

定形相变材料及其石膏基储能 建筑材料的研究

李琳^{1,2}, 琚诚兰², 李东旭^{2,3*}

(1. 宿迁学院建筑工程系, 江苏 宿迁 223800; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009; 3. 东南大学先进土木工程材料协同创新中心, 江苏 南京 211189)

摘要:以月桂酸-肉豆蔻酸-棕榈酸三元低共熔脂肪酸(LA-MA-PA)为相变芯材, 硅藻土为担载材料, 基于真空吸附法制备了不同质量比的LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料并确定了最佳配比。采用SEM、FT-IR、DSC对该定形相变材料的微观形貌、结构和热性能进行表征分析。将其与建筑石膏结合制备石膏基储能建筑材料, 并对其调温功能和相变过程中脂肪酸的渗漏情况进行评价。蓄放热试验表明, 含15%定形相变材料的石膏基储能建筑材料的温度波动明显小于普通石膏建筑材料, 两者温度最高点和最低点的差值为4.9℃。此外, 对石膏基储能建筑材料进行热处理后并没有造成其中脂肪酸的明显渗漏情况。

关键词:定形相变材料; 储能建筑材料; 石膏; 调温性能

中图分类号: TQ050.425

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0106-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.02.027

Study on form-stable PCMs and its gypsum-based energy storage building materials

LI Lin^{1,2}, JU Cheng-lan², LI Dong-xu^{2,3*}

(1. Civil Engineering Department, Suqian College, Suqian 223800, China; 2. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 3. Collaborative Innovation Center for Advanced Civil Engineering Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Lauric acid-myristic acid-palmitic acid eutectic mixture (LA-MA-PA) is firstly prepared. Diatomite is then used as carrier material to synthesize LA-MA-PA/diatomite form-stable PCMs with suitable mass ratio by vacuum absorption method. The morphology, structure and thermal properties of the form-stable PCMs are characterized by SEM, FT-IR and DSC. LA-MA-PA/diatomite form-stable PCMs are added to gypsum to prepare gypsum-based energy storage construction materials. The temperature adjustment performance and leakage condition are evaluated. The results of exothermic-endothermic tests show that there is a more distinct temperature fluctuation in normal gypsum building materials than that in thermal storage gypsum building materials. The difference in temperature spike is 4.9℃. In addition, heat treatment for 2 hours does not result in the leakage of fatty acids.

Key words: form-stable PCMs; energy-saving building materials; gypsum; temperature adjustment performance

人们大量使用空调来降温或采暖会造成能源和环境的压力和负担^[1-3]。相变材料作为潜热储能的重要功能介质可利用其自身相变过程中的储存或释放热量来缓解周围环境温度的波动, 目前国内外围绕其在提高能源利用和新材料开发的研究十分活跃^[4-8]。

将相变材料与传统建筑材料结合后制备的新型储能建筑材料应用于建筑中可充分发挥相变材料的蓄热性能, 提高人体舒适度, 节约能源, 降低成本, 有效缓解供需失衡的矛盾。Zhang Huanzhi等^[9]通过原位聚合法合成微胶囊, 将其与石膏粉和玻璃纤维混合后, 利用模压法制成新型调温石膏板, 在确保机械强度的前提下, 该石膏板具有稳定优异的热性能。Lv Shilei等^[10]以癸酸-月桂酸二元脂肪酸作为储能

基元来制备相变墙板, 在经历120、240、360次加速热循环后仍能保持良好的储热性质, 可以将其应用于建筑节能领域进行潜热储能。Xu Biwan等^[11]制备了石蜡/硅藻土定形相变材料, 将其以不同掺量添加到水泥基复合材料中, 结果表明, 掺入定形相变材料后, 水泥基复合相变材料的机械强度、干缩应变、热导率均有降低, 然而, 随着定形相变材料掺量的增加, 材料的储热性质得到了显著提高。

