

技术进展

相变流体在高密度潜热输送中的研究进展

邹得球^{1,2,3}, 肖睿^{1,2}, 何世辉^{1,2}, 黄冲^{1,2}, 董凯军^{1,2}, 冯自平^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:相变流体由于在相变前后都能保持流动状态, 可以像普通流体一样通过泵和管道系统输送。由于存在固-液相变, 相变流体储能密度及输送密度远高于相同温差下的水, 因此可以使循环流量大幅降低, 从而降低循环能耗, 实现节能。综述了相变乳状液、相变微胶囊、水合物浆在蓄能及潜热输送方面的研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

关键词:相变流体; 蓄热; 潜热输送

中图分类号: TB64; O373

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0015-03

Progress in phase change fluid in field of high-density latent heat transportation

ZOU De-qiu^{1,2,3}, XIAO Rui^{1,2}, HE Shi-hui^{1,2}, HUANG Chong^{1,2}, DONG Kai-jun^{1,2}, FENG Zi-ping^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Lab of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. Graduate School of Chinese Academy Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Phase change fluid can keep its fluidity during the phase change period. So, it can be transported through pipes by pumps. Owing to the solid-fluid phase change, the thermal storage and heat transportation density of phase change fluid are much higher than that of water under the same temperature difference. For given a heat transportation quantity, the mass flow rate and the pump consumption for phase change fluid can be reduced greatly as compared with that for water. Research progress in phase change emulsion, microencapsulated phase change materials and hydrate slurry is also reviewed. Furthermore, the development of phase change fluid is prospected.

Key words: phase change fluid; heat storage; latent heat transport

节能减排是当前社会经济发展的主题之一。在冷、热输送技术的相关领域, 更高的效率、更低的能耗、更少的环境破坏性已经成为技术革新和发展的重要方向。各种高性能的相变流体媒介材料的开发是目前世界各国研究的热门课题。

1 相变乳状液

相变乳状液(PCM Emulsion)是由相变材料液滴悬浮在单相传热流体(如液态水)中而形成的一种均匀相乳状液。由于其中的相变材料在温度变化时会吸收或释放大量的潜热, 同时乳状液又具有良好的流动性, 因此相变乳状液是很受关注的一类潜热输送材料。相变乳状液可分为相变蓄冷乳状液和相变蓄热乳状液。

1.1 相变蓄冷乳状液

相变乳状液中的相变材料多以烷烃类石蜡为主, 根据分子中碳原子数的不同, 烷烃的相变点随着碳原子数量的增加而增加。如正十四烷的相变温度为 5.8℃^[1], 因此非常适合空调系统的温度范围, 目前, 针对中央空调潜热输送技术的相变乳状液基本上都采用正十四烷作为相变材料。相变乳状液中的液相成分为水, 因为石蜡与水之间不相溶, 因此需要采用乳化剂才能制成均匀的浆状两相流体。乳化剂是一种既亲水又亲油的两亲性分子, 亲水基和亲油基分别占据乳化剂分子的两端。在高速搅拌的作用下, 正十四烷被分散成细小的分子团, 然后被乳化剂分子包裹形成细小颗粒并分散到水中, 形成热力学性质稳定的油包水或水包油型乳状液, 其中的相变

收稿日期: 2009-02-18

基金项目: 国家自然科学基金-广东联合基金(U0634005), 科技部“863”计划项目(2006AA05Z254), 中国科学院广州能源研究所所长基金(0807rc)

作者简介: 邹得球(1981-), 男, 博士生; 冯自平(1968-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事空调、蓄能方面研究, 通讯联系人, fengzp@ms.giec.ac.cn。

材料微粒直径都在 $10\ \mu\text{m}$ 级^[2-3]。

日本 Inaba 等^[4-5]、天津大学赵镇南等^[6]、清华大学张寅平等^[7]对十四烷石蜡乳状液的研制、性能测试及其流动与传热理论和实验进行了一系列研究。目前,该技术还停留在实验室试验阶段,未见有在实际工程中的应用报道,主要问题在于长时间使用后存在破乳现象,乳状液稳定性还有待进一步提高。

1.2 相变蓄热乳状液

为了利用 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的蒸汽废热,日本石川岛公司(Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 简称 IHI)率先开展了应用石蜡乳状液储热及潜热输送方面的实验研究。该公司建立了一套中试系统,采用锅炉加热石蜡乳状液模拟代替工业上 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的废热,石蜡乳状液储存的热量对吸收式溴化锂冷冻机的发生器加热,相变石蜡乳状液的相变温度区间在 $84\sim 91\text{ }^\circ\text{C}$ 。据其报道,应用石蜡乳状液储热及潜热输送不仅可以缓解废热和溴化锂冷冻机在时间、空间和强度上的不匹配,与采用水作输送介质比较,由于存在相变储能,储能密度大,在输送相同热量情况下可节约 82% 的泵耗。

