



XIANGBIAN XURE JISHU DE
SHUZHI FANGZHEN JI YINGYONG

相变蓄热技术的 数值仿真及应用

袁修干 徐伟强 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

TK512
02

. 013331463



相变蓄热技术的数值 仿真及应用

袁修干 徐伟强 著



TK512
02

国防工业出版社

· 北京 ·



北航

C1639965

013331482

图书在版编目 (CIP) 数据

相变蓄热技术的数值仿真及应用 / 袁修干, 徐伟强著.

—北京: 国防工业出版社, 2013. 1

ISBN 978 - 7 - 118 - 08134 - 3

I. ①相... II. ①袁... ②徐... III. ①太阳能技术 - 蓄热 - 研究 IV. ①TK512

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 258795 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 13¼ 字数 293 千字

2013 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 80.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第六届评审委员会组成人员

主任委员 王 峰

副主任委员 宋家树 蔡 镭 杨崇新

秘 书 长 杨崇新

副 秘 书 长 邢海鹰 贺 明

委 员 于景元 才鸿年 马伟明 王小谟
(按姓氏笔画排序)

甘茂治 甘晓华 卢秉恒 邬江兴

刘世参 芮筱亭 李言荣 李德仁

李德毅 杨 伟 肖志力 吴有生

吴宏鑫 何新贵 张信威 陈良惠

陈冀胜 周一宇 赵万生 赵凤起

崔尔杰 韩祖南 傅惠民 魏炳波

前 言

太阳能热动力发电系统是一种新型的空间电源方案,作为未来载人飞船、大容量通信卫星、空间站等大型空间飞行器以及临近空间飞行器的电力供应具有良好的发展前景和应用前景。作为节能环保的清洁能源技术,太阳能热动力发电系统的地面应用也契合当今世界发展绿色能源和低碳经济的迫切需求,地面太阳能热动力发电技术进入了国家中长期科技和技术发展规划,具有广阔的发展前景。

相变蓄热装置是确保太阳能热动力发电系统持续供电的关键部件,空间微重力环境下连续可靠的连续相变蓄放热技术成为空间太阳能热动力发电系统发展和应用中亟待解决的关键技术。国内针对太阳能热动力发电技术的研究起步较晚,由于微重力条件下相变蓄热过程机理复杂,地面试验难度大,很多重要问题至今尚未完全解决,也没有一本系统介绍这方面理论和应用的书籍问世。

本书是关于空间太阳能热动力发电系统中相变蓄热关键技术的专著,主要内容来源于编者带领的研究团队针对该领域开展长达 20 多年的系统研究所取得的研究成果,简要介绍了相变蓄热技术的发展过程和典型应用;系统扼要地介绍了空间太阳能热动力发电系统总体方案、相变蓄热技术在热动力发电系统的关键部件吸热蓄热器的应用情况和关键问题;重点介绍了作者及其研究团队在高温相变蓄热机理研究、相变蓄热过程的数值仿真研究、相变蓄热容器的强化传热研究、优化设计及制造测试、地面相变蓄/放热试验、复合相变蓄热材料的传热机理研究及优化设计等方面研究内容。

全书著写分工如下:袁修干著第 1、2、4 章;徐伟强著第 3、5 章及附录。全书由袁修干统稿。

本书可作为太阳能热动力发电、热动力、暖通、空调、建筑及其他涉及相变蓄热领域的科研人员、设计人员和工程技术人员的参考用书,也可作为上述领域高等院校的教师、大学本科及研究生的教学参考资料。