相变材料的引入往往会明显降低储能建筑材料的工作性能, 在施工过程中容易产生结块、流动性差的特点, 制约了其规模化的应用。基于上述考虑, 笔者将三元脂肪酸/硅藻土定形相变材料应用于建筑石膏中, 掺入适量的减水剂可明显改善储能建筑材料的和易性, 通过对比储能建筑材料和普通石膏建

收稿日期: 2015-08-08

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(2014BAL03B04)

作者简介: 李琳(1983-), 女, 博士生, 研究方向为相变储能材料, ll86268555@163.com; 李东旭(1956-), 男, 博士后, 教授, 主要从事相变材料及绿色建材的研究, 通讯联系人, dongxuli@njut.edu.cn。

筑材料随环境温度变化的时间-温度曲线,评价储能建筑材料的调温性能。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

月桂酸(LA, $T_m = 42.5^\circ\text{C}$, $H_m = 162.4 \text{ J/g}$)、肉豆蔻酸(MA, $T_m = 55.1^\circ\text{C}$, $H_m = 175.7 \text{ J/g}$)、棕榈酸(PA, $T_m = 63.3^\circ\text{C}$, $H_m = 181.5 \text{ J/g}$),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硅藻土颗粒,化学纯,广东西陇化工有限公司生产。

1.2 LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的制备

将LA、MA和PA按一定比例置于烧杯中,在 60°C 水浴中加热至完全熔融后得到LA-MA-PA三元脂肪酸低共熔物。以LA-MA-PA为相变材料,烘干12h的硅藻土为担载材料,采用真空吸附法制备定形相变材料。相变材料的掺量越大,则定形相变材料的潜热越大,但掺量过多会在相变过程中引起液态脂肪酸的渗漏。为了确定LA-MA-PA的最佳掺量,制备了4组LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料(LA-MA-PA与硅藻土质量比分别为1:2、1:1、1.5:1、2:1)。随着脂肪酸掺量的增加,定形相变材料的颜色逐渐加深且团聚现象越加明显,当LA-MA-PA:硅藻土之比为2:1时出现明显粘结的颗粒,为了保证定形相变材料稳定的储能性质,将吸附最大量确定为 $m(\text{LA-MA-PA}):m(\text{硅藻土}) = 1.5:1$ 。

1.3 石膏基储能材料的制备

将聚羧酸减水剂与颗粒状定形相变材料、石膏、水按一定比例混合搅拌均匀后装模振实。随着定形相变材料掺量的增加,石膏基相变材料的流动性逐渐降低,当定形相变掺量达到20%时,试样过于难以拌合,因此制备定形相变材料掺量分别为石膏基储能建筑材料的0%、5%、15%的3组石膏基相变储能材料。

2 结果讨论

2.1 微观结构

硅藻土及LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的微观结构如图1所示。从图1(a)可知,硅藻土微观上呈双面的立体圆盘状结构,两侧的圆盘上密布了针孔状的孔隙,这种多孔结构使得硅藻土具有较大的比表面积同时为吸附LA-MA-PA提供了较大的存储空间。由图1(b)可知,硅藻土圆盘结构两侧的孔隙均匀密实地被脂肪酸填满,且两者具有较好的物理相容性,在相变过程中液态脂肪酸可依靠表面

张力和毛细管作用被牢固地吸附于硅藻土的孔隙结构中,从而降低了脂肪酸的泄漏,保证了LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的储能性质。

