

石蜡蓄放热过程中响应特征的研究

李亚鹏, 冷学礼, 田茂诚, 王效嘉, 周慧琳

(山东大学 能源与动力工程学院, 山东济南, 250061, Email: sduliyapeng@163.com)

摘要: 相变蓄热是储能的一种重要方式, 石蜡作为相变材料具备无过冷和相分离等优点, 但导热系数低是其主要缺点。检验提高石蜡导热系数的方法是否有效需要有纯物质的相变换热规律特征为检验基础。所以本研究采用差示扫描量热仪(DSC)测试了石蜡的相变焓值、相变温度等物性参数, 搭建动态响应试验台研究石蜡蓄、放热过程中中心不同深度测点温度变化情况。实验结果表明, 在蓄热过程中, 当水浴温度高于石蜡熔点时, 随着深度增加熔化所需时间逐渐增加。当水浴温度低于熔点时, 传热始终在固相内进行, 各测点升温速率大致相同; 在放热过程中, 各位置降温速率差异并不大, 主要由于在放热过程中导热占主导地位。

关键词: 石蜡; 相变焓值; DSC; 自然对流; 热传导

1 引言

已有的研究发现石蜡具有相变焓值高、体积变化小、成核性高、蒸汽压低、无过冷和相分离、与容器相容性好等优势^[1], 是目前应用最广泛的相变材料之一。而导热系数小、换热效率低一直限制石蜡在相变储能中发挥更大作用。为提高石蜡的导热系数, 国内外专家学者进行的研究工作主要有: 添加翅片^[2]以及高导热金属颗粒; 以泡沫金属为骨架制备石蜡/泡沫金属复合相变材料^[3]大大提高了石蜡的导热系数; 制备相变材料微胶囊^[4]; 加入石墨烯、碳纳米管等新型碳材料^[5-6]。目前学者们对添加石墨烯是否提高石蜡熔化速率存在争议^[7], 究其原因主要是对添加石墨烯后对固相热传导以及液相流动特性的改变最终造成熔化速率改变的最终效果缺乏足够的认识。因此本研究搭建储热材料蓄放热换热实验台, 研究蓄放热过程中石蜡内部温度变化规律并检验实验台的可靠性。

2 实验

2.1 实验材料和仪器

(1) 材料: 选用山东优索化工科技有限公司提供的中石油昆仑牌标称熔点 58℃的半精

炼石蜡，固相密度为 0.90 g/cm^3 ，液相密度为 0.81 g/cm^3 。

(2) 仪器：Sartorius 电子天平，DS-0506 恒温水浴锅，美国 TA 公司生产 DSC25 差示扫描量热仪，阿尔泰数据采集模块。

2.2 材料性能测试

采用差示扫描量热仪对石蜡的相变焓值以及相变温度进行测试，测试时以氮气作为吹扫气和保护气，保护气流量为 100 mL/min ，吹扫气流量为 50 mL/min ，测试过程中升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ，升温范围为 $40 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过分析软件获得样品的相变焓值、相变温度等。

2.3 实验台简介

为了测量恒定热源温度下石蜡不同深度处温度随时间变化的规律特征，设计了动态响应试验台。实验时称取 15 g 石蜡放置于内径 30 mm ，壁厚 2 mm ，长度 200 mm 的试管中，T 型热电偶（精度为 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ）分别插入距石蜡上液面 5 mm 、 10 mm 、 15 mm 、 20 mm 、 25 mm 处，分别记为 A、B、C、D、E 测点，记录各测点位置处石蜡的温度数据。蓄、放热过程在水浴水箱中进行，四个辅助单元分别为水循环单元，电加热及冷却单元，温度采集与保存单元，系统运行控制单元。

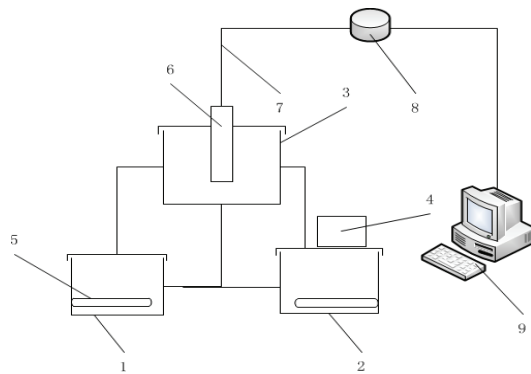


图1 实验装置示意图

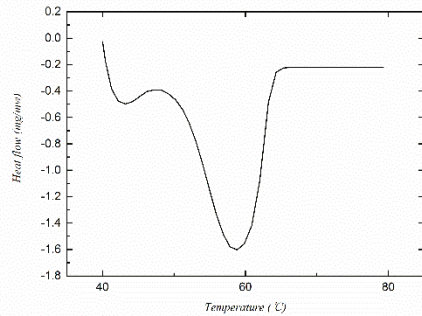


图2 纯石蜡熔化过程 DSC 曲线

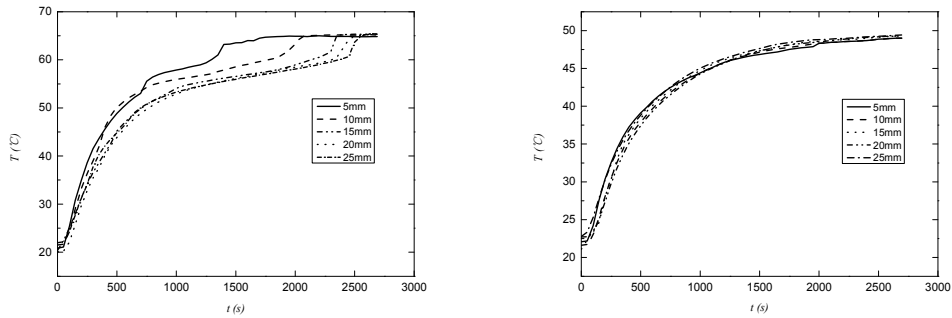
注：1.热水箱 2.冷水箱 3.水浴水箱 4.风扇 5.加热棒 6.试管 7.热电偶 8.数据采集仪 9.电脑

