

“十五”江苏省高等学校重点教材（编号：2017-2-057）
育“十三五”规划教材

相变储能实验与分析

饶中浩 刘臣臻 编著

Xiangbian Chuneng Shiyān Yu Fenxi



中国矿业大学出版社

高等学校重点教材(编号:2017-2-057)

高等教育“十三五”规划教材

相变储能实验与分析

饶中浩 刘臣臻 编著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书根据作者在相变储能方面的研究成果和研究经验,分别介绍了相变储能材料制备所涉及的常见方法、材料测试常用仪器和原理、热性能分析实验步骤,并结合具体的材料制备、性能测试实验以及计算机模拟实例,对相关内容进行了介绍。

本书可作为能源与动力工程、能源化学工程、新能源科学与工程等相关专业本科生的实验教材或参考书,也可供电力、建筑、化工等领域从事相变储能技术相关的研究人员和工程技术人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

相变储能实验与分析 / 饶中浩,刘臣臻编著. —徐州:中国矿业大学出版社,2018.8

ISBN 978-7-5646-3953-2

I. ①相… II. ①饶… ②刘… III. ①相变—储能—功能材料—实验研究 IV. ①TB34-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 082608 号

书 名 相变储能实验与分析
编 著 饶中浩 刘臣臻
责任编辑 仓小金
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 9.5 字数 237 千字
版次印次 2018年8月第1版 2018年8月第1次印刷
定 价 18.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

随着能源短缺和环境污染的日益加剧,相变储能作为一种主要的热能储存技术,其重要性不断得到提升。相变储能具有储热密度大、储热过程温度近似恒定等优点,在太阳能热利用、工业余热回收、建筑热调控和热管理等领域具有广阔的应用前景。相变储能技术的关键在于相变材料,相变材料的物理特性、化学特性以及热物性等参数决定了相变材料的具体应用范围和场合。因此,相变储能材料结构的调控、性能的改进对于进一步促进相变储能技术的发展和应用,具有重要的意义。

相变储能材料在应用过程中涉及的物性参数主要有形貌、结构、相变温度、相变潜热、导热系数、热/化学稳定性等,而材料设计与制备、参数测试涉及的方法繁多,并且与材料、化学、热力学、传热学、流体力学等多个领域交叉,为了满足国内高校、研究院/所以及企业工程技术人员全面系统地了解相变储能材料的制备方法及其性能参数测试与分析方法,我们结合自己课题组多年来的科研工作成果和经验,编写了这本《相变储能实验与分析》。

本书共分为10章。第1章为绪论。第2章围绕相变储能材料的制备,介绍了混合相变材料和相变材料微/纳胶囊的制备方法和原理。第3章和第4章分别介绍了相变储能材料形貌和粒径的测试与分析方法。第5章介绍了复合相变储能材料结构和元素分析的测试与分析手段。第6章至第9章分别介绍了相变储能材料的相变特性、导热系数、热稳定性和储热特性等测试与分析方法。第10章通过数值模拟对相变储能材料的固液相变特性进行了分析。另外,还结合具体的实验,对常用实验仪器、实验步骤进行了介绍并对实验结果的分析进行了简单描述。

本书由中国矿业大学饶中浩教授和刘臣臻博士编写。在编写过程中,博士生赵佳腾、霍宇涛,硕士生刘霞、钱振、王文健、许淘淘、张光通、文一平在文献整理、插图制作、文字校对等方面提供了很大帮助,在此一并表示感谢!此外,衷心感谢本书参考文献中所列的全体作者!

由于作者时间和水平所限,不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

饶中浩 刘臣臻

2018年6月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 储能与相变储能	1
1.2 相变储能材料	2
1.3 相变储能的应用	8
1.4 相变材料的基本物性	12
第 2 章 相变储能材料的制备	15
2.1 引言	15
2.2 混合相变储能材料的制备方法	15
2.3 混合相变储能材料的制备实验	17
2.4 相变材料微/纳胶囊的制备方法	22
2.5 相变材料微/纳胶囊的制备实验	23
第 3 章 相变储能材料形貌测试与分析	31
3.1 引言	31
3.2 微观形貌分析实验仪器及原理	31
3.3 相变储能材料微观形貌测试与分析	35
第 4 章 核壳结构胶囊粒径分布测试与分析	43
4.1 引言	43
4.2 粒径分布测量原理	44
4.3 核壳结构胶囊粒径测试实验与分析	46
第 5 章 复合储能材料化学结构测试与分析	52
5.1 引言	52
5.2 化学结构测试方法及原理	52
5.3 相变储能材料化学结构测试实验与分析	59
第 6 章 相变储能材料 DSC 测试与分析	69
6.1 引言	69
6.2 DSC 测试原理	69
6.3 DSC 仪器测试实验与分析	75

