄冷速率随着单体尺寸的减小而升高, 而单体尺寸的大小对填充床装置的蓄冷量、蓄冷密度和压降的影响并没表现出特定规律, 在实际应用中要视具体情况而定。

s。随着入口流量的增加, 完成相变的时间相应减少, 入口流量为 9 和 12 L/min 时与 6 L/min 相比, 完成相变的时间分别减少了 6.38% 和 10.71%。此外, 随着入口流量的增加, 相变开始时间也相应缩短。

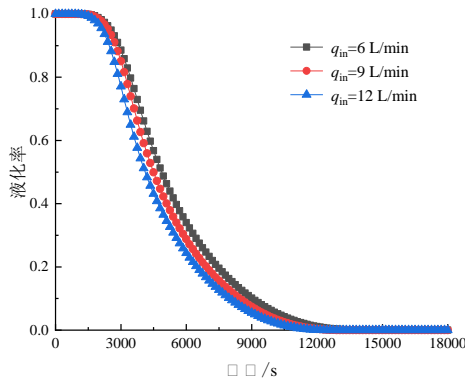


图 7 不同入口流量下填充床液化率对比

Fig.7 Comparison on liquid fraction of packed bed at various inlet flow

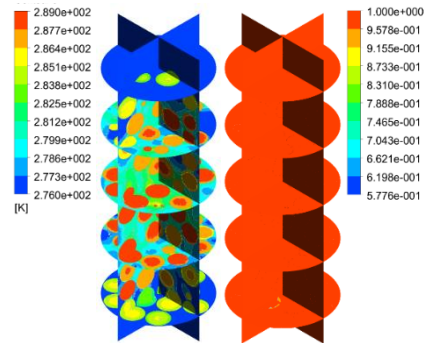
表 6 所示为不同入口流量下填充床蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率以及压降，由表 6 可知，入口流量为 9 和 12 L/min 时与 6 L/min 相比，蓄冷量和蓄冷密度分别提升 5.98%和 13.62%，平均蓄冷速率分别提升 26.67%和 50.00%，压降分别提升 47.13%和 99.08%。由此可见，当流入填充床装置的 HTF 在处于较高入口流量时，填充床装置的蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率及压降均会有所提升。

表 6 不同入口流量下填充床蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率及压降

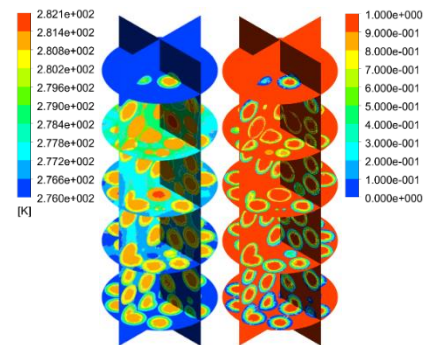
Tab.6 Cold storage capacity, density, rate and pressure drop of packed bed at various inlet flow

入口流量/ (L/min)	性能参数			
	蓄冷量/MJ	蓄冷密度/ (kW·h/m ³)	平均蓄冷速率/kW	压降/kPa
6	10.72	46.79	0.30	4.35
9	11.35	49.59	0.38	6.40
12	12.18	53.17	0.45	8.66

图 8 所示为入口流量为 6 L/min 时不同时刻的温度和液化率相图，由图 8 (a) 可知，在蓄冷初始阶段，由于 HTF 流量较小，在流过填充床时未形成均匀流动，使得横向截面及纵向截面的温度场分布不均匀，且填充床内的 PCM 基本未发生相变。待 HTF 达到均匀流动后，如图 8 (b) 和 (c) 所示，横向和纵向截面的温度场分布均较为均匀，从液化率相图可以看出封装单体内 PCM 的固液相界面随着时间呈圆形逐渐向内推移，且靠近入口处的 PCM 先开始相变。当时间为 12 000 s 时，如图 8 (d) 所示，填充床内的 PCM 已基本完成相变。