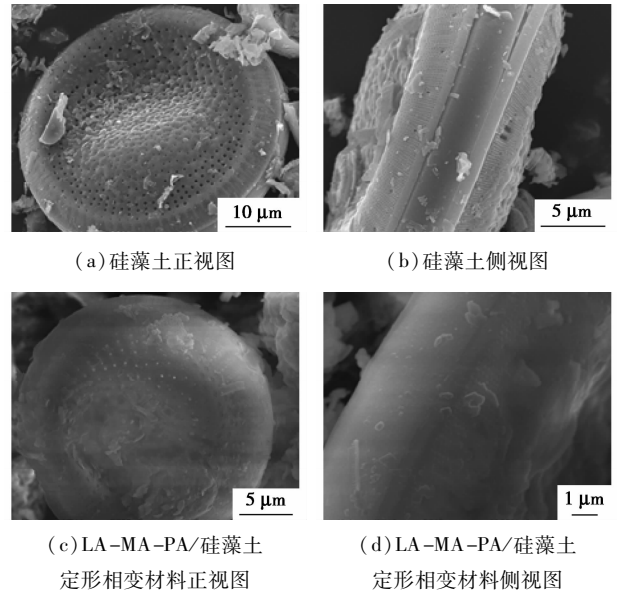
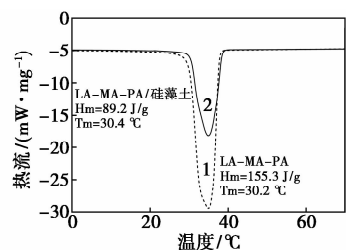


图1 硅藻土及LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的SEM图

2.2 热性能分析

LA-MA-PA和LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的DSC曲线如图2所示。由图2可知,三元脂肪酸LA-MA-PA的DSC曲线出现了单一的熔融峰,说明3种脂肪酸处于共晶状态,此时,相变温度和相变潜热分别为 30.2°C 和 155.3 J/g 。LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的相变温度和相变潜热分别为 30.4°C 和 89.2 J/g ,由于硅藻土对于相变温度影响不明显,因此定形前后的相变温度稳定。LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的潜热约为LA-MA-PA的57.4%,这与定形相变材料中LA-MA-PA的吸附量基本一致。由LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的相变温度和潜热可知,将其应用于夏炎热地区的建筑中作为储能材料可改善人体舒适度,降低能耗。

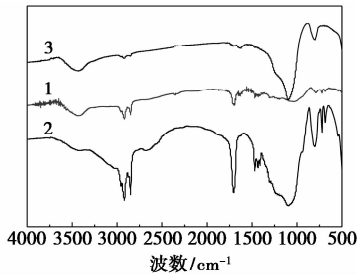


1—LA-MA-PA; 2—LA-MA-PA/硅藻土

图2 LA-MA-PA及LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的DSC曲线

2.3 结构稳定性

LA-MA-PA、硅藻土、LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,对比 3 条谱线,LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的图谱只是 LA-MA-PA 图谱和硅藻土图谱的简单叠加,即有机脂肪酸相变材料 LA-MA-PA 与硅藻土之间仅靠物理作用结合并没有新物质生成。依靠毛细管和表面张力的作用,LA-MA-PA 被存留于硅藻土的内部孔隙中,有效地阻止了相变过程中液态脂肪酸的渗漏,保证了定形相变材料的储能性质。

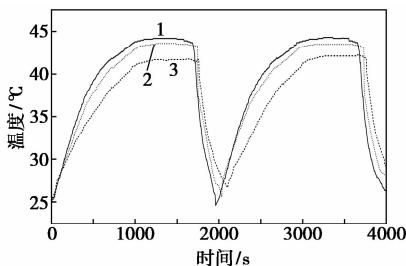


1—LA-MA-PA;2—硅藻土;3—LA-MA-PA/硅藻土

图 3 LA-MA-PA、硅藻土和 LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料的 FT-IR 图

2.4 石膏基相变储能建筑材料的调温功能

空白石膏建筑材料及石膏基相变储能建筑材料随环境温度变化即时间-温度曲线如图 4 所示。由图 4 可知,含相变材料的 2 种石膏建筑材料试样无论升温时还是降温时都比空白石膏试样要迟缓。这是因为升温过程中相变材料不断吸收周围环境的热量,从而延缓温度升高;降温过程中相变材料不断依靠向周围环境放热来缓解温度降低。升温过程和降温过程中,空白石膏建筑材料的平均温度最高点和最低点分别为 44.9、24.7℃,5%、15% 掺量石膏基相变储能建筑材料的平均温度最高点和最低点分别为 43.5℃,41.9℃和 25.6、26.6℃。其中,定形相变材料掺量越大控温效果越明显,当其掺量为 15%