在国内,针对蓄热电锅炉及北方供暖系统,文献[8]选取了相变温度区间在 $70\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 、相变潜热为 $203.9\ \text{kJ/kg}$ 的石蜡材料,配制了石蜡乳状液,并对其实际应用的可行性进行了理论计算。

2 相变微胶囊

相变微胶囊是将微胶囊技术应用于复合相变材料制备而得到的新型复合相变材料。在微胶囊中发生相变的物质被封闭在球形胶囊中,从而可有效解决相变材料的泄漏、相分离以及腐蚀性等问题,有利于改善相变材料的应用性能,拓宽相变蓄热技术的应用领域。目前主要有以下 3 种制备方法^[9]。

2.1 原位聚合法

在原位聚合微胶囊体系中,单体在单一相中是可溶的,而聚合物在整个体系中是不可溶的,所以,聚合反应发生在芯材液滴的表面。聚合单体首先产生相对分子质量相对较低的预聚体,当预聚体尺寸逐步增大后,沉积在芯材物质的表面,由于交联及聚合反应的不断进行,最终形成固体的胶囊外壳,生成的聚合物薄膜覆盖住芯材液滴的全部表面。

2.2 界面聚合法

界面聚合工艺是将芯材乳化或分散在一个溶有壳材的连续相中,然后在芯材的表面上通过单体缩

聚反应而形成微胶囊。与原位聚合法不同,在界面聚合法微胶囊化过程中,分散相和连续相二者均能够提供单体,而且 2 种以上不相容的单体分别溶解在不相容的两相中。

2.3 凝聚法

以明胶与阿拉伯树胶等带负电荷高分子为原料,通过复凝聚法在水相中进行微胶囊化,可以包裹许多疏水性材料,制备出具有重要用途的微胶囊。

Chen 等^[10]采用相变材料 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ 为芯材,制备了质量分数为 15.8% 的相变微胶囊,并对其进行了传热性能实验研究,发现在相同热流密度下,与水作输送介质相比,相变微胶囊由于存在相变传热,泵耗可以降低 67.5%。

目前,虽然制备的相变微胶囊在热性能方面能满足一定的要求,但是相变微胶囊也有其自身的缺点,即相变材料封装在胶囊里,传热性能不如乳状液;此外,相变微胶囊制备成本较高,在粒径大小及分布上还不尽人意。因此,相变微胶囊制备方法还有待进一步深入研究,需要进一步优化工艺条件。

3 水合物浆

水合物浆是水(主体分子)和低沸点气体(客体分子)在常压和一定温度下形成的具有特殊分子结构的固态(晶体)复合物。当其被加热到一定温度以上后,水和低沸点气体分离,其化学反应热比水的溶解热大。下面介绍一种有较好应用前景的四丁基溴化铵(简称 TBAB)水合物浆。

四丁基溴化铵是化工行业中经常使用的一种催化剂,被用于空调系统中作为高密度潜热输送和储能材料,这是由日本钢管株式会社(JFE)首先提出的。TBAB 的化学分子结构如图 1 所示,它是一种离子化合物,其中的阳离子是由 4 个丁烷基替代氨根中的 4 个氢原子后形成,阴离子为一价溴离子。

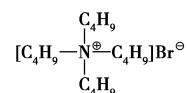
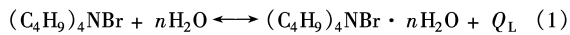


图 1 TBAB 化学分子结构

TBAB 水合物浆是在一定的条件下由水分子和 TBAB 离子之间通过分子作用力形成的类冰的、非化学计量的准笼形透明晶体化合物。其化学式可用 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 来表示。与常规的 CH_4 、 CO_2 等气体水合物不同的是,TBAB 水合物的化学结构是一种不完全封闭的笼状结构,阴离子 Br^- 和水分子共同

形成外层准笼形结构,而体积较大的阳离子 $(C_4H_9)_4N^+$ 则被包围在准笼形结构的中央。

TBAB 水合物的形成和分解过程与冰的形成和分解过程十分相似,在常压以及 $0 \sim 12^\circ\text{C}$ 的温度条件下进行,同时伴随大量的相变潜热。可以用式(1)表示这一可逆过程,当生成水合物时,释放出潜热 Q_L ;当水合物融化分解时,吸收潜热 Q_L ,其中 n 为水合物的水合数。