(a) 3 000 s



(b) 6 000 s

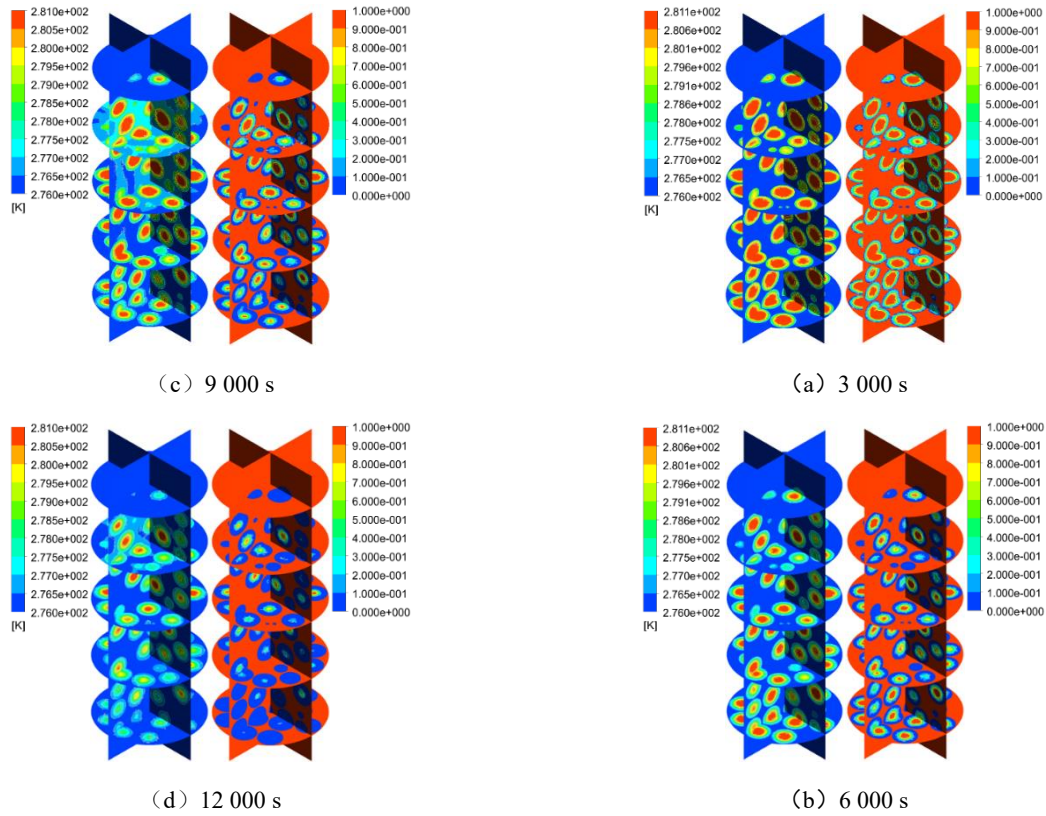


图 8 入口流量为 6 L/min 时填充床温度场和液化率相图
 Fig.8 Temperature field and liquid fraction of packed bed at $q_{in}=6$ L/min

图 9 所示为入口流量为 9 L/min 时不同时刻的温度和液化率相图，由图 9 (a) 可知，在蓄冷初始阶段，由于入口流量变大，相比于 8 (a)，填充床内横向截面及纵向截面的温度场较为均匀，且填充床内 PCM 的固液相界面呈圆形逐渐向内推移。随着时间的增加，如图 9 (b) 和 (c) 所示，填充床内的 PCM 进一步发生相变。当时间为 12 000 s 时，如图 9 (d) 所示，填充床内靠近入口处的 PCM 已完成相变，只有部分靠近出口和壁面处的 PCM 未全部完成相变，整个填充床的温度已基本降至 HTF 的入口温度。

