

文章编号:1000-582X(2004)08-0113-03

共晶盐低温蓄冷材料的实验*

李兴仁,童明伟,吴碧容

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400030)

摘要:根据热力学原理筛选了适合工业低温相变蓄冷的共晶盐,并对其中的两种共晶盐进行了凝固和融解实验,通过实验分析了共晶盐的凝固点、熔点、过冷度、相变过程中是否有相分层及热稳定性等热学性能。测试结果表明:这两种共晶盐都有望成为比较合适的低温蓄冷材料。

关键词:共晶盐;蓄冷材料;低温蓄冷

中图分类号:TK124

文献标识码:A

当今世界能源消耗逐年增加、环保意识逐渐增强,应用蓄冷技术具有很大的社会效益和经济效益,不仅表现在平衡电网峰谷负荷上,还可减少制冷机组装机容量、享受夜间优惠电价,为用户带来效益。由于相变蓄冷过程是一近似等温过程,相变潜热较显热大得多,易控制,因而是蓄冷系统的首选形式。目前,相变蓄冷技术主要应用于建筑物的制冷空调,随着蓄冷技术的不断发展,可望扩展到其它民用和工业制冷领域,以至节能、区域能源联供系统等方面,其前景广阔,研究开发的意义重大^[1-2]。

一些水-盐体系在一定条件下形成共晶盐时具有适宜蓄冷的共晶温度和较大的热效应,引起研究者的注意。然而这种蓄冷材料存在一些缺点,如相变凝固时会出现过冷现象,且材料易老化变质,蓄冷性能易发生衰减等^[3]。由于这些缺点可在蓄冷材料中加入一些添加剂得以改善,其较低的相变温度能满足工业的低温要求,仍可被应用。笔者选择2种适于冷冻冷藏的共晶盐蓄冷材料,测定其有关热学性能。

1 共晶盐蓄冷原理

共晶盐发生固液相变时要吸收大量的潜热(放出冷量),共晶盐相变蓄冷就是先把这部分冷量储存起来,需要时再释放。为了研究蓄冷材料的相变特性,必须应用热力学知识对物质的状态平衡关系进行描述,因而有必要对水盐共晶体系的相图进行了解。

共晶系是每单一组元在发生固-液相变时只有1个相变点,混合物组元互不发生化学反应、固态完全不互溶、液态完全互溶的相变晶系。

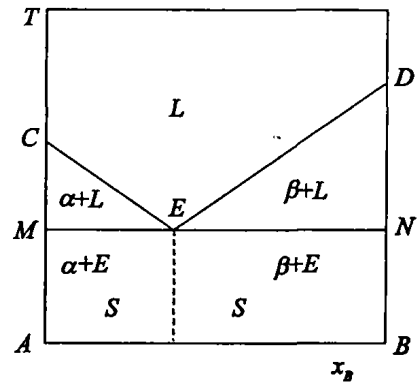


图1 二元共晶系相图
(L-液相,S-固相,E-共晶)

图1为典型的二元共晶系相图。这里 α 、 β 分别代表组元A、B的固相。根据凝固点降低定律,“溶质溶于溶剂中制成溶液时,只要溶质和溶液不形成固溶体,在某一浓度范围内,溶液的凝固点降低,而且溶质的浓度愈大,溶液的凝固点愈低^[4]。”纯A的凝固点在C,由于加入溶质B,A的凝固点沿CE线随B成分的增加逐渐下降直至E。同样,B的凝固点也沿DE下降直至E。在E点,两组元同时结晶下来,形成具有确定组分的A和B的固态低共熔混合物,E点因此被称为共晶点(Eutectic)。CE、ED线以上的区域均为液相,故CE、ED线称为液相线。CE和ME线之间为固相A与液相平衡共存的两相区,DE和NE线之间为固相B与液相平衡共存的两相区。MEN线以下的区域为固相A与固相B共存的两相区,故MEN线称为固相线,也是三相线。E点为2条液相线与固相线的交点,它是液相能够存在的最低温度,据相律可标出E点的自由度为0, $f = K + \Phi + 1 = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$,即E点具有固

