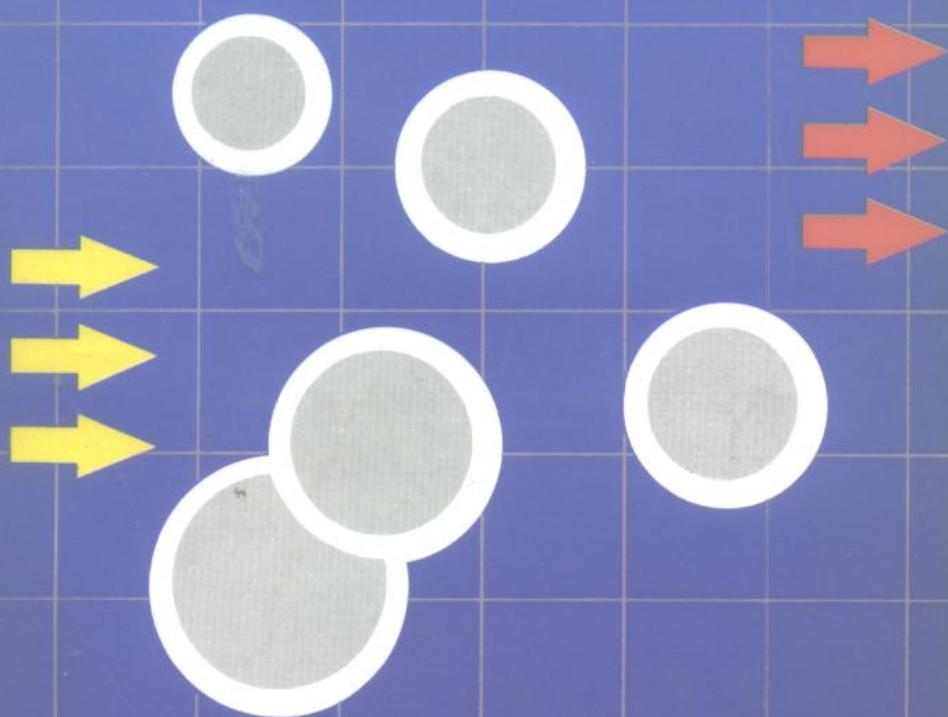


相变贮能

——理论和应用

张寅平 胡汉平 孔祥冬 苏跃红 编著



中国科学技术大学出版社

51.0450
5.12

相变贮能——理论和应用

张寅平 胡汉平 编著
孔祥冬 苏跃红

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书是国内第一本全面介绍相变贮能理论和应用的专著。作者系统地介绍了该领域的基础理论和国内外近年来的主要研究成果,内容包括:贮能相变材料的性能、选配及其热物性测定,相图与相律,晶体生长,相变传热,相变贮能系统热设计及相变贮能的若干应用(如具有广阔应用前景的集中空调的相变贮冷系统),附录提供了贮能相变材料的大量配方和热物性。此外,本书还指出了该领域一些有待解决的问题。

本书可作为高等院校工程热物理、暖通、空调、建筑和热工专业本科生和研究生的教材或学习参考书,也可供上述领域的教师、工程技术人员及科研人员参考。

相变贮能——理论和应用

张寅平 胡汉平 编著
孔祥冬 苏跃红

*

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷
全国新华书店经销

*

开本:850×1168/32 印张:15.5 字数:401千
1996年11月第一版 1996年11月第一次印刷
印数:1—2000册
ISBN 7-312-00853-4/O·184 定价:15.00元

序

自 70 年代中期以来,热能贮存技术的研究在热物理、材料和化工界成了很热门的课题。这在很大程度上与当时中东产油国使用“石油武器”,使世界上一些工业大国重视太阳能利用的研究有关,因为太阳能是一种间断和稳定性差的能源,研究高效而经济的贮能技术就占有特别重要的地位。

当然,贮热技术的应用背景很广,远非仅限于太阳能利用。各种企业部门中凡需大量利用热能的地方,为提高热能的生产和利用效率,利用贮热装置来协调热能供求在时间和强度上的不匹配是经济和可行的方法。

