

硬脂酸/活化凹凸棒石复合相变 储热材料的制备与表征

王毅^{1,2}, 郑翰¹, 冯辉霞¹, 夏天东²

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:以热活化的甘肃临泽凹凸棒石为基体,采用热熔法和浸渍法制备了硬脂酸/活化凹凸棒石复合相变储热材料。利用红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等方法表征了复合材料的结构,采用示差量热扫描仪(DSC)和储放热实验考察了复合材料的储/放性能和稳定性。结果表明采用热熔法和溶液浸渍法制备的材料具有相同的结构,硬脂酸按38.5%的负载率以物理作用吸附于活化凹凸棒石表面,其相应的相变焓分别为68.44 J/g和69.06 J/g。稳定性实验表明2种材料均具有良好的化学稳定性,但热稳定性存在差异,热熔法制备的复合材料的热稳定性优于浸渍法制备的复合材料。

关键词:硬脂酸;活化凹凸棒土;相变材料;储热

中图分类号:TB34

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0043-04

Preparation and characterization of stearic acid/activated attapulgite composite phase change materials

WANG Yi^{1,2}, ZHENG Han¹, FENG Hui-xia¹, XIA Tian-dong²

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys of the Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The stearic acid (SA)/activated attapulgite(a-ATP) composite materials are prepared by the method of heat fusion and solution infusion process using SA as the phase change materials(PCMs) and attapulgite(ATP) as the matrix which is provided by Linze of Gansu province and activated by thermal treatment. The structure is determined by Fourier transformation infrared(FT-IR), X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The thermal performance is evaluated by differential scanning calorimetry(DSC) and the stability of materials is evaluated by thermal cycling test. The results demonstrate two kinds of PCMs possess the same structure due to SA absorbed in the surface of a-ATP with physical action. The results also show that the two form-stable composites PCMs having the optimal effect for preventing the leakage of PCMs from the composite emerge when the maximum load proportion of SA in the composites is 38.5% and the latent heats are measured as 68.44 J/g and 69.06 J/g for the composite which is made by the method of heat fusion and solution infusion process, respectively. The performance testing demonstrates two materials' chemical stability are good, but their thermal stability is different, the material prepared by heat fusion is provided with better thermal stability than the other one.

Key words: stearic acid(SA); activated attapulgite(a-ATP); phase change materials; heat storage

相变材料(PCMs)是一类通过相变潜热来实现能量转化与存储的潜热储热(LHS)材料,可广泛应用于建筑和工业节能、余热回收和太阳能贮存等领域^[1-2]。单纯的PCMs虽然储热能力优异,但存在液相易泄漏、腐蚀和过冷严重等缺陷。将PCMs吸附于无机多孔材料表面或层间形成复合相变材料^[3-4]或将其包裹于高分子材料内部形成相变微胶囊^[5]是解决以上缺陷的主要手段。凹凸棒土(ATP)是一种含水富镁硅酸盐为主的层链状过渡结构黏土,其比表面积大,吸附性能好。但ATP内部含有大量的杂质离子和结晶水,严重影响其吸附性能。采用煅烧或焙烧处理工艺可除去ATP内游离水和

结晶水,能有效提高ATP的吸附性能^[6-7]。因此,以甘肃临泽ATP为原料,采用热活化工艺处理得到活化ATP(a-ATP),并以硬脂酸(SA)为相变材料,采用热熔法和溶液浸渍法制备了2种复合相变材料,探讨了制备方法对材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

ATP,甘肃临泽原矿,坡缕石质量分数51%~57%,伊利石和高岭石质量分数18%~23%,石英和长石质量分数15%~25%,比表面积110~150 m²/g,吸蓝量45~65 mg/g^[8];SA,分析纯,天津市凯

收稿日期:2010-09-29

基金项目:国家自然科学基金(51063003);兰州理工大学优秀青年基金(Q200812)