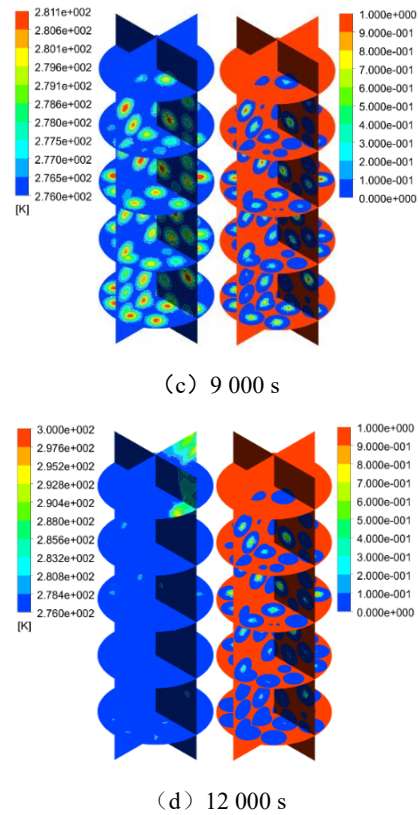
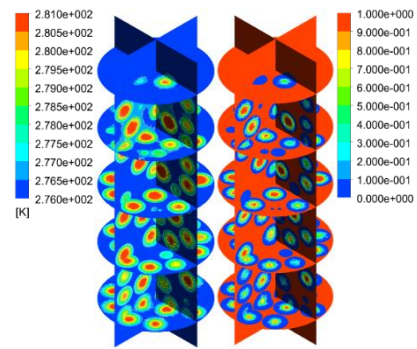
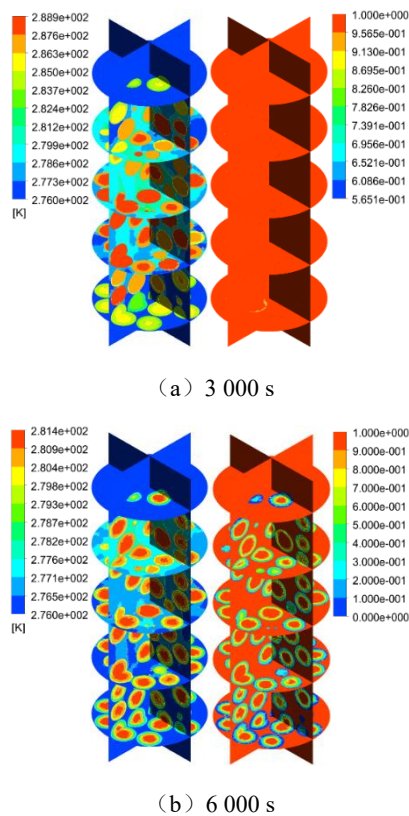
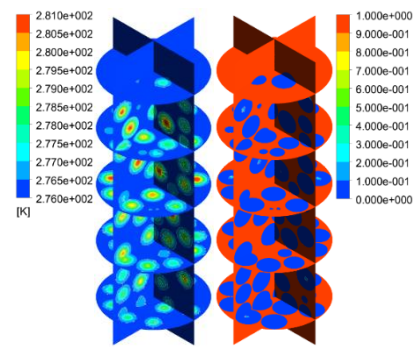


图 9 入口流量为 9 L/min 时填充床温度场和液化率相图
 Fig.9 Temperature field and liquid fraction of packed bed at $q_{in}=9$ L/min

图 10 所示为入口流量为 12 L/min 时不同时刻的温度和液化率相图，由图 10 (a) 可知，在蓄冷初始阶段，相比于 9 (a)，由于入口流量较大使得在流经填充床时未形成均匀流动，从而使横向截面及纵向截面的温度场分布不均匀，且填充床内的 PCM 基本未发生相变。待 HTF 达到均匀流动后，如图 10 (b) 和 (c) 所示，横向和纵向截面的温度场分布均较为均匀，从液化率相图可以看出封装单体内的 PCM 的固液相界面均随着时间呈圆形逐渐向内推移。当时间为 12 000 s 时，如图 10 (d) 所示，填充床内的 PCM 已基本完成相变，整个填充床的温度已基本降低到 HTF 的入口温度。



(c) 9 000 s



(d) 12 000 s

图 10 入口流量为 12 L/min 时填充床温度场和液化率相图

Fig.10 Temperature field and liquid fraction of packed bed at $q_{in}=12$ L/min

综上所述，与 HTF 入口质量流量为 9 L/min 相比，入口流量过小或过高均不利于 HTF 在填充床内形成均匀稳定流动，在实际应用过程中应选择适中的流量确保填充床内温度分布均匀，减少不必要的冷量损失。

2.2.3 入口温度对蓄冷性能的影响

本文以 7 cm 的单体尺寸为例，研究了 HTF 在不同入口温度下对填充床装置内 PCM 蓄冷过程的影响，选取的入口流量 q_{in} 为 9 L/min。不同入口温度下填充床液化率变化如图 11 所示，由图 11 可知，当入口温度分别为 2、3 和 4 °C 时，完成相变的时间分别为 10 980、12 330 和 14 400 s。随着入口温度的升高，完成相变的时间也相应增加，入口温度为 3 和 4 °C 时与 2 °C 相比，完成相变的时间分别增加了 10.95% 和 23.75%。

此外，随着入口温度的升高，相变开始时间也相应延长。

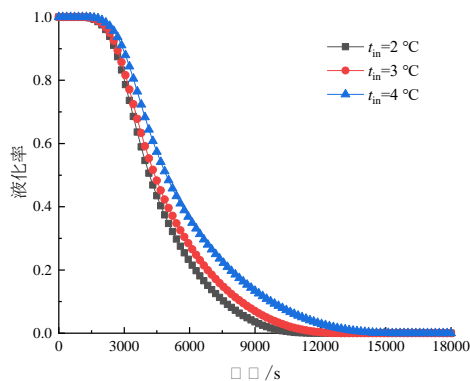


图 11 不同入口温度下填充床液化率对比

Fig.11 Comparison on liquid fraction of packed bed at various inlet temperature

表 7 不同入口温度下填充床蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率及压降

Tab.7 Cold storage capacity, density, rate and pressure drop of packed bed at various inlet flow

