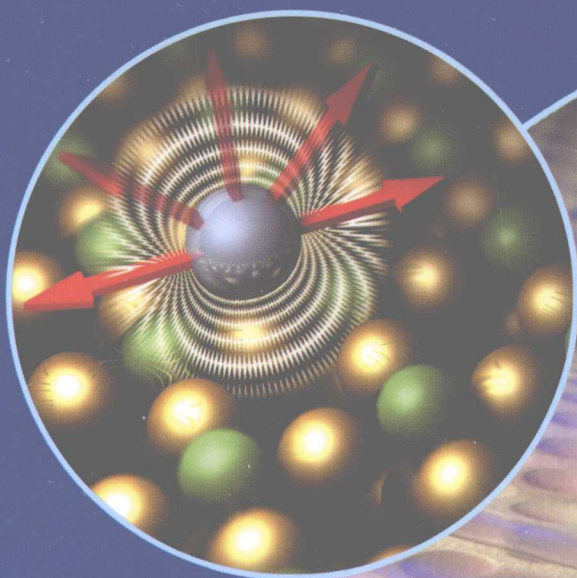


# 相变材料与 相变储能技术

张仁元 等 编著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

TB3  
552  
12

# 相变材料与相变储能技术

张仁元等 编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书论述了材料相变的原理和材料热力学的基础理论,全面介绍了各种无机、有机、金属和其他复合相变储能材料的成分、物理和化学性质、储热性能及其对容器的腐蚀与防护;同时论述了相变储能技术的原理、特点和研究范围,相变过程传热理论,相变传热的数值分析,储能换热设备及绝热技术的设计计算基础和试验方法。本书还比较详细地介绍了相变储能技术在电力调峰、新能源、工业和建筑节能及在家用电器工业上的工程应用的原则、方法和实例,既具有深入的理论,又具有实用的相变材料研制和储能装置设计计算方法。

本书适合从事能源材料和能源利用领域的科研和工程技术人员,高等院校的教师和研究生、本科生作为专业参考资料或教材使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

相变材料与相变储能技术/张仁元等编著. —北京:科学出版社,2009  
ISBN 978-7-03-022917-5

I. 相… II. 张… III. ①相变-材料②相变-储能 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 136740 号

责任编辑:牛宇锋/责任校对:张小霞

责任印制:赵 博/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

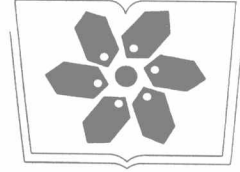
2009年1月第一版 开本: B5 (720×1000)

2009年1月第一次印刷 印张: 32

印数: 1—2 000 字数: 621 000

定价: 95.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)



中国科学院科学出版基金资助出版

## 本书主要编著人员及分工

张仁元：全书主要内容

谢致薇：第 3 章，第 5 章的 5.1 节

柯秀芳：第 7 章

陈观生：第 10 章的 10.4 和 10.5 节

李石栋：第 8 章及全书的校正

## 前 言

相变储能是材料科学与能源科学的交叉学科。相变储能技术是解决能量供求在时间和空间上不匹配的矛盾，用于满足人们在工程和技术经济要求而又提高能源利用率的有效手段。因此，它在电力系统调峰、航空航天、太阳能利用、余热回收、采暖空调及家用电器工业等领域，可以得到广泛的应用。

从 20 世纪 70 年代开始，国际上较集中地进行这一领域的研究到现在，相变材料及相变储能技术得到了极大的发展，各发达国家在探索高储能密度、性能稳定和具有高性能价格比的共晶盐、合金和复合相变材料的研究上和相变储能技术应用上已渐成体系，少部分相变材料和技术应用已经商业化，而且正在打进我国的市场。与此同时，也出版了相当数量的论文和材料手册及少量的专著。