随着经济的发展和人民生活水平的提高,人们对工作和生活环境提出了更高的要求,采暖、通风和空调(HVAC)用能也随之急剧增长,并导致电网负荷峰谷差不断加大。应该说,建设贮能扬水电站是缓解电力负荷峰谷差的较理想途径,因基于热力学的观点,电能和势能都是高级能。这方面,原苏联的经验十分成功。但建造此类电站耗资大、历时长,且受地理条件限制。在工业发达国家,电力部门为缓解电网峰负荷和峰谷差过大,确保高效稳定用电,大多采用昼夜电价分计制,旨在鼓励用户在夜间负荷低谷期贮能,将贮存的能量在次日白天使用。这种方法既可使用户节省电费,又有利于电站进行负荷的峰值调整,保证发电设备高效运行。这种技术在日本发展很快,其成功的经验值得借鉴。日本东京电力公司(TEPCO)在评价贮热系统的效果时认为:“贮热系统实质上具有与扬水电站相同的功

能;贮热系统的引进具有与城市型扬水电站相同的效果。”* 由日本国际贸易和工业部(Ministry of International Trade and Industry)、新能源和工业技术发展组织(New Energy and Industrial Technology Development Organization)以及 130 家企业资助的日本热泵技术中心(Heat Pump Technology Center of Japan)专门设有高密度贮热型热泵研究组,研究和发展与高密度贮热技术相结合的热泵系统。日本不仅鼓励贮热型热泵系统,也鼓励贮热型地板下采暖设备系统。在这种政策引导下,许多企业纷纷研制和生产高效的贮热装置,一些装置已商品化。

贮热方式大体上可分为显热式、潜热式和化学能转换式三大类。化学能转换式虽具有贮热密度大等独特优点,但较复杂,目前仅在太阳能研究领域受到重视,且离实际应用还较远。显热式贮热虽然技术上难点不多,贮热装置的运行和管理也较方便,但贮热密度低,致使贮热装置体积庞大。与显热式贮热相比,潜热式贮热不仅贮热密度高,而且贮、释热过程近似等温,易与运行系统匹配,这也正是潜热式贮热的优点所在。

相变贮热技术需研究的问题很多,主要可归结为两大类。一类为相变材料的研究,包括材料的物性(熔点、潜热、比热容、导热系数等)及材料与容器的相容性,材料的寿命及稳定性(如有无熔析、过冷现象及寻求抑制、排除这些现象的方法)等。这就涉及热物性测定、量热技术分析和热分析以及物理化学领域。另一类是热物理问题的研究,包括相变传热过程的机理,相变贮热(换热)器的设计,提高相变材料导热能力的措施,贮热装置的强化传热及运行工况的控制等。

本书篇幅虽然不长,但对上述两大类问题都作了相当系统而全面的综述和评论,其中也包括了作者自己的科研成果。由于国内外极少见到有关相变贮能的理论和应用研究的专著,因此,本书的出版

* 见“东京电力的营业开发(负载正常化、节能)活动”,东京电力公司,1995。

对推动我国相变贮能的研究和应用具有重要的意义。

中国科学技术大学涉及相变贮热的研究始于 1978 年,当时涉及的问题为“相变材料热物性测定研究”和“伴有相变的热传导过程的理论和实验研究”。此后,相变贮热的基础和应用研究始终未间断。

本书作者均为年轻人。第一作者张寅平博士自 1991 年以来一直从事相变贮热的基础和应用研究,并利用在德国斯图加特大学进行访问研究的机会,了解了该领域研究的国际水平和前沿课题,收集了大量资料。在此基础上,他与其它三位同志合作,编写了讲义,为研究生开设了“相变贮能的理论和应用”课程,深受欢迎,此次成书,作者又在原讲义的基础上作了较多的改动。胡汉平同志从事热传导理论的教学和研究多年,由他执笔的相变传热分析部分,对相变导热问题的严格解、近似解及数值解的方法均作了详细介绍,内容十分丰富。特别是,还给出了融解过程中液相自然对流影响传热速率的有关内容。

还应指出的是,附录中所收录的大量数据对寻求和制备所需温度范围和性能相变材料有参考价值和实用意义。

葛新石

1996.9 于中国科学技术大学
热科学和能源工程系

前 言

70年代能源危机以来,相变贮能的基础和应用研究在世界发达国家迅速崛起并得到不断发展,其研究和应用涉及材料科学、太阳能、工程热物理、空调和采暖及工业废热利用等领域。应该说,相变贮能的理论和应用是生长于上述诸多学科交叉领域中的新学科方向,它虽然发展迅猛,但在很多方面还不完善,有不少重要的问题至今尚未解决。