本书出版获得国防科技图书出版基金的资助,在著写过程中得到了有关方面领导和同事的关怀和支持,在此深表谢意。由于作者水平有限,错误和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者
2012 年 1 月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 相变蓄热技术概述	1
1.1.1 热能储存的方式	1
1.1.2 相变蓄热技术的发展过程	2
1.1.3 相变蓄热材料的分类和选择	4
1.2 相变蓄热技术的典型应用	8
1.2.1 相变蓄热在工业余热回收中的应用	8
1.2.2 相变蓄热在空调、供暖中的应用	9
1.2.3 相变蓄热在建筑节能领域的应用	9
1.2.4 相变蓄热在航天领域的应用	10
1.3 空间太阳能热动力发电系统	11
1.3.1 太阳能热动力发电系统概述	11
1.3.2 吸热蓄热器概述及研究进展	14
1.3.3 相变蓄热过程中空穴影响的研究进展	18
参考文献	20
第二章 吸热蓄热器方案设计与研究	23
2.1 基本型吸热器	23
2.1.1 技术指标与参数	24
2.1.2 总体方案设计	24
2.1.3 高温相变蓄热容器设计与研究	25
2.1.4 其他主要部件的结构设计	30
2.1.5 吸热器装配	35
2.2 热管式吸热器	35
2.2.1 技术指标及参数	36
2.2.2 总体方案设计	36
2.2.3 热管单元管的设计与研究	37
2.2.4 其他部件的研究	39
2.3 组合相变材料吸热器	39
2.3.1 组合相变材料吸热器概念的提出	39
2.3.2 组合相变材料吸热器的方案设计及计算实例	39
2.3.3 组合相变材料吸热器中的组合 PCM 选择	42

2.3.4 采用组合相变材料对吸热器质量轻量化的意义	45
参考文献	47
第三章 高温相变蓄热容器的数值仿真与分析	49
3.1 固液相变问题的解法与焓法模型	50
3.1.1 固液相变问题的解法概述	50
3.1.2 焓法模型数学描述	51
3.2 微重力条件下高温相变蓄热容器的二维热分析	52
3.2.1 边界条件与初始条件	52
3.2.2 PCM 空穴模型	53
3.2.3 物理模型	55
3.2.4 控制方程的离散化与求解	56
3.2.5 计算结果分析	59
3.2.6 PCM 容器热应力分析	66
3.3 微重力条件下高温相变蓄热容器的三维热分析	71
3.3.1 物理模型	72
3.3.2 数学模型	72
3.3.3 边界条件与初始条件	73
3.3.4 PCM 空穴模型	75
3.3.5 控制方程的离散化与求解	77
3.3.6 空穴体积变化的计算与处理	81
3.3.7 计算结果分析	83
3.4 重力条件下高温相变蓄热容器的热分析	90
3.4.1 考虑自然对流的数学模型	91
3.4.2 方程的离散化	94
3.4.3 代数方程的求解	98
3.4.4 求解 $N-S$ 方程的 SIMPLE 算法	99
3.4.5 对重力条件下相变蓄热实验的模拟计算与结果比较	101
参考文献	106
第四章 蓄热单元管的地面实验研究与热力学仿真	110
4.1 相变蓄热容器的研制与实验研究	110
4.1.1 相变蓄热容器的设计制造	110
4.1.2 PCM 熔化—凝固特性及物性测量实验	116
4.1.3 PCM 容器热循环和相容性实验	118
4.2 蓄热单元管蓄热性能地面模拟实验	121
4.2.1 实验系统设计	121
4.2.2 实验方案设计	125
4.2.3 实验结果分析	125

4.3 蓄热单元管蓄热过程数值仿真	140
4.3.1 物理模型	140
4.3.2 蓄热单元管数学模型	141
4.3.3 离散方程求解	146
4.3.4 计算结果分析	147
参考文献	151
第五章 填充泡沫金属改善相变蓄热过程的研究	153
5.1 泡沫金属简介	154
5.1.1 泡沫金属的发展历史	154
5.1.2 泡沫金属的分类	155
5.1.3 泡沫金属的制备方法	155
5.1.4 泡沫金属的用途	157
5.2 泡沫金属基 CPCM 有效热导率的计算与分析	157
5.2.1 立体骨架式相分布模型	158
5.2.2 泡沫金属基 CPCM 传热模型	159
5.2.3 有效热导率的计算式	160
5.2.4 实例计算与校验	161
5.2.5 结构参数对导热性能的影响	164
5.3 蓄热容器填充泡沫镍的强化传热仿真计算	166
5.3.1 新型蓄热容器的物理模型	166
5.3.2 数学模型	168
5.3.3 边界条件与初始条件	168
5.3.4 计算结果与对比分析	169
5.4 填充泡沫金属改善相变蓄热过程的地面验证实验	173
5.4.1 新型蓄热容器的设计制造	174
5.4.2 地面蓄放热实验	176
5.4.3 相变蓄热容器内空穴分布的分析研究	183
参考文献	187
附录 1 方形空腔内空气的自然对流	190
附录 2 金属镓的熔化过程	192
附录 3 氟盐类高温固液相变材料选择一览表	195
附录 4 高温合金容器材料选择一览表	196
附录参考文献	197