从 20 世纪 70 年代末期起，我国开始对相变材料和相变储能技术展开研究，因为难度较大，所以研究工作是零散的。而较全面和系统的研究则从 20 世纪 80 年代中后期开始，在中国科学院和少数高等院校进行。由于得到国家自然科学基金委员会、中国科学院和各部委的支持，十多年来，我国在这一领域的研究取得了长足的进步。但是，应该看到，与发达国家相比，我们的差距仍是存在的，这种差距也表现在相变储能领域的科技文献和专著较少。

最近的两年，能源的紧张和能源利用中的环境污染问题促使人们强烈要求使用具有间歇性的太阳能、风能或廉价电力等清洁能源。与此同时，我国为了克服电力负荷峰谷差严重的现状，在全国实行峰谷电价政策来鼓励工业和民间在采暖、制冷空调、热水供应、热风干燥及其他方面使用谷期电力，这都对相变储能技术的实际应用提出了挑战。人们希望具有体积小、寿命长、性能稳定和性价比良好的相变储能装置付之实用或代替体积庞大的蓄热式电锅炉。同时，可再生能源利用的迅猛发展，也要求具有先进的储能技术。国民经济和市场的迫切要求，激起了科技界、工业企业界研究和开发相变材料和相变储能技术的热潮。因此，研究者也就热切希望有一本全面、系统和深入地阐述相变储能材料的相变原理、性能，相变储能技术的理论和工程实用相结合的科技专著出版。

本书作者在美国学习回国后，得到国家自然科学基金委员会和中国科学院等单位的支持，近二十年来在相变材料和储能技术领域上完成了几十项基础、应用和开发研究项目。作者从取得的成果、专利和尚未发表的大量内部文献及已发表的论文中，从工程应用实践中，也从这几年对研究生讲授的“相变材料与相变储能技术”课程中，积累了大量的研究成果、资料及心得体会。正因为如此，作者

的意图是将多年的积累，结合国际上的研究、开发和工程实际的最新进展，完成一部科技专著，以丰富我国的科技文库。更重要的是，为材料与能源学界的科技人员和研究生提供一本既有理论又有工程实践价值的科技参考书籍，以促进我国储能科学技术的发展。

本书的写作及与本书密切相关的科研工作得到蒋洪德院士和长江学者章明秋教授的支持和鼓励，对其中的关键问题提出了宝贵的意见，作者在此表示衷心的感谢。

本书主要由张仁元统一编著和统稿，其中，谢致薇编写第3章及第5章的第1节，柯秀芳编写第7章，陈观生编写第10章第4和第5节，李石栋编写第8章及进行全书的校正。此外，研究生陈泉、徐建霞、毛凌波、燕英强和曾翠华等同学为本书搜集了大量的文献、资料和图表。

由于编著者的水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

张仁元

2008年4月于广州

## 主要符号表

$A_i$	$i$ 组元的相对原子质量
$c$	比热容, J/(kg · K)
$C$	组元数
$dH/dt$	热流率, J/(g · s)
$dT/dt$	升温速率, K/s
$e_{ij}$	$i, j$ 组元之间的结合能, J
$f$	固相成分或自由度数
$G$	自由能或生长速度或太阳能辐射热流, kJ/mol 或 m/s 或 W/m <sup>2</sup>
$\Delta G^*$	形核功, kJ/mol
$h$	传热系数, W/(K · m <sup>2</sup> )
$H$	焓, J/kg
$\Delta H_m$	混合焓, J/kg
$k$	导热系数, W/(m <sup>2</sup> · K)
$L$	相变材料的熔解或凝固潜热, J/kg
$N_A$	阿伏伽德罗常数, mol <sup>-1</sup>
$N$	形核率, 1/(s · cm <sup>3</sup> )
$P$	压力 (Pa) 或相数
$P_a$	蓄冷运行时附属设备的总功率, kW
$Q$	线热流或热量, W/m, kW · h
$Q_{\max}$	建筑物高峰设计负荷, kW
$Q_{i\max}$	设计高峰时的最大融冰供冷量, kW
$Q_{ip}$	设计高峰日蓄冷设备融冰供冷量, kW
$Q_i$	$i$ 时刻的蓄冷量, kJ; 蓄冷设备蓄冷量, kW · h
$Q_{i-1}$	$i-1$ 时刻的蓄冷量, kJ
$\Delta Q$	蓄冷槽热损失, kJ
$q$	热流密度, W/m <sup>2</sup>
$\dot{q}_s$	体积热流密度, W/m <sup>3</sup>
$q_i$	$i$ 时刻的蓄冷率, kW
$q_v$	载冷剂体积流量, m <sup>3</sup> /s
$R_2$	制冷机组在空调工况下的制冷量, kW



