

石蜡/碳纳米管复合相变材料的性能研究

王元明,丁云飞,吴会军

(1. 广州大学土木工程学院, 广东 广州 510006;

2. 广州大学广东省建筑节能与应用技术重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要:针对太阳能烟囱蓄热单元的应用需求,以石蜡为相变材料,向其中添加碳纳米管,通过两步法制备出碳纳米管质量分数分别为0.5%、1%、2%、3%、5%的复合相变材料,并对其热物性及循环稳定性进行了实验研究。结果显示,碳纳米管的添加可以有效提高相变材料的热导率和相变过程的热传递速率,当添加的质量分数为5%时,其热导率达 $0.62 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$,比纯石蜡提高了1.21倍,蓄、放热速率分别比纯石蜡提高了44%、45%;碳纳米管的添加降低了相变材料的相变潜热,当添加的质量分数为5%时,其相变潜热为 170 J/g ,为纯石蜡的81%;石蜡与碳纳米管只是简单的物理复合,且制备的相变复合材料具有较好的循环稳定性。

关键词:石蜡;碳纳米管;相变材料;热物性;稳定性

中图分类号:TB34;TK512+.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0130-05

Performance of paraffin/carbon nanotube composite phase change material

WANG Yuan-ming, DING Yun-fei, WU Hui-jun

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Building Energy Saving and Application Technology, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: According to the application requirement of the solar chimney heat storage unit, five kinds of composite phase change materials (PCM) are prepared by adding different amount of carbon nanotube into paraffin (0.5%, 1%, 2%, 3% and 5%), using two-step way. Their thermal physical properties and cycle stability are tested. The results show that the thermal conductivity and phase change heat transfer rate are obviously improved by adding carbon nanotubes into paraffin. When carbon nanotube mass fraction is 5%, the thermal conductivity is $0.62 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, which is 1.21 times higher than that of pure paraffin. Moreover, heat storage and release rate are improved by 44% and 45% than that of pure paraffin, respectively. The phase change latent heat is reduced because of adding carbon nanotubes. When carbon nanotube mass fraction is 5%, the phase change latent heat is $170 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, which is 81% of the pure paraffin. Paraffin and carbon nanotubes are just simple physical composition, and the composite PCMs have good cycle stability.

Key words: paraffin; carbon nanotube; phase-change material; thermal physical property; stability

利用烟囱效应进行建筑自然通风不仅可以改善室内热舒适环境,而且节约能源^[1-3]。将相变蓄热材料粘附在井道壁,可以蓄存白天的太阳能,晚上相变材料放热加热井道中的空气,实现夜间的自然通风,性能良好的相变材料是太阳能烟囱高效应用的关键。相变蓄热材料主要包括无机物和有机物两大类,由于绝大多数无机物相变蓄热材料具有腐蚀性,且在相变过程中具有过冷和相分离的缺点,影响了其蓄热能力,目前国内外的研究主要集中在有机相变材料领域。Khan等^[4]研究了在相变材料中加入铝、铁、铜、铝硅合金和铅基复合物时,相变材料在固化过程中的热物性,指出固液界面的移动速率很大

程度上取决于加入导热系数与相变材料熔化后的导热系数的比值;Sari等^[5]对石蜡的导热性能进行了研究,制备了石蜡/石墨定性复合相变材料,研究表明,复合相变材料的潜热与纯石蜡相当,当石墨质量分数为10%时,石蜡处于液体状态不会泄露,且其导热系数和纯石蜡相比有显著的提高;Fukai等^[6-7]研究了碳纤维的添加对石蜡传热性能的影响;Elgafy和Lafdi^[8-11]通过融化、搅拌等方法将纳米纤维分散到石蜡中得到纳米碳纤维-石蜡复合物,并对该复合物的传热性能进行研究;Choi等^[12]测试了向石蜡油中加入碳纳米管,发现加入碳纳米管后的复合材料导热率得到了显著的提高。石蜡因具有储热密度

收稿日期:2014-08-10

基金项目:广东省重大科技专项项目(2012A010800048)