Contents

1	Introduction	1
1.1	Phase change thermal storage technologies	1
1.1.1	Methods of thermal storage	1
1.1.2	Development process of phase change heat storage technology	2
1.1.3	Classification of phase change heat storage materials	4
1.2	Typical applications of phase change heat storage	8
1.2.1	Application in industrial waste heat recovery	8
1.2.2	Application in air conditioning and heating	9
1.2.3	Application in energy-saving buildings	9
1.2.4	Application in aerospace industry	10
1.3	Space solar dynamic power system	11
1.3.1	Overview of the solar dynamic power system	11
1.3.2	Overview and research progress about heat receiver	14
1.3.3	Research on the effect of voids in phase change heat storage process	18
	References	20
2	Design and Research of Heat Receiver	23
2.1	Baseline heat receiver	23
2.1.1	Technical index	24
2.1.2	Overall scheme design	24
2.1.3	Design and research of high temperature thermal storage container	25
2.1.4	Structural design of other components	30
2.1.5	Assembly of heat receiver	35
2.2	Heat pipe receiver	35
2.2.1	Technical index	36
2.2.2	Overall scheme design	36
2.2.3	Design and research of cell heat pipe receiver	37
2.2.4	Research on other components	39
2.3	Multiple PCMs heat receiver	39
2.3.1	Concept of multiple PCMs heat receiver	39
2.3.2	Scheme design and example calculation of multiple PCMs heat receiver	39
2.3.3	Selection of multiple PCMs	42

2.3.4	Significance in lightweight design of heat receiver by using multiple PCMs	45
	References	47
3	Numerical Simulation and Analysis of High Temperature Thermal Storage	
	Container	49
3.1	Numerical solution and enthalpy method model of the solid-liquid phase change problems	50
3.1.1	Summary of numerical solution of the solid-liquid phase change problems	50
3.1.2	Mathematical description of enthalpy model	51
3.2	Two-dimensional thermal analysis of high temperature phase change thermal storage container in microgravity	52
3.2.1	Boundary conditions and initial conditions	52
3.2.2	Void model of PCM	53
3.2.3	Physical models	55
3.2.4	Discretization and solution of the control equations	56
3.2.5	Analysis of calculation results	59
3.2.6	Thermal stress Analysis of PCM containers	66
3.3	Three-dimensional thermal analysis of high temperature phase change thermal storage container in microgravity	71
3.3.1	Physical models	72
3.3.2	Mathematical models	72
3.3.3	Boundary conditions and initial conditions	73
3.3.4	Void model of PCM	75
3.3.5	Discretization and solution of the control equations	77
3.3.6	Calculation and solution of void volume changing	81
3.3.7	Analysis of calculation results	83
3.4	Thermal analysis of high temperature phase change thermal storage container in gravity	90
3.4.1	Mathematical model with natural convection	91
3.4.2	Discretization of the equations	94
3.4.3	Algebraic equations solving	98
3.4.4	Simple algorithm of solving N-S equations	99
3.4.5	Numerical simulation and results comparison of phase change thermal storage tests in gravity	101
	References	106
4	Ground Tests and Thermal simulation of Thermal Storage unit Tube	110
4.1	Development and experimental study of phase change thermal storage container	110