第 7 章 导热系数测试与分析	83
7.1 引言	83
7.2 导热系数测试方法与原理	83
7.3 相变储能材料导热系数测试实验与结果分析	92
第 8 章 热稳定性测试与分析	101
8.1 引言	101
8.2 热稳定性测试方法与原理	101
8.3 相变储能材料热稳定性测试实验与分析	103
第 9 章 相变材料储/放热实验	108
9.1 引言	108
9.2 储/放热性能测试方法及实验仪器	108
9.3 相变储能材料储/放热实验与结果分析	117
第 10 章 相变材料固液相变的数值模拟	123
10.1 引言	123
10.2 固液相变基本模型	123
10.3 计算机模拟实例	124
10.4 启动 ICEM CFD 并建立分析项目	125
10.5 Fluent 求解计算设置	129
10.6 求解计算	133
10.7 计算结果后处理	135
参考文献	139

第1章 绪 论

1.1 储能与相变储能

在能源短缺和环境污染问题日益加重的形势下,提高煤炭、石油、天然气等化石能源的利用效率以及开发利用新能源,具有重要的现实意义。目前,电力需求昼夜负荷变化较大,易形成巨大的峰谷差,峰期用电紧张,谷期电量过剩,造成能源浪费。另一方面,太阳能、风能及海洋能等新能源和可再生能源发电方式受时间和空间等客观条件的影响,如昼夜、地理位置或者气候条件等的变化会造成发电的不连续,间断的发电方式和持续性用电的需求存在供与求的矛盾;在太阳能的直接热利用方面,如生活热水的需求在时间上有一定的集中性,也容易出现供与求的矛盾;工业余热的回收利用过程,同样也存在能量供求在时间和空间上不匹配的问题。因此,就需要对能量进行储存,即储能。

储能是指采用一定的方法,通过一定的介质或装置,把某种形式的能量直接储存或者转换成另外一种形式的能量储存起来,在需要的时候再以特定形式的能量释放出来。目前,与人类活动密切联系的储能方式主要有热能和电能的储存(即储热和储电),各种储能技术的具体分类如表 1-1 所示。储热有显热储能、潜热储能和热化学储能三种。由于电能是过程性能源,不能直接储存,一般通过化学能、机械能或电磁能的形式储存。

表 1-1 储能技术的分类^[1]

能量形式	具体类型	
储热(热能)	显热储能	
	潜热储能	相变储能
储电(化学能、机械能)	化学储能	热化学储能
		电化学储能
	机械储能 (物理储能)	制氢储能
		抽水蓄能
		压缩空气储能
	电磁储能	飞轮储能
		电感储能
超导储能		
	超级电容器储能	

潜热储能是利用相变储能材料在发生物相变化时能够吸收或释放大量的潜热(如水的比热为 $4.2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, 而水由冰变成液态时的潜热为 $355 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)的特点, 将热量储存起来, 也称相变储能或相变蓄能(本书统一称相变储能)。相变储能的主要优点是储能过程中相变储能材料的温度几乎保持不变或变化很小、储能密度高、体积小等。物质的相变通常有固—固、固—液、固—气和液—气四种形式。其中, 固—气和液—气这两种方式虽然具有较高的相变潜热, 但是相变前后物质的体积变化很大, 利用难度较大, 在实际应用中很少使用。固—固相变是指材料从一种晶体状态转变至另外一种状态, 这一过程中可吸收或释放潜热, 固—固相变具有体积变化小和过冷度小的优点, 但这种相变方式的潜热通常要比其他三种相变方式小很多。固—液相变发生相变时, 相变前后体积变化较固—气和液—气小, 且相变潜热一般比固—固相变大。因此, 目前相变储能的研究和应用, 均主要集中在固—液相变方面。

1.2 相变储能材料

相变储能材料在储能过程中, 其能量的变化可通过自由能差来表达:

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S \quad (1-1)$$

式中, G 为吉布斯自由能; H 为焓; T_m 为相变温度; S 为熵。

当达到平衡时 $\Delta G = 0$, 此时 $\Delta H = T_m \Delta S$, ΔH 称之为相变潜热或相变焓。潜热的大小与相变材料及其相变的状态有关, 当相变材料的质量为 m 时, 相变材料在相变时所吸收或放出的热量为:

$$Q = m \Delta H \quad (1-2)$$

目前可用于相变储能的材料种类较多, 按照材料相变温度的不同可分为低温相变材料、中温相变材料和高温相变材料。按照材料化学组分不同可分为有机相变材料、无机相变材料。有机相变材料大部分用于中低温领域, 无机相变材料大多用于中高温领域。下面主要介绍几类常见的相变储能材料。

(1) 有机相变材料

有机相变材料主要有石蜡类、醇类、脂肪酸类、高级脂肪烃类、多羟基碳酸类、聚醚类、芳香酮类等。有机相变材料一般具有成本比较低、稳定性好、无腐蚀性、无过冷和相分离现象等优点。但有机相变材料也存在储热密度较低、导热性能较差的缺点。