作者简介:王元明(1989-),男,硕士生,主要研究建筑节能新材料与新技术,amin1002@163.com;丁云飞(1967-),男,博士,教授,主要研究方向为暖通空调与建筑节能技术,dingyunfei@126.com。

大、几乎无过冷、蒸汽压力低、化学稳定性好且能自成核等优点,而成为中、低温蓄热技术中广泛应用的相变蓄热材料^[13-16]。但是,与多数有机相变材料一样,石蜡存在导热系数低的缺点,在放热过程中,其凝固速率会由于传热而受到限制^[17-18]。针对太阳能烟囱蓄热单元对相变材料的具体要求,笔者制备了石蜡/碳纳米管复合相变材料,并对其热物性及循环稳定性进行了实验研究。

1 材料制备及性能表征

1.1 材料制备

采用两步法制备石蜡/碳纳米管复合相变材料。首先把一定比例的碳纳米管(多壁碳纳米管,直径为10~20 nm,长度为10~30 μm,纯度为95%)与石蜡(58#石蜡)在熔融状态下混合,利用磁力搅拌器均匀搅拌20 min,然后添加分散剂(十二烷基苯磺酸钠),在80℃条件下超声振荡80 min,得到石蜡/碳纳米管复合相变材料。实验共制备6组样品,分别标记为1#~6#,如表1所示。

表1 实验样品

样品号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
碳纳米管质量分数/%	0	0.5	1	2	3	5
分散剂质量/g	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

1.2 性能表征

1.2.1 热导率测试

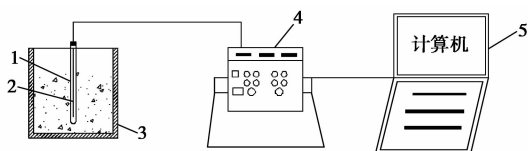
采用热常数分析仪(Hot-Disk, TPS1500, 瑞典)对试样进行热导率测试,每种试样测量3次,结果取平均值。

1.2.2 热分析测试

采用差示扫描量热仪(德国 NETZSCH, STA409PC/PG)对复合相变材料相变温度及其热效应进行测定,升温速率为5℃/min,氮气保护。通过分析软件得到材料的相变潜热、峰值温度以及相变温度。并对6#样品在循环50、100、150、200次后的稳定性进行测试。

1.2.3 蓄/放热速率测试

蓄/放热性能测试实验装置如图1所示。



1—试管;2—热电偶;3—恒温槽;4—数据采集仪;5—计算机

图1 实验装置示意图

将不同试样分别装入干净的试管中,加入材料的体积约为试管体积的2/3处。在试管中心位置安装一个经标定过的0.2 mm的铜-康铜热电偶(测试精度为±0.1℃)。熔化过程:开启恒温水浴槽使温度恒定在70℃,确保材料完全熔化;凝固过程:开启恒温水浴槽使温度恒定在28℃;把装有各试样的试管同时放入水浴槽进行升/降温实验,采用数据采集仪(美国,Agilent 34970)自动记录温度值,采集周期为10 s,同时作出各试样的温度-时间曲线。

1.2.4 循环稳定性测试

相变材料尤其是复合相变材料的使用寿命决定于其循环稳定性。大多数复合材料在经历多次固-液相变后,分子间相互作用力发生改变,基团脱离或游离,使得材料的稳定性和热性能变差,表现为相变温度发生波动,相变潜热大幅降低等。采用傅里叶变换红外吸收光谱分析仪(瑞士,Arcoptix公司)对6#试样固-液相变100次和200次的循环稳定性进行测试比较。

2 结果与讨论

2.1 热导率

测试了6组样品的热导率并将其与纯石蜡进行对比,分析碳纳米管对有机相变蓄热材料导热性能的影响。结果如表2所示。

表2 样品热导率

样品号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
热导 λ [W·(m·K) ⁻¹]	0.28	0.4	0.48	0.54	0.58	0.62
相对值	1	1.43	1.71	1.93	2.07	2.21

