

复合相变储能材料的制备 及强化传热研究进展

夏永鹏¹, 崔韦唯¹, 张焕芝^{1,2*}, 徐芬^{1,2}, 邹勇进^{1,2}, 向翠丽^{1,2}, 褚海亮^{1,2}, 邱树君^{1,2}, 孙立贤^{1,2}

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
2. 桂林电子科技大学广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:对相变储能材料的分类进行了介绍, 对比了各类相变材料的优缺点。重点介绍了复合相变储能材料的制备方法和研究现状。进一步分析了国内外复合相变储能材料的强化传热途径、性能进展和发展方向。展望了开发新型高性能复合相变储能材料的研究方向。

关键词:复合相变材料; 制备方法; 强化传热; 研究进展

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0015-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.004

Research progress in the preparation and heat transfer enhancement of energy storage materials by composite phase transition

XIA Yong-peng¹, CUI Wei-wei¹, ZHANG Huan-zhi^{1,2*}, XU Fen^{1,2}, ZOU Yong-jin^{1,2}, XIANG Cui-li^{1,2}, CHU Hai-liang^{1,2}, QIU Shu-jun^{1,2}, SUN Li-xian^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Presently, the latent heat storage technology is an effective way to improve energy utilization efficiency and achieve maximization of energy utilization. The phase transition energy storage material is the key to accomplish latent heat storage. This paper introduces the classification of phase transition materials and also compares advantages and disadvantages of various kinds of phase transition materials. The preparation methods and current research status of composite phase transition energy storage materials are emphatically introduced. Furthermore, the heat transfer enhancement methods, performance progress and developing direction for the composite phase transition materials at home and abroad are reviewed and discussed. In addition, an insight of the coming efforts to explore novel composite phase transition energy storage materials with excellent properties is anticipated.

Key words: composite phase transition materials; preparation method; heat transfer enhancement; research progress

进入21世纪,现代科技和工业高速发展,人们对能源的需求量也与日俱增。要解决人们对能源需求的空前危机,一是寻找新的清洁能源,如开发利用核能、氢能、太阳能等;二是开发新的节能方法,延长能源的使用时间,实现现有能源的利用最大化。热能存储技术是当前提高能源利用率的有效方法,因此,开发新的储能技术成为近年来的研究主题。相变材料(phase change materials, PCM)能解决能源供的空间和时间分配不平衡性,提高能源使用效率,在太阳能节能、余热回收、航空航天、建筑节能、电子设备散热等领域应用广泛。近年来,将相变材料与

其他基体材料复合,得到综合性能更加优异的复合相变材料,可解决单一相变材料在相变过程中的流动性问题,同时改善相变材料导热系数低的缺点,成为相变储能领域的研究热点。

1 热能储存与相变材料

1.1 热能储存方式

热能储存主要分为化学储热、显热储热和潜热储热。化学储热是利用材料发生化学反应时,吸收或释放能量。该方法储能密度大,适用温度范围宽,可用于中高温储热领域。但其储热技术复杂,投资

收稿日期:2016-11-14;修回日期:2017-04-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51462006, 51102230, 51371060, 51361005, 21173111, 51201041, 51461011, 51401059, 51461010, 51361006, 51201042);广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118401, 2013GXNSFBA019244, 2014GXNSFDA118005);广西高校科研项目(YB2013)

作者简介:夏永鹏(1990-),男,博士生;张焕芝(1981-),女,博士,研究员,主要从事相变储能材料、多孔材料和材料热化学等研究,通讯联系人,0773-2216607, zhanghuanzhi@guet.edu.cn。

大,尚处于理论分析和实验研究阶段,离规模化应用还有一定距离。显热储能是通过固体或液体的温度改变进行热能储存,材料在升温或降温过程热容发生较大改变。因此,该方法需要材料具有较大的比热容,且其储能量与材料质量和比热容的关系如下^[1]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT = mC_{ap}(T_f - T_i)$$

式中, Q 为热量, J; T_i 为初始温度, °C; T_f 为终点温度, °C; m 为材料的质量, kg; C_p 为比热容, J/(kg·K); C_{ap} 为平均比热容, J/(kg·K)。