4.1.1	Design and manufacturing of phase change thermal storage container	110
4.1.2	Melting-solidification properties tests of PCM	116
4.1.3	Thermal cycling and compatibility tests of PCM containers	118
4.2	Ground simulation tests of thermal storage unit tube	121
4.2.1	Test system design	121
4.2.2	Test scheme design	125
4.2.3	Analysis of experimental results	125
4.3	Numerical simulation of thermal storage unit tube	140
4.3.1	Physical model	140
4.3.2	Mathematical model of thermal storage unit tube	141
4.3.3	Discrete equations solving	146
4.3.4	Analysis of calculation results	147
	References	151
5	Research of Improved Phase Change Thermal Storage Container Embedded with Nickel Foam	153
5.1	Introduction of metal foam	154
5.1.1	Development history of metal foam	154
5.1.2	Classification of metal foam	155
5.1.3	Preparation methods of metal foam	155
5.1.4	Applications of metal foam	157
5.2	Calculation and analysis of effective thermal conductivity of metal foam matrix CPCM	157
5.2.1	Three-dimensional skeleton phase distribution model	158
5.2.2	Heat transfer model of metal foam matrix CPCM	159
5.2.3	Formula of effective thermal conductivit	160
5.2.4	Instances calculation and verification	161
5.2.5	Impact of structural parameters to the thermal conductivity	164
5.3	Simulation of enhanced heat transfer in improved phase change thermal storage container embedded with nickel foam	166
5.3.1	Physical model of improved phase change thermal storage container	166
5.3.2	Mathematical model	168
5.3.3	Boundary conditions and initial conditions	168
5.3.4	Analysis of calculation results	169
5.4	Ground tests of phase change thermal storage improved by embedded with nickel foam	173
5.4.1	Design and manufacture of improved thermal storage container	174
5.4.2	Ground tests of heat storage and release	176

5. 4. 3 Research of void distribution in improved phase change thermal storage container	183
Reference	187
Appendix 1 Natural convection of air in a square cavity	190
Appendix 2 Melting process of the metal gallium	192
Appendix 3 List of high temperature solid-liquid fluoride salt PCMs	195
Appendix 4 List of high temperature alloy container materials	196
Appendix Reference	197

第一章 绪 论

1.1 相变蓄热技术概述

1.1.1 热能储存的方式

自然界中各种形式的能源都通过直接或间接的方式为人类所利用,能量的利用过程实质上就是能量的传递与形式转换的过程。在当今世界的能源结构中,热能是最重要的能源之一,统计资料表明,以热能形式提供的能量占了相当大的比例。因此从某种意义上讲,热能的利用成为能源开发利用的关键。

然而大部分能源,如太阳能、地热能和工业余热废热等,都存在间断性和不稳定的特点,许多情况下人们还不能合理地利用这些能源。我们需要找到一种方法,像蓄水池一样将暂时不用的热量储存起来,而在需要时再将其释放出来,从而提高热能的利用率。这样一种采用适当的储热方式,并利用特定的储热装置将暂时不用的能量通过一定的蓄热材料储存起来,需要时再释放利用的方法就称为蓄热技术。

热能储存按蓄热方式不同主要有分为三类,即显热蓄热、潜热蓄热和化学反应蓄热^[1-4]。

1. 显热蓄热

显热蓄热(Sensible Heat Storage)是利用每一种物质都具有一定热容的特性,通过加热蓄热材料升高温度,增加材料内能的方式实现热能储存的方法。蓄热材料的显热蓄热能力一般可用比热容来衡量,比热容越大,单位温升储存的热能就越多,材料的显热蓄热能力也就越大。显热蓄热材料在储存和释放热能时,只是发生温度的变化,因此蓄热方式简单,成本低。但是由于释放热能时,其温度连续变化,不能维持在一定的温度下释放所有能量,不利于热能的利用。另外显热蓄热的储能密度较低,导致相应装置的体积庞大,因此它在工业上的应用价值不是很高。

常用的显热蓄热材料主要有水、岩石、陶瓷和土壤等。蓄热装置一般由蓄热材料、容器、保温材料和防护外壳等组成。太阳能热水器的保温水箱是典型的利用水做蓄热介质的显热蓄热装置。为了使蓄热装置具有较高的容积蓄热密度,则要求蓄热材料具有较高的比热容和较大的密度。

