

适于温室生产的无机盐复合相变材料热性能的测试

王宏丽^{a,b},李 凯^c,王 剑^a,张立明^b

(西北农林科技大学 a 园艺学院,b 机械与电子工程学院,c 水利与建筑工程学院,陕西 杨凌 712100)

【摘 要】 【目的】研制适用于温室生产的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 复合相变材料。【方法】以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为原材料,将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 按 5 种不同的质量配比 (7 : 3,6 : 4,5 : 5,4 : 6,3 : 7) 混合,制备复合相变材料,用差式扫描量热仪 (DSC) 测量其热物理性能。【结果】 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 质量配比为 7 : 3,6 : 4 和 5 : 5 的复合材料,凝固放热温度过低,3 : 7 的复合相变材料熔解吸热温度又偏高,均不适合于温室生产;4 : 6 的复合相变材料相变温度及潜热值可满足植物生长的要求。【结论】 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 质量比例为 4 : 6 的复合相变材料适用于温室生产。

【关键词】 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 相变温度; 相变潜热

【中图分类号】 S625.3 【文献标识码】 A 【文章编号】 1671-9387(2008)03-0141-04

Thermal properties testing of compound phase change material
of inorganic salts suitable for greenhouse

WANG Hong-li^{a,b}, LI Kai^c, WANG Jian^a, ZHANG Li-ming^b

(a College of Horticulture, b College of Mechanical and Electnmcis Engineering,

c College of Water Resources and Architecture Engineering, Northwest A&University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】The test is to explore new compound PCM composed of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ for greenhouse. 【Method】 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ are chosen to make new phase change material mixing in the mass proportion of 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5, 4 : 6 and 3 : 7 and analyse their thermal properties by Differential Scanning Celemeter (DSC). 【Result】The concreting temperature of mass proportion new compound materials of 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 is too low to be used in greenhouse, while the melting temperature of new compound PCM of 3 : 7 is too high to be used. The transition temperature and latent heat of new one of 4:6 meet the need of plant growth. 【Conclusion】The sample in the mass proportion of 4 : 6 of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ is suitable for greenhouse.

Key words: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; transition temperature; heat of fusion

相变材料 (Phase Change Materials, PCMs) 储热是利用材料在相变化 (固-固、固-液、固-气) 过程中吸收或放出大量的潜热量, 而温度变化很小的特性来储热的。其中, 固-固和固-液相变的体积变化小, 易于应用, 故这类相变材料是应用研究的重

点^[1-2]。Lane^[3]、Lorsch 等^[4]、Abhat^[5] 和 Farid 等^[6] 分析了大量相变材料的性质, 发现可用作储热材料的只是其中的一小部分。一般固-固相变材料的价格较贵, 所以经济的相变材料主要是固-液相变材料。当温度升高时, 固-液相变材料吸收热量由固

* 【收稿日期】 2007-10-08
【基金项目】 国家科技支撑计划 (2006BAD28B07-5); 西北农林科技大学人才基金 (01140507)
【作者简介】 王宏丽 (1966—), 女, 陕西澄城人, 副教授, 硕士, 主要从事温室节能研究。E-mail: daisy. h. wang@gmail. com
【通讯作者】 李 凯 (1964—), 男, 陕西蓝田人, 副教授, 硕士, 主要从事建筑材料研究。E-mail: likaixn@126. com

态变为液态;当温度下降时,由液态又转化为固态,放出热量。将这种材料用于温室,不仅可以调温蓄热,延长温室使用时间,而且可以充分利用太阳能,降低温室的运行费用,提高温室的生产效益。

用于温室储热的相变材料,除可调温外,还应能满足植物生长需要的条件,即其相变温度必须在植物生长的合宜温度附近;潜热值大,体积膨胀率小;不能从围护结构中泄露,长期循环不变质,与温室建材相容性好;能在恒定温度下熔化及固化,而且必须是可逆相变,不发生过冷现象;具有化学稳定性和低降解性质;无腐蚀性、无毒、非燃、不爆炸;经济性好。目前,应用于建筑围护结构的相变材料主要有六水氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[7-8]、十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)^[9-10]、聚乙二醇(PEG)^[11-12]和石蜡等^[13-14]。

如果同时考虑植物的生长需要和冬夏季气温的差异,上述任何一种相变材料的相变温度都无法直接用于温室生产,需要开发适用于温室生产的新的相变材料。无机盐类相变材料价格低廉,且具有混合后可以改变相变温度的特性。本试验选择 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为原材料,以不同的配比混合制备新的相变材料,并采用差式扫描量热仪对其相变温度和相变潜热值进行了测定,以期寻求可用于温室生产的复合相变材料。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