* 收稿日期:2004-03-02

作者简介:李兴仁(1978-),男,辽宁铁岭人,重庆大学硕士研究生,主要从事低温相变蓄冷方向研究。

定不变的温度与组分^[5]。

由于以共晶点 E 比例混合的相变介质性能稳定,且与纯物质的相变性能一样,具有确定的单一溶点和融解热,故而在应用中,特别受到青睐。

2 实验部分

2.1 蓄冷材料的凝固点、融点及过冷度

选用可溶性无机盐作为共晶点控制剂,所用试剂均为分析纯剂,加入蒸馏水溶解。选取 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系加以说明。在室温下配制从纯溶剂至饱和的不同浓度盐水溶液若干组,用电动增力搅拌器充分搅拌至盐全部溶解,各取 100 mL 溶液放入 100 mL 烧杯中。在烧杯中心位置布置 1 个经过标定的铜-康铜热电偶进行温度测量,把烧杯放入温度为 $-36\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻室进行冷却降温。热电偶的电信号由 ADAM4000 系列数据采集控制模块输入计算机,由 Advantech VisiDAQ 组态软件实时显示和记录相应的温度值,测量精度为 $\pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$,数据采集的时间间隔为 60 s。

测试过程中,蓄冷材料的温度将持续下降至其凝固点,再降至共晶温度,最后接近冷冻室温度。此时整个蓄冷材料全部被冻结,凝固实验结束。然后将其从冷冻室取出,暴露在室温空气环境中吸热升温,烧杯内的蓄冷材料温度开始慢慢上升至其融解点。在融解点范围内,其温度上升减缓,当整个蓄冷材料都融解完后,其温度上升加快。

由记录的温度值分别做出每组数据的温度-时间曲线,在曲线上可以读出蓄冷材料的凝固点、融点、过冷度及温度变化的转折点。

2.2 蓄冷材料的相分离

相分离是由于共晶盐融化后,盐晶体的密度比水大,沉于容器底部,水浮于上部,再凝固时盐溶液的浓度减少,低于共晶浓度,导致相变温度和相变潜热发生变化。实验结束后,观察烧杯底部是否有盐析出(出现沉淀)。

2.3 蓄冷材料的热稳定性

为了测试该蓄冷材料的热稳定性,首先将其冷却到凝固点以下,然后再加热到 $15\text{ }^\circ\text{C}$,这样反复进行冷却、加热循环 50 次,看其凝固点是否发生改变。

3 实验结果与分析

3.1 温度-时间曲线及相图

根据实验数据绘出凝固过程和融化过程的温度-时间曲线,观察各相变体系凝固和融解的特性。其中具有共晶浓度的盐溶液的温度-时间曲线如图 2~3 所示,其配比情况见表 1。

表 1 无机盐与水配比

蓄冷材料	水-盐体系	共晶浓度/%
1	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	19.5
2	$\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	23.0

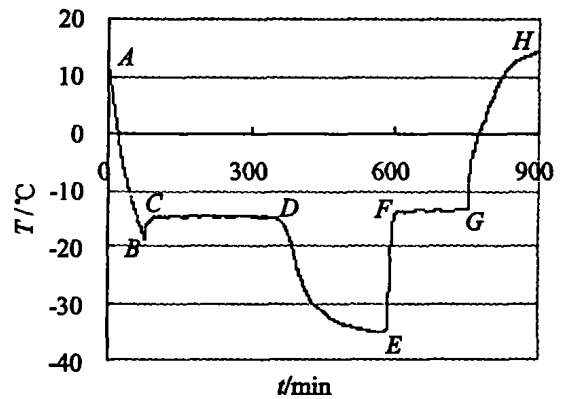


图 2 蓄冷材料 1 温度-时间曲线

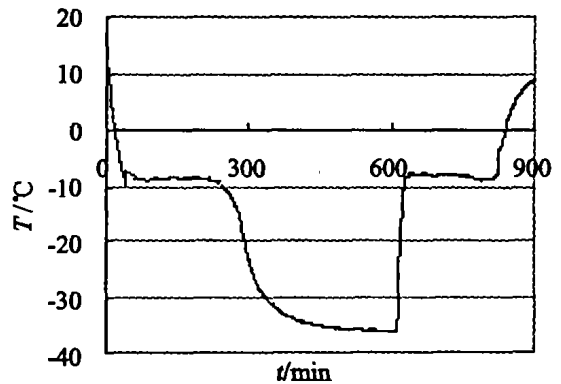


图 3 蓄冷材料 2 温度-时间曲线

从图 2 可以看出,开始时放出固态显热,盐水溶液放热速率较大,温度下降很快。当温度降到最低点 B 时,结晶开始,温度立即回升至 C 点,随后是个相对稳定的阶段,温度几乎不变,这一阶段持续时间较长,至 D 点结晶完全。温度继续下降,放出固态显热,至 E 点蓄冷过程结束。开始融冰,在很短的时间内,共晶盐温度上升至 F 点的融冰温度,定温放冷, G 点共晶盐全部融化成液体,温度上升直至 H 点,放冷过程结束。