$R_1$	制冷机组在制冰工况下的制冷量, kW
$R_H$	设计日建筑物所需的总冷负荷, kJ
$r$	柱坐标或球坐标
$r^*$	临界晶体核半径
Ste	斯蒂芬数
$s$	固液相变界面位置函数
$S$	熵, J/(mol · K)
$\Delta S_m$	混合熵或熔化熵, J/(mol · K)
$T$	温度, K (或 $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta T_k$	动态过冷度, K (或 $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta T_i$	$i$ 时刻载冷剂在蓄冷槽的进出口温度差, $^{\circ}\text{C}$
$t$	时间, s
$v_g$	晶体 (核) 生长速度, m/s
$W$	功率, W/s
$w_i$	$i$ 组元的质量分数
$x_i$	$i$ 组元的摩尔分数
$x$	直角坐标
$y$	直角坐标
$z$	直角或柱坐标或配位数
$\alpha$	热扩散系数, $\text{m}^2/\text{s}$
$\theta$	过剩温度 (K) 或接触角
$\mu$	化学势, kJ/mol
$\mu_i^0$	$i$ 组元在 $T(\text{K})$ 下的摩尔自由能, kJ/mol
$\mu_i^j$	$i$ 组元在 $j$ 相的化学势, kJ/mol
$\sigma$	表面能 (表面张力), $\text{J}/\text{m}^2$ 或 $\text{N}/\text{m}$
$\lambda$	凝固常数
$\nu$	运动黏度, $\text{m}^2/\text{s}$
$\rho$	密度, $\text{kg}/\text{m}^3$
$\phi$	柱坐标或球坐标
$p$	压强, Pa
$Bi$	毕奥数
$Fo$	傅里叶数

上下标

$i$  初始

---

l	液相区域
m	固液相变
ms	两相混合区固相界面
ml	两相混合区液相界面
o	边界
s	固相区域
sl	固液两相混合区域
w	固体壁

## 无量纲量

$\bar{s}$	无量纲固液相变界面位置函数
$\bar{x}$	无量纲直角坐标
$\bar{y}$	无量纲直角坐标
$\bar{z}$	无量纲直角坐标
$\bar{r}$	无量纲柱坐标
$\bar{\tau}$	无量纲时间
$\bar{\theta}$	无量纲温度

# 目 录

前言

主要符号表

第 1 章 绪论	1
1.1 相变材料与相变储能技术在国民经济中的作用	1
1.2 相变材料与相变储能技术研究和应用现状	2
参考文献	5
第 2 章 相变储能技术的原理、特点和研究范围	10
2.1 相变储能技术的原理	10
2.1.1 相变储能的几种方式	10
2.1.2 相变潜热	11
2.1.3 相变储能系统的基本要求	12
2.1.4 成核与过冷	13
2.1.5 相变过程的热和质的传输	14
2.2 相变储能技术的特点	16
2.3 相变材料和相变储能技术的研究范围	16
参考文献	17
第 3 章 材料相变原理	18
3.1 相变的分类及其特征	18
3.1.1 按热力学特征分类	18
3.1.2 按相变方式分类	23
3.1.3 按原子迁动方式分类	24
3.2 相图热力学	26
3.2.1 相平衡条件和相律	26
3.2.2 固溶体的自由能-成分曲线	28
3.2.3 多相平衡的公切线原理	29
3.2.4 混合物的自由能和杠杆法则	31
3.2.5 相图的表示和测定方法	32
3.2.6 从自由能-成分曲线推测相图	34
3.2.7 二元相图的几何规律	35
3.3 相变热力学	36
3.3.1 新相的形成	37