从表2可以看出,加入碳纳米管后,复合相变材料的热导率有了明显的提高,当碳纳米管质量分数达到5%时,热导率为0.62 W/m·K,热导率增加了1.21倍。当碳纳米管质量分数增加时,复合相变材料热导率的增加趋势逐渐减缓,这主要是由于当碳纳米管质量分数增加时,碳纳米管之间发生局部团聚造成的。

2.2 热分析

6个试样的DSC曲线如图2所示,从图2可以看出,与纯石蜡一样,各复合相变材料DSC曲线均出现了2个明显的峰,其固-液和固-固相变温度均相近,主峰的峰值温度在60℃左右,次峰的峰值温度在44℃左右,证明石蜡与碳纳米管没有发生化学反应而生成新物质。

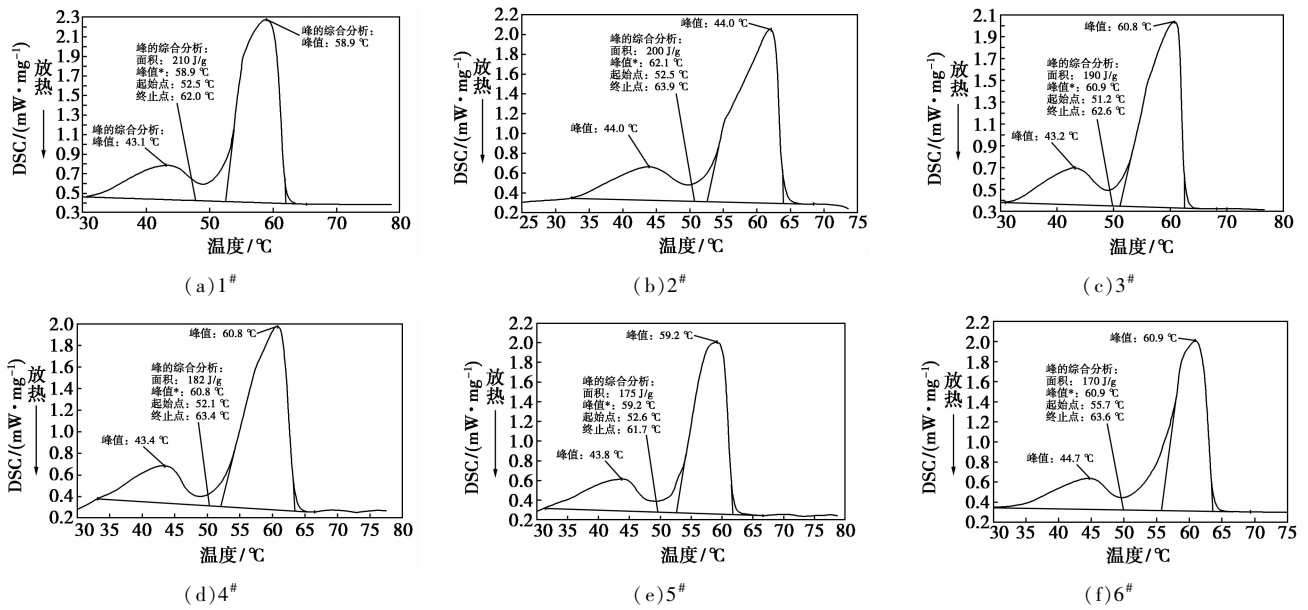


图 2 不同样品的 DSC 曲线

各试样潜热值以及以石蜡为标准的相对值如表 3 所示。由表 3 可知,复合材料的潜热量随着碳纳米管质量分数的增加而下降,当碳纳米管质量分数为 5% 时,其相变潜热为 170 J/g,为纯石蜡的 81%;随着碳纳米管质量分数的增加,潜热值下降的趋势逐渐趋于平缓。

表 3 样品潜热

样品号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$Q/(J \cdot g^{-1})$	210	200	190	182	175	170
相对值	1	0.95	0.90	0.87	0.83	0.81