入口温度/°C	性能参数			
	蓄冷量/MJ	蓄冷密度/(kW·h/m ³)	平均蓄冷速率/kW	压降/kPa
2	11.79	51.51	0.44	6.49
3	11.35	49.59	0.38	6.40
4	11.20	48.93	0.31	6.49

3 结论

本文针对蓄冷空调应用场合，研发了一种基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为基材的复合相变蓄冷材料，将其通过球形封装单体封装，以无序堆积的形式应用于填充床蓄冷装置内，并对填充床不同工况下的蓄冷过程进行模拟研究，得到如下结论：

1) 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为基材，并添加熔点控制剂、成核剂和增稠剂对复合材料进行改性，最终得到相变温度为 $8.3\text{ }^\circ\text{C}$ ，相变潜热为 151.3 J/g 的高性能复合材料的配方，与前期工作相比，其潜热值提升了 14.24% 。

表 7 所示为不同入口温度下填充床蓄冷量、蓄冷密度、平均蓄冷速率以及压降，由表 7 可知入口温度为 3 和 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 时与 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 时相比，蓄冷量和蓄冷密度分别降低 3.73% 和 5.00% ，平均蓄冷速率分别降低 15.79% 和 41.93% ，压降分别降低 1.38% 和 0% 。由此可见，当流入填充床装置的 HTF 在处于较低入口温度时，填充床装置的蓄冷量、蓄冷密度和平均蓄冷速率都会有所提升，但压降基本不变。

2) 在 PCM 质量相同的条件下，随着封装单体尺寸的减小，填充床装置相变开始时间和完成时间也相应缩短，但对蓄冷量、蓄冷密度以及压降的影响未表现出明显规律，其蓄冷量、蓄冷密度以及压降与 HTF 流过填充床装置的全过程有关。在本文选用的 8 cm 、 7 cm 、 6 cm 三个尺寸中， 7 cm 最为适宜。

3) 提升 HTF 入口流量可以加快填充床的蓄冷过程，提升填充床的蓄冷速率，缩短蓄冷时间。与 HTF 入口质量流量 9 L/min 相比，入口流量过小或过高均不利于 HTF 在填充床内形成均匀稳定流动，在实际应用过程中应选择适中的流量确保填充床内温度分布均匀，减少不必要的冷量损失。在本文选用的 6 cm 、 9 cm 、 12 cm

L/min 中, 9 L/min 最为适宜。

4) 随着 HTF 入口温度的增加, 填充床内 PCM 完成相变的时间越长, 较低的 HTF 入口温度能够加快填充床蓄冷装置的蓄冷过程, 缩短蓄冷时间, 提升蓄冷量和蓄冷密度。