3.3.2	凝固热力学	39
3.3.3	凝固过程	43
3.4	相变动力学	51
3.4.1	形核率	51
3.4.2	晶体的生长	53
3.4.3	结晶动力学	54
3.4.4	相变动力学一般规律	56
3.4.5	凝固组织简介	59
3.5	相变的晶体学特征	62
3.5.1	凝固后晶体的外表面与外形	62
3.5.2	固态相变时的晶体学特征	62
3.6	单元和二元系相图及其应用	65
3.6.1	单元系相图	65
3.6.2	二元系相图	66
3.7	三元系相图及其应用	89
3.7.1	三元相图几何基础	89
3.7.2	三元系平衡转变的定量法则	90
3.7.3	三元匀晶相图	91
3.7.4	三元共晶相图	94
3.7.5	具有二元包晶转变相图的三相区的几何特征	99
3.7.6	三元合金相图的四相平衡转变	99
3.7.7	具有化合物的三元相图及三元相图的简化分割	102
3.7.8	应用实例	103
	参考文献	106
<b>第4章</b>	<b>相变储能材料</b>	<b>108</b>
4.1	结晶水合盐	111
4.1.1	结晶水和水合晶体	111
4.1.2	无机水合盐的过冷机理	112
4.1.3	减小过冷度的措施	113
4.1.4	无机水合盐的析出机理	115
4.1.5	克服晶液分离的方法	116
4.1.6	几种结晶水合盐	116
4.2	其他无机化合物	121
4.3	石蜡	125
4.4	非石蜡有机材料	127
4.4.1	脂肪酸	127
4.4.2	多元醇	130

4.5	金属及合金 .....	130
4.6	显热/潜热陶瓷基复合储能材料 .....	136
4.6.1	无机盐陶瓷基复合储能材料的制备工艺 .....	137
4.6.2	无机盐/陶瓷基复合储能材料的热物理性能及显微分析 .....	140
4.7	功能热流体 .....	141
4.8	一些商业化的相变材料 .....	142
	参考文献 .....	144
<b>第5章</b>	<b>相变材料的储热性能 .....</b>	<b>147</b>
5.1	相变材料储热性能的测试方法 .....	147
5.1.1	热分析方法概述 .....	147
5.1.2	差热分析 .....	152
5.1.3	差示扫描量热法 .....	164
5.2	相变材料(铝硅合金)在熔化-凝固热循环过程中的成分、结构和性能变化 .....	174
5.2.1	高温氧化 .....	174
5.2.2	杂质 Fe 含量的影响 .....	176
5.2.3	铝硅合金在反复熔化-凝固热循环过程中的储热性能 .....	176
5.2.4	液态铝硅合金对容器的腐蚀 .....	178
	参考文献 .....	181
<b>第6章</b>	<b>相变储能材料的容器与储能换热器 .....</b>	<b>183</b>
6.1	相变材料的封装 .....	183
6.1.1	相变材料的封装方式 .....	183
6.1.2	相变材料与容器的相容性 .....	185
6.2	各种形式的储能换热器 .....	190
6.2.1	气体相变储能换热器 .....	190
6.2.2	液体相变储能换热器 .....	191
6.2.3	特殊形式的储能换热器 .....	193
6.3	绝热技术与绝热装置 .....	193
6.3.1	高温真空粉末绝热的传热机理 .....	194
6.3.2	高温真空粉末绝热实验 .....	195
	参考文献 .....	197
<b>第7章</b>	<b>相变传热理论 .....</b>	<b>199</b>
7.1	相变传热问题的数学描述 .....	200
7.1.1	纯物质相变传热问题的一般数学描述 .....	200
7.1.2	几种特殊的纯物质相变传热问题模型 .....	202
7.1.3	多组分材料的相变传热问题数学描述 .....	204
7.1.4	相变传热问题的无因次化 .....	207