1.1.1 试剂 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 500 g 瓶装,纯度 99.7%,西安试剂化工厂生产。无水碳酸钠,500 g 瓶装,纯度 99.8%,天津市凯通化学试剂有限公司生产; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,自制,在约 60 °C 水浴条件下,将无水碳酸钠直接溶解在水中,水量为结晶水摩尔比的 1.8 倍,搅拌同时常温冷却即得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

1.1.2 仪器 差示扫描量热仪 DSC Q1000 V9.0 Build 275,美国 TA 公司制造,灵敏度:0.2 μW ,温度准确度 ± 0.1 °C,加热速率 0.01~200 °C/min;HANGPING FA1604S 型电子天平,上海天平仪器厂生产,称量精度为 0.01 mg。

1.2 复合相变材料的制备

将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 按照质量比 7:3、6:4、5:5、4:6 和 3:7 的比例称取 100 g,即分别称取 70,60,50,40 和 30 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与 30,40,50,60 和 70 g 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 混合,加热熔解,搅拌均匀,自然冷却凝固即得试样,

分别记为试样 1~5 号,放入材料袋中备用。

1.3 复合相变材料热性能的检测

将试样以 19.95 °C/min 的速度,从 -50 °C 升温至 50 °C,然后又从 50 °C 降温至 -50 °C,用差式扫描量热仪分别测试 5 个试样的相变温度和潜热值,以试样的温度为横坐标,以随时间变化的热流密度为纵坐标,绘制热流密度随温度变化的曲线(DSC 曲线),热流密度为负值时相变材料处于吸热升温熔解过程,为正值时处于放热降温凝固的过程,分析复合相变材料的相变温度和相变潜热值变化规律。

2 结果与分析

2.1 1 号复合相变材料的热性能分析

从图 1 可看出,当试样 1 的温度升高到 27.98 °C 时,其吸热热流密度达最大值,整个吸热过程的潜热值为 140.3 kJ/kg;而当试样 1 的温度降至 -3.52 °C 时,其放热热流密度达到最大。对植物而言,一般生长温度在 10 °C 以上,而试样 1 放热的温度过低,所以本配比不适于温室生产。

2.2 2 号复合相变材料的热性能分析

由图 2 可以看出,当试样 2 的温度升到 32.4 °C 时,热流密度达第一个峰值,至 39.99 °C 达到另一个吸热热流峰值。随后将试样均匀降温,当温度降到 4.74 °C,其凝固放热热流密度最大,潜热值为 50.17 kJ/kg。试样 2 与试样 1 类似,放热温度过低,达不到温室植物生长需要的温度,不适于温室生产。

2.3 3 号复合相变材料的热性能分析

由图 3 可以看出,试样 3 与试样 2 的热流密度变化趋势和吸放热过程非常相似,且熔解和凝固时的温度也接近。试样 3 的温度为 33.11 °C 时,熔解速度最快,熔解热为 28.03 kJ/kg。试样 3 的温度降至 4.74 °C 时,热流密度最大,放热潜热为 44.84 kJ/kg。所以,与试样 2 一样,试样 3 也不适合于温室生产。

2.4 4 号复合相变材料的热性能分析

由图 4 可看出,无论是吸热升温熔解的过程,还是放热降温凝固的过程,试样 4 的热流密度均有 2 个大的变化区域,均分 2 个阶段。当试样 4 的温度升高到 22.19 °C 时开始熔解,在 25.19 °C 时,吸热热流密度达到峰值其潜热值为 26.91 kJ/kg;第 2 个阶段开始于 36.84 °C,潜热值为 34.15 kJ/kg,在 39.67 °C 时其吸热热流密度达最大值,总的吸热值为 61.07 kJ/kg。而对于降温放热过程,第 1 阶段的降温凝固从 19.86 °C 开始,在 17.44 °C 时放热热流密度达到

最大值,潜热值为 35.25 kJ/kg;第二阶段从 8.65 ℃ 开始,在 6.39 ℃ 时,热流密度达最大值,潜热值为 26.03 kJ/kg,总放热为 61.28 kJ/kg,并且试样 4 的相变温度也与温室内植物的生长环境温度相切合

(一般植物的生长温度为 15~23 ℃^[15])。所以试样 $4\ m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 4 : 6$ 适合于温室生产。