作者简介:王毅(1977-),男,硕士,副教授,主要从事复合材料及功能材料方面的研究,wangyi@lut.cn。

通化学试剂有限公司;其他试剂均为市售分析纯。

1.2 SA/ATP 复合相变储热材料的制备

将干燥 24 h 的 ATP 置于三口烧瓶内,抽真空并充入氮气,300℃ 恒温 2 h,80℃ 真空干燥 24 h 得活化 ATP,记为 a-ATP。将 a-ATP 置于三口烧瓶内,75℃ 超声振荡条件下滴加熔融的 SA,滴加结束后减压至 0.02 MPa,继续振荡 40 min,80℃ 真空干燥 24 h 得热熔法制备的复合 PCMs,记为 M-SA/a-ATP。将 a-ATP 置于三口烧瓶内,75℃ 逐滴滴加 SA 的 CHCl₃ 饱和溶液,减压回收溶剂,80℃ 真空干燥 24 h 得浸渍法制备的复合 PCMs,记为 S-SA/a-ATP。为保证复合 PCMs 无泄漏,所有制备的 PCMs 均经过泄漏实验验证。泄漏实验是指制备的 PCMs 在高于 SA 熔点 10℃ 以上的条件下加热 30 min,若无 SA 渗漏痕迹则称为稳定的相变储热材料。

1.3 SA/ATP 复合相变储热材料的表征

采用 NETZSCH STA-449C 型示差量热扫描仪进行示差热量扫描,试样质量 5~10 mg,氮气氛围,升温速率 5℃/min,扫描范围为室温至 100℃;采用 JSM-6701 型扫描电子显微镜对其外观进行评价;采用 NicoletAVTAR360FT-IR 型红外光谱仪进行结构表征,溴化钾压片,4 000~500 cm⁻¹ 内摄谱;采用岛津-XRD 6000 型衍射仪进行 X 射线衍射测试,Cu-K_α 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,连续记谱扫描;采用如图 1 所示装置测试材料储放热性能,并评价其热稳定性。

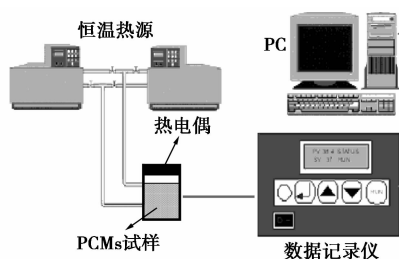


图 1 储放热性能测试装置

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

a-ATP、SA、M-SA/a-ATP 和 S-SA/a-ATP 的 FTIR 谱如图 2 所示。在 ATP 特征谱线中,1 030 cm⁻¹ 和 831 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别是由 Si—O 键非对称振动和伸缩振动引起的;在 SA 特征谱线中,3 450 cm⁻¹ 处是游离羟基的伸缩振动所致;2 800~3 000 cm⁻¹ 处的强吸收峰是 C—H 键的伸缩振动所致,1 700 cm⁻¹ 处是羰基的伸缩振动频率,940 cm⁻¹

附近的吸收峰是二分子缔合体 O—H 键非平面摇摆振动吸收峰。对比 SA 和 a-ATP 的 FTIR 谱,在 2 种复合材料的谱线中同时出现了 SA 和 a-ATP 的特征峰,且没有新峰的出现,这说明制备过程中 SA 与 a-ATP 之间无任何化学反应,复合 PCMs 中 SA 与 a-ATP 之间也不存在化学键合。但复合 PCMs 的谱线强度和峰位有较小的改变,这说明 a-ATP 表面的一OH 与 SA 之间存在分子间作用力。