2. 潜热蓄热

潜热蓄热(Latent Heat Storage)是利用蓄热材料在相变过程中吸收和释放相变潜热的特性来储存和释放热能的方法,因此又称为相变蓄热(Phase Change Heat Storage),而利用相变潜热进行蓄热的蓄热介质常称为相变材料(Phase Change Material, PCM)。

相变就是物质相态的变化。物质的存在通常认为有三态,即固态、液态和气态,物质

从一种相态变到另一种相态称为相变。相变的形式有以下四种：固—液相变、液—气相变、固—气相变和固—固相变。相变过程一般是一个等温或近似等温的过程，过程中伴有能量的吸收和释放，这部分能量称为相变潜热。材料的相变潜热值通常比其比热值大得多，甚至超出几个数量级，以水为例：水在固—液相变(1atm, 0℃)和液—汽相变(1atm, 100℃)时的相变潜热分别为 335. 2kJ/kg 和 2258. 4kJ/kg，而水的比热容仅为约 4. 2kJ/kg · K^[5]。

由于相变蓄热拥有更大的储能密度，具有质量轻、体积小、所需装置简单的优点，此外其蓄/放热过程近似等温，因此有利于热源与负载的配合，过程更易于控制。但是由于相变蓄热介质通常扩散系数小，且存在相分离现象，导致蓄/放热速率较低，以及蓄热介质老化导致蓄热能力降低的问题，需要通过一定技术途径解决和优化。

3. 化学反应蓄热

化学反应蓄热(Chamical Reaction Heat Storage)是利用可逆化学反应的热效应进行热量的储存和释放的方法。例如，正反应吸热，热能转化为化学能储存起来；逆反应放热，则化学能又转化为热能释放出来。化学反应蓄热的储能密度通常较大，又不需要绝缘的储能罐，而且还具有与相变蓄热方式相似的恒温蓄/放热的优点。但是由于其反应装置复杂而又精密，必须由经过训练的专业人员进行保养和维护，使用成本高而且不便，使其实际应用价值大打折扣，主要适用于较大型的蓄热系统。

综上所述，三种蓄热方式各有利弊，但目前相变蓄热最具发展潜力，成为应用最广泛的重要蓄热方式。相变蓄热技术在热能利用方面的优越性能也吸引了世界各国研究人员的关注，使它成为当今世界上方兴未艾的新技术领域。

1. 1. 2 相变蓄热技术的发展过程^[1-5]

相变蓄热在日常生活中的应用可以追溯到很早以前。早在远古，人们就能从冬天的湖面、河面冻结的厚冰层中获取硕大的冰块，储存于“冰屋”中，并用锯末隔热实现长期保存，利用天然冰来冷藏食物和改善盛夏的生活环境。“冰”盐水袋用于保鲜运送的牛奶、肉类、果蔬也是近代常用的方法。

19 世纪中叶开始，相变蓄热技术开始在工业生产中得到广泛应用。20 世纪初，J. Ruths 开发了变压蒸汽蓄热技术，用于蒸汽轮机发电厂的高峰负荷和备用发电容量。1929 年，在柏林查洛登堡建造了当时最大的蒸汽蓄热电站，高峰负荷汽轮机组的发电功率为 50MW。在对化学、食品和冶金工业中生产过程的加热方面，相变蓄热技术也得到了大量应用。

1965 年，美国的 Mavleous 和 Desy 利用 PCM 制成了具有保温功能的衣服，以熔融的锂水合盐作为热源，水在背垫中与其换热，并将热量送到衣服各处，对长时间在寒冷中工作的人，如司机、探险家等有一定的使用价值。

20 世纪 60 年代，随着载人空间技术的迅速发展，美国 NASA 大力发展了相变热控技术。“阿波罗 15”将相变热控系统用于信号处理单元，驱动控制电子器件和月球通信中继单元，“阿波罗 15”飞行中产生的热被相变热控系统石蜡 PCM 吸收和储存，在两次飞行间歇中，打开可移动的绝热装置，将储存的热量以辐射方式释放到空间。空间实验室(The Skylab)SL-1 采用了相变蓄热技术以防止液体循环辐射器系统中返回的液体温度