水由于其较大的比热容和低成本,是最常用的显热储能介质。显热储能成本较低,过程简单,但储能密度小且储放热过程不恒温^[2]。

潜热储能是指物质在固-固、固-液、固-气等相变过程中,吸收或释放较大热量,而自身温度保持不变或变化较小,从而进行热能储存和温度调控。其储存的热量可用如下公式计算^[1]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + m a_m \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT$$

式中, a_m 为熔融部分; ΔH_m 为焓变, J/kg。

与显热储能相比,潜热储能具有储能密度高、温度变化小等优点。因此,是最有效的热能储存方式,成为目前储热领域的研究热点。因此,高效利用潜热储热技术是当前提高能源利用效率、实现能源利用最大化的有效手段。

1.2 相变材料概述

潜热储热技术主要是利用相变材料在相变过程的巨大潜热进行热量存储和释放,相变材料性能的优劣是储热系统的关键。理想的相变材料必须满足一些热物理性质、动力学性质和化学性质^[3-4]。首先,要保证相变温度在要求的工作温区内,同时具有较高的相变焓、比热容和导热系数。另外,在相变过程中体积变化要小,无过冷和相分离,成核率高,结晶性好。在应用中必须具有良好的热循环性、化学稳定性,与基体材料的相容性好,为了确保使用安全,相变材料必须无毒、不易燃易爆。

相变材料主要有固-固、固-液、固-气、液-气 4 种形式(如图 1 所示^[5])。固-气、液-气相变材料的相变潜热较大,但相变过程产生气体,不易控制,导致体积变化较大,实际应用中很少选用。固-固相变材料的研究多以聚乙二醇为主,通常将其与高分子材料共聚复合而得到相变性能优异的固-固相变材料。目前研究和应用较为成熟的是固-液相变材料,主要包括无机相变材料和有机相变材料。

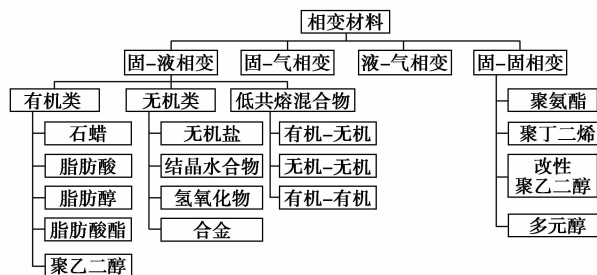
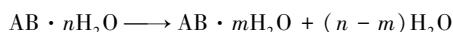


图 1 相变材料的分类

1.2.1 无机相变材料

无机相变材料具有相变潜热高、不可燃、成本相对较低等优点。目前,研究最为成熟的是无机水合盐。无机水合盐熔点适宜、相变潜热大并且价格低廉,但存在过冷、相分离,难以重复使用,限制了它的规模化应用。无机水合盐的相变过程实际上就是无机盐脱水和结合水的过程^[1],包含如下 2 种形式:



1.2.2 有机相变材料

有机相变材料主要有石蜡、脂肪酸和多元醇。相比无机相变材料,该类相变材料物理化学稳定性好,无过冷和相分离现象,且腐蚀性小,但存在易燃、导热系数较低等缺点。

石蜡类相变材料主要是饱和的直链烷烃,为提炼石油的副产物,价格相对便宜。其相变潜热较大(200~300 J/g),无毒,对环境无污染,因此成为最常用的固-液相变材料。另外,具有不同相变温度的石蜡种类众多且相互间相容性较好,可进行两两复配获得多种相变温区的相变材料,因此,可根据需要选择适当的相变材料应用于特定的潜热储存领域^[6]。多元醇作为相变材料的研究已经有 40 年,主要是脂肪醇和聚乙二醇。由于其存在导热系数低的缺陷,近年来的研究主要集中于与纳米材料和其他功能材料复合。脂肪酸类相变材料相变焓高,热力学和动力学性质优异,过冷度较小,热循环性好,被广泛用作低温相变材料。且随着脂肪酸分子中碳原子的增加,其熔点、凝固点、结晶度等都会逐渐增大,通过热力学分析进行二元或多元复配可获得不同相变温度的一系列相变材料,从而满足不同领域的需要^[7]。

有机相变材料相比无机相变材料有诸多优点,易于实现工业化,更多地受到关注。但其普遍存在热导率低、易燃等缺点,因此,目前的研究重点是通过各种复合技术提高其导热率,通常是将一些导热

