

DOI: 10.7652/xjtub201403010

太阳能热发电复合相变蓄热材料的实验研究

李勇¹, 郭蓓¹, 黄官飞¹, 谭书鹏¹, 河合武¹, 宫保修一², 束鹏程¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 日本揖斐电株式会社, 503-8604, 日本大垣)

摘要: 针对相变材料无机盐 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (摩尔比 50/50) 导热系数低, 影响了蓄热系统充放热过程传热效率, 制备了适用于太阳能热发电系统的无机盐/膨胀石墨复合相变材料, 对复合相变材料的微观结构和热物性进行了分析, 并搭建充放热测试平台对相变材料分别进行了热性能研究。结果表明: 复合相变材料中的无机盐均匀分布在膨胀石墨中, 其相变潜热与基于复合材料中无机盐质量分数的计算值相当, 添加膨胀石墨后相变材料的导热系数得到了改善; 在充热过程中纯无机盐的换热方式以自然对流为主, 同一蓄热单元内沿轴向上下位置温差较大, 不同蓄热单元内相同位置完成充热过程所需时间从上到下依次增加, 而对于无机盐/膨胀石墨复合相变材料(质量比 90/10)充热过程以导热为主; 与纯无机盐不同, 同一蓄热单元内沿轴向上下位置温度变化趋势基本一致, 不同蓄热单元相同位置完成充热过程所需时间几乎没有差别。添加膨胀石墨后, 相变材料的充热过程所需时间减少较小, 而放热过程所需时间减少约 45%, 传热介质流量的变化对复合相变材料充/放热过程影响较小。

关键词: $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$; 膨胀石墨; 相变材料; 太阳能热发电

中图分类号: TK512.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)03-0049-05

Experimental Investigation on Phase Change Thermal Storage Material Composite for Solar Energy Thermal Power

LI Yong¹, GUO Bei¹, HUANG Guanfei¹, TAN Shupeng¹, TAKESHI Kawai¹,
SHUICHI Kubo², SHU Pengcheng¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. IBIDEN Ltd., Co., Ltd., 2-1 Kanda-cho, Ogaki, Gifu 503-8604, Japan)

Abstract: Low thermal conductivity of inorganic salt $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (mole ratio 50/50) usually leads to low heat transfer efficiency of thermal energy storage (TES) system. Thus a phase change material (PCM) composite with inorganic salt and expanded natural graphite (ENG) for solar energy thermal power is prepared. The micro-structures and thermal properties are analyzed, and an experimental heat charging/discharging system is set up for testing the heat transfer performance of the PCM. The results show that the solid inorganic salt is uniformly distributed on the ENG powder inside PCM composite and the latent heat of PCM composite gets equal to the calculation of the mass ratio of inorganic salt. The thermal conductivity of PCM is enhanced after inserting ENG. The heat transfer in pure PCM is mainly controlled by natural convection, which results in a large temperature difference from top to bottom along the axial direction in the same TES unit, and the time for completing charging at the same positions in different units increases from top to bottom. For PCM composite (mass ratio 90/10), the heat

收稿日期: 2013-09-26。 作者简介: 李勇(1984—), 男, 博士生; 郭蓓(通信作者), 女, 副教授。

网络出版时间: 2013-12-10

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20131210.1438.007.html>

transfer is mainly driven by thermal conductivity in charging process. The temperature variations are almost the same at the same locations in the radial direction in a unit, and the time for completing charging at the same positions in different units remains constant. After adding ENG into inorganic salt, the time for PCM completing charging decreases slightly, while the time for discharging reduces by 45%. The changed oil flow rates exert little influence on the heat transfer in PCM composite.

Keywords: $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$; natural expanded graphite; phase change material; solar energy thermal power

化石燃料的消耗导致大气污染和温室效应日益严重,无污染可再生的新能源越来越被重视。太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的能源,可作为取代旧能源的方法之一。由于太阳能不连续、不稳定的特点,所以蓄热技术使得稳定持续地使用太阳能成为可能。相变材料由于蓄热密度大、相变时温度波动区间小而引起越来越多的重视和研究^[1-4]。然而,相变材料普遍存在导热系数低的缺点,降低了充/放热过程的换热效率。许多学者研究了如何改善相变材料换热效率的方法,Velraj等在管道上使用竖直肋片以增加换热面积,结果表明传热速率得到很大的提高^[5]。Fukai等使用碳纤维刷作为导热强化材料填充在相变材料中,碳纤维体积分数仅为1%时蓄热装置的换热效果就得到了明显的改善^[6]。文献[7-8]在相变材料中添加金属泡沫,虽然在充热过程中对流换热被减弱,但由于导热系数的提高,充/放热所需时间得以减少。文献[9]沿流体流动方向布置3种相变温度由高到低的相变材料,各个单元中完成充热过程所需时间依次增加。应用于太阳能热发电系统中的蓄热系统温度区间一般在100~300℃之间,共晶盐 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (摩尔比50/50)的熔点为220℃,相变潜热为106.5 kJ·kg⁻¹,同时 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 具有过冷度可忽略、良好的化学稳定性、无相分离、低腐蚀性以及成本低等特点^[10],适合作为蓄热材料应用于太阳能热发电系统中。