变化过于剧烈。

在相变蓄热的理论与应用研究方面,美国一直处于领先地位。美国的 Maria Telkes 博士在被动式太阳房领域做了大量工作,她对水合盐,尤其是十水合硫酸钠进行了长期的研究,并在马萨诸塞州建起了当时世界上第一座 PCM 被动太阳房。Maria Telkes, G. A. Lane, P. J. Moses, R. L. Cole, J. A. Clark, R. Viskanta 等人在 PCM 配制和性能研究、相平衡、结晶、相变传热、PCM 性能改善与封装方式、相变蓄热系统设计等方面做了大量的工作,并于 1983 年由 G. A. Lane 主编出版了《太阳能储存:相变材料》一书,成为该领域前期工作的集大成之作。

相变蓄热技术发展过程中仅次于美国的是日本。20 世纪 70 年代早期,日本三菱电子公司和东京电力公司联合进行了用于采暖和制冷系统的 PCM 研究,包括水合硝酸盐、磷酸盐、氟化物和氯化钙等。东京科技大学工业与工程化学系的 Yoneda 等人研究了一系列可用于建筑物取暖的硝酸共晶水合盐,从中筛选出性能较好的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐(熔点 59.1°C)。日本电子技术研究所对相变温度范围为 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的硝酸盐及其共晶混合物进行了研究。

德国也进行了大量相变蓄热机理和应用研究。Schroeder 等人对相变温度在 $-68^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 范围内的 PCM 进行了大量研究后,推荐在蓄冷应用中采用 $\text{NaF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 共晶盐(熔点 -3.5°C),在低温蓄热或热泵应用中采用 $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在建筑物采暖系统中采用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 29°C)或 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (熔点 35°C)。Krichel 绘制了大量 PCM 的物性图表,他认为石蜡、水合盐和包合盐(Clathrate)是 100°C 以下相变蓄热材料的最佳候选材料。西门子公司在 PCM 的研制中也很活跃,除了对水合盐类 PCM 做了大量研究外,还进行了多孔陶瓷材料中填充 PCM 的高温相变蓄热技术的研究。

此外,瑞典、法国、意大利和苏联在相变蓄热材料的理论和应用研究方面也做了大量工作。

我国对于相比蓄热技术的研究起步相对较晚,不过自 20 世纪 70 年代以来也开展了广泛的研究工作。中国科学技术大学从 1978 年开始进行相变蓄热技术的研究,陈则韶、葛新石、张寅平等人在 PCM 热物性测定和相变过程热传导理论与实验研究方面做了大量工作,申请了多项专利。

国内开展 PCM 早期研究的主要研究对象为无机水合盐类,在众多的无机水合盐类 PCM 中, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是开发研究最早的材料之一。1983 年,华中师范大学阮德水等人对典型的无机水合盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的成核作用进行了系统研究,较好地解决了无机水合盐的过冷问题;胡起柱等人用 DNS 法测定了新制备的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl 均匀固态物质的初始熔化热及上述样品在 15°C 长时间保温的熔化热,并从相平衡和结晶机理讨论了初始热值较低的原因;1984 年,河北省科学研究院唐钰成等人对 PCM 进行了量热研究,并进行了太阳房相变蓄热器的研制和试验;哈尔滨船舶工程学院的周云峰、温淑芝等人研制的 PCM 由结晶碳酸钠、结晶硫酸钠、尿素、硫酸钾、水合结晶剂组成,具有良好的蓄热性能,原料成本低,无毒,无腐蚀性,生产时对环境无污染。产品适用于各种温室冬季采暖、可循环使用数年,于 1987 年获得了国家发明专利。1990 年,杭州大学孙鑫泉等人对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 体系的相变蓄热及其熔冻行为、熔化热的测定及计算公式等方面进行了研究。1992 年,阮德水、李元哲等人依托国家“八五”科技攻