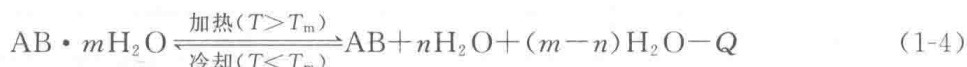
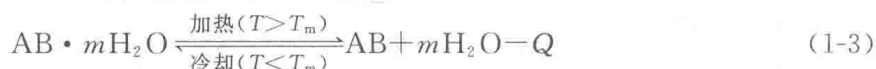
有机相变材料中石蜡类应用最为广泛。石蜡为直链烷烃的混合物, 其分子通式为 $C_n H_{2n+2}$ 。石蜡的相变温度与烷烃混合物的类型相关, 石蜡的相变温度随着烷烃碳链的碳原子数的增加而提高。除石蜡类外, 脂肪酸类和醇类也常用于相变储能。脂肪酸类的分子通式为 $C_n H_{2n} O_2$, 主要有月桂酸、硬脂酸和棕榈酸等。醇类根据分子中羟基的数目可分为一元醇、二元醇和多元醇。表 1-2 为部分常用醇类和酸类相变材料的热物性能。有机相变材料具有较强的化学稳定性, 并且无相分离和过冷现象, 但是它的热导率较低, 导致储热效率不高, 在应用时一般需要对传热过程进行强化。

表 1-2 部分醇类和酸类相变材料的热物性能^[2-5]

名 称	熔点/℃	相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
聚乙二醇 E400	8	99.6	0.187(38.6℃)
聚乙二醇 E600	22	127.2	0.189(38.6℃)
聚乙二醇 E6000	22	127.2	0.189(38.6℃)
丁四醇	118	339.8	0.326(140℃)
辛酸	16	148.5	0.149(38.6℃)
棕榈酸	42~46	178	0.147(50℃)
月桂酸	64	185.4	0.162(68.4℃)
硬脂酸	69	202.5	0.172(70℃)

(2) 无机水合盐

无机水合盐的相变原理与有机物相变材料有所不同,它是通过在加热过程中水合盐脱出结晶水和冷却过程中无机盐与水结合的过程来实现热量的储存和释放,其相变机理可用下式表示^[6]:



其中, T_m 为相变温度; Q 为相变潜热。式(1-3)为无机水合盐全部脱出结晶水的反应式,式(1-4)为无机水合盐部分脱出结晶水的反应式。

无机水合盐主要包含硫酸盐、硝酸盐、醋酸盐、磷酸盐和卤化盐等盐类的水合物,无机水合盐具有成本较低、熔点固定、相变潜热大等优点,且导热性能一般优于有机类相变材料。但是无机水合盐也存在相分离和易过冷的缺点。相分离是在无机水合盐发生多次相变以后无机盐和水分离的现象,致使部分与水不相溶的盐类沉于底部,不再与水相结合,从而形成相分离的现象。相分离的产生使无机水合盐在储能过程的稳定性较差,从而导致储能效率降低,使用寿命缩短。为解决相分离的问题,一般在无机水合盐相变材料中添加防相分离剂,常用的防相分离剂有晶体结构改变剂、增稠剂等。过冷现象是指液体冷凝到该压力下液体的凝固点时仍不凝固,需要继续降温才开始凝固的现象。过冷现象与液体的性质、纯度和冷却速度等有关,过冷现象使相变温度发生波动,一般在液体中添加防过冷剂来防止过冷现象的发生。

常用于相变储能的无机水合盐主要有六水合氯化钙、十水合硫酸钠、五水合硫代硫酸钠、十二水合磷酸氢二钠以及十水合碳酸钠等。部分常见水合盐相变材料的热物性能如表 1-3 所示,从该表可见,大部分的无机水合盐的导热系数有待表征。

表 1-3 部分常见水合盐相变材料的热物性能^[2,7]

物 名	熔点/℃	相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
LiClO ₃ ·3H ₂ O	8.1	253	n. a.
ZnCl ₂ ·3H ₂ O	10	n. a.	n. a.

续表 1-3

物 名	熔点/°C	相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	13	n. a.	n. a.
KF·4H ₂ O	18.5	231	n. a.
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.8	125.9	n. a.
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	190.8	0.54(38.7 °C)
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	296	n. a.
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	254	0.544
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	33	247	n. a.
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34	115.5	n. a.
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	35.5/36	265/280	n. a.
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36/36.4	146.9/147	0.464/0.469
KF·2H ₂ O	41.4	n. a.	n. a.
K ₃ PO ₄ ·7H ₂ O	45	n. a.	n. a.
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	45.5	n. a.	n. a.
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	48	n. a.	n. a.
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48/50	201/209.3	n. a.
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	54	n. a.	n. a.
NaOH·H ₂ O	58.0	n. a.	n. a.
Na(CH ₃ COO)·3H ₂ O	58.5	226	n. a.
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60	n. a.	n. a.
MgSO ₄ ·7H ₂ O	67.5	204	n. a.
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	68.1	n. a.	n. a.
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	265.7	0.653(85.7 °C)
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	88	218	n. a.
Al(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	89	n. a.	n. a.
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89/90	149.5/162.8	n. a.
AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	92.5	232.4	n. a.
(NH ₄)Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	95	269	n. a.
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	168.6	n. a.
Mg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	130	n. a.	n. a.