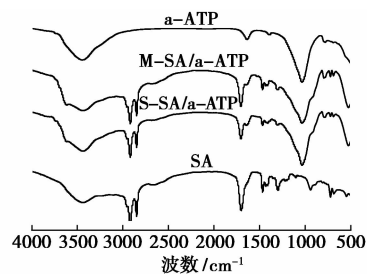


图 2 a-ATP、SA、M-SA/a-ATP 和 S-SA/a-ATP 的 FTIR 谱

2.2 XRD 表征

a-ATP、M-SA/a-ATP 和 S-SA/a-ATP 的 XRD 谱如图 3 所示。a-ATP 样品中 2θ 为 8.94°、19.82°、26.72° 和 34.82° 是 ATP 的特征峰,而 24.96°、50.2° 是 SiO₂ 的特征峰。因此,a-ATP 中主要成分为 ATP 和 SiO₂。由图 3 还可以看出 a-ATP 经不同方法与 SA 复合后,ATP 特征峰峰位和半峰宽均未发生变化,只是强度略有微小变化,由此可推断在复合 PCMs 制备过程中并未破坏 ATP 的晶体结构,SA 和 a-ATP 之间仅为物理作用。在 2θ 为 21.67° 处出现新的衍射峰,这是由于 a-ATP 表面吸附 SA 所致。

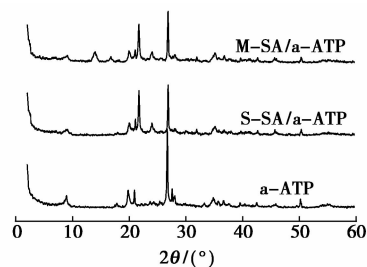
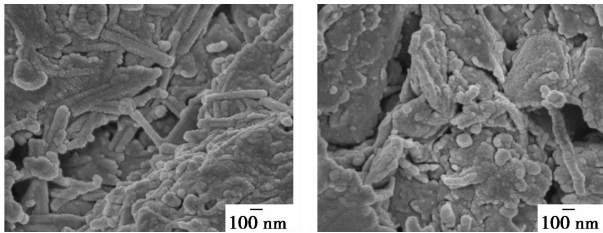


图 3 a-ATP、M-SA/a-ATP 和 S-SA/a-ATP 的 XRD 谱

2.3 SEM 表征

S-SA/a-ATP 和 M-SA/a-ATP 的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可以看出,复合 PCMs 中 a-ATP 的棒状结构比较明显,即在复合材料的制备过程中并未破坏 ATP 的晶体结构,这印证了 XRD 分析结果。由图 4 还可以看出,SA 包覆于 a-ATP 棒晶

表面,并且由于SA的凝结和溶剂的蒸发而黏结在一起,形成了团簇结构。由于2种复合PCMs均经过泄漏实验验证无SA渗漏,因此a-ATP和SA间的吸附作用力较强,这从另一个侧面印证了FTIR和XRD分析结果。结合FTIR、XRD和SEM结果,证明采用热熔法和浸渍法制备的复合PCMs具有相同的结构,均为SA以物理作用附着于a-ATP表面。



(a) M-SA/a-ATP (b) S-SA/a-ATP

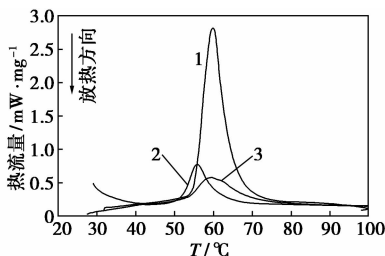
图4 S-SA/a-ATP和M-SA/a-ATP的SEM照片

2.4 DSC 表征

相变温度和相变焓是PCMs重要的性能参数。M-SA/a-ATP与S-SA/a-ATP的DSC曲线如图5所示,由图5可看出S-SA/a-ATP和M-SA/a-ATP的吸热峰值温度分别为55.9℃和59.6℃,相变焓分别为69.06 J/g和68.44 J/g,这说明采用热熔法和溶液浸渍法制备的材料具有相近的储热能力。由式(1)可得出SA在复合PCMs中的负载率(质量分数)。

$$SA \text{ 在复合 PCMs 中的负载率}(\%) = \frac{\Delta H(SA/a-ATP)}{\Delta H(SA)} \quad (1)$$

式中 $\Delta H(SA/a-ATP)$ 表示SA/a-ATP复合PCMs的相变焓; $\Delta H(SA)$ 表示纯SA的相变焓。可计算得到SA在2种PCMs中的负载率均为38.5%。



1—SA, TP:59.9℃, $\Delta H=177.8 \text{ J/g}$;
2—S-SA/a-ATP, TP:55.9℃, $\Delta H=69.06 \text{ J/g}$;
3—M-SA/a-ATP, TP:59.6℃, $\Delta H=68.44 \text{ J/g}$