与其他相变材料一样,无机盐存在导热系数低的缺点,因此本文以无机盐 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 作为相变材料,膨胀石墨作为导热强化材料,制备了无机盐/膨胀石墨复合相变材料,并对其微型结构与热物性进行了分析。将无机盐/膨胀石墨复合相变材料(质量比90/10)封装在3个圆柱型蓄热单元中,3个蓄热单元从上到下依次排列,合成导热油作为传热介质在蓄热装置中间管道内流入,搭建充放热测试平台对复合相变材料的传热性能进行了实验研究,分析了膨胀石墨对相变材料内部传热过程的影响,

并与纯无机盐进行了比较分析。

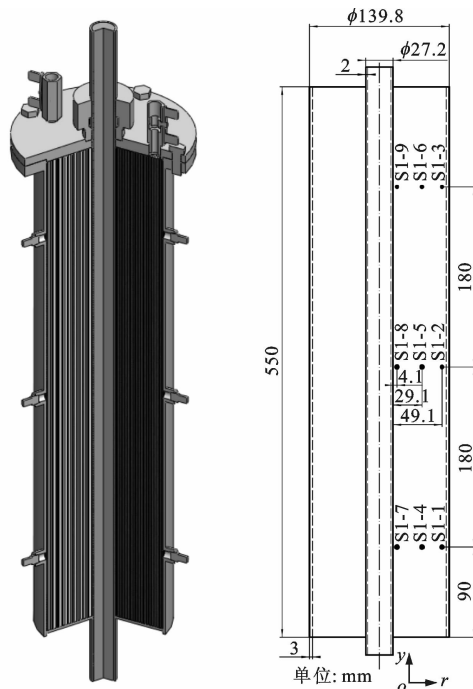
1 实验方法

1.1 分析与测试

采用扫描电镜(日本,Hitachi-FE-SEM-S-4800)观测无机盐/膨胀石墨复合相变材料的微观结构,使用差示扫描量热仪(Perkin Elmer-DSC-7)测量了无机盐以及复合相变材料的潜热以及熔点温度,并使用热线法分别测量了它们的导热系数。

1.2 实验测试平台

本文所使用的不锈钢蓄热单元高为550 mm、外径为139.8 mm、壁厚为3 mm,其结构尺寸如图1所示。3个蓄热单元从上到下依次布置。蓄热单元中间为外径27.2 mm、厚度2 mm的不锈钢管道,合成导热油作为传热介质从上而下流入。在每个蓄热



S1 表示位于最下面的蓄热单元;1,2,...,9 表示热电偶的位置
(a) 结构图 (b) 热电偶布置

图1 蓄热单元结构及热电偶布置(以蓄热单元 S1 为例)

单元中分别布置 9 个 K 型热电偶,热电偶在蓄热单元中的位置如图 1 所示。实验中分别对纯无机盐以及无机盐/膨胀石墨(质量比 90/10)复合相变材料的充/放热性能进行了测试。充热过程中,蓄热材料的初始温度为室温,合成油的进口温度为 300 ℃;放热过程中,合成油的进口温度为 180 ℃。

相变材料充/放热性能测试平台如图 2 所示。充热过程中,开通蓄热单元的旁路,循环导热油经电加热器加热达到所需温度后,关闭旁路侧阀门,打开蓄热单元侧阀门,导热油流入蓄热单元中间的管道,开始充热过程。使用自动控制装置用以控制进口油温在所需温度范围内。放热过程中,流体方向与充热过程时方向相同。在蓄热单元上部与下部分别布置热电阻(pt100)测量进出口油温。在蓄热单元以及管道外部包裹绝热材料用以减少热损失。数据采集器(安捷伦 34790A)每 10 s 采集一次实验数据。