我国相变贮能的理论和应用研究比起发达国家还显得相当薄弱,至今还没有一本系统阐述这方面理论和应用的书问世。与此形成鲜明对照的是,在我国,许多工程应用对这一学科的需求却与日俱增;近期即将出台的旨在利用“削峰填谷”缓解电网负荷峰谷差过大的峰谷电价分计制已使贮能成为研究和应用热点,作为贮能重要方式之一的相变贮能系统在建筑物集中空调和采暖系统中的应用也已成为该领域研究者关注的焦点。

1991年以来,编著者在相变贮能的基础和应用研究中做了一些工作并利用公派赴德从事该领域研究的机会了解了该领域内发达国家的研究水平,收集了大量资料。在此基础上,开设了“相变贮能的理论和应用”的研究生课程,编写了相应讲义,根据几年来教学和科研实践,此次又作了增删和改写。

全书编著分工如下:张寅平编写绪论、第一章至第三章、第四章和第七章(部分)、5.3.3节和6.3节;胡汉平编写第四章至第六章;孔祥冬编写第七章(部分);苏跃红编写2.3节;施伟、郑迎松编写1.3节。全书由张寅平统稿。付梓前,胡汉平、苏跃红又通览了全书。

本书可作为高等院校热工、工程热物理及空调采暖等专业学生、研究生的教材,也可供上述专业及相关专业的教师、工程技术人员和科研人员阅读参考。

由于编著者水平有限,难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

葛新石教授于百忙中仔细校审了全文,提出了一些修改意见和提供了部分资料,并欣然为本书作序。本书出版过程中得到了中国科学技术大学尹鸿钧副校长和校科研处张贵武同志的大力支持和帮助,宁志军同志为本书绘制了部分插图,在此一并致谢。

编 者

1996·9

目 次

序	葛新石
前言	v
绪论	(1)
参考文献	(5)
第一章 贮热相变材料的分类和选择	(8)
1.1 贮热相变材料的相变形式	(8)
1.2 贮热相变材料的分类	(8)
1.3 各类贮热相变材料性能简介	(9)
1.4 贮热相变材料研究中的常用术语	(29)
1.5 贮热相变材料的遴选原则	(36)
参考文献	(31)
第二章 贮热相变材料热物性及工作性能研究	(34)
2.1 贮热相变材料的热物性及测定方法	(34)
2.2 贮热相变材料的工作性能及研究方法	(51)
2.3 相变潜热的预测	(57)
2.4 贮热相变材料导热系数的改善	(78)
参考文献	(82)
第三章 相律和相图	(84)
3.1 引言	(84)
3.2 相律	(84)
3.3 勒夏德里叶定理	(88)
3.4 实验与理论	(91)
3.5 相图及不同晶系性能分析	(92)
参考文献	(114)
第四章 结晶与相变动力学	(115)
4.1 引言	(115)
4.2 成核分析	(115)

4.3 晶体生长	(128)
4.4 晶相分析	(134)
4.5 相变材料的成核剂	(138)
参考文献	(143)
第五章 相变传热分析	(145)
5.1 引言	(145)
5.2 一维相变传热问题	(151)
5.3 多维相变传热问题	(199)
5.4 自然对流对相变传热的影响	(222)
5.5 相变装置传热设计准则	(237)
参考文献	(248)
第六章 相变贮能装置热设计方法	(257)
6.1 引言	(257)
6.2 相变贮能装置容量设计的一般准则	(258)
6.3 相变材料的封装	(259)
6.4 分布式 PCM 贮能床设计	(270)
6.5 贮能床压降和泵功的确定	(281)
参考文献	(287)
第七章 贮热相变材料应用举例	(289)
7.1 引言	(289)
7.2 集中空调的相变贮能系统	(289)
7.3 贮热相变材料在建筑节能中的应用	(305)
7.4 相变日用品	(320)
7.5 其它应用	(332)
参考文献	(336)
附表 1 结晶水合盐类热物性表	(339)
附表 2 一些无机化合物的热物性表	(342)
附表 3 脂酸类热物性表	(345)
附表 4 脂酸类过冷度表	(345)
附表 5 一些有机物热物性表	(346)
附表 6 石蜡类热物性表	(347)
附表 7-1 有机、无机低共熔混合物相变物性表	(348)