图5 M-SA/a-ATP与S-SA/a-ATP的DSC曲线

2.5 稳定性

PCMs不仅应具有良好的储热能力,而且还应

具有良好的结构和热稳定性。图6是M-SA/a-ATP与S-SA/a-ATP 200次储放热循环前后的FTIR谱。由图6可以看出,热循环前后2种材料的吸收峰位均未发生明显变化,且没有新峰出现,这说明复合PCMs在热循环过程中未发生降解和化学反应。因此,2种复合材料均具有良好的热化学稳定性。

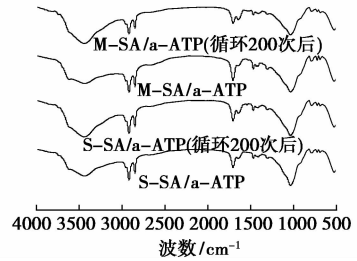
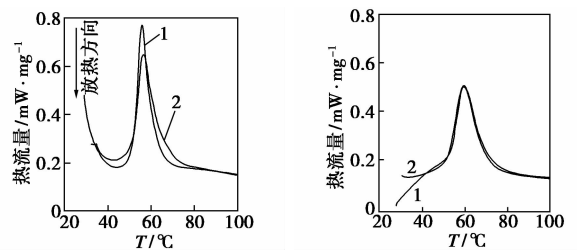


图6 复合材料循环前后的FTIR谱

图7显示了M-SA/a-ATP与S-SA/a-ATP在循环前后的DSC曲线。由图7可以看出S-SA/a-ATP的放热峰值温度上升了0.8℃,相变焓下降了14.57 J/g,而M-SA/a-ATP的相变温度和相变焓则分别下降了0.1℃和0.38 J/g。可见,M-SA/a-ATP具有更好的热稳定性。S-SA/a-ATP复合PCMs温度峰值的上升和相变焓的减少是因为在200次热循环后期SA渗漏所致,这可能是因为浸渍过程中,SA与a-ATP结合力受到溶液蒸发的影响而减弱所致。



1—循环前, TP:55.9℃, $\Delta H=69.06 \text{ J/g}$;
2—循环200次后, TP:56.7℃, $\Delta H=54.49 \text{ J/g}$
(a) S-SA/a-ATP
1—循环前, TP:59.6℃, $\Delta H=68.44 \text{ J/g}$;
2—循环200次后, TP:59.5℃, $\Delta H=68.06 \text{ J/g}$
(b) M-SA/a-ATP

图7 复合材料循环前后的DSC曲线

2.6 储放热性能

M-SA/a-ATP与S-SA/a-ATP在循环前后的储/放热曲线如图8所示。由图8的升温曲线可以看出,M-SA/a-ATP的相变平台较为明显,相变时间较长,达到了200s左右,循环前后的相变时间几乎没有变化,而S-SA/a-ATP的相变平台期不明显,循环前相变时间仅有100s左右,循环后几乎

没有相变平台,这与 DSC 曲线相对应,印证了 M-SA/a-ATP 的热性能优于 S-SA/a-ATP 的结论。由图 8 降温曲线可以看出 S-SA/a-ATP 循环前后 2 条曲线明显分离,这是因为 200 次热循环后附着在 a-ATP 表面的 SA 有所渗漏,导致 a-ATP 棒晶相互接触,而硅酸盐的导热率远大于硬脂酸的导热率,因此其降温速率明显加快。而 M-SA/a-ATP 循环前后的降温曲线基本重合,进一步说明了 M-SA/a-ATP 的稳定性。