性能优异的物质(如金属纳米颗粒、泡沫金属、石墨、多孔碳等)与其共混或复合定形。尤其是随着石墨烯研究的不断深入,石墨烯与有机相变材料的复合也日趋增多。

2 复合相变材料的制备

广泛研究的固-液相变材料,无论无机还是有机,其液体以流动流失一直是实际应用的难题。同时,无机相变材料虽相变潜热大,但其结晶水易挥发,储热可逆性差,存在过冷和严重的相分离。有机相变材料性能稳定,可逆性好,相变温度适宜,相变潜热高,并且无毒、无腐蚀性,但是导热系数小、密度较小、在高温或强氧化剂存在时易燃、分解,安全性能较差。另外,相变材料的导热系数普遍较低,致使其在储热系统应用中传热性能差,影响蓄、放热速率,储能利用率低。这就需要开发新型复合相变材料,既克服单一相变材料在使用中的不足,又赋予相变材料较高的综合性能,拓宽其应用范围。

2.1 微胶囊型复合相变材料

微胶囊复合相变材料具有壳层材料包裹芯材相变材料的结构,粒径为 $1\sim 1\,000\ \mu\text{m}$,使内部相变材料在相变过程有较大的传热面积,能防止液体相变材料泄露,因此备受关注,已被用于太阳能储热和建筑材料等领域,但其成本相对较高。目前的研究主要集中于提高其综合性能、简化制备工艺和降低成本方面。微胶囊复合相变材料的制备方法主要有界面聚合、原位聚合、悬浮聚合(如图2所示)^[8-9]。

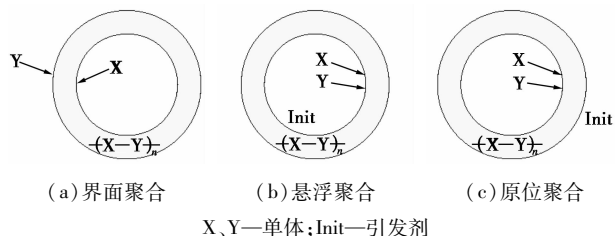


图2 3种聚合方法形成微胶囊的示意图

本研究小组的Zhang等^[10]通过界面聚合制备了聚脲包覆正十八烷微胶囊复合相变材料,结果表明,使用端氨基聚醚为水溶性单体时,微胶囊颗粒大小均匀、表面光滑,且相变性能较好。Tumirah等^[11]采用原位聚合制备了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物包覆正十八烷的纳米胶囊相变材料,相变焓 $107.9\ \text{J/g}$,经历360次升温/冷却循环,胶囊的热性能和化学稳定性保持良好。马艳红等^[12]以丙烯酸酯聚合物为壁材,硬脂酸丁酯/石蜡的混合物为芯

材,通过悬浮聚合制备了一系列的微胶囊相变材料,经过500次循环实验,该材料依然保持良好的热稳定性。微/纳胶囊复合相变材料物理化学稳定性好,具有优异的热循环稳定性,应用方便,是最具发展潜力的一类复合相变材料,但制备过程复杂,提高了成本。因此,今后研究方向应主要集中于简化制备工艺、降低成本,促进其规模化生产。

2.2 多孔基体吸附法

多孔吸附法通常以泡沫金属、活性炭、膨胀石墨和硅酸盐类矿物质等多孔材料为相变材料载体,通过多孔基体材料的微孔表面张力和毛细吸附作用将熔融的相变材料吸附至孔道内,从而达到对相变材料定型的目的。当温度升高,相变材料发生固-液相变时,由于多孔材料的毛细吸附作用,液体不会泄露。该方法简便易操作,可规模化生产,且多孔基体密度小、用量少、价格便宜^[13]。Kim等^[14]通过捏合机混合制备了一系列十八烷/膨胀石墨(EG)定型相变材料,EG的质量分数为30%的复合相变材料表现出良好的热性能和形状稳定性。Yu等^[15]制备了一系列SA/EG复合相变材料,当SA的质量分数为90%时,复合相变材料的相变潜热较高,热稳定性良好。尽管该方法制备工艺简单,易于工业化生产,但是得到的复合相变材料不适合在高温、高压等复杂环境中使用,仍需要进一步研究提高其耐热性和机械稳定性。