7.2	相变传热问题的精确分析解 .....	208
7.2.1	诺伊曼 (Neumann) 解及其派生解 .....	208
7.2.2	圆柱坐标系无限大空间相变问题的精确解 .....	217
7.2.3	球对称坐标系相变问题的精确解 .....	220
7.2.4	多组分材料相变问题的精确解 .....	221
7.3	移动热源法 .....	227
7.3.1	移动热源法求解诺伊曼问题 .....	228
7.3.2	移动热源法求解二维凝固问题 .....	231
7.4	相变传热问题的近似分析法 .....	235
7.4.1	积分法 .....	235
7.4.2	准稳态法 .....	251
7.4.3	摄动法 .....	253
7.4.4	嵌入法 .....	270
	参考文献 .....	279
<b>第 8 章</b>	<b>相变传热的数值分析 .....</b>	<b>281</b>
8.1	各种相变传热的数值法简介及其在国内的应用情况 .....	281
8.1.1	各种相变传热的数值法简介 .....	281
8.1.2	国内应用数值法分析工程应用问题的情况概括 .....	299
8.2	有限差分法的应用例子 .....	309
8.2.1	含自然对流的相变二维数值计算应用例子 .....	309
8.2.2	一维变密度边界条件数值计算应用例子 .....	330
8.3	有限单元法的应用例子 .....	337
8.3.1	一圆柱体铸件凝固例子 .....	337
8.3.2	蓄冰的例子 .....	342
8.4	CFD 商用软件及其应用于相变传热数值计算的简介 .....	344
	参考文献 .....	347
<b>第 9 章</b>	<b>储能换热装置和系统设计基础 .....</b>	<b>350</b>
9.1	以导热为主要释热形式的储热装置储放热过程 .....	350
9.1.1	相变储热装置的加热和放热过程 .....	351
9.1.2	储热体的放热强度 (火力) .....	354
9.2	对流式相变储能换热器放热过程分析 .....	357
9.3	储能换热装置和系统的设计计算 .....	364
9.3.1	储热元件的设计 .....	364
9.3.2	保温结构的设计 .....	366
9.3.3	电加热管的设计 .....	367
9.4	气-水换热器的设计 .....	367
9.4.1	换热器材料选择 .....	368

9.4.2	换热器结构确定	368
9.4.3	传热计算	368
9.4.4	空气侧阻力计算	369
9.4.5	水侧阻力计算	370
9.4.6	其他	370
9.5	储能换热装置和系统的效率及经济性分析	370
9.5.1	相变储能供热装置热效率方程与计算	370
9.5.2	电热相变储能供热装置经济性分析	375
	参考文献	378
<b>第 10 章</b>	<b>相变储能技术的工程应用</b>	<b>380</b>
10.1	相变储能技术在民用电热电器等产品开发中的应用	380
10.1.1	家用高效多功能储电热热炉的设计计算和性能	381
10.1.2	储能式电热电器产品	389
10.2	相变储能技术在工业余热利用上的应用	392
10.2.1	在热风炉的应用	393
10.2.2	在加热炉上的应用	395
10.3	相变储能技术在电力调峰和新能源中的利用	398
10.3.1	电热相变储能热水热风联供系统	399
10.3.2	中小型电热蓄能锅炉	402
10.3.3	储能蒸汽锅炉和储能热电站	403
10.3.4	相变储能技术在新能源中的利用	404
10.4	相变储能技术在建筑节能中的应用	406
10.4.1	相变储能在太阳能暖房中的应用	406
10.4.2	相变储能在民用建筑中的应用	411
10.4.3	相变储能热泵与蓄热空调系统	421
10.4.4	相变储能微胶囊技术在建筑节能中的应用	423
10.4.5	相变储能复合建筑材料的发展展望	427
10.5	蓄冷空调技术在建筑中的应用	429
10.5.1	蓄冷空调技术	429
10.5.2	蓄冷空调系统的运行策略与自动控制	441
10.5.3	蓄冷空调系统的主要蓄冷设备	445
10.5.4	与冰蓄冷相结合的低温送风空调系统	450
10.5.5	蓄冷空调系统的效益分析	453
10.5.6	蓄冷空调系统的设计	455
10.5.7	蓄冷空调系统的研究方向	470
	参考文献	471
	索引	474