2.3 蓄/放热性能分析

各试样在蓄/放热过程中温度随时间的变化如图 3 所示,蓄/放热性能测试结果如表 4 所示。从图 3(a)结合表 4 可以看出,随着碳纳米管质量分数的增加,各试样熔化所需的时间缩短,当温度由 25°C 升高到 65°C 时,纯石蜡用时 1 500 s,2# ~ 6# 复合相变材料试样分别用时 1 330、1 190、1 070、960、840 s,蓄热速率分别提高了 11%、21%、29%、36%、

表 4 蓄/放热性能测试结果

样品号	熔化时间/s	相对值	凝固时间/s	相对值
1#	1500	1.00	1280	1.00
2#	1330	1.11	1150	1.10
3#	1190	1.21	1060	1.17
4#	1070	1.29	970	1.24
5#	960	1.36	850	1.34
6#	840	1.44	700	1.45

44%;从图 3(b)结合表 4 可以看出,当各试样温度由 65°C 降到 30°C 时,纯石蜡用时 1 280 s,2# ~ 6# 复合相变材料试样分别用时 1 150、1 060、970、850、700 s,放热速率分别提高了 10%、17%、24%、34%、45%。

由此可见,无论是蓄热还是放热,复合相变材料的蓄/放热时间都比纯石蜡短。一方面,由于碳纳米管具有较高的热导率,因此复合相变材料的蓄/放热过程的传热速率显著增强,缩短了蓄/放热时间;另一方面,复合相变材料的蓄热时间比放热时间长,这是由于石蜡的蓄热为自然对流控制,而放热过程为导热控制,导热系数的提高更有利于强化放热过程的传热。

2.4 循环稳定性分析

将 6# 试样在差示扫描量热仪中以 5°C/min 的升温速率由 20°C 升高到 90°C 使其熔化。对经历 50、100、150、200 次熔化-凝固过程后的 DSC 曲线进行对比分析。结果如图 4 ~ 图 6 所示。

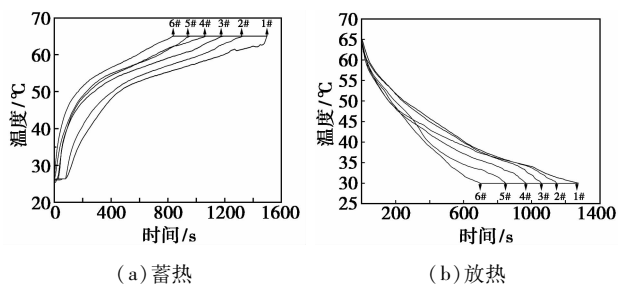


图 3 不同样品的蓄/放热曲线

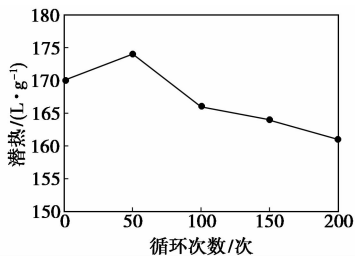


图4 循环次数对潜热的影响

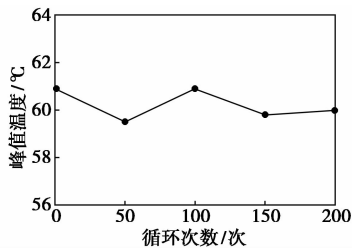


图5 循环次数对相变温度的影响

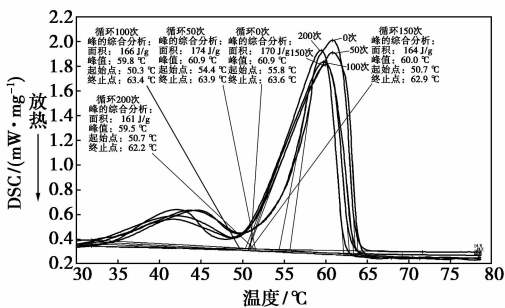


图6 不同循环次数下的 DSC 曲线

由图4可以看出,经历多次熔化-凝固循环后复合相变材料的相变潜热值变化不大,对于熔化过程,约减少了5.2%;由图5可以看出,经历多次熔化-凝固循环后复合相变材料的相变峰值温度变化也不大,熔化过程的相变温度在59.5~60.9℃之间,约减少了2.2%。由图6可以看出,复合相变材料在经历过多次熔化-凝固循环后,峰型并没有发生明显的变化,固-固相变峰的位置和固-液相变峰的位置在图中几乎重合。由此可以证明采用两步法制备出来的石蜡/碳纳米管复合相变材料在多次相变过程中热性能变化不大,材料具有较好的稳定性。