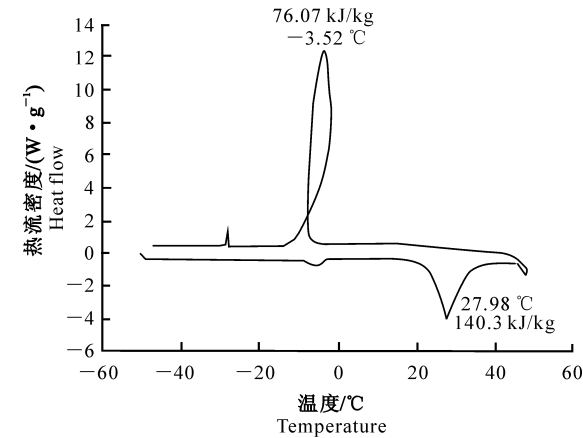


图 1 1 号复合相变材料的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC profile of compound PCM No. 1

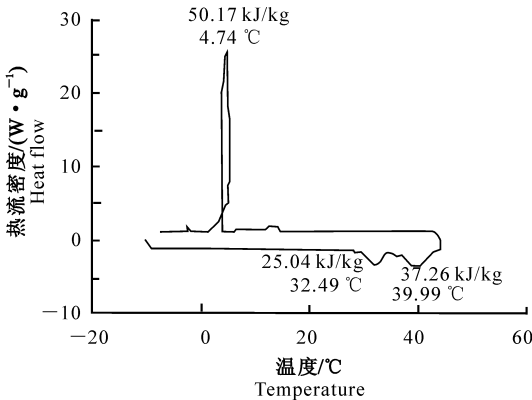


图 2 2 号复合相变材料的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC profile of compound PCM No. 2

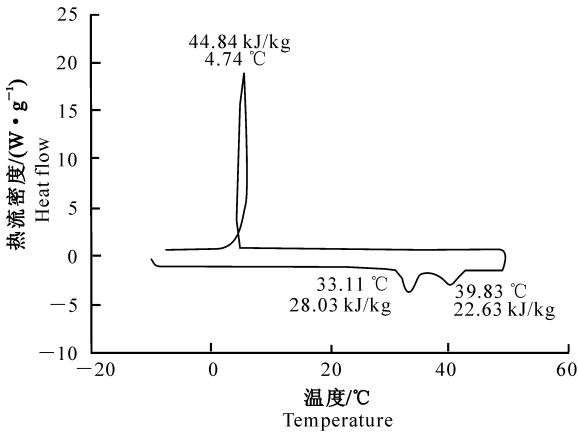


图 3 3 号复合相变材料的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC profile of compound PCM No. 3

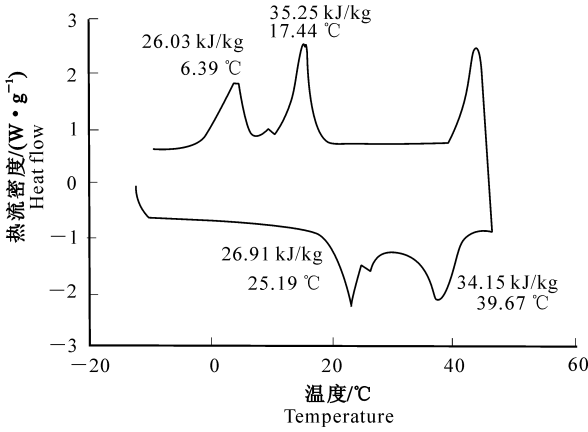


图 4 4 号复合相变材料的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC profile of compound PCM No. 4
℃ 时,开始吸热,到 33.30 ℃ 时热流密度最高,其潜热值为 91.66 kJ/kg;降温过程中,当温度降到 13.24 ℃ 时开始相变,在 12.66 ℃ 时热流密度最高。从潜热值相变温度来看,5 号复合相变材料的储热密度和吸热温度均较高,不能满足植物生长需要的环境温度,所以不适合用于温室生产。

3 讨论与结论

1)从 DSC 曲线可看出,当复合材料中 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 所占质量比例高于或等于 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7 : 3,6 : 4,5 : 5) 时,复合材料的凝固温度均较低,并且随着 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 含量的增加,凝固温度

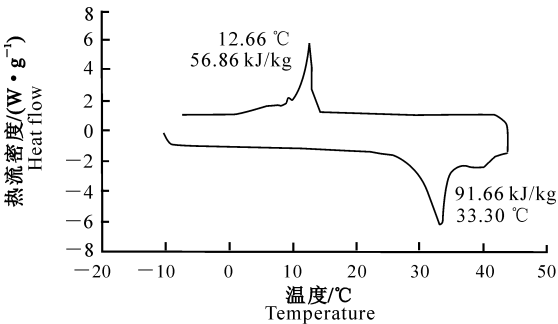


图 5 5 号复合相变材料的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC profile of compound PCM No. 5