附表	.....	477
附表一	计算程序 .....	477
附表二	误差函数 (部分) .....	481
附表三	几种保温、耐火材料导热系数与温度的关系 .....	482
附表四	液态金属的热物理性能 .....	483
附表五	保温、建筑及其他材料的密度和导热系数 .....	484
附表六	几种饱和液体的热物理性质 .....	485
附表七	固-固相变材料相变物性表 .....	486
附表八	0~1500℃相变材料选择一览表 .....	487
附表九	-70~0℃相变材料选择一览表 .....	487
附表十	储冷共晶混合物物性表 .....	488
附表十一	一些结晶水合盐的成核剂及增稠剂 .....	489
附表十二	纯 Al 的比热容、潜热值 .....	489
附表十三	铝基合金的固态比热容 .....	490
附表十四	各种铝基合金的液态比热容 .....	490
附表十五	各种铝基合金的潜热 (铜卡量热计测定值) .....	491
附表十六	DSC 法与铜卡量热计测铝基合金潜热值 (kJ/kg) 的比较 ..	491
附表十七	典型制冷剂的热物性表 .....	492
附表十八	一些水溶液的凝固点 .....	492
附表十九	不同储能方式和储能材料能力比较 .....	493



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 相变材料与相变储能技术在国民经济中的作用

热能储存是能源科学技术中的重要分支。在能量转换和利用的过程中，常常存在供求之间在时间上和空间上不匹配的矛盾，如电力负荷的峰谷差，太阳能、风能和海洋能的间隙性，工业窑炉的间断运行等。由于储能技术可解决能量供求在时间和空间上不匹配的矛盾，因而是提高能源利用率的有效手段。能量储存的方式包括机械能、电磁能、化学能和热能储存等。热能储存又包括显热储存和潜热（相变热）储存，显热储存是利用材料所固有的热容进行的；潜热储存，或称相变储能，它是利用被称为相变材料的物质在物态变化（固-液，固-固或气-液）时，吸收或放出大量潜热而进行的。由于热能储存在工业和民用中用途广泛，因此，在储能技术领域占有极其重要的地位。

相变材料（phase change materials, PCM）或称相变储能材料，它属于能源材料的范畴。广义来说，是指能被利用其在物态变化时所吸收（放出）的大量热能用于能量储存的材料。狭义来说，是指那些在固-液相变时，储能密度高，性能稳定，相变温度适合和性价比优良，能够被用于相变储能技术的材料。

显然，相变储能（热和冷）技术是以相变储能材料为基础的高新技术，因为它储能密度大且输出的温度和能量相当稳定，所以具有显热储能难于比拟的优点。目前，相变储能技术可作为工业节能系统和高新技术产品开发的基础，用以满足人们对系统和产品的特殊性能及成本的要求。它可以利用电热蓄能（冷和热）来“电力削峰填谷”，也可用于新能源、工业余热利用、新型家用电热电器的开发及航空航天等领域。

我国电力负荷峰谷明显，全国总的电负荷谷峰比为 0.5~0.6，如广东电网，每天峰期电力负荷约达 1100 万 kW 以上，而谷期却只有 500 万~600 万 kW。此外，还有 551 万 kW 无调节能力的水电机组。因此，我国电力部门明确提出要在 2000 年前后，从用电高峰时间向低谷时间或季节转移 1000 万~1200 万 kW 电力负荷，而相变储能技术在解决电力系统中负荷的峰谷差，充分发挥发电设备的潜力上起着十分重要的作用。建立大型抽水蓄能电站是举措之一，但近年来，我国民间和工业用电大幅度上升，而在热水、采暖、空调、工业干燥及电热电器上，利用储能技术来加快传统工业和民用电气产品改造，积极开发和利用储能锅炉和储能式设备及电热电器产品，甚至建立灵活机动的中小型储能热电站，量大面广