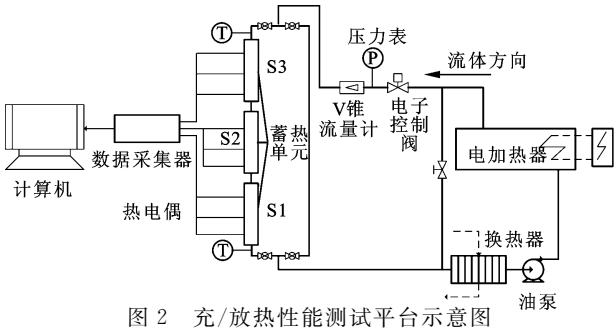


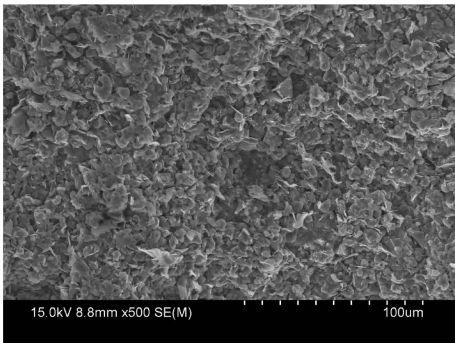
图 2 充/放热性能测试平台示意图

2 结果与讨论

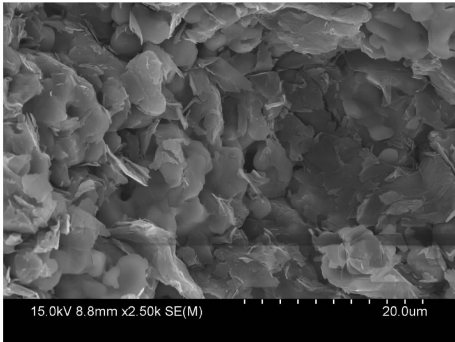
2.1 微观结构以及热物性分析

本文制作的无机盐/膨胀石墨复合相变材料在不同放大倍数下的扫描电镜照片如图 3 所示。从图 3a 可以看出,无机盐较为均匀地分布在膨胀石墨中。从更大倍数的扫描照片可以看到无机盐以固态形式密集地包裹在膨胀石墨粉末上。

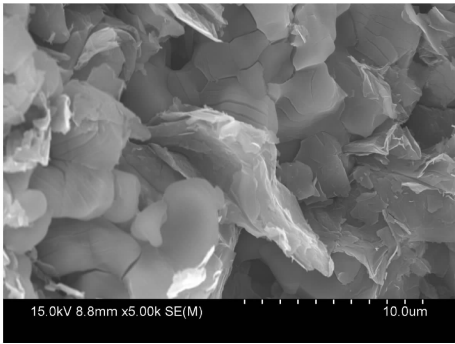
本文通过热线法对膨胀石墨质量分数不同的复合相变材料的导热系数进行了测量。如图 4 所示,纯无机盐的导热系数仅为 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,在无机盐中添加了膨胀石墨后,导热系数得到了明显的改善。复合材料的导热系数随着复合材料中膨胀石墨质量分数的增加而增大,膨胀石墨质量分数为 10% 的复合相变材料的导热系数为 $1.96 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,与纯无机盐相比增加了将近 3 倍。当膨胀石墨质量分数增加至 25% 甚至 50% 时,复合相变材料的导热系数增加更为明显,但复合相变材料的潜热相应减少。如图 5 所示,纯无机盐的相变潜热为 $106.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,膨胀石墨质量分数为 10%、25%、50% 和



(a)500 倍



(b)2 500 倍



(c)5 000 倍

图 3 复合相变材料不同放大倍数的扫描电镜照片

75% 的复合相变材料的相变潜热分别为 96、76.4、50.3 和 $24.6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,这与按照复合相变材料中无机盐质量分数的计算值相当。无机盐以及无机盐/膨胀石墨(质量比 90/10)复合相变材料的物性参数如表 1 所示。

表 1 无机盐以及无机盐/膨胀石墨(质量比 90/10)复合相变材料的热物性参数

物性参数	复合相变材料	无机盐
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1 880	1 920
相变潜热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	96	106.5
相变起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	220	220
相变结束温度/ $^{\circ}\text{C}$	223	220
导热系数/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1.96	0.5
比热容/ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1 340	1 350