2.3 物理共混

该方法是将固-液相变材料分散于聚合物材料中,物理共混得到复合相变材料,要求二者相容性好,且不会发生化学反应。当发生固-液相变时,聚合物链形成的三维网络可以有效束缚液体的流动,限制其流失,从而达到对相变材料复合定型,具有制备方法简单,便于加工成型应用的优势。聚乙烯(PE)由于其力学性能优异,与石蜡等有机相变材料化学亲和性好,常被用作支撑材料。Chen等^[16]以石蜡为相变材料,分别采用高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)作为基体材料制备了一系列石蜡/PE复合相变材料。Fang等^[17]采用浇注成型制备了PEG/环氧树脂(EP)定型相变材料,因为EP和PEG的物理缠绕,有效防止了相变材料的泄露,该复合材料呈现固-固相变材料特征。

2.4 高分子复合共聚

该方法是通过共聚合,把相变潜热高、相变温度适宜的相变材料接枝到高分子的主链或侧链上,获

得复合相变材料。通常有接枝共聚和嵌段共聚 2 种。目前,常用此方法定型的相变材料主要有 PEG、聚氨酯、季戊四醇等。该方法制备的复合相变材料热稳定性优良、不易泄漏、热循环性能较好,易于加工成型^[18]。

Mu 等^[19]采用丙烯腈和衣康酸的共聚物和 PEG 成功制备了新型定型相变材料,其相变温度和相变潜热分别在 22~53℃、56.98~97.46 J/g,热稳定性良好。Peng 等^[20]利用接枝共聚法,通过 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)为桥,将长链环糊精(β -CD)接枝到聚乙二醇主链上,制备了具有良好结晶性、较高相变焓、优异热循环性能和热稳定性的固-固相变储能材料。该方法对相变材料的结构和性能稳定性要求较高,相变材料的选择范围较窄。

3 相变材料的强化传热研究

相变材料的储能密度和对环境的热响应依赖其导热系数,但其导热系数普遍偏低,严重影响蓄、放热速率,降低了储能密度,使其大规模应用受到限制。因此,研制储能密度大、导热性能好的复合相变材料成为研究中的热点和关键点。通过对相变材料进行复合定型研究,不仅可解决其在使用过程的泄漏和腐蚀问题,在一定程度上也可改善单一相变材料导热性差的缺点,但改进效果有限,所以强化复合相变材料储/放热过程的传热是近年来的研究热点,也是进一步拓展相变材料大规模应用必须解决的问题。目前,强化传热的方法主要有 2 类,一是在相变材料复合过程中添加高导热的纳米粒子强化传热,二是将相变材料与碳材料复合强化传热。

3.1 纳米粒子强化传热

金属及无机材料的导热系数普遍高于有机材料,人们通常将其与相变材料复合改善导热性能。纳米材料尺寸小(小于 100 nm),接触热阻小、导热性能好,表面积与体积的比值增大,与相变材料的相容性较好,且易于分散。同时纳米强化的粒子流动性好,可提高相变材料重复使用性能。因此,纳米强化导热是提高相变材料导热性能的重要发展方向。

Qian 等^[21]通过真空浸渍法制备了一系列含有 Ag 纳米粒子(AgNPs)的 PEG/硅藻土复合定型相变材料,其相变焓达 111.3 J/g,当 AgNPs 的质量分数为 7.2%时,导热系数较 PEG/硅藻土相变材料提高了 127%。Sharma 等^[22]研究了 TiO₂ 纳米颗粒和棕榈酸的复合体系的相变行为,当添加 5% TiO₂ 纳米颗粒时,棕榈酸的导热系数增加了 80%,且经过

1 500 次热循环后,热稳定性良好。

3.2 碳材料强化传热

碳材料具有良好的导热性能,近年来,研究者着眼于相变材料与碳材料复合提高其导热能力,主要有碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)、碳纤维(CF)、膨胀石墨(EG)、石墨和石墨烯。