注:n. a. 标示文献中未列出该数据。

(3) 熔盐

熔盐主要有氟化盐、氯化物、硝酸盐、碳酸盐和硫酸盐等,常用于中高温热能的储存。其主要特点是温度使用范围广、沸点高、高温下的蒸气压较低、单位体积的储热密度大、黏度低、热稳定性强,具有相变潜热大、导热系数高和温度范围广等特点。表 1-4 为部分常见熔盐相变材料的热物性能。但是在实际的应用中,很少利用单一熔盐作为储能材料,一般会将二元、三元无机盐混合共晶形成混合熔盐。混合熔盐的熔化热较大,熔化前后的体积变化较小,且可通过

调整混合盐的种类和比例来调整所需要的熔融温度。表 1-5 为部分混合熔盐相变材料的热物性能。从表 1-4 和表 1-5 中可见,大部分的熔盐相变材料的导热系数也有待表征。

表 1-4 部分常见熔盐相变材料的热物性能^[8-11]

物质	熔化温度/°C	相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
NaNO ₂	282	212	n. a.
NaNO ₃	307	172	0.5
NaOH	318	158	n. a.
KNO ₃	337	167	n. a.
KOH	380	149.7	0.5
LiOH	471	876	n. a.
LiSO ₄	577	257	n. a.
MgCl ₂	714	452	n. a.
NaCO ₃	854	275.7	2.0
KF	857	452	n. a.
LiF	1121	1040	6.2
MgF ₂	1263	938	n. a.
NaF	1268	800	4.35

注:n. a. 标示文献中未列出该数据。

表 1-5 部分混合熔盐相变材料的热物性能^[8-12]

成分(质量分数)/%	熔化温度/°C	熔化热/(kJ·kg ⁻¹)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
NaNO ₂ /73NaOH*	237	294	n. a.
NaNO ₃ /3.6NaCl/78.1NaOH*	242	242	n. a.
NaNO ₃ /28NaOH*	247	237	n. a.
LiNO ₃ /2.6Ba(NO ₃) ₂ *	253	368	n. a.
LiNO ₃ /6.4NaCl	255	354	n. a.
NaCl/50MgCl ₂	273	429	0.96
NaNO ₃ /5.0NaCl	282	212	n. a.
NaCl/6.4Na ₂ CO ₃ /85.5NaOH	282	316	n. a.
NaOH/7.2Na ₂ CO ₃	283	340	n. a.
NaCl/5.0NaNO ₃	284	171	n. a.
Na ₂ SO ₄ /5.7NaCl/85.5NaNO ₃	287	176	n. a.
NaNO ₃ /10KNO ₃	290	170	n. a.
KNO ₃ /4.5KCl	320	150	n. a.
KNO ₃ /4.7KBr/7.3KCl	342	140	n. a.
NaCl/32.4KCl/32.8LiCl	346	281	n. a.
NaOH/26.8NaCl	370	369	n. a.
MgCl ₂ /42.5NaCl/20.5KCl	385~393	410	n. a.

续表 1-5

成分(质量分数)/%	熔化温度/°C	熔化热/(kJ·kg ⁻¹)	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Li ₂ CO ₃ /33Na ₂ CO ₃ /35K ₂ CO ₃	397	277	n. a.
KCl/46ZnCl ₂	432	218	n. a.
NaCl/52MgCl ₂	450	431	n. a.
Li ₂ CO ₃ /53K ₂ CO ₃	488	342	n. a.
NaCl/67CaCl ₂	500	281	n. a.
LiCl/63LiOH	535	485	1.10
NaCl/4.6CaCl ₂	570	191	0.61
NaCO ₃ /BaCO ₃ /MgO	500~800	415.4	5.0
LiOH /LiF	700	1163	1.20
LiF/32MgF ₂	1008	550	2.51

注:n. a. 标示文献中未列出该数据,*—摩尔分数。

(4) 相变微/纳胶囊

相变材料在发生固液相变时,由于液态时具有流动性,容易发生泄漏,易对环境造成一定的危害。此外,有些相变材料具有腐蚀性,易腐蚀容器、管道等,为解决上述问题,可对相变材料进行封装,制成相变材料胶囊。

相变材料胶囊是在囊芯中包裹相变材料的“容器”,相变材料的胶囊化实现了相变材料的固态化,不仅可增加相变材料稳定性,也能够提高相变材料的传热效率,同时便于相变材料的使用、储存和运输^[13-15]。相变材料胶囊主要由芯材和壁材两部分组成(如图 1-1 所示),其中芯材为相变材料,壁材一般为聚合物或者无机材料。相变材料胶囊外形一般呈球形、椭圆形、管状或其他不规则的形状;结构一般单核、多核、单壁或者多壁等。此外,按照相变材料胶囊的粒径不同,还可分为:相变材料纳胶囊、相变材料微胶囊、相变材料大胶囊。胶囊的粒径小于 1 μm 的称为纳胶囊,粒径范围在 1~1 000 μm 之间的称为微胶囊,粒径大于 1 mm 的称为大胶囊^[16]。