根据水分子数和晶体结构的不同,TBAB 水合物存在 2 种类型,即 A 型和 B 型^[11-12],图 2 是 2 种 TBAB 水合物晶体的显微照片。

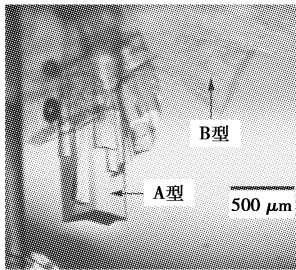


图 2 TBAB 水合物晶体外形

可以看出,A 型晶体呈明显的长条柱状,B 型晶体则棱角模糊,晶体尺度都在 $500 \mu\text{m}$ 以下,2 种晶体都容易碎裂^[13]。2 种水合物的化学参数如表 1 所示。

表 1 A 型和 B 型 TBAB 水合物的化学式

水合物类型	A 型	B 型
化学式	$(C_4H_9)_4NBr \cdot 26H_2O$	$(C_4H_9)_4NBr \cdot 38H_2O$
TBAB 质量分数/%	40.8	32.0

生成的水合物晶体颗粒细微,均匀悬浮于剩余溶液中,形成白色浆状流体,称为 TBAB 水合物浆(简称 CHS)。生成水合物之后,如果继续降低 CHS 的温度,则将有更多的包络化合物从剩余溶液中继续生成,从而使浆状的 CHS 越来越稠,直至全部冻结^[14]。

2005 年,在位于日本横滨的 JFE 鹤见事业部综合大楼完成改造和施工,建设成为世界上第一个 CHS 中央空调系统。该系统同时还考虑了利用 CHS 进行夜间蓄冷。冷负荷面积 $17\,308 \text{ m}^2$,制冷主机为 1 台 633 kW 离心式,蓄冷槽体积 350 m^3 。通过实际运行,该系统的二次循环冷量输送密度达到水的 3 倍,循环流量降低到冷水的 $1/3$,循环能耗实现最大降幅 80% 的效果。此外,原有冷水中央空调系统的

二次循环管道、风机盘管等末端设备全部保留使用,这表明可以直接应用 CHS 潜热输送技术对传统中央空调系统进行改造,而且原有系统的大部分设备无需改动。

截至目前,只有日本的 JFE 实现了 CHS 潜热输送技术的产业化应用,中国科学院广州能源研究所则紧跟其后,开始进行了中试系统的建设和调试^[14]。

4 结语

相变流体是一种新型的储热、储冷及传热介质,在建筑物供暖、热水供应、空调系统、太阳能利用、电力“移峰填谷”、废热和余热回收利用等领域具有广阔的应用前景。随着研究的不断深入,其应用也将向广度和深度发展,今后的研究应放在以下几个方面:

(1)探索新型的符合节能环保要求的相变流体,满足相变流体在不同领域的应用要求。

(2)进一步优化工艺条件,降低制备成本,优化相变流体的各项性能,尤其是化学稳定性,这是相变流体产业化应用的前提条件。

(3)加强基础研究,进一步探索相变流体强化换热传质机理及相变过程中的物理化学过程,在充分认识相变流体本质的基础上,加强化学改性工作,提高相变流体的各项性能,比如,在相变流体中加入纳米粒子,改善相变流体的导热性能等。

参考文献

- [1] He B, Gustafsson M, Setterwall F. Paraffin waxes and their binary mixture as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling system[C]//IEA Annex 10, Phase Change Materials and Chemical Reactions for Thermal Energy Storage, the First Workshop, Adana, Turkey, 1998.
- [2] Yang R, Xu H, Zhang Y P. Preparation, physical property and thermal physical property of phase change microcapsule slurry and phase change emulsion[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 80(4): 405 - 416.
- [3] Inaba H. New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids[J]. International Journal of Thermal Science, 2000, 39: 991 - 1003.
- [4] Inaba H. New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids[J]. Int J Therm Sci, 2000, 39: 991 - 1003.
- [5] Inaba H, Morita S. Flow and cold heat-storage characteristics of phase-change emulsion in a coiled double-tube heat-exchanger[J]. Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME, 1995, 117(2): 440 - 446.
- [6] 赵镇南, 时雨荃, 张毅. 相变乳状液的流变和传热性能研究[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(5): 589 - 592.

(下转第 14 页)

现实意义。

由于反应中生成的 HMF 在水相条件下很容易与水发生水合反应,生成副产物乙酰丙酸和甲酸等,严重影响了 HMF 的收率,如果用由有机相和水相组成的两相反应体系,及时将生成的 HMF 萃取到有机相中,这样在一定程度上可以抑制 HMF 在水相中的水合反应,对提高收率有一定帮助。国外 Dumesic 等^[7]用 HCl 催化果糖反应,收率可达 70% 以上。此外,他们还用不同的质子酸对由聚糖脱水生成 HMF 进行了研究^[3],对影响 HMF 收率和选择性的因素进行了详细考察和分析。研究发现,HMF 收率和溶液 pH、底物种类及初始浓度、萃取剂种类及用量有关。他们不仅对催化单糖反应生成 HMF 进行了研究,还对聚糖如木糖、菊粉、纤维素等进行了研究,发现在质子酸催化下,这些聚糖能降解成单糖,然后再脱水生成 HMF,且选择性和底物转化率都比较好(50%~90%),这样一步反应就可以省去在糖脱水之前进行酸解的分离过程,对于实际生产有着重要的意义。