根据实验数据分别绘出不同浓度的盐水溶液在冷却过程中温度-时间曲线,即得“步冷曲线”。当体系内没有相变时,步冷曲线是均匀的;当体系内有相变发生时,步冷曲线上将会出现转折点或水平部分,这就是相区的交界点。把步冷曲线中固体开始析出及溶液全部凝固的温度对组份的关系作图,即得相图。图 4 为蓄冷材料 1 和 2 的相图,其中横坐标为无水盐的质量百分比浓度,纵坐标为温度($^\circ\text{C}$)。

3.2 结果及分析

从图 2 和 3 中可以得到各蓄冷材料的凝固温度(T_c)、融解温度(T_f)和过冷度。实验结束后观察烧杯中溶液,看是否出现相分离现象。实验结果见表 2。

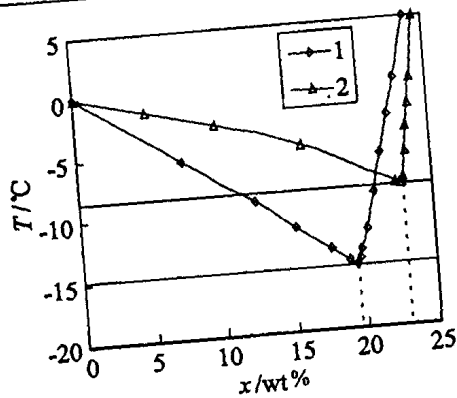


图4 蓄冷材料1和2的相图

表2 蓄冷材料的性能

蓄冷材料	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	过冷度/ $^\circ\text{C}$	相分离
1	-14.9	-13.2	3.1	不分离
2	-8.6	-8.0	2.5	分离有颗粒状沉淀

从图4中可以得到各蓄冷材料的共晶温度和共晶浓度,见表3。

表3 共晶温度和共晶浓度

蓄冷材料	共晶温度/ $^\circ\text{C}$	共晶浓度/%
1	-14.9	19.5
2	-8.6	23.0

当液态物质冷却到凝固点时并不凝固,而须冷却到凝固点以下某一温度时才开始凝固,这种现象称为过冷。蓄冷材料1和2在蓄冷过程中都出现了一定的过冷现象。减小过冷度,意味着能提高蓄冷主机的工作温度,从而能提高机组效率。

晶核的形成有均匀成核和非均匀成核两种方式。均匀成核是指在一个体系内各处的成核几率均相等,由于热涨落可能使原子或分子一时聚集成为新相的胚芽,若胚芽大于临界尺寸则成为晶核。非均匀成核是指在尘埃、容器表面及其它异相表面等处形成晶核^[6]。对于均匀成核,要求有较大的过冷度。对于非均匀成核,所要求的过冷度比均匀成核要小得多。所以可以通过在蓄冷材料中加入适量的某种添加剂改善其成核特性,以减少过冷度。

蓄冷材料1没有出现相分离现象,而蓄冷材料2出现了相分离,在容器底部有少量颗粒状沉淀。蓄冷材料如果出现了相分离,其性能将发生改变,必须设法抑制。

水-盐二元体系在共晶点形成的是具有确定组分的固态低共熔混合物,即共晶盐。由于两组分同时从溶液中析出,晶粒不能长大,并且均匀地混合在一起,以致这个混合物很像纯物质。共晶盐在融解过程中,盐晶体的密度大于溶液密度,有下沉的趋势,而冰的密度小于溶液密度,有上浮的趋势。 NH_4Cl 的分子量为53.49,相对密度为1.527; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子量为244.26,相对密度为3.097^[7]。从分子量和相对密度上看, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2O 的差别更大,这也许是蓄冷材料2产生相分离的主要原因之一。相分离的另一