2.5 5 号复合相变材料的热性能分析

从图 5 可以看出,当试样 5 温度升高到 29.94

逐渐升高,从 $-3.52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 一直上升到 $12.66\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 有利于提高材料的凝固温度。

2)除 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 按质量比 $7:3$ 和 $4:6$ 配比,复合材料的熔解温度相对较低(分别为 $23.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $22.19\text{ }^{\circ}\text{C}$)外,其他配比相变材料的熔解温度均在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,其原因目前尚不清楚。

3)从复合相变材料的相变温度和潜热值来看, $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) : m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 4 : 6$ 的复合相变材料具有合适的相变温度和潜热值,适合温室生产使用。为了得到适合于不同植物生长的合宜相变温度,有必要在该配合比的附近再做调整,开展进一步的研究。

[参考文献]

- [1] 张寅平,胡汉平,孔祥冬,等.相变储能—理论 and 应用[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1996:8-30.
Zhang Y P, Hu H P, Kong X D, et al. Phase change storage-theory and application [M]. Hefei, Anhui: China Sci-tech University Press, 1996: 8-30. (in Chinese)
- [2] 姜 勇,丁恩勇,黎国康.相变储能材料的研究进展[J].广州化学,1999(3):48-54.
Jiang Y, Ding E Y, Li G K. Progress in studies of phase change materials for heat energy storage [J]. Guangzhou Chemistry, 1999(3): 48-54. (in Chinese)
- [3] Lane G A. Solar heat storage; latent heat materials; vol. I [M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1983.
- [4] Lorsch, H G, Kauffman, K W, Denton, J C. Thermal energy storage for heating and air conditioning, future energy production system [J]. Heat Mass Transfer Proc, 1976, 1: 69-85.
- [5] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage; heat storage materials [J]. Solar Energy, 1983, 30(4): 313-332.
- [6] Farid M M, Khudhair A M, Razack, et al. A review on phase change energy storage; materials and applications [J]. Energy Conversion & Management, 2004, 45: 1597-1615.
- [7] Jaffrin A, Cadier P. Latent heat applied to horticulture-La Boronne solar greenhouse [J]. Solar Energy, 1982, 38(4): 313-

321.

- [8] 沈学忠,张仁元.相变储能材料的研究和应用[J].节能技术, 2006, 5(24): 460-463.
Shen X Z, Zhang R Y. Study progress and application of phase change energy storage materials [J]. Energy Conservation Technology, 2006, 5(24): 460-463. (in Chinese)
- [9] 文越华,张公正,王正刚. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 复合相变储冷体系的热力学性质[J].北京理工大学学报,1999,19(6):778-781.
Wen Y H, Zhang G Z, Wang Z G. Thermodynamic properties of sodium sulfate-based complex phase-change cool storage system [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1999, 19(6): 778-781. (in Chinese)
- [10] 戴 彧,唐黎明.相变储热材料研究进展[J].化学世界,2001(12):662-665.
Dai Y, Tang L M. Research and development of phase change material (PCM) used as heat storing material [J]. Chemical World, 2001(12): 662-665. (in Chinese)
- [11] 张 伟,黄荣荣,俞 强,等.高分子固-固相转变储能材料的研究进展[J].现代塑料加工应用,2003,6(15):52-56.
Zhang W, Huang R R, Yu Q, et al. Research progress on solid-solid phase transition polymer materials for thermal energy storage [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2003, 6(15): 52-56. (in Chinese)
- [12] Takakura T, Nishina H. A solar greenhouse with phase change energy storage and a microcomputer control system [J]. Acta Hort, 1981, 115: 583-590.
- [13] Athienitis A K, Liu C, Hawes D, et al. Investigation of the thermal performance of a passive solar test-room with wall latent heat storage [J]. Building and Environment, 1997, 5(32): 405-410.
- [14] 陈爱英,汪学英,曹学增.相变储能材料的研究进展与应用[J].材料导报,2003,5(17):42-72.
Chen A Y, Wang X Y, Cao X Z. Research and application of phase change material (PCM) used as energy storing material [J]. Materials Review, 2003, 5(17): 42-72. (in Chinese)
- [15] 张福燧.设施园艺学[M].4版.北京:中国农业大学出版社, 2001:1-347.
Zhang F M. Protected horticulture [M]. Fourth Edition. Beijing: China Agriculture University Press, 2001: 1-347. (in Chinese)