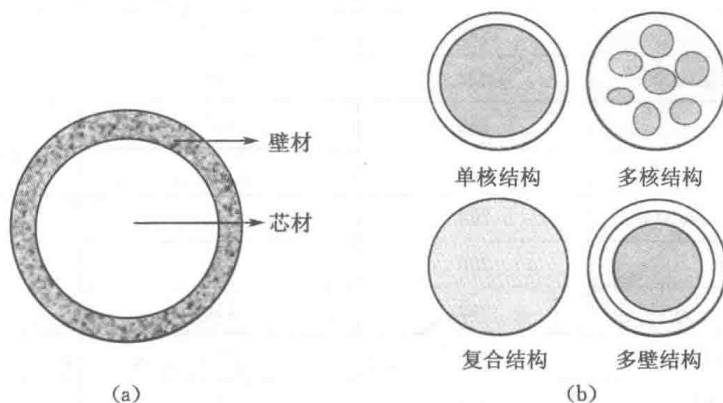


图 1-1 相变材料胶囊结构示意图^[17]

相变微/纳胶囊能够使包裹在其中的相变材料在发生相变过程时,不受外界的伤害,特别是对于一些性质不稳定或对环境敏感相变材料效果更好。胶囊化的相变材料除了上述的优点外,还具有如下的优点^[18,19]:

- (a) 增大了接触面积;
- (b) 解决了相变材料在液化过程中泄漏的问题;
- (c) 实现了相变材料的固态化,使得其在使用、运输和储存过程中更加方便;
- (d) 降低了相变材料的挥发;
- (e) 避免了相变材料的体积变化;
- (f) 延长了相变材料的使用寿命。

由于具有上述特性,相变胶囊在建筑节能、纺织和潜热型功能热流体等领域应用较多。

(5) 潜热型功能热流体

潜热型功能热流体主要分为两种:相变乳状液和相变微/纳胶囊悬浮液。相变乳液是通过机械搅拌将相变材料直接分散在含有乳化剂的热流体中,形成热力学稳定的分散体系。常见的有油/水型相变乳液,其组成成分一般为水、油和表面活性剂等。由于相变乳液中的相变材料存在相变潜热,因此与水作热流体相比具有载能密度大的优点,尽管存在黏度增大的问题,但在输送相同热量情况下仍可节约大量的泵耗。图 1-2(a)是一种高温石蜡乳状液,在该石蜡乳状液的相变区间内,石蜡质量分数为 10 wt%、20 wt%、30 wt%的乳状液的储热、载热密度分别为水的 1.6、2.2、2.8 倍^[20]。相变微/纳胶囊悬浮液是将相变微/纳胶囊材料均匀分散到传统单相传热流体中作为潜热型功能热流体。由于相变胶囊的存在,该流体具有较大的表观比热容,同时两相间的对流也可显著增加流体与管壁间的传热能力,是一种集传热与储热于一体的一种新型传热流体。悬浮液的性能主要取决于相变微/纳胶囊的性能,用于传热流体中的相变微/纳胶囊一般要求具备颗粒均匀、柔韧好、机械强度高、渗透性低等性能。而相变微/纳胶囊的性能主要受粒径、分布、壁材和芯材性质等因素影响。图 1-2(b)是一种质量浓度高达 40%,基液为丙醇/水的相变微胶囊悬浮液,该悬浮液具有较好的分散稳定性,较低的黏度和较好的流动性^[21]。

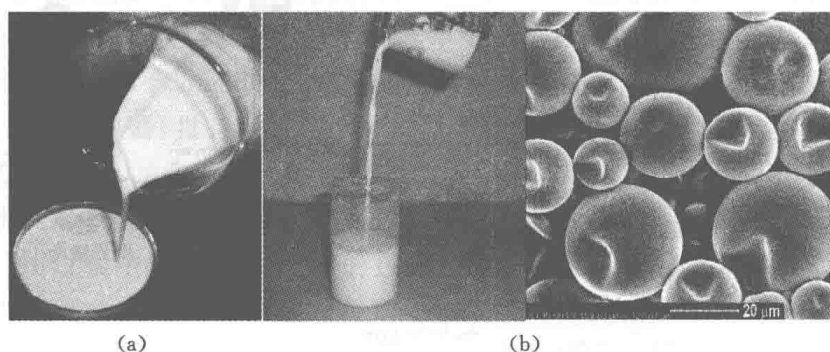


图 1-2 相变乳状液和相变微/纳胶囊悬浮液
(a) 石蜡相变乳状液;(b) 丙醇/水基相变微胶囊悬浮液

1.3 相变储能的应用

相变储能技术可以解决能量在时间、空间和强度上供求不匹配问题,是提高能源利用率的有效途径。目前,相变储能技术已广泛应用于太阳能热发电、工业余热回收、建筑节能、电力调峰、电子器件热管理等领域。