附表 7-2 低共熔混合物物性表	(349)
附表 7-3 低共熔混合物组成、相变温度一览表(-138°C — 664°C)	(350)
附表 8 固—固相变材料相变物性表	(473)
附表 9 0°C — 1500°C 相变材料选择一览表	(474)
附表 10-1 -70°C ~ 0°C 相变材料选择一览表	(475)
附表 10-2 贮冷共晶混合物物性表	(476)
附表 11 一些结晶水合盐的成核剂及增稠剂	(477)
附表 12-1 纯 Al 的比热、潜热值	(478)
附表 12-2 各种铝基合金的固态比热	(478)
附表 12-3 各种铝基合金的液态比热	(479)
附表 12-4 各种铝基合金的潜热	(479)
附表 12-5 DSC 法与铜卡量热计测铝基合金潜热值的比较	(479)
附表 13 典型制冷剂的热物性表	(480)
附表 14 一些水溶液的凝固点	(480)
附表 15 一些液态金属的热物性	(481)
附表 16 饱和水的物性	(482)
附表 17 不同贮能方式和贮能材料贮能能力比较	(483)

绪 论

相变的形式和特征

物质的存在通常认为有三态,物质从一种状态变到另一种状态叫相变。相变是物质集态或组成的变化。

相变的形式有以下四种:(1)固-液相变;(2)液-汽相变;(3)固-汽相变;(4)固-固相变。

相变过程一般是一等温或近似等温过程。相变过程中伴有能量的吸收或释放,这部分能量称为相变潜热。相变潜热一般较大,以水为例:

固 $\rightleftharpoons$ 液 融解热: 80kcal/kg (1atm,0℃)

液 $\rightleftharpoons$ 汽 汽化热: 539kcal/kg (1atm,100℃)

水的比热 $c_p \approx 1\text{kcal}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

相变过程是一伴随有较大能量吸收或释放的等温或近似等温过程的特点是它具有广泛应用的原因和基础。

相变贮能研究的历史与现状

冰贮冷,古已有之。冬天,在寒冷的地区,人们从湖面、河面冻结的厚冰层中获取硕大的冰块,贮存于“冰屋”中,利用锯末隔热,冰块可存放至夏季结束。“冰”盐水袋放入运送的牛奶、肉类、果蔬中以保其鲜也是近代常用的方法。

相变贮热在日常生活中的应用也可追溯到很早以前。上个世纪人们就利用相变贮热材料做成“热瓶”用于人体取暖。1965年,美国的 Mavleous 和 Desy^[1]获得了一项专利,利用相变材料制成了具有加

热背垫的衣服,它们对长时间在寒冷中工作的人如司机、探险家等有一定的帮助。在这种衣服中,以融熔锂水合盐作为热源,水在背垫中与其换热,并将热送到衣服各处。

本世纪 60 年代,随着载人空间技术的迅速发展,美国 NASA 大力发展了 PCMs(Phase Change Materials 即相变材料)热控技术。阿波罗 15(The Apollo 15 Lunar Rover Vehicle)将 PCM 系统用于信号处理单元(Signal Processing Unit),驱动控制电子器件和月球通讯中继单元,Apollo15 飞行中产生的热被石蜡 PCM 贮存,在两次飞行间隙中,可移动的绝热装置被打开,贮存的热通过辐射方式散向空间^[2]。空间实验室(The Skylab)SL-1 采用了 PCM 以防止液体循环辐射器系统中返回液体温度的过度变化^[2]。

尽管 PCMs 在特殊加热和冷却装置中有应用,但 PCMs 近年来最主要的研究和应用在于建筑物的集中空调、采暖及被动式太阳房领域。

在相变贮能的理论和应用研究方面,美国一直处于领先地位。在被动式太阳房领域,Dr. Maria Telkes 做了大量工作。二战结束后不久,她作为 MIT 的 research associate 对水合盐,尤其是十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)进行了长期的研究,并在马萨诸塞州建起了世界上第一座 PCM 被动太阳房^[3]。Dr. Telkes, Dr. G. A. Lane, Dr. P. J. Moses, Dr. R. L. Cole, Dr. J. A. Clark 和 Dr. R. Viskanta 在相变材料配制和性能研究、相平衡、结晶、相变传热、相变材料性能改善、相变材料封装方式、相变贮能系统设计等方面做了大量工作,1983 年出版的由 Dr. G. A. Lane 主编的《太阳热贮存:相变材料》(Solar heat storage: latent heat material)是对这一领域以前工作的集大成之作^[4]。

