

# 高性能复合相变 蓄热材料的制备与 蓄热燃烧技术

王 华 王胜林 饶文涛 编著

冶金工业出版社

# 高性能复合相变蓄热材料的 制备与蓄热燃烧技术

王 华 王胜林 饶文涛 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2006

## 内 容 提 要

本书系统介绍了相变蓄热的基础理论和国内外近年来的主要研究成果以及高温空气蓄热燃烧技术,内容包括:相变蓄热的概述,相变蓄热材料的分类与选择,相律和相图,复合相变蓄热材料制备中的热力学分析,复合相变蓄热材料的性能评价与检测,复合相变蓄热材料的制备与性能,相变蓄热的传热模型与数值模拟,蓄热体的制备及蓄热室的性能测试,高温空气蓄热燃烧的冷态、热态数值模拟和高温空气蓄热燃烧的冷态、热态实验研究等内容。

本书可供暖通、空调和热工等专业的研究人员、工程技术人员和高等院校师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高性能复合相变蓄热材料的制备与蓄热燃烧技术/  
王华等编著. —北京:冶金工业出版社, 2006. 4  
ISBN 7-5024-3932-3

I. 高… II. 王… III. ①相变—蓄热—复合材料  
②相变—蓄热—燃烧—技术 IV. TF05

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 016033 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 宋良 杨敏 美术编辑 李心

责任校对 卿文春 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 4 月第 1 版, 2006 年 4 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 9.5 印张; 253 千字; 291 页; 1~2000 册

30.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

# 前 言

热能储存可用于解决热能供需之间在时间、空间上不匹配的矛盾。通过热能储存，可将暂时不用或多余的热能通过一定的介质储存起来，供需要时利用。相变蓄热是热能储存的方法之一，它在日常生活中的应用可以追溯到远古，但相变蓄热的基础理论和应用研究的兴起和发展只有几十年的历史。化石燃料日益枯竭，能源利用和环保的要求不断提高，都从客观上推动了相变蓄热的发展。同时，材料科学、太阳能、航天技术、工程热物理、建筑物采暖以及工业余热的利用等领域的交叉和渗透，为相变蓄热的应用和发展创造了条件。

近年来，相变蓄热研究和应用发展迅猛。我国在此方面的研究与一些发达国家相比还比较薄弱，尤其是在应用研究方面，仍有很多问题需要解决。

本书介绍了相变蓄热的基础理论和国内外近年来的主要研究成果，重点介绍了复合相变蓄热材料的制备、数值模拟以及高温空气蓄热燃烧技术。

与本书密切相关的研究课题为云南省自然科学基金重点项目“高性能复合蓄热材料的制备及其应用基础研究”（项目编号：2002C003Z）。本书的出版得到了云南省科技厅和昆明理工大学的大力支持。编写过程中，还得到了昆明理工大学环境调和型能源新技术研究所全体同仁的大力支持和帮助，

部分章节内容参考或引用了本研究所培养的李宏宇、祁先进和王仕傅三位研究生的硕士学位论文及参考文献中的有关资料，统稿时还得到了包桂荣博士的大力支持，在此一并向他们致以由衷的谢意。

由于作者水平有限，时间仓促，书中错漏之处，敬请读者批评指正。

作者

2005年12月

## 冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者
熔融盐循环热载体无烟燃烧技术基础	王 华 等著
城市生活垃圾管理信息化	王 华 等编著
城市生产垃圾直接气化熔融焚烧技术	王 华 等编著
城市固体废弃物焚烧处理项目的技术经济评价	王 华 等编著
二恶英零排放化城市生活垃圾焚烧技术	王 华 编著
合金相与相变 (第2版)	肖纪美 主编
热能转换与利用 (第2版)	汤学忠 主编
燃气工程	吕佐周 主编
燃料及燃烧 (第2版)	韩昭沧 主编
传热学 (第2版)	周筠清 编著
煤化学	虞继舜 主编
冶金熔体的计算热力学	张 鉴 著
燃烧合成	殷 声 主编
加热炉 (第2版)	蔡乔方 主编
化工过程及设备	郭年祥 主编
工业厂矿能源管理	李振波 等编
化学热力学与耐火材料	陈肇友 编著
冶金炉热工基础	刘人达 主编
热工检测仪表	王玲生 主编