3.2.1 CNT 和 CF 强化传热

CNF 耐腐蚀能力强,可以与大多数相变材料相容,其导热系数高达 4 000 W/(m·K),密度小于 2 260 kg/m³,CNT 也具有重量轻、导热系数高[~1 950 W/(m·K)]的优点。但是,CNT/CNF 易团聚,很难在相变材料中分散均匀,所以二者在复合材料中的分散性是提高导热系数的关键因素,目前的研究表明,增加分散时间或对 CNT/CNF 进行表面改性可提高其分散性^[23]。Tang 等^[24]制得了石蜡/胺基化多壁碳纳米管复合相变材料,导热性较石蜡显著增强,且降低了石蜡的过冷现象。

3.2.2 EG 强化传热

EG 常温下的导热系数可达 300 W/(m·K),兼具天然石墨良好的自润滑性、低摩擦系数、抗高温腐蚀性、高导电导热性等,同时解决了天然石墨的高脆性和抗冲击性能差的缺陷。因此,可与相变材料复合强化传热,并赋予相变材料优良的综合性能。Zhang 等^[25]制备了癸酸、棕榈酸、硬脂酸三元共晶混合物(CA-PA-SA)与 EG 复合相变材料,当 CA-PA-SA 的质量分数达 90%时,其相变潜热达 131.7 J/g,导热系数高达 5.225 W/(m·K)。Zeng 等^[26]制备了 EG/正十四醇复合相变材料,其熔融焓为 202.6 J/g,导热系数显著提高,含质量分数 7% EG 时,达到 2.76 W/(m·K)。

3.2.3 石墨烯强化传热

石墨烯是由单层碳原子组成的新型二维碳纳米材料,热导率高达 5 300 W/(m·K),因此近年来的研究中常采用石墨烯或氧化石墨烯(GO)对相变材料进行导热增强。Qi 等^[27]采用 GO 纳米片为支撑材料,PEG 为相变材料,石墨烯薄片(GNP)为导电填料,制备了 PEG/GO/GNP 复合相变材料。当含有质量分数 2% GO 和 4% GNP 时,复合相变材料的导热系数达 1.72 W/(m·K)。Chen 等^[28]用 GO 改性密胺树脂为壁材,正十二醇为相变芯材,通过原位聚合法制备了 GO 改性相变储热微胶囊,经过 100 次热循环测试,相变温度与相变潜热基本不变。添加质量分数 1%的 GO 后,其导热系数增加了 50.2%。

另外,将石墨烯构筑形成宏观尺度上的石墨烯自组装体是当前石墨烯研究的热点,在众多的石墨烯自组装体中,石墨烯气凝胶以其独特的优异性能受到研究者的青睐。石墨烯气凝胶具有多孔结构,孔径分布从几纳米到数十微米,对有机液体有很高的吸附能力,因此将石墨烯气凝胶与相变材料复合,为相变材料增强导热提供了新的路径。Yang等^[29]将PEG与石墨烯气凝胶复合,获得了导热性好、储能密度高、形状稳定性好、具有光-热转换性能的复合相变材料,其导热系数为 $1.43\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相较纯PEG提高了361%。目前,关于相变材料与石墨烯气凝胶的复合研究较少,制备孔径可控的石墨烯气凝胶还存在困难,但随着研究的不断深入,石墨烯气凝胶在储热领域一定会大放异彩。

4 结语

相变材料在缓解能源危机,提倡低碳、节能和保护生态方面具有较高价值,受到了各方面的广泛关注。复合相变材料弥补了单一相变材料的不足,近年来的研究取得了较大的进展,但离规模化应用还有一定距离。今后的研究将集中在以下方面:①提高相变材料的导热性能;②提高复合相变材料的储能密度;③改善相变材料的机械性能;④简化复合相变材料制备工艺、降低生产成本。

参考文献

[1] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 65: 67-123.

[2] Liu L, Su D, Tang Y, *et al.* Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62: 305-317.

[3] Kibria M A, Anisur M R, Mahfuz M H, *et al.* A review on thermo-physical properties of nanoparticle dispersed phase change materials [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 95: 69-89.

[4] Shao J, Darkwa J, Kokogiannakis G. Review of phase change emulsions (PCMEs) and their applications in HVAC systems [J]. *Energy and Buildings*, 2015, 94: 200-217.

[5] Karthikeyan M, Ramachandran T. Review of thermal energy storage of micro- and nanoencapsulated phase change materials [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(7): 541-554.