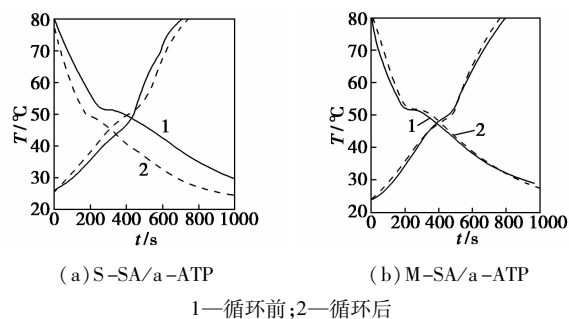


图 8 循环前后 S-SA/a-ATP 和 M-SA/a-ATP 储/放热曲线

3 结语

(1) 以甘肃临泽产凹凸棒石为原料,采用热熔真空注入法和溶液浸渍法成功制备了 2 种复合相变储热材料。

(2) 热熔真空注入法和溶液浸渍法制备的 S-SA/a-ATP 和 M-SA/a-ATP 复合储热 PCMs 具有相同的结构和形貌,SA 均按 38.5% 的负载率以物理

总用吸附于 a-ATP 的表面,其相应的相变焓分别为 68.44 J/g 和 69.06 J/g,具有接近的储热能力。

(3) 制备方法不影响复合材料的化学稳定性,但影响复合 PCMs 的热稳定性,采用热熔真空注入的方法易得到稳定性更好的 PCMs。

参考文献

- [1] Sharma A, Chen C R. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13: 318 - 345.
- [2] Wang X, Zhang Y P. Review on thermal performance of phase change energy storage building envelope [J]. Chin Sci Bull, 2009, 54: 920 - 928.
- [3] Karaiepli A. Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. Solar Energy, 2009, 83: 323 - 332.
- [4] Sari A, Karaiepli A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93: 571 - 576.
- [5] Alkan C, Sari A. Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage [J]. Solar Energy, 2008, 82: 118 - 124.
- [6] Vágvölgyi V, Daniel L M. Dynamic and controlled rate thermal analysis of attapulgite [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 92(2): 589 - 594.
- [7] 王毅,冯辉霞,裴先武,等. 二苯基甲烷二异氰酸酯改性凹凸棒石的合成与表征 [J]. 现代化工, 2010, 30(8): 56 - 58.
- [8] 张婷,俞树荣,冯辉霞,等. 钴负载凹凸棒石基复合吸附脱硫剂去除 SO₂ 的实验研究 [J]. 矿物岩石, 2008, 28(3): 25 - 29. ■

湖北三宁化工新年新项目全面启动

2011 年元旦刚过,从湖北三宁化工股份有限公司传出消息,该公司投资 3 亿元新上的一套 80 万 t/a 硫黄制酸项目前期工作已经完成,计划 2011 年 10 月份竣工投产。届时,完全能满足 68 万 t/a 高浓度磷复肥生产用酸的需要。这是该公司 2011 年打算建设的一系列项目之一。

同时,三宁化工总投资 9.7 亿元拟建的 10 万 t/a 湿法磷酸精制项目已获准备案,正紧锣密鼓地进行开工的筹备。该项目将建设 1 套 10 万 t/a 工业磷酸装置,配套建设硫酸装置(含余热回收装置)、磷酸浓缩装置、选矿装置和工业磷酸一铵装置等各 1 套。三宁化工将通过独创的湿法精制磷酸技术实现产业转化,由初级磷化工产品的发展,发展到工业级、食品级精制磷酸,形成多种磷化工产品并存的局面。

由于三宁牌复合肥供不应求,新上的 20 万 t/a 尿素复合肥工程也已破土动工。目前基建已在三宁化工的全资子公司宜昌富升化工有限公司全面开工,预计 2011 年 4 月竣工投产。

该公司“十二五”磷化工的发展蓝图是:以磷化工为基础,实现高中低品位磷矿资源的有序开采、综合利用,做大做强高浓度磷复肥和磷酸盐化工,加快发展高精细磷化工,打造宜昌磷化第三极。

今后 5 年中,该公司将投资 10 亿元,发展 10 万 t/a 工业磷酸项目、10 万 t/a 食品级磷酸项目、2 000 万 m²/a 纸面石膏板项目和 5 亿块/a 磷石膏砖项目,力争在“十二五”期末企业销售收入过百亿元,利税 10 亿元。(冯紫)