1—空白试样;2—5% 定形相变材料的试样;
3—15% 定形相变材料的试样

图 4 石膏建筑材料的时间-温度曲线

时,温度最高点降低了 3.0℃,温度最低点提高了 1.9℃,整体温差为 4.9℃。基于相变材料的储能特性,在不显著影响施工和易性和力学性能的前提下,复合相变材料掺入量越大,调温效果和建筑节能作用越明显。

2.5 石膏基相变储能建筑材料的渗漏情况

定形相变材料的掺量越大,石膏基相变建筑材料的储能效果越好,但过量的相变材料在相变过程中会造成液体渗漏,不利于材料的使用性能及美观。将定形相变材料掺量为 5%、15% 的石膏基相变材料放置于烘箱内进行连续热处理,观察脂肪酸的渗漏情况。当温度超过定形相变材料的相变温度并于 40℃ 保温 2 h 时,定形相变材料掺量为 5% 的石膏基相变材料表面无变化;定形相变材料掺量为 15% 的石膏基相变储能建筑材料的表面仅出现了个别的渗漏点。说明定形相变材料的掺入量均未过量,且该石膏基相变储能建筑材料在拌合过程中搅拌均匀,振捣密实,定形相变材料能够均匀分布于石膏基相变储能建筑材料的内部,因此具有较好的工作性能。但由于施工工程具有不确定性,为了确保石膏基相变储能建筑材料的稳定性能,有必要探索更完善的试验方案。

3 结语

利用真空法制备了 4 组不同脂肪酸吸附量的 LA-MA-PA/硅藻土定形相变材料,当 LA-MA-PA 与硅藻土的质量比为 1.5:1 时,定形相变材料的相变温度和相变潜热分别为 30.4℃ 和 89.2 J/g,颗粒间无明显粘结现象。该定形相变材料与建筑石膏复合可制备工作性良好且具有明显调温功能的石膏基相变储能建筑材料,定形相变材料掺入量越大,则调温性质越明显。周围环境温度相同情况下,石膏基相变储能建筑材料与普通石膏相比,温度最高点和最低点的峰值相差 4.9℃。石膏基相变材料经热处理后仅发生个别渗漏点,说明定形相变材料没有过量且其均匀分布于石膏建筑材料的内部。

参考文献

[1] Qian Tingting, Lin Jinhong, Ma Hongwen, et al. The preparation of a green shape-stabilized composite phase change material of polyethylene glycol/SiO₂ with enhanced thermal performance based on oil shale ash via temperature-assisted sol-gel method[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 132: 29 - 39.

素储备液: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.12 g/L, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0.1 g/L, H_3BO_3 0.07 g/L, $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$ 0.04 g/L, $CoCl_2$ 0.04 g/L, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.02 g/L, pH = 8.0。培养基均需在 0.1 MPa、121.5℃ 条件下灭菌 20 ~ 30 min, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 采用 0.22 μm 微孔滤膜过滤除菌, 苯酚为易挥发性试剂, 在培养基灭菌并冷却后再加入。

1.2 实验方法

1.2.1 菌株富集及筛选

将新鲜的活性污泥在 LB 培养基中活化 2 次后, 转接至含有苯酚的异养硝化培养基中进行驯化, 驯化时 ρ (苯酚) 从 200 ~ 1 000 mg/L 梯度增加, 之后采用稀释涂平板和平板划线的方法得到若干株能降解苯酚的异养硝化菌; 对各菌株进行苯酚降解及硝化性能测试, 将性能最好的 1 株保种, 并进行后续实验。