个可能原因是,在两组元同时结晶形成共晶盐时,结晶颗粒较大且两者分布不均匀,在融解过程中盐分子产生了凝聚,最后沉淀下来。实践证明可在蓄冷材料中加入合适的分散剂和稠化剂来抑制相分层,目前主要通过试验的方法来寻找合适的分散剂和稠化剂。

蓄冷材料1在多次的冷却和加热循环过程中其凝固点的变化范围比较小,其相变过程能够可逆且性能没有发生衰减,满足蓄冷材料能反复使用的要求。蓄冷材料2在每次循环后会有少量沉淀,如果加以搅拌后再次使用,其各项性能也基本保持一致。

4 结语

1) 从二元共晶系相图可知,以共晶点E比例混合的相变介质性能稳定,很像纯物质,具有确定相变温度和潜热,可以用作相变储能材料。

2) 根据实验数据绘出了凝固过程和融化过程的温度-时间曲线,测定了凝固点、融点及过冷度;并通过步冷曲线法得到了两种盐溶液的相图,得出了共晶点温度和浓度。盐溶液1和2的相变温度分别为-14.9 $^\circ\text{C}$ 和-8.6 $^\circ\text{C}$,有望成为低温相变蓄冷材料,用于啤酒冷冻站、冷冻冷藏及某些化工场合。

3) 对蓄冷材料在凝固融解过程中出现的过冷、相分离现象的原因进行了分析和推断,并通过反复冻融实验观察是否具有热稳定性。共晶盐的成核能力较差,材料1和2都存在一定的过冷度,但可以通过加入某种成核剂减少其过冷度。在凝固融解过后,材料2出现了少量的盐沉淀,建议通过试验的方法来寻找合适的分散剂和稠化剂来抑制相分离。

4) 以上2种蓄冷材料能否用于工业生产,还要对其它性能进行测试,包括热物性(比热、潜热、导热系数、粘度等)、容器的相容性、毒性、价格等,并对其作综合评价。

参考文献:

- [1] HASNAIN S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part 1: Heat storage materials and techniques[J]. Energy Conversion, 1998, 39(11): 127-138.
- [2] EL-ESSOUKY HI, AL-TIWAYHEL FA. Effectiveness of a thermal energy storage system using phase change materials[J]. Energy Convers, 1997, 38(6): 601-617.
- [3] ABHAT A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage material[J]. Solar Energy, 1983, 30(4): 312-332.
- [4] 韩德刚,高执禄. 化学热力学[M]. 北京:高等教育出版社,1997.
- [5] 机械工业部仪器仪表工业局. 晶体生长技术[M]. 北京:机械工业出版社,1987.
- [6] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥:中国科学技术出版社,1995.
- [7] 化学工业部天津化工研究院. 化工产品手册[M]. 北京:化学工业出版社,1993.

Research on quantitative correlation between chemical enthalpy of wastewater pollutants and their traditional water quality indexes

GAO Xu, GUO Jin-song, FANG Fang

(1. Key laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Thermodynamic approach is applied to energy utility of wastewater treatment process, definition and calculation of pollutants' chemical energy would be primary. According to the First Law of Thermodynamics, the concept of pollutants' chemical enthalpy advanced, and criterion for calculating chemical enthalpy is integrated, and enthalpy calculation method of complex organic substances established too in this paper. Then enthalpy was coupled with traditional water quality index-COD. Energy analysis conclusions of various processes in wastewater treatment and different classification energy can be comparable through the study, energy index becomes easy to be linked up with traditional water quality mensuration.

Key words: wastewater pollutants; thermodynamics; chemical enthalpy; water quality index; quantitative correlation

(编辑 姚 飞)

(上接第 115 页)

Experiments on the eutectic salt used as low temperature cool storage material

LI Xin-ren, TONG Ming-wei, WU Bi-rong

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Binary eutectic salt is fit for low temperature cool storage in industry based on the theory of thermodynamics. Two sorts of binary eutectic salt were found by the experiments of freezing and melting. The thermophysical properties including freezing point, melting point, super-cooling degree and thermal stability during phase change process were investigated. The results show that these two sorts of binary eutectic salt are hope to be suitable for low temperature cool storage.

Key words: eutectic salt; cool storage material; low temperature cool storage

(编辑 陈移峰)