(1) 太阳能热发电

相变储能技术在太阳能热发电领域应用主要是利用高温相变材料对太阳热能进行大规模存储,以维持发电站能在太阳能欠缺时段持续稳定运行。1997年美国在加利福尼亚建成了机组功率为 $105\text{ MW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}$ 的Solar Two太阳能热发电站,该热发电系统如图1-3所示,并选用硝酸共晶熔盐(即 $60\%\text{NaNO}_3+40\%\text{KNO}_3$)作为蓄热介质,热熔盐储存罐和冷熔盐储存罐的设计温度分别为 $565\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $290\text{ }^\circ\text{C}$,该系统的熔盐的热存储量为 $105\text{ MW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}$,在没有太阳能辐射的情况下,仍可供汽轮机连续满负荷运行3 h,并且该系统运行几个月后熔盐的热损失也只有6%,表现出良好的稳定性^[22,23]。2011年,位于西班牙的Gemasaolar太阳能电站成为世界上首个能够持续运行24 h发电的太阳能发电厂,该电站采用了熔盐储能技术,其储能材料主要是 KNO_3 和 NaNO_3 。新月沙丘太阳能热发电站位于美国内华达州,是美国第一个大规模采用熔盐塔式光热发电技术的电站,也是全球最大的熔盐塔式项目,该电站于2015年10月份正式投运,其装机容量为110 MW。新月沙丘太阳能热发电站采用SolarReserve公司领先的熔盐储热技术,通过上万套定日镜将阳光反射到中央吸热塔,在塔内光能聚集将熔盐加热到 $566\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,并利用熔盐的高储热性能可在没有太阳光照情况下电站仍可持续运行10 h,其年发电量是装机容量相同的光伏电站或非储热型水工质光热电站的两倍之多。在国内,2016年8月,我国首座具备规模化储能的塔式光热电站在青海成功投运,装机容量10 MW,采用双罐结构,以二元硝酸盐作为介质,利用熔盐相变材料进行储热,能够实现光热电站的连续、稳定发电^[24]。

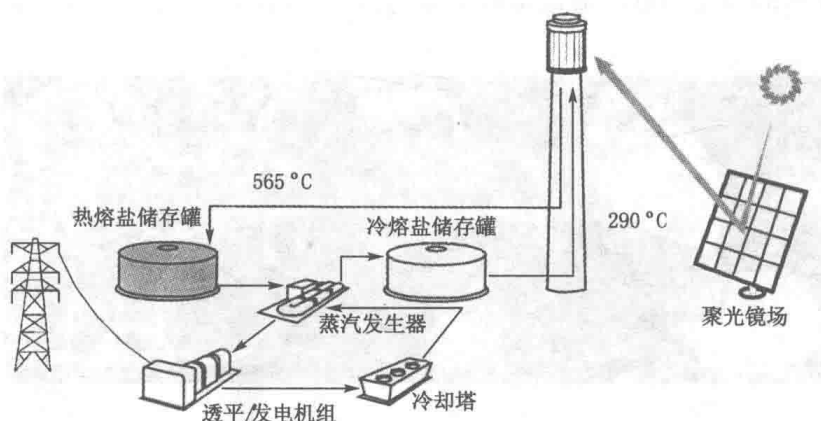


图 1-3 熔盐太阳能热发电塔示意图^[22]

(2) 工业余热回收

在工业生产中,电厂的烟气余热和蒸汽余热、冶金厂的废渣废料余热等工业余热也具有周期性、间断性和波动性的特点。因此,采用相变储能技术将余热进行回收再利用,

能有效解决供与求的不均衡问题。工业余热中烟气、蒸汽等余热的回收大多采用相变式蓄热器进行热能的储存,然后进行热能的再利用,常见的相变式蓄热换热器的原理如图 1-4(a)所示。

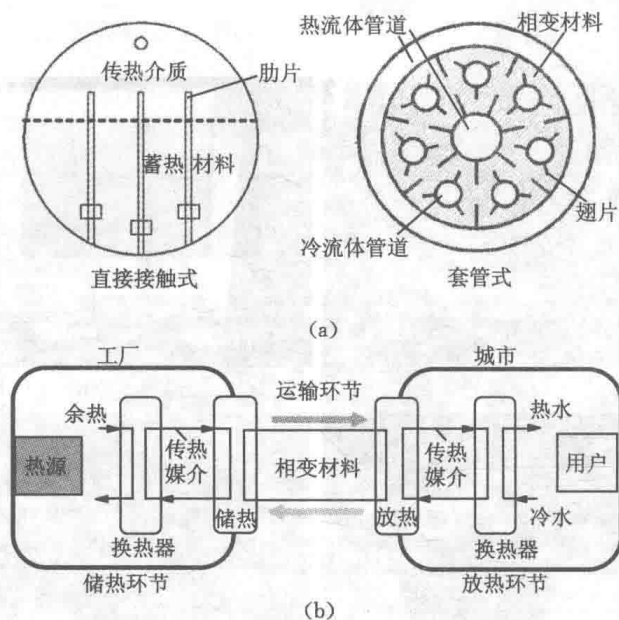


图 1-4 常见相变蓄热技术示意图^[25,26]