2.5 红外吸收光谱分析

1[#]和6[#]试样的 FTIR 光谱图如图7所示。

由图7可以看出,石蜡属于烷烃类,在2800~3100 cm⁻¹及1460 cm⁻¹等处有烷基的特征吸收峰。红外光谱理论上将400~1300 cm⁻¹波数范围称为指纹区,图中650 cm⁻¹吸收峰处在固体石蜡的指纹区,为(CH)基团(>4)中C—H键面外弯曲振

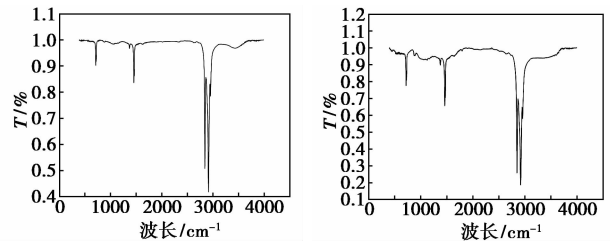
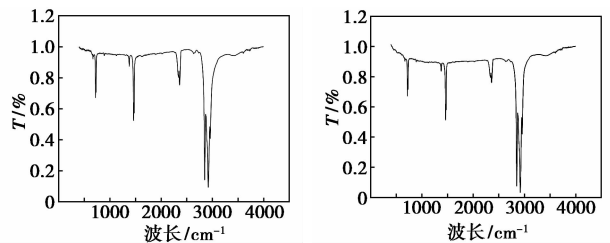


图7 样品的红外吸收光谱图

动吸收谱带(尖锐的吸收窄带);2900 cm⁻¹吸收峰为CH基团的C—H反对称伸缩振动吸收谱带;1460 cm⁻¹为CH的C—H弯曲振动吸收谱带。从图中吸收峰位置来看,碳纳米管的添加并没有影响到石蜡的分子结构,二者为物理复合,没有新的物质生成。

6[#]试样不同循环次数的 FTIR 图如图8所示。

图8 6[#]样品循环次数对 FTIR 光谱图的影响

从图8中可以看出,经过100次和200次循环后,试样的吸收谱仍处于相同的位置。结合样品循环前(如图7)和循环后(如图8)可以看出,材料吸收谱处于相似的位置,仅在指纹区产生较多的杂峰,这是因为某些C—H键断裂产生的影响。总的来说,石蜡/碳纳米管复合相变材料的化学结构没有受到反复蓄/放热循环的影响,即该试样在循环200次后仍然可以保有良好的热性能,复合相变材料具有较好的循环稳定性。

3 结语

针对太阳能烟囱蓄热单元的应用需求,制备了石蜡/碳纳米管复合相变材料,碳纳米管的添加可以有效提高相变材料的热导率和相变过程的传热速率,当添加的质量分数为5%时,其热导率达0.62 W/m·K,比纯石蜡提高了1.21倍,蓄、放热速率分别比纯石蜡提高44%、45%;碳纳米管的添加降低了相变材料的相变潜热,当添加的质量分数为5%时,其相变潜热为170 J/g,为纯石蜡的81%;石蜡与碳纳米管只是简单的物理复合,且制备的相变