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 热能储存的方式 .....	1
1.1.1 显热蓄热 .....	1
1.1.2 潜热蓄热 .....	4
1.1.3 化学反应蓄热 .....	6
1.2 相变蓄热的研究进展 .....	7
1.2.1 中低温相变蓄热的研究进展 .....	7
1.2.2 高温相变蓄热的研究进展 .....	9
1.3 相变蓄热的数值模拟与热力学优化 .....	14
1.3.1 相变蓄热系统的数值模拟 .....	14
1.3.2 相变蓄热的热力学优化 .....	15
1.4 相变蓄热技术的应用 .....	16
1.4.1 工业过程的余热利用 .....	17
1.4.2 太阳能热储存 .....	18
1.4.3 太空中的应用 .....	19
1.4.4 其他方面的应用 .....	20
1.5 蓄热燃烧技术的研究现状 .....	22
1.5.1 蓄热燃烧技术的实验研究进展 .....	22
1.5.2 蓄热燃烧技术数值模拟研究进展 .....	26
1.5.3 蓄热燃烧装置设计研究现状 .....	28
2 相变蓄热材料的分类与选择 .....	32
2.1 相变蓄热材料的分类 .....	32
2.2 主要相变蓄热材料的性能 .....	42
2.2.1 熔融盐 .....	42

2.2.2	结晶水合盐	44
2.2.3	金属及其合金	48
2.2.4	石蜡	49
2.2.5	脂酸类	51
2.2.6	其他	51
2.3	相变蓄热材料的选择	51
<b>3</b>	<b>相律和相图</b>	<b>53</b>
3.1	相图在相变过程研究中的重要性	53
3.2	相律	54
3.2.1	基本概念	54
3.2.2	相律的推导	58
3.3	相图与不同晶系的性能分析	64
3.3.1	单元系相图	64
3.3.2	二元系相图	67
3.4	相图的应用及问题	80
<b>4</b>	<b>复合相变蓄热材料制备中的热力学分析</b>	<b>82</b>
4.1	热力学分析在复合相变蓄热材料制备中的重要性	82
4.2	热力学计算的一般方法	83
4.2.1	利用不同的热力学数据, 根据公式 $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S_T^\ominus$ 计算 $\Delta G$	83
4.2.2	按积分方程式计算 $\Delta G$	84
4.2.3	高温下根据热力学特性计算单个物质 $\Delta G$	85
4.3	热力学计算在复合相变蓄热材料制备中的应用	86
4.3.1	热力学计算在相图上的应用	86
4.3.2	热力学计算在基体与相变材料选择上的应用	92
<b>5</b>	<b>复合相变蓄热材料的性能评价与检测</b>	<b>102</b>
5.1	复合相变蓄热材料的性能评价	102



5.1.1	气孔与气孔率 .....	102
5.1.2	体积密度与比重 .....	103
5.1.3	透气度 .....	105
5.2	复合相变蓄热材料的力学性能与测定 .....	105
5.2.1	复合相变蓄热材料的常温力学强度 .....	105
5.2.2	复合相变蓄热材料的高温力学强度 .....	106
5.2.3	弹性模量 .....	107
5.3	复合相变蓄热材料的热学性能与测定 .....	108
<b>6</b>	<b>复合相变蓄热材料的制备与性能 .....</b>	<b>112</b>
6.1	中低温复合相变蓄热材料的制备与性能 .....	112
6.1.1	原料及制备工艺 .....	112
6.1.2	石蜡/多孔石墨 (CENG) 基蓄热复合材料的 制备与性能 .....	112
6.1.3	石蜡/聚乙烯 (PPC) 蓄热复合材料的 制备与性能 .....	115
6.2	熔融盐-金属基复合相变蓄热材料的制备与性能 .....	118
6.2.1	原料及原料选择的原则 .....	118
6.2.2	原理及工艺 .....	119
6.2.3	样品的检测 .....	120
6.2.4	性能 .....	123
6.3	熔融盐-陶瓷基复合相变蓄热材料的制备与性能 .....	125
6.3.1	原料及其性能 .....	125
6.3.2	制备工艺及产品相片 .....	129
6.3.3	性能 .....	129
<b>7</b>	<b>相变蓄热的传热模型与数值模拟 .....</b>	<b>133</b>
7.1	相变传热的数学模型 .....	133
7.1.1	相变传热中的主要数学模型 .....	133
7.1.2	数学模型的求解方法 .....	137