[6] 莫友彬, 余慧群, 廖艳芳, 等. 石蜡相变储能材料的设计研究进展 [J]. *现代化工*, 2016, 36(8): 50-54.

[7] Aydin A A. Fatty acid ester-based commercial products as potential new phase change materials (PCMs) for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 108: 98-104.

[8] 魏堃, 马焱. 化学法制备相变材料微胶囊的研究进展 [J]. *现代*

化工, 2014, 34(10): 72-75.

[9] 牟绍艳, 路遥. 密胺树脂微球微胶囊的制备及应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2011, 31(2): 17-20.

[10] Zhang H, Wang X. Synthesis and properties of microencapsulated *n*-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8): 1366-1376.

[11] Tumirah K, Hussein M Z, Zulkarnain Z, *et al.* Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nanocomposites for thermal energy storage [J]. *Energy*, 2014, 66: 881-890.

[12] 马艳红. 相变温度可调的储能微胶囊的制备及其性能研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.

[13] Dhaidan N S, Khodadadi J M. Melting and convection of phase change materials in different shape containers: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 449-477.

[14] Kim D, Jung J, Kim Y, *et al.* Structure and thermal properties of octadecane/expanded graphite composites as shape-stabilized phase change materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 95: 735-741.

[15] Yu H, Gao J, Chen Y, *et al.* Preparation and properties of stearic acid/expanded graphite composite phase change material for low-temperature solar thermal application [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 87-92.

[16] Chen F, Wolcott M. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 137: 79-85.

[17] Fang Y, Kang H, Wang W, *et al.* Study on polyethylene glycol/epoxy resin composite as a form-stable phase change material [J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(12): 2757-2761.

[18] 魏堃, 马焱, 汪海年, 等. 化学法合成高分子固-固相变材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2016, 36(6): 55-59.

[19] Mu S, Guo J, Zhang S, *et al.* Preparation and thermal properties of cross-linked poly(acrylonitrile-co-itaconate)/polyethylene glycol as novel form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. *Materials Letters*, 2016, 171: 23-26.

[20] Peng K, Chen C, Pan W, *et al.* Preparation and properties of β -cyclodextrin/4, 4'-diphenylmethane diisocyanate/polyethylene glycol (β -CD/MDI/PEG) crosslinking copolymers as polymeric solid-solid phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 238-247.

[21] Qian T, Li J, Min X, *et al.* Enhanced thermal conductivity of PEG/diatomite shape-stabilized phase change materials with Ag nanoparticles for thermal energy storage [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(16): 8526-8536.

[22] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, *et al.* Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂ composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM) [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 99: 1254-1262.

[23] Kibria M A, Anisur M R, Mahfuz M H, *et al.* A review on thermo-physical properties of nanoparticle dispersed phase change materials [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 95: 69-89.

油污染土壤, KMnO_4 对 TPH 去除效率低于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 高于 H_2O_2 , 这 3 种氧化药剂在土壤中可存在的时间与其对 TPH 去除效率一致^[7]。

高锰酸盐被还原后会产生不溶于水的 MnO_2 , 在污染物浓度较高的区域, 会降低其渗透性^[8]。使用高锰酸盐修复可能会降低土壤 pH, 部分土壤环境 pH 至 3 左右。酸性的 pH 环境可能会使土壤中部分重金属转化为游离态, 从而增强了这部分重金属的迁移性能, 但这些重金属也可能被生成的 MnO_2 所吸附, 其可吸附铝、钴、锌、镍、铅、银、钛、铬等离子^[8]。

1.2 Fenton 试剂氧化技术

H_2O_2 和 Fe^{2+} 的混合体称为 Fenton 试剂, 使用 Fenton 试剂修复土壤时, 一般需要将 pH 调至 3 左右, 因此会造成增加土壤中重金属溶解的风险, 同时也会造成地下水酸化且不利于微生物生长, 这些问题导致 Fenton 试剂的应用受到一定的限制^[9]。