在国内,某节能工程有限公司开发的 LYQ 型相变换热器应用在锅炉烟道后,烟气温度由 $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降至 $107\text{ }^{\circ}\text{C}$,同时回收的热量用于加热锅炉补水,可将水温由 $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,余热使水温提高了 $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[25]。国内某移动供热有限公司利用高性能稀土相变蓄热材料 HECM-WD03 和蓄热元件,将工业废热、余热回收,并及时运输到用户所在地,通过热交换使用户获得热量,其原理图如图 1-4(b)所示,经过鉴定中心节能量认证,每台移动蓄能供热设备平均每年可节煤 600 t ,在移动供热设备的使用过程中,即可达到为耗能单位节能减排的效果,同时还可以减少一次性能源的消耗^[26]。在国外,德国的 TransHeat 公司研究并试制了带有内部换热器的直接式相变蓄热器,其单个蓄热器的供热能力可达 $2.5\sim 3.8\text{ MW}\cdot\text{h}$ 。另外,德国的 Alfred Schneider 公司采用醋酸钠为相变蓄热材料,设计了供热能力为 $2.4\text{ MW}\cdot\text{h}$ 的间接式蓄热器,具有很好的经济价值。

(3) 建筑节能

相变储能技术在建筑节能中的应用主要是通过相变材料与传统的建筑材料相结合,存储建筑在使用过程中空调制冷产生的过剩冷量、采暖产生的过剩热量或自然能源(如太阳能)等,当建筑室内温度过高或过低时,再将相变材料中储存的冷量或热量释放出,从而降低建筑的能耗,可对建筑起到显著的节能效果,同时也能够保证建筑室内的温度舒适度^[27,28]。

目前相变材料在建筑节能中的主要应用形式是将相变材料封装后嵌入建筑的围护结构中,例如石膏板、墙面、地板、砖、混凝土或保温材料中^[29]。封装方式有直接混合,宏观封装,微观封装以及定型相变材料封装等,其中宏观封装方式应用较广,常用的宏观封装方式如图 1-5 所示,包括板间空隙填充封装(将相变材料放入到聚氨酯板,聚乙烯板或其他建筑板材

的板间空隙中)、玻璃容器封装(用玻璃容器封装相变材料,然后作为整体嵌入到建筑墙体中)、高分子材料封装(用聚烯烃等高分子材料将相变材料封装于类似砖块的构造内)以及钢质胶囊填入多孔砖封装(钢质胶囊填入多孔砖封装将相变材料充入钢质胶囊内,再将该胶囊放入多孔砖的孔洞内)^[30]。

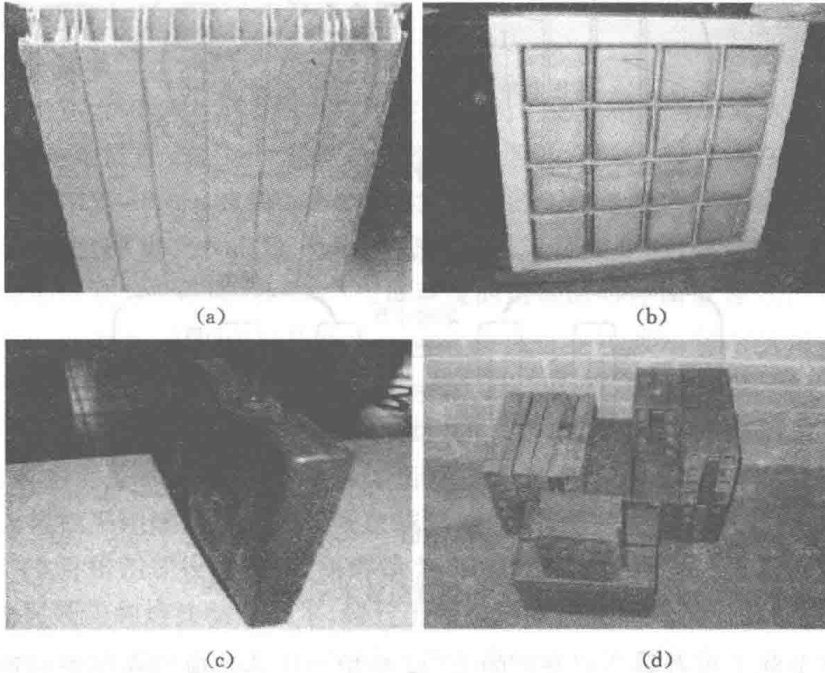


图 1-5 相变材料在建筑中的应用^[30]