7.2	一维相变传热问题 .....	138
7.2.1	精确分析 .....	138
7.2.2	近似分析与数值分析 .....	143
7.3	多维相变传热问题 .....	143
7.3.1	有限差分法 .....	144
7.3.2	有限元法 .....	145
7.4	复合相变蓄热材料的有效导热系数的数值模拟 .....	146
7.5	蜂窝体蓄热体传热的数值模拟 .....	151
7.5.1	物理模型 .....	151
7.5.2	蓄热体的传热数学模型 .....	152
7.5.3	模拟结果 .....	153
<b>8</b>	<b>蓄热体的制备及蓄热室的性能测试 .....</b>	<b>157</b>
8.1	蓄热体的类型及其制备 .....	157
8.1.1	蓄热室的性能对蓄热体材料的要求 .....	157
8.1.2	常规蓄热体的原料及制备 .....	160
8.1.3	复合相变蓄热体的原料及制备 .....	164
8.1.4	复合相变蓄热体的基本特性 .....	165
8.2	蓄热室热工性能的实验研究 .....	166
8.2.1	蓄热室性能测试实验设计 .....	167
8.2.2	实验系统组成 .....	167
8.2.3	实验设备的安装及调试 .....	170
8.3	蓄热室性能测试实验方案 .....	172
8.3.1	阻力特性 .....	172
8.3.2	热工性能测试 .....	173
8.4	复合蓄热材料填充的蓄热室的热工性能的变化规律 .....	179
8.5	蓄热室热工特性的数值模拟 .....	181
8.5.1	数学模型 .....	182
8.5.2	数值计算求解 .....	187

8.5.3	数值计算结果及分析 .....	189
<b>9</b>	<b>高温空气蓄热燃烧的冷态模化试验研究 .....</b>	<b>200</b>
9.1	高温空气蓄热燃烧装置的冷态模型设计 .....	200
9.1.1	冷态等温模化技术 .....	200
9.1.2	燃气蓄热燃烧器的冷模设计 .....	201
9.2	冷态模化实验台及测试工况 .....	204
9.2.1	冷态试验炉及系统 .....	204
9.2.2	测试工况 .....	206
9.3	冷态模化试验结果及分析 .....	207
9.3.1	轴向浓度分布及特性 .....	207
9.3.2	径向浓度分布及特性 .....	212
<b>10</b>	<b>高温空气蓄热燃烧冷态数值模拟研究 .....</b>	<b>218</b>
10.1	冷态实验数值模拟 .....	218
10.1.1	冷态数值模拟方程及算法 .....	218
10.1.2	数值模拟计算条件 .....	219
10.2	计算结果与实验结果的比较及分析 .....	221
10.2.1	烧嘴喷口数对氧浓度在喷口轴心线上 分布的影响 .....	221
10.2.2	烧嘴喷口射流夹角对氧气浓度分布的影响 .....	223
10.2.3	喷口间距对氧气浓度分布的影响 .....	224
10.2.4	射流的卷吸量分析 .....	225
<b>11</b>	<b>高温空气蓄热燃烧热态数值模拟 .....</b>	<b>228</b>
11.1	高温空气蓄热燃烧热态数值模拟的控制 方程及条件 .....	228
11.1.1	热态模拟控制方程 .....	228
11.1.2	计算区域的网格划分 .....	231
11.2	数值模拟结果与分析 .....	231

11.2.1	组分浓度分布及其影响因素	231
11.2.2	炉内温度的分布及特性	249
11.3	高温空气蓄热燃烧数值模型改进建议	255
<b>12</b>	<b>高温空气蓄热燃烧系统及热态试验</b>	<b>258</b>
12.1	高温空气蓄热燃烧系统关键设备	258
12.1.1	带蓄热体的高温空气蓄热燃烧器	258
12.1.2	蓄热体	259
12.1.3	换向阀	259
12.1.4	检测和控制系統	261
12.2	高温空气蓄热燃烧热态试验	263
12.3	试验结果及分析	265
12.3.1	炉温分布	265
12.3.2	高温空气蓄热燃烧系统蜂窝蓄热体 温度效率	268
12.3.3	排烟温度	273
12.3.4	成分分布	275
	<b>参考文献</b>	<b>280</b>

# 1 绪 论

## 1.1 热能储存的方式

热能储存 (thermal energy storage) 可以通过蓄热材料的冷却、加热、融化、凝固、气化、化学反应等方式实现。它是一种平衡热量供需和使用的有效手段。热能储存按蓄热方式可分为三类, 即显热蓄热、潜热蓄热和化学反应蓄热。

### 1.1.1 显热蓄热

显热蓄热<sup>[1,2]</sup> (sensible heat storage) 是利用每一种物质都具有一定热容的特性, 随着温度的升高, 物质的内能会增加, 从而将热能储存起来。蓄热材料在储存和释放热能时, 材料自身只发生温度的变化, 而不发生其他变化。这种蓄热方式结构简单, 成本低, 但在储存和释放热能时材料的温度变化较大, 不利于换热介质的温度控制, 并且该类物质的储能密度低, 从而导致相应装置的体积庞大。