仅次于美国的是日本。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相变材料的研究,他们研究了水合硝酸盐^[5-7]、磷酸盐^[6,8,10]、氟化物^[11]和氯化钙^[19,12,14]。

在相变材料应用方面,他们特别强调制冷和空调系统中的贮能。东京科技大学工业和工程化学系的 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)。位于 Ibaraki 的电子技术实验室对相变温度范围为 200°C — 300°C 的硝酸盐及他们的共晶混合物进行了研究。

德国也进行了大量相变贮能的机理和应用研究。Schroeder 等人对 -68°C — 0°C 的 PCMs 做了研究(参见本书附表 10-1)^[16],他们推荐在贮冷中采用 $\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐(-3.5°C),在低温贮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 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29°C)或 Na_2HPO_4 (35°C)。Krichel 绘制了大量 PCMs 的物性图表。他认为石蜡、水合盐和包合盐(clathrate)是 100°C 以下贮能用相变材料的最佳候选材料^[17,18]。德国著名的西门子公司在 PCMs 的研制中也很活跃,除了对水合盐 PCMs 做了大量研究工作外,还研究了用于高温贮热的在多孔陶瓷材料中充填 PCMs 的技术。此外,瑞典、法国、意大利和前苏联在贮能相变材料的理论和应用研究方面也做了大量工作。

我国贮能相变材料的理论和应用研究与发达国家相比还较薄弱,重庆大学张洪济教授对相变热传导进行了系统研究^[19],华中理工大学程尚模教授等对水平矩形管、圆管、椭圆管的 PCMs 接触融化问题进行了研究^[20,21],文献[22、23]报导了对相变贮热材料及其物性的一些研究结果,中国科学院广州能源研究所研制出相变贮能电火锅、电饭锅^[24,25],亚大橡胶厂和中国科技大学的陈则韶教授研制出“冰箱蓄冷器”^[26],后者对 PCMs 潜热测定做了系统化的研究^[27,28],我们在共晶 PCMs 熔点及融解热的预测方面、在堆积床相变换热器性能研究方面、在贮热相变材料的制备及改善相变材料导热性能方面进行了一些工作^[29-35],并申请了“速冷保温容器”、“相变恒

温取暖器”等多项专利^[36-39]。

我国许多地方将实施的利用“削峰填谷”缓解电网负荷过重、峰谷差过大的电价昼、夜分计制(夜间电价仅为白天用电高峰时电价的几分之一),使相变贮能成为研究和应用热点。集中空调和热泵系统要求与之相匹配的 PCM_s 贮冷(热)系统,这使得我国近期内 PCM_s 的应用研究主要集中在与之相应的 PCM_s 的材料选配及性能改善、相变换热器的设计和性能优化、整个系统的设计和性能优化方面^[40-45],此外,利用相变材料研制节能建材和构件、开发新型日用品也是今后相变材料应用研究的一个方向。

相变贮能基础和应用研究的意义

相变贮能基础和应用研究的意义可概述如下:

- (1)弄清相变材料相变过程的机理,根据需要选择、配制性能优越的相变材料,改善其物性,变对相变材料的被动应用为能动应用;
- (2)明晰相变贮能系统中涉及的传热、流动问题及处理方法,弄清相变贮能应用中可能涉及的问题及解决途径;
- (3)对应用中的具体方案进行优化设计及效果评估;
- (4)解决相变材料性能研究中待解决的问题;
- (5)为相变应用系统及新产品开发奠定基础。

相变贮能研究涉及的领域

相变贮能的基础和应用研究涉及的领域较多,主要为:物理化学、材料科学、太阳能、传热学、工程热力学、相图理论、量热技术及热分析等。

相变贮能领域的学术舞台

经常刊登相变贮能方面文章的杂志有:

1. Solar Energy Material and Solar Cells

2. Solar Energy
 3. Journal of Solar Energy Engineering (Transactions of the ASME)
 4. Industrial and Engineering Chemistry.
 5. Materials Chemistry and Physics.
 6. Applied Energy
 7. Energy Conversion
 8. ASHRAE Journal
 9. Energy Research
 10. 新能源
 11. 太阳能学报
 12. Buildings Energy Technology
- 此外,国际上经常举办贮能学术会议,论文集中载有大量相变贮能方面的文章。

参 考 文 献

- [1] Mavleous M G, Desy J J. U. S. Patent 3,183,653, 1965.
- [2] Hale D V, Hoover M J, O'Neill M J. Phase Change Materials Handbook Report NASA CR61363, Lockheed Missles and Space Co., 1971.
- [3] Butti K, Perlin J, A Golden Thread, Cheshire Books, Palo Alto, California, 1980, 211.
- [4] George A L *et al.* *Solar heat storage: latent heat material*, CRC Press, Inc., 1983.
- [5] Kojima *et al.* Japanese Patent 53-14,785, 1978.
- [6] Narita K. Japanese Patent kokai 50-90,585, 1978.
- [7] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-126,980, 1976.
- [8] Narita K. Japanese Patent Kokai 50-90,583, 1975.
- [9] Narita K. Japanese Patent Kokai 50-90,582, 1975.
- [10] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-43,385, 1976.
- [11] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-43,386, 1976.
- [12] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-43,387, 1976.

- [13] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-70,193,1976.
- [14] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-76,183,1976.
- [15] Kai J *et al.* Japanese Patent Kokai 51-76,187,1976.
- [16] Gawron K, Schroeder J. Properties of some salt hydrates for latent heat storage. *Energy Res.*, 1977;1:351.
- [17] Krichel K. Latentwärmespeicher: Teil 1, Eigenschaften und Anwendungs Möglichkeiten von Latentwärmespeichern. Report BMVG-FBWT, 79-12, Institut fuer Chemie der Treib-und-Explosivstoffe, Berghausen, FRG, 1979.
- [18] Krichel K. Latentwärmespeicher: Teil 2, Speichermassen Bauformen und Werkstoffe fuer Schmelzwärmespeicher, Report BMVG-FBWT, 79-13, Institut fuer Chemie der Treib-und-Explosivstoffe, Berghausen, FRG, 1979.
- [19] 张洪济. 相变热传导, 重庆:重庆大学出版社, 1991.
- [20] 陈文振, 陈尚模. 矩形腔内相变材料接触熔化的分析. 太阳能学报, 1993;14(3):202-208.
- [21] 陈文振, 程尚模, 罗臻. 水平椭圆管内相变材料接触熔化的分析. 太阳能学报, 1995;16(1):68-71.
- [22] 荆登清, 迟广山等. 多元醇二元体系固-固相变贮热的研究. 太阳能学报, 1995;16(2):133-137.
- [23] 阮德水等. 相变贮热材料的 DSC 研究. 太阳能学报, 1994;15(1):19-24.
- [24] 广州能源研究所, 中国专利, 申请号:90223080.8.
- [25] 广州能源研究所, 中国专利, 申请号:90108359.3.
- [26] 亚大橡胶厂, 中国专利, 申请号:90224121.4
- [27] 陈则韶, 陈梅英. 冰箱蓄冷器的设计要点. 流体工程, 1990.
- [28] Chen Z *et al.* A research on measurement of melting point and heat of fusion of medium of accumulation of cold. Proc. of the 3rd Asian Thermophysical Properties Conf., Beijing, 1992;516-520.
- [29] 张寅平, 葛新石, 苏跃红. (准)二元共晶系融点、融解热的预测. 中国科学技术大学学报, 1995;25(4).
- [30] 张寅平, 孔祥冬, 葛新石, 梁新刚. 一种速冷后能保温的新颖容器—传热分析. 中国科学技术大学学报, 1994;24(3):384-389.
- [31] Zhang Y P, Liang X G. Numerical analysis of effective thermal conductivity of mixed solid materials. *Materials & Design*, 1995;16(2):91-95.
- [32] Zhang Y P, Liang X G. Effective thermal conductivity of composite materials with metal