参考文献

- [1] 李德贤, 徐舟, 庞小辉, 等. 杭州某近零能耗居住建筑空调形式对比[J]. 暖通空调, 2023, 53(6): 75-84. (LI Dexian, XU Zhou, PANG Xiaohui, et al. Comparison of air conditioning forms of a nearly zero energy residential building in Hangzhou[J]. Heating Ventilating & Air Conditioning, 2023, 53(6): 75-84.)
- [2] 杨晋, 殷勇高. 空调蓄冷用相变材料的研究进展[J]. 制冷学报, 2022, 43(3): 37-44. (YANG Jin, YIN Yonggao. Research progress of phase change materials for cold thermal energy storage in air-conditioners[J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(3): 37-44.)
- [3] LI Shuangfei, LIU Zhenhua, WANG Xuejiao. A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials[J]. Applied Energy, 2019, 255: 113667.
- [4] MUZHANJE A T, HASSAN M A, HASSAN H. Phase change material based thermal energy storage applications for air conditioning: Review[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 214: 118832.
- [5] SELVNES H, ALLOUCHE Y, MANESCU R I, et al. Review on cold thermal energy storage applied to refrigeration systems using phase change materials[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2021, 22: 100807.
- [6] JIN Zhiyang, TIAN Yuanyuan, XU Xiaoxiao, et al. Experimental investigation on graphene oxide/SrCl₂·6H₂O modified CaCl₂·6H₂O and the resulting thermal performances[J]. Materials, 2018, 11(9): 1507.
- [7] WANG Zanshe, YANG Lisheng, HU Juntao, et al. Experimental study on phase change thermal storage of crystalline hydrated salt applied in solar thermal utilization[J]. Procedia Engineering, 2017, 205: 2259-2265.
- [8] 王温馨, 齐红, 丁益民. 水合盐相变储能材料的研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(4): 330-338. (WANG Wenxin, QI Hong, DING Yimin. Research progress in hydrated salt composite phase change energy storage materials[J]. Chemistry, 2021, 84(4): 330-338.)
- [9] LIN Niangzhi, LI Chuanchang, ZHANG Dongyao, et al. Enhanced cold storage performance of Na₂SO₄·10H₂O/expanded graphite composite phase change materials[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2021, 48: 101596.
- [10] LI Chuanchang, LI Yaxi, HE Yaling. Optimization of super water-retention phase change gels for cold energy storage in cold chain transportation[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 61: 106719.
- [11] LIU Yushi, YANG Yingzi. Use of nano- α -Al₂O₃ to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 18-25.
- [12] RAO Zhonghao, XU Taotao, LIU Chenzhen, et al. Experimental study on thermal properties and thermal performance of eutectic hydrated salts/expanded perlite form-stable phase change materials for passive solar energy utilization[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 188: 6-17.
- [13] ZHI Maoyong, FAN Rong, YANG Xiong, et al. Experimental investigation and phase separation elimination of Na₂SO₄·10H₂O and KAl(SO₄)₂·12H₂O mixtures for thermal energy storage[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 153: 110774.
- [14] ZHANG Huili, BAEYENS J, CÁCERES G, et al. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 53: 1-40.
- [15] LI Mingjia, JIN Bo, MA Zhao, et al. Experimental and numerical study on the performance of a new high-temperature packed-bed thermal energy storage system with macroencapsulation of molten salt phase change material[J]. Applied Energy, 2018, 221: 1-15.
- [16] LIU H B, ZHAO C Y. Effect of radial porosity oscillation on the thermal performance of packed bed latent heat storage[J]. Engineering, 2021, 7(4): 515-525.

- [17] LI Xiaoyan, QU Dongqi, YANG Liu, et al. Experimental and numerical investigation of discharging process of direct contact thermal energy storage for use in conventional air-conditioning systems[J]. *Applied Energy*, 2017, 189: 211-220.
- [18] DONG Xuan, GAO Guishu, ZHAO Xudong, et al. Investigation on heat transfer and phase transition in phase change material (PCM) balls and cold energy storage tank[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104695.
- [19] COFRÉ-TOLEDO J, ROA-COSSIO D, VASCO D A, et al. Numerical simulation of the melting and solidification processes of two organic phase change materials in spherical enclosures for cold thermal energy storage applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104337.
- [20] POP O, TUTUNARU L F, BALAN M. Numerical model for solidification and melting of PCM encapsulated in spherical shells[J]. *Energy Procedia*, 2017, 112: 336-343.
- [21] WALAS S M. Phase equilibria in chemical engineering[M]. Boston: Butterworth, 1985.
- [22] NIJEMEISLAND M, DIXON A G. Comparison of CFD simulations to experiment for convective heat transfer in a gas–solid fixed bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82(1-3): 231-246.
- [23] QIU Zhongzhu, CAO Fuxin, DONG Xuan. Experimental study on cold storage with phase change balls for air conditioning[C]//2022 6th International Conference on Power and Energy Engineering (ICPEE). Shanghai, 2022: 339-343.
- [24] RADY M. Study of phase changing characteristics of granular composites using differential scanning calorimetry[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(5): 1210-1217.
- [25] WANG Jingyuan, YIN Yonggao, WANG Yikai, et al. Thermal performance analysis of multi-stage cold storage packed bed with modified phase change material based on $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 219: 119666.

13611515279, E-mail: y.yin@seu.edu.cn。研究方向：溶液除湿及低品位热利用；新型热泵与空调系统节能；面向建筑碳中和的储能技术。

About the corresponding author

Yin Yonggao, male, professor, School of Energy and Environment, Southeast University, 86-13611515279, E-mail: y.yin@seu.edu.cn. Research fields: solution dehumidification and low-grade heat utilization, energy-saving in novel heat pump and air conditioning system, energy storage technology for building carbon neutrality.

通信作者简介

殷勇高，男，教授，东南大学能源与环境学院，