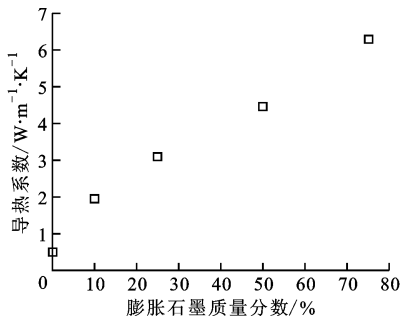


图 4 膨胀石墨质量分数对复合相变材料导热系数的影响

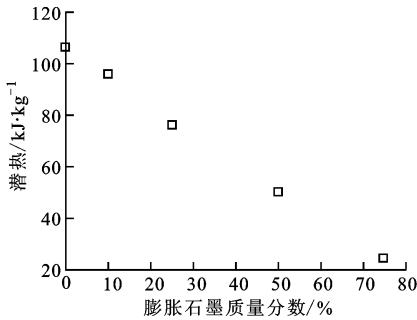
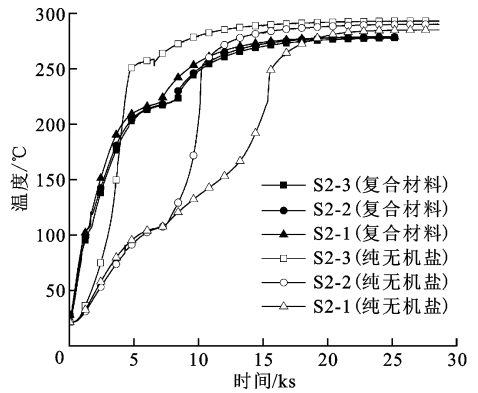


图 5 膨胀石墨质量分数对复合相变材料潜热的影响

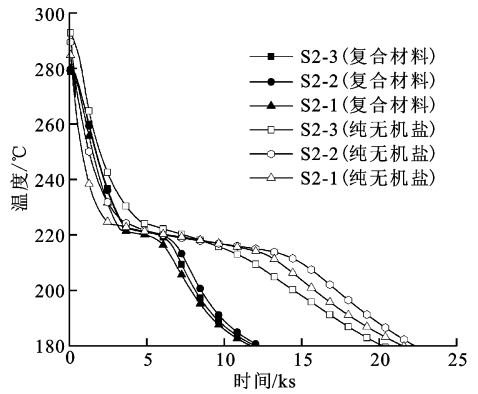
2.2 相变材料的传热性能

蓄热单元 S2 内充/放热过程中不同位置的纯无机盐和复合相变材料温度随时间的变化如图 6 所示,图中位置 S2-1、S2-2 和 S2-3 距离油管最远,且到油管的距离相同。从图 6a 中可以看出,对于纯无机盐,在充热过程前 1 200 s 无机盐大部分以固体状态存在,传热方式以导热为主,所以温度变化趋势比较相似。随后,S2-3 处的温度较其他 2 处上升明显加快,而且在加热的大部分过程中 3 个位置的温差较大,造成这一现象的原因是因为无机盐液体中自然对流的产生加快了无机盐的熔化。对于复合相变材料来说,3 个位置在整个充热过程中温度变化趋势十分类似。分析认为添加膨胀石墨影响了液体无机盐中自然对流的产生,在整个传热过程中导热占主导地位。虽然 S2-3 处复合相变材料完成充热过程所需时间与该位置纯相变材料相比有所增加,但蓄热单元内复合相变材料全部完成充热过程并达到最终的稳态温度所需时间与纯无机盐相比有所缩短,因此添加膨胀石墨后相变材料的传热效率有所提高。放热过程如图 6b 所示,纯无机盐以及复合相变材料的传热过程中皆以导热为主,所以即使在纯无机盐中 3 个位置的温差也不大。与纯无机盐相比,无机盐/膨胀石墨复合相变材料的导热系数明显增加,因此放热过程所需时间减少了约 45%,其他蓄热单元内相同位置的传热过程与蓄热单元 S2

类似。



(a) 充热过程



(b) 放热过程

图 6 S2-3、S2-2 和 S2-1 位置纯无机盐和复合相变材料温度随时间的变化

在进口油温皆为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且流量均为 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,不同蓄热单元内位置 1 处的相变材料温度变化如图 7 所示。在开始阶段,S3-1、S2-1 和 S1-1 处的温度变化趋势较为一致。在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一段时间温度变化较小,是因为无机盐在该阶段发生了固固相变,随后 3 个位置的温差逐渐拉大。由于