1.2.2 菌种鉴定

菌株形态学的观察和生理生化试验依据《常见细菌系统鉴定手册》进行^[7]; DNA 提取、PCR 产物纯化使用试剂盒完成; 16S rDNA 测序分析委托武汉擎科生物技术有限公司进行。

1.2.3 菌株生长及苯酚降解条件的选择

在异养硝化培养基中将菌株活化至对数期, 按接种量 $\varphi(A) = 3\%$ 接种至以苯酚为唯一碳源、 NH_3-N 为唯一氮源的异养硝化培养基中, ρ (苯酚) = 600 mg/L, 分别考察培养温度、初始 pH、摇床

转速及底物质量浓度对菌株生长及苯酚降解性能的影响。

1.2.4 菌株同时脱碳脱氮、同步硝化反硝化能力的研究

将活化后的种子液接种至苯酚质量浓度分别为 600 mg/L 和 800 mg/L 的异养硝化培养基中, 定期取样测 OD_{600} 、苯酚、 NH_3-N 及 $NO_2^- -N$ 的质量浓度, 考察菌株 Y10 同时脱碳脱氮及同步硝化反硝化的能力。

1.3 分析方法

采用 4-氨基安替比林法测定苯酚的质量浓度^[8]; 采用纳氏试剂法测定 $NH_4^+ -N$ 质量浓度^[8]; 采用 $N-(1-萘基)-乙二胺$ 光度法测定 $NO_2^- -N$ 质量浓度^[8]; 采用比浊法测定菌体浓度^[9]。

2 结果与讨论

2.1 菌种鉴定

经分离纯化获得 19 株能降解苯酚的异养硝化菌, 选取硝化和苯酚降解性能最好的一株命名为 Y10。Y10 的菌落形态及革兰氏染色后的照片如图 1 所示。由图 1 可以看出, 菌落呈圆形, 乳白色, 隆起, 边缘整齐, 表面光滑, 有荧光色素产生, 革兰氏染色呈阴性。生理生化试验结果表明: 淀粉水解试验、糖酵解试验、甲基红试验呈阳性, 而 V-P 试验、吡啶试验呈阴性。

(上接第 108 页)

[2] Ren Junping, Ma Biao, Si Wei, *et al.* Preparation and analysis of composite phase change material used in asphalt mixture by sol-gel method[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 71: 53 - 62.

[3] Jin Xiaoming, Li Jianli, Xue Ping, *et al.* Preparation and characterization of PVC-based form-stable phase change materials[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 130: 435 - 441.

[4] Sara Tahan Latibari, Mohammad Mehrali, Mehdi Mehrali, *et al.* Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via solegel method[J]. *Energy*, 2013, 61: 664 - 672.

[5] Tommaso Toppi, Livio Mazzarella. Gypsum based composite materials with micro-encapsulated PCM: Experimental correlations for thermal properties estimation on the basis of the composition[J]. *Energy and Buildings*, 2013, 57: 227 - 236.

[6] Mohamed Lachheb, Mustapha Karkri, Fethi Albouchi. Thermophysical properties estimation of paraffin/graphite composite phase change material using an inverse method[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 82: 229 - 237.

[7] Amar M Khudhair, Mohammed M Farid. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 263 - 275.

[8] Cai Yibing, Xu Xiaolin, Gao Chuntao. Structural morphology and thermal performance of composite phase change materials consisting of capric acid series fatty acid eutectics and electrospun polyamide6 nanofibers for thermal energy storage[J]. *Materials Letters*, 2012, 89: 43 - 46.

[9] Zhang Huanzhi, Xu Qingyang, Zhao Ziming. Preparation and thermal performance of gypsum boards incorporated with microencapsulated phase change materials for thermal regulation[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 102: 93 - 102.

[10] Lv Shilei, Zhu Neng, Feng Guohui. Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2006, 38: 708 - 711.

[11] Xu Biwan, Li Zongjin. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2013, 105: 229 - 237. ■