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。目前, 应用得最多的蓄热介质是水和岩石。岩石的比热容虽然只有水的四分之一左右, 蓄热密度小, 储存相同的热需要更大的体积, 但岩石具有无毒性、成本低、密度大等优点, 而且不像水那样具有漏损和蒸发等问题。通常岩石床都是和太阳能、空气加热系统联合使用, 岩石床既是蓄热器, 又是换热器。当需要储存温度较高的热能时, 以水作为蓄热介质会

受到限制，通常可视温度的高低，选用岩石或高温氧化物材料作为蓄热介质。

#### 1.1.1.1 水蓄热技术

在蓄热技术发展的初期，显热蓄热首先被提出并得到应用，应用最广泛的就是水蓄热技术。水蓄热是利用价格低廉、使用方便、比热容大的水作为蓄热介质，利用水的显热进行能量储存。它具有投资少、系统简单、维修方便、技术要求低等特点，曾被广泛采用。水蓄热技术的缺点是蓄热温差小、密度低，不能存储很大的能量。过去人们认为，显热蓄热技术终将会被潜热蓄热技术所取代，其实不然，显热蓄热技术还具有很强的生命力，如采用地下水层或深层土壤蓄热。此法不仅简单有效，投资低廉，而且还可以储存冬季的冷能为夏季所用，储存夏季的热能为冬季所用，同时可以降低蓄热系统的运行费用。一般说来，水的蓄热温度范围为 $40 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。根据使用场合不同，对于生活用水，蓄热温度为 $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ；对于开水，可蓄热至 $100^{\circ}\text{C}$ ；对于末端为风机盘管的空调系统，一般蓄热温度为 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。

水蓄热也适用于现有常规系统的扩容或改造，尤其在当前新工质制冷系统尚未完全成熟的情况下，应用该技术可以通过不增加氟利昂用量而达到增加制冷系统容量的目的，对于环境保护具有积极的意义。另外，水蓄热系统可以利用消防水池、原有的蓄水设施或建筑物地下室作为蓄热容器，从而降低水蓄热系统的初期投资，进一步提高系统的应用经济性。水蓄热技术在美国和日本有很多成功的应用实例。利用水池蓄热见图 1.1。利用地下水

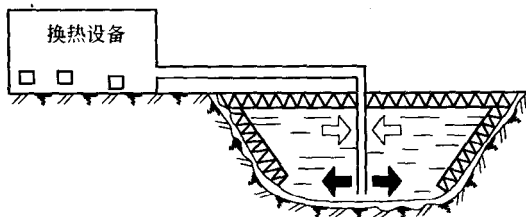


图 1.1 利用水池蓄热

蓄热见图 1.2。

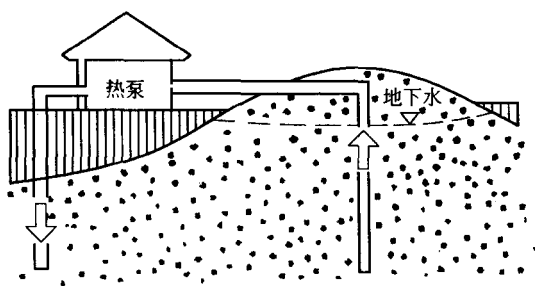


图 1.2 利用地下水蓄热

#### 1.1.1.2 岩石床蓄热技术<sup>[2]</sup>

岩石床蓄热是利用岩石的成本低、密度大和导热性能较好等优点，通过构筑岩石床，利用岩石的显热进行能量储存。通常岩石床都是和太阳能、空气加热系统联合使用，岩石床既是蓄热器，又是换热器。

对于岩石床而言，空气和岩石之间的传热速率及空气通过岩石床时引起的压降损失是最重要的特性参数。从总体效果对这些特性参数进行权衡，是高效、经济的岩石床蓄热器设计的主要内容。岩石块度越小，床和空气的换热面积就越大，因此，选择小的卵石将有利于传热速率的提高；岩石小，还能使岩石床有较好的温度分层，从而在取热过程中可得到较多的能，以满足所需的热量。但岩石越小，给定空气通过岩石床时的压降就越大，因此，在选择岩石的大小时，应考虑送风压降的消耗情况。若岩石的尺寸选择适当，将得到较大的传热速率和均匀的气流分布，也较易保持良好的温度分层。分层好的岩石床，在取热过程中，当气流离开岩石床时具有与岩石床顶部大致相同的温度；在蓄热过程中，自岩石床流出的气流的温度接近床底部的温度。对整个系统来说，可使供热场所得到接近于岩石床中最高温度的热空气，而进入空气加热器的则是接近