复合材料具有较好的循环稳定性。

参考文献

- [1] Arce J. Experimental study for natural ventilation on solar chimney [J]. *Renewable Energy*, 2009, 30:1 - 7.
- [2] Lucas I B, Hoese & L, Pontoriero D. Experimental study of passive systems thermal performance [J]. *Renewable Energy*, 2000, 19 (1):39 - 45.
- [3] Bacharoudis E, Vrachopoulos M G. Study of the natural convection phenomena inside a wall under a heat flux [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(13):2266 - 2275.
- [4] Khan M A, Rohatgi P K. Numerical solution to a moving boundary problem in a composite medium [J]. *Number Heat Transfer*, 1994, 25:209.
- [5] Sari A, Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material [J]. *Apple Thermal Eng*, 2007, 27: 1271.
- [6] Fukai J, Kanou M, Kodama Y. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers [J]. *Energy Conversion and Management*, 2000, 41(14):1543 - 1566.
- [7] Bara A, Spiga M. Discharge mode for encapsulated PCMs in storage tanks [J]. *Solar Energy*, 2003, 74:141 - 148.
- [8] Lafdi K, Elagafy A. Effect of carbon nanofiber additive on thermal behavior of phase change materials [J]. *Carbon*, 2005, 43(15): 3067 - 3074.
- [9] Lafdi K, Mesalhy O, Shaikh S. The effect of surface energy on the heat transfer enhancement of paraffin wax/carbon foam composites [J]. *Carbon*, 2007, 45(11):2188 - 2194.
- [10] Wang J F, Xie H Q, Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes [J]. *Thermal Chimica Acta*, 2009, 488(1/2):39 - 42.
- [11] Wang J F, Xie H Q, Xin Z. Thermal properties of heat storage composites containing multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(11):113537.
- [12] Choi S U S, Zhang Z G, Yu W. Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspension [J]. *Applied Physics Letter*, 2001, 79(14):2252 - 2254.
- [13] Hasnain S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies Part I heat storage materials and techniques [J]. *Energy Conversion and Management* 1998, 39(11):1127 - 1138.
- [14] Hadjiev M, Kanev St Argirov J. Thermal physical properties of some paraffin applicable to thermal energy storage [J]. *Solar Energy Storage Materials and Solar Cells*, 1992, 27:181 - 187.
- [15] Bhattacharya S, Jana C. Renewable energy in India: Historical developments and prospects [J]. *Energy*, 2009, 34(8):981 - 991.
- [16] Koblinski P, Eastman J A, Cahill D G. Nanofluids for thermal transport [J]. *Materials Today*, 2005, 8(6):36 - 44.
- [17] Sharma A, Tyagi V, Chen C. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2):318 - 345.
- [18] Salaun F, Devaux E, Bourbigot S. Influence of the solvent on the microencapsulation of an hydrated salt [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(4):964 - 974. ■

霍尼韦尔 UOP 为中石油提供氢气提纯技术

2014 年 12 月 19 日,霍尼韦尔 UOP 宣布,中国石化广西石化公司将在其位于广西钦州的新建炼油装置中采用 UOP 先进的氢气提纯工艺技术。

在 UOP 本地服务团队的支持下,中石油广西石化成功开车了一套 UOP Polybed™ PSA 变压吸附装置,用于氢气提纯。氢气是现代化炼厂工艺流程中的一项重要原料,对生产清洁运输燃料,例如柴油、汽油和航煤等至关重要。中石油广西石化是中国大型国有企业中国石化天然气集团的下属子公司。

中石油广西石化 PSA 变压吸附装置,原料来自蒸汽转化,制氢能力为 14 万 m³/h。除 PSA 变压吸附技术外,中石油广西石化还采用了多项 UOP 工艺技术生产高质量燃料,包括 UOP CCR Platforming™ 连续重整

技术,Unicracking™ 两段加氢裂化技术,Unionfining™ 加氢处理技术,Penex™ 异构化技术以及流化催化裂解技术。

Polybed PSA 变压吸附系统是撬装的模块化装置,拥有一套完整的硬件设备、吸附剂、控制系统以及工艺技术。该工艺采用 UOP 专利吸附剂,在高压环境下吸附含氢废气中的杂质并随后在低压状态下脱除。UOP 变压吸附系统能够提供高达 99.95% 的在线可靠性以及 99.9% 的氢气纯度。

除了应用于蒸汽转化反应生成的气体以及炼厂尾气来回收并提纯氢气之外, Polybed PSA 变压吸附装置还可以用于诸如乙烯、甲醇装置所产生的尾气以及部分氧化/合成气等气源来生产氢气。(樊钊宏)