此外,除用无机酸催化以外,也有学者对用有机酸^[8]如甲酸和乙酸等催化六碳糖进行了研究。浙江大学^[9]用有机酸(甲酸和乙酸)对果糖的脱水反应进行了一定的研究,研究发现,不同种类的有机酸对果糖脱水反应的催化效果不同,HMF 收率和选择性受催化剂种类影响很大。如甲酸可以促进果糖转化生成 HMF,但对 HMF 与水反应生成乙酰丙酸的水合反应也有促进作用,所以在用甲酸催化果糖制备 HMF 时,目标产物的收率没有多大的提高。而有机酸乙酸也可以促进果糖脱水生成 HMF,而且对 HMF 与水发生的水合反应没有明显的促进作用,所以用乙酸作催化剂时,HMF 收率有了明显提高,可达 83%。此外也有研究用草酸^[10]等作催化剂制备 HMF。

国内有学者^[11]在超临界水/甲醇中用硫酸催化葡萄糖进行了一定研究,虽然葡萄糖的转化率可达

100%,但收率较低,可能是 HMF 在此条件下降解成其他小分子化合物。

另外,还有学者^[12]对在高温、高压的超临界液体中无催化剂条件下催化果糖进行了研究,HMF 的收率可达 35% 左右。反应没用其他液体酸或固体酸等催化剂,而果糖就能发生脱水反应,究其原因可能是高温、高压的超临界水具有极强的氧化能力和融合能力,在此条件下,水不但充当溶剂的角色,还是催化果糖脱水反应的催化剂。

用均相酸催化六碳糖进行脱水反应,一般需要高温、高压的反应条件,不利于节能降耗,且反应后还会产生大量的废液,与环境友好的方向背道而驰,而且 HMF 收率中等,很有必要对 HMF 的制备进行更为深入的研究,以寻找更为高效节能的催化体系。

虽然均相催化剂催化六碳糖转化为 HMF 的反应机理比较容易理解,但是副反应较多、选择性较低、反复回收使用困难、生成的 HMF 很容易在酸性水溶液中发生降解及在反应过程中会产生大量废液等缺点,为提高 HMF 的收率和选择性,很有必要发展新的催化体系。

1.2 固体酸催化

目前许多均相酸碱催化剂有逐渐为固体酸碱催化剂所取代之势,这是因为固体催化剂具有易于分离回收,易活化再生,高温稳定性好,便于化工连续操作,且对设备腐蚀性小等特点,这些都有助于降低生产成本,且对环境的危害也比均相酸催化剂的小,用固体酸催化是目前催化剂发展的趋势。

用固体酸催化时,起活性的部位主要是其表面的 Bronsted 酸中心和 Lewis 酸中心,从本质上来说,固体酸碱中心和均相酸催化酸碱中心是一致的,不同的是均相酸催化中心分布均匀,催化剂以相同的活性催化反应,而固体酸催化剂表面的催化活性中心可以调节,即酸度对强度有一定的分布,在同一催化剂上 B 酸和 L 酸共存,且表面上不但可以具有不同

(上接第 10 页)

- [7] 张寅平,王馨,陈斌娇,等. 潜热型功能流体的制备及其传热和流动特性研究进展[J]. 高技术通讯,2006,16(5):485-490.
- [8] 邹得球,宋文吉,肖睿,等. 石蜡球状液储热技术研究进展与应用前景[J]. 现代化工,2008,28(7):12-15.
- [9] 庄秋虹,张正国,方晓明. 微/纳米胶囊相变材料的制备及应用进展[J]. 化工进展,2006,25(4):388-391.
- [10] Chen Binjiao, Wang Xin, Zeng Ruolang, et al. An experimental study of convective heat transfer with microencapsulated phase change material suspension: Laminar flow in a circular tube under constant heat flux [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2008(32):1638-1646.

- [11] Fukushima S, Takao S, Ogoshi H, et al. Development of high-density cold latent heat with clathrate hydrate[C]//NKK Technical Report, No 166, 1999:65-70.
- [12] Shimada W, Ebinuma T, Oyama H, et al. Separation of gas molecule using Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide semi-clathrate hydrate crystals [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42: 129-131.
- [13] Darboret M, Cournil M, Herri J-M. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants[J]. International Journal of Refrigeration, 2005, 28(5):663-671.
- [14] 肖睿. TBAB 包络化合物浆的管内流动和传热特性研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2008. ■