于岩石床中最低温度的气流，这是十分有利的。由于通过岩石床的有效导热系数较小，且不存在对流渗混，故同液体蓄热系统相比，岩石床可以保持很好的温度分层。为了解岩石床的热性能，即确定在给定岩石床的几何尺寸、进入床层气流的流速和温度及其温度场和出口气流的温度随时间的变化关系，必须对岩石蓄热床进行理论分析和试验研究。具体的热性能的数值模拟方法，可参阅文献[3, 4]。

由于岩石的比热容较小，故岩石床的容积蓄热密度较小。当太阳能空气加热系统采用岩石床蓄热时，需要体积相当大的岩石床，这是岩石床的缺点。为了改进岩石床的蓄热能力，出现了一种液体-固体组合式蓄热方案。例如，蓄热设备可由大量灌满水的玻璃瓶罐堆积而成，这种蓄热设备兼备了水和岩石的蓄热优点。蓄热时，热空气通过“充水玻璃瓶床”，使玻璃瓶和水的温度都升高。由于水的比热容很大，故这种组合式蓄热设备的容积蓄热密度比岩石床的大，其传热和蓄热特性很适合太阳能空气加热供暖系统<sup>[5]</sup>。

#### 1.1.1.3 中、高温蓄热介质及大容量蓄热技术<sup>[2]</sup>

作为中、高温显热蓄热介质，无机物氧化物（碳化物）具有许多独特的优点，如高温时蒸气压低，物理、化学稳定性好，价格比较便宜。但无机氧化物的比热容及导热率都比较低，这样蓄热和换热设备的体积将很大。若将蓄热介质制成颗粒状，会增加蓄热介质的换热面积，有利于设计结构较紧凑的换热器，可以作为高温显式蓄热介质的有氧化镁（ $MgO$ ）、氧化铝（ $Al_2O_3$ ）、氧化硅（ $SiO_2$ ）和花岗岩等。这些材料的容积蓄热密度虽然不如液体，但若以单位金额蓄存的热量来比较并不比液体差，特别是氧化硅和花岗岩，价格最便宜。

#### 1.1.2 潜热蓄热

物质由固态转变为液态，由液态转为气态，或由固态直接转为气态（升华）时，将吸收相变热，进行逆过程时，则将释放



相变热。潜热蓄热 (latent heat storage) 是利用吸收或释放相变潜热达到蓄热目的, 故也可以称为相变蓄热。根据相变种类的不同, 相变蓄热一般分为四类: 固-固相变、固-液相变、固-气相变及液-气相变<sup>[6,7]</sup>。由于后两种相变方式在相变过程中伴随有大量气体的存在, 使材料体积变化较大, 因此尽管它们有很大的相变热, 但在实际应用中很少被选用。人们对固-固相变和固-液相变研究得较多。根据相变温度的高低, 潜热蓄热又分为中、低温和高温相变蓄热。高温相变蓄热主要用于热机、太阳能电站、磁流体发电、工业余热回收以及人造卫星等方面。高温相变材料主要有高温熔融盐、混合盐和金属及合金。高温熔融盐主要包括氯化物、氟化盐、硝酸盐、硫酸盐等类物质; 混合盐种类多, 使用温度范围宽, 熔化潜热大, 但盐类腐蚀性严重, 会在容器表面结壳或结晶延迟, 因此应用时要求较高, 可用作相变材料的金属及合金一般有铝、铜、镍、铅、锡, 以及铝硅、铝铜硅等合金。中、低温相变蓄热材料主要有冰、水合盐、石蜡和脂肪酸等。

潜热蓄热利用相变潜热非常大的特点, 把热能储存起来加以利用。相变蓄热材料具有单位重量 (体积) 的蓄热密度大, 在相变化温度附近的温度范围内使用, 可保持在一定温度下进行吸热和放热, 化学稳定性好, 安全性高, 但相变化时液固两相界面处的传热效果差等特点。而对于固体显热技术中的蓄热材料来说, 一般具有化学和机械稳定性好, 安全性高, 传热性能好, 但单位 (体积) 的蓄热量较小, 很难保持在一定的温度下进行吸热和放热等特点。两种蓄热方式相比较, 潜热蓄热有两大明显优点:

- (1) 蓄热密度大, 单位体积的蓄热量大;
- (2) 吸热过程和放热过程几乎是在恒温条件下进行的, 有利于与热源与负载相配合。

同显热蓄热相比潜热蓄热也有以下缺点:

- (1) 潜热蓄热介质大多数扩散系数小, 加热放热速率