关相关课题对 PCM 在太阳房中的应用进行了基础研究,研制了以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为基质的低温共熔 PCM 以及相应的蓄热装置,并分别在清华大学对比实验室和北京温泉乡被动太阳房中进行了性能测试和应用试验。2000 年,王剑锋等人对常温组合 PCM 提出了均匀等速相变传热的设想,建立了组合式柱内封装 PCM 熔化—凝固循环相变蓄热系统的仿真模型,利用有限差分法进行了数值模拟分析。结果表明,与采用单一 PCM 的传统蓄热系统相比,PCM 利用率得到显著提高,相变速率可提高 15% ~ 25% 左右^[6]。

北京航空航天大学的袁修干及其合作者依托 2 项国家“863 计划”航天项目和 2 项国家自然科学基金项目,针对空间太阳能热动力发电系统的相变蓄热关键技术进行了历时近 20 年的研究工作。1996 年,邢玉明设计制造了 6 套相变材料容器^[7],所用 PCM 容器材料为镍基合金 H861,PCM 为 $80.5\text{LiF} - 19.5\text{CaF}_2$,进行了耐久性热循环测试,同时与北京工业大学甘永平等合作测试了 PCM 的相变区和熔化潜热,研究了 PCM 的熔化—凝固特性并观察了空穴的形成情况^[8]。1998 年,董克用对伴有空穴生成和发展的三维情况下的 PCM 容器内的高温固液相变换热过程进行了数值模拟^[9],应用此软件分析了相变蓄热单元的详细的传热过程以及蓄放热过程中固液相变过程;1998 年,邢玉明建立了单元管地面热真空蓄热性能模拟试验装置,并进行了单元管蓄热性能的初步测试^[7]。1999 年,邢玉明研制了 15 套采用超耐热合金 Haynes188 为容器材料的 PCM 容器,于 2001 年 8 月进行了吸热器单元换热管的蓄/放热地面模拟实验,完成了多种试验状态下的模拟测试,并对其中几种状态进行了共计 200 多个小时的蓄/放热循环的稳态运行模式试验,验证了相变材料的蓄热能力和容器的可靠性^[10]。2000 年栗卫芳完成了相变材料容器的热分析及热应力分析^[11],2002 年侯欣宾完成了 2kW 基本型吸热器热设计方案,编写了吸热器热性能分析软件,可以模拟轨道周期内各种工作参数下吸热器主要性能参数的变化^[12]。2003 年起崔海亭、桂小红、徐伟强等人参照美国 AirResearch 7kW 闭式布雷顿型热管式吸热器开展热管式吸热器的相关内容研究^[13-16],崔海亭还对吸热器和单元热管进行了优化设计^[13],桂小红也建立了热管式吸热器单元热管的二维模型,通过模拟计算验证了热管式吸热器在热性能上的改进^[15],徐伟强进行了热管式吸热器 PCM 容器内相变蓄热过程的理论研究和仿真计算,开展了填充泡沫金属改善 PCM 容器性能的理论分析,提出了复合相变蓄热材料的立体骨架式模型及其等效导热系数的计算方法,并通过地面模拟试验验证了填充泡沫金属对 PCM 容器的蓄热性能的改善^[16]。

1.1.3 相变蓄热材料的分类和选择^[1-5]

PCM 是一种能够把过程余热、废热及太阳能吸收并储存起来,在需要时再把它释放出来的物质。在能源供给渐趋紧张的今天,相变蓄热材料以其独特性越来越受到人们广泛的重视,越来越多的领域开始应用 PCM。PCM 的种类很多,其主要分类如图 1.1 所示。根据蓄热的温度范围不同,可分为高温和中低温两类;根据材料的化学组成不同,可分为无机物和有机物(包含高分子类)两类;根据相变的方式不同,主要有固—液相变和固—固相变两类。通常实际应用的 PCM 是由多组分构成的,包括主蓄热剂、相变温度调节剂、防过冷剂、防相分离剂、相变促进剂等组分。

1.1.3.1 中低温相变蓄热材料

一般将熔点低于 120℃(也有研究人员将熔点 100℃作为分界)的 PCM 称为中低温