对于稠油含量 8% 的土壤, 采用 Fenton 试剂氧化 2 h 后, TPH 去除率达 31.38%, 胶质去除率 45.22%, 沥青质去除率 51.26%, 胶质的分子质量由 1 841 降至 1 472, 沥青质的分子质量由 5 831 降至 5 073, 此外氧化 30 d 后, 土壤中各类微生物数目均有所增加^[10]。污染土壤与地下水可能会含有 Fe^{2+} , 在实际修复工程中可依据场地状况选择是否加入 Fe^{2+} 活化。江苏一柴油污染场地 TPH 浓度 2 456~8 912 $\mu\text{g}/\text{L}$, 采用体积分数为 8% 的 H_2O_2 溶液 60 m^3 与体积分数为 5% 的 H_2SO_4 溶液 25 m^3 修复, 70 d 后 TPH 浓度降至 1 635~3 789 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[11]。使用 Fenton 试剂修复石油污染土壤时, 土壤中石油烃降解菌数量显著增加, 由于 Fenton 试剂增加了土壤中氧气含量, 促进了微生物生长^[12]。在实际应用中, 提高 H_2O_2 浓度, 过量的 H_2O_2 主要被土壤有机质 (SOM) 消耗, 并不能提高石油烃的氧化效果^[13]。

Fenton 反应为放热反应, 当土壤中存在挥发性有机物时, 需要注意污染物的扩散。且 Fenton 反应可能产生易爆炸气体, 使用时需要注意安全^[14]。

1.3 臭氧氧化技术

O_3 对有机污染物的氧化方式包括直接氧化和自由基氧化。在直接氧化过程中, O_3 分子直接加成在反应物分子上, 形成过渡型中间产物, 然后再转化成最终产物^[15]。在这类反应中, O_3 自分解率的增加, 会降低目标反应物的去除率。在自由基反应过程中, O_3 首先被分解成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 然后再发生自由基氧化。在该类反应中, O_3 自分解作用越强, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基越多, 对目标化合物去除的促进作用也越大。

O_3 的氧化性能强于 KMnO_4 、 H_2O_2 , 可降解 BTEX、PAH 等有机污染物, 其在酸性环境中最为有效, 而在碱性环境中由于 O_3 自身分解较快, 氧化效率较低, 一般理想的 pH 为 5~8^[16]。

研究表明, 石油中各组分与 O_3 反应速率为正构烷烃 < 多环芳烃 < 萘烷 < 甾烷 < 三芳甾烷^[17]。由于甾烷、萘烷为石油组分中较难生物降解的组分, 而正构烷烃较易被生物降解, 因此采用石油组分中正构烷烃与难降解物质, 如甾烷等, 含量比值作为特征参数, 用于衡量原油风化程度, 原油风化程度越高, 特征参数越低, 越不利于生物降解, 经 O_3 处理后的风化原油, 正十八烷烃与植烷比值由处理前 0.3 升至处理后 1.1^[17]。 O_3 修复石油污染土壤后, 生成醛类与有机羧酸类副产物, 比修复前水溶性增大, 更利于生物降解^[18]。美国亚利桑那州一加油站地下储罐泄漏, 地下水中 BTEX 浓度 (苯 5 $\mu\text{g}/\text{L}$, 甲苯 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$, 乙苯 700 $\mu\text{g}/\text{L}$, 二甲苯 10 000 $\mu\text{g}/\text{L}$) 超标, 采用体积分数 5% 的 O_3 注入与 SVE 联合修复 18 个月, 达到修复目标, 修复费用为 72.08 美元/ m^3 ^[19]。

(上接第 19 页)

- [24] Tang Q, Sun J, Yu S, *et al.* Improving thermal conductivity and decreasing supercooling of paraffin phase change materials by *n*-octadecylamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. RSC Advances, 2014, 4 (69): 36584.
- [25] Zhang H, Gao X, Chen C, *et al.* A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 87: 138-145.
- [26] Zeng J, Gan J, Zhu F, *et al.* Tetradecanol/expanded graphite composite form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 127: 122-128.

- [27] Qi G, Yang J, Bao R, *et al.* Enhanced comprehensive performance of polyethylene glycol based phase change material with hybrid graphene nanomaterials for thermal energy storage [J]. Carbon, 2015, 88: 196-205.
- [28] Chen Z, Wang J, Yu F, *et al.* Preparation and properties of graphene oxide-modified poly (melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material *n*-dodecanol for thermal energy storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (21): 11624-11630.
- [29] Yang J, Qi G, Liu Y, *et al.* Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: Thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage [J]. Carbon, 2016, 100: 693-702. ■