(a) 板间隙填充封装;(b) 玻璃容器封装;
(c) 高分子材料封装;(d) 钢质胶囊填入多孔砖封装

(4) 电力调峰

随着我国经济的飞速发展和人民生活水平的不断提高,用电量也在不断增加的同时也导致我国电力负荷峰谷相差加大,这种现象造成的结果就是白天用电高峰期电厂机组满负荷运行,但是到了夜晚用电低谷期就会造成电力的浪费或者发电厂机组低负荷运行,甚至部分发电厂机组停运,造成发电厂发电效率低下,导致发电系统综合效率较低^[31]。基于相变储能的电力调峰技术主要是将低谷期的电能以热量或冷量形式储存起来,在电网高峰期直接使用,可在很大程度上降低电力负荷的峰谷差,因而得到了广泛的工程应用,取得了不错的经济效益和环保价值。

我国的天津水游城采用基于相变蓄热技术的谷电蓄热采暖系统(如图 1-6 所示)进行供暖,这不仅为电网的稳定运行做出贡献,也获得较好的经济效益。在采用该系统后,天津水游城每天平均用于供暖的电量为 30 639 kW·h,其中谷电 27 882.4 kW·h,平电 2 322.5 kW·h,峰电 434.1 kW·h,可计算出峰电时间段的用电功率为 54.3 kW。根据 2013~2014 年冬季数据,如采用电力直供采暖的方式在峰电时段的用电功率约为 1 418.4 kW。因此,使用谷电热库采暖方式后,水游城项目每天可转移 1 364.1 kW 峰电时段用电负荷。若有 100 个类似的供暖项目,使用谷电热库供暖系统方式后,在峰电期间可以转移约

136.41 MW 峰值负荷,可以相应减少等值的电厂装机负荷^[32]。

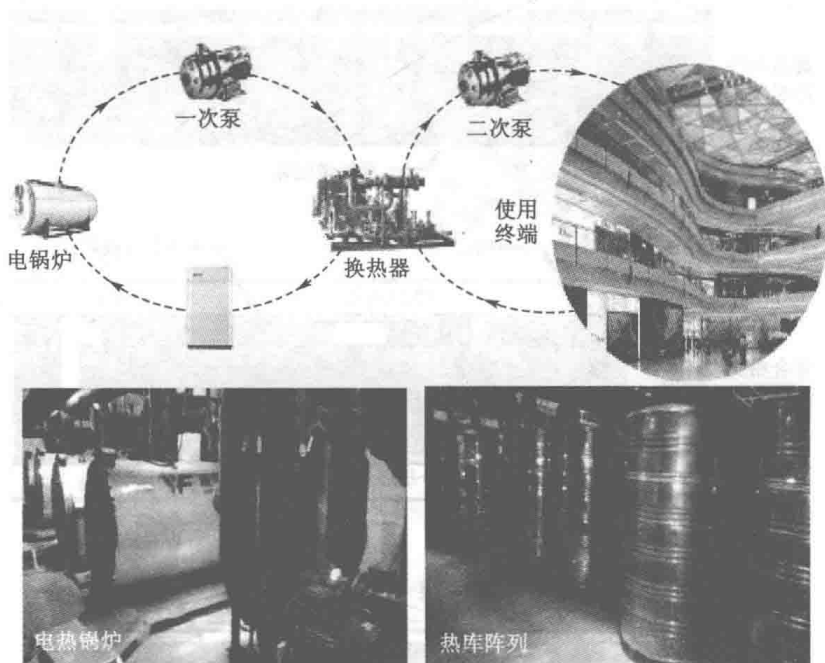


图 1-6 谷电蓄热供暖系统原理及实物图^[32]

(5) 电子器件热管理

电子器件的散热成为电子工业发展亟待解决的关键问题之一。相变材料热管理技术是利用相变材料较大的潜热来吸收电子器件在工作时散发的热量,并使电子器件的温度维持在相变材料的相变温度附近,使温度控制在电子器件工作的最佳温度范围,从而保证电子器件工作的稳定性,并且延长电子器件的工作寿命^[33]。相变材料热管理技术因其热管理装置重量轻、性能可靠、设置灵活和不耗能等优点,在手机、计算机以及其大功率电子元器件装置中应用广泛。

电子器件典型的相变控温装置原理如图 1-7(a)所示,主要包括相变材料、封装容器和导热增强体(填料)三部分。将典型的相变控温装置与强制对流方式相结合构成复合相变控温装置,如图 1-7(b)和图 1-7(c)所示,其中温控装置 A 所用 PCM 放置在各芯片模块之间,与冷却通道不接触。温控装置 B 所用 PCM 放置在芯片模块的基座和冷却通道之间,与冷却通道接触。当出现上述两种状况时,相变温控装置中的 PCM 吸收芯片短时产生的大量热量,延长了其达到工作温度上限的时间。数值研究结果表明,当主动液冷温控系统失效后,耦合上相变温控装置后,温控装置 A 和温控装置 B 可分别延长芯片模块达到上限温度时间达 0.28 h 和 0.5 h^[34]。