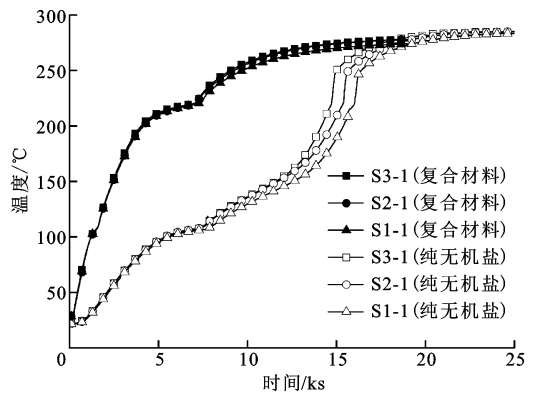


图 7 S3-1、S2-1 和 S1-1 位置纯无机盐和复合相变材料温度随时间的变化

进口位置油温较高,3个单元相同位置从上到下依次发生熔化。当该位置无机盐达到熔点温度时,其温度上升加速,这是因为自然对流引起了无机盐的熔化加速。对于复合相变材料,3个蓄热单元内相同位置的温度变化趋势较为一致,没有出现无机盐中温差较大的现象,说明以导热为主的传热方式使得3个蓄热单元内的传热过程并没有太大的区别。对于复合相变材料,可以从图7中看到明显的固液相变过程,因此可以推断出复合相变材料内传热方式以导热占主导地位。

在进口油温均为 300°C ,流量分别为 5 、 10 和 $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的情况下,S3-1处相变材料的温度变化趋势如图8所示。流量的变化对蓄热材料的传热过程影响较小,在放热过程中流量为 $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的情况下,放热过程所需时间有所增加。

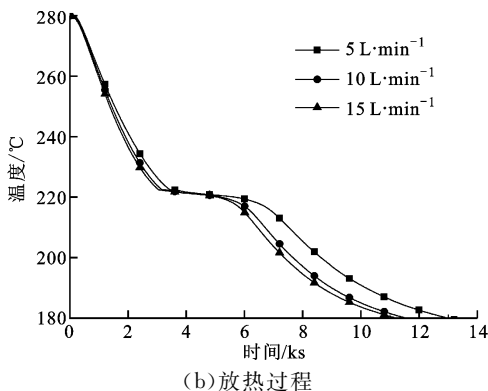
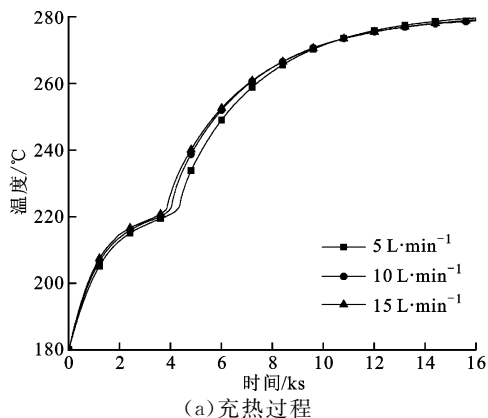


图8 不同流量下S3-1位置复合相变材料温度随时间的变化

3 结 论

由于无机盐 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (摩尔比50/50)的导热系数较低,不能满足太阳能热发电充/放热系统中对传热速率的要求,本文制作了无机盐/膨胀石墨复合相变材料,以增加相变材料的导热系数。通过

扫描电镜对其微观结构进行了分析,无机盐较为均匀地分布在膨胀石墨中,同时对复合相变材料和纯无机盐的热物性进行了比较,复合相变材料的潜热值与按照复合相变材料中无机盐质量分数的计算值相当。添加膨胀石墨后相变材料的导热系数明显改善,质量比为90/10的无机盐/膨胀石墨复合相变材料的导热系数为 $1.96\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,与纯无机盐相比增加了将近3倍。

本文搭建了相变材料充/放热测试平台,把纯无机盐和无机盐/膨胀石墨(质量比90/10)复合相变材料封装在3个蓄热单元内分别进行了充/放热性能实验,结果表明纯无机盐传热过程以自然对流为主,自然对流加速了相变材料的熔化。在同一蓄热单元内加热过程中上下位置温差较大,完成充热所需时间差别也较大。不同蓄热单元内最外最下位置蓄热材料传热过程趋势较为一致,但完成熔化所需时间从上到下依次增加。对于复合相变材料,传热过程以导热占主导地位,无论是同一蓄热单元的不同位置,还是不同单元的相同位置,其温度变化趋势较为一致。在相变材料中添加膨胀石墨影响了对流换热的产生,但由于导热系数明显增加,充热过程所需时间有所缩短,放热过程所需时间约减少了45%,因此认为无机盐/膨胀石墨复合相变材料更适用于大规模蓄热场合,尤其是对蓄热量以及蓄热时间有严格要求的太阳能热发电系统。

参考文献:

- [1] AGYENIM F, HEWITT N, EAMES P, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS) [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(2): 615-628.
- [2] KENISARIN M M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(3): 995-970.
- [3] LIU M, SAMAN W, BRUNO F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(4): 2118-2132.
- [4] ZALBA B, MARIN J M, CABEZA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(3): 251-283.

(下转第95页)