3 结果与讨论

由图2可知，DSC 曲线上出现了两个明显的波峰，在 $43 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右热流密度达到了一个小的波峰，此为石蜡的固—固相变峰，此温度为石蜡的转晶点，此时石蜡晶形发生转变，吸收热量。在 $59 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右热流密度达到了最大值，此为固—液相变峰，此时石蜡发生相态的变化。石蜡的相变焓值为转晶热与熔化热的总和^[8]。通过分析软件得出纯石蜡的相变焓值为 212.39 J/g 。

3.2 实验结果

3.2.1 蓄热曲线分析



(a) 66°C水浴

(b) 50°C水浴

图3 石蜡在水浴加热条件下各测点温度随时间的变化

图3给出了不同恒温水浴条件下，A、B、C、D、E各测点处温度变化曲线，从图3a我们可以看出，在熔化过程中5个测点处温度都是逐渐升高。从室温(约20°C)升温至66°C，A-E处所用时间分别为1390s、2010s、2330s、2430s、2500s，随着深度的增加升温所用时间变长。E处石蜡所用时间约为A处石蜡所用时间的180%。这表明在石蜡熔化过程中，上部的石蜡熔化速率较快。52-59°C为相变平台期，在此期间石蜡逐渐由固相转变为液相且温度变化不大，A处石蜡用时675s，B处用时比A处多84%，而C、D、E处用时仅比上一深度处分别多用7.6%、6.7%和9.3%。产生这一现象的原因是温度达到52°C后石蜡才开始逐渐变软，试管四周的固体温度越过相变点后逐渐转变为液相，液相中传热主要以导热为主。随着液相分数的增加，传热方式变为以固液间的对流传热为主。达到59°C后各测点以较快的速率升高至66°C，此过程为显热蓄热，热传导起主要作用。而从图3.b我们可以看出，石蜡未发生相变，无自然对流现象发生，没有出现相变恒温平台。热量传递主要以热传导为主，五个测点升温速率几乎相同。

表1 不同深度石蜡升温所用时间统计表

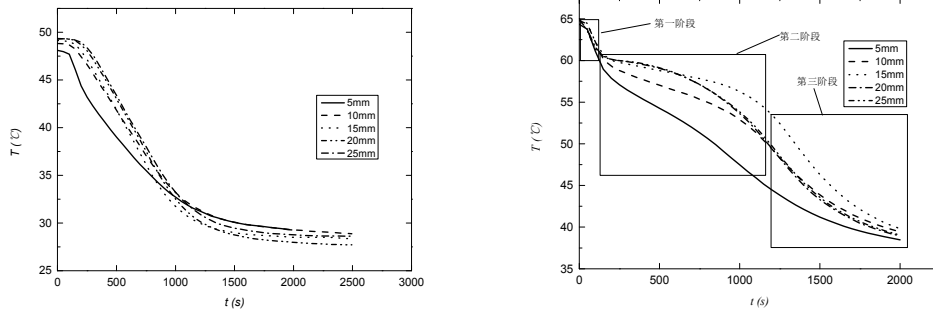
测点编号	A	B	C	D	E
20~66°C所用 时间 (s)	1390	2010	2330	2430	2500
52~59°C所用 时间 (s)	675	1240	1335	1425	1560

3.2.2 放热曲线分析

图 4a 为 66℃ 水浴熔化后的石蜡在 38℃ 水浴放热条件下, 5 个测点的温度变化曲线, 从图中可以看出, 各测点处温度下降速率存在一定差异, 但相比熔化过程, 温度变化速率差异小。这主要是因为石蜡凝固过程中液相转变为固相后直接凝结在壁面上, 固相一层层的向内凝固。凝固传热过程主要在固相内进行。凝固过程主要分为三个阶段。第一个阶段为显热放热阶段, 五个位置温度的变化趋势大致相同。第二阶段为潜热放热阶段, 温度变化不大。石蜡的凝固结晶是从生成晶核开始的, 晶核是一种细小晶粒, 靠晶格力固定在晶核中的原子或分子对熔融物有吸引力, 从而可以利用这种引力进而与熔融物中的其他原子或分子结合, 使晶粒生长, 结晶时会放出大量的凝固热^[8]。第三阶段为显热放热, 石蜡完全凝固后, 由于石蜡和冷水之间存在温差, 传热继续进行, 温度继续降低, 且降温速率高于第二阶段。

图 4.b 为经历了 50℃ 水浴升温的石蜡在 27℃ 水浴放热条件下, 各测点的温度响应曲线。从图 4.b 我们可以看出, 在放热过程中, 由于缩孔现象, A 附近的石蜡与空气之间形成自然对流, 使 A 处温度降低速率略快于其他几个测点。由于放热过程中未发生材料相变, 因此未出现相变恒温平台。各位置降温曲线基本一致。

4 结论



(a) 38℃ 水浴

(b) 27℃ 水浴

图 4 石蜡在水浴降温条件下各测点温度随时间的变化

本研究搭建了石蜡相变蓄、放热实验装置, 实验过程中主要采集了石蜡蓄、放热过程中距离石蜡上液面 5mm、10mm、15mm、20mm 以及 25mm 处的温度数据, 分析对比不同位置处石蜡升温 and 降温过程的温度变化并得到了一些石蜡升降温过程中的温度变化规律。

(1) 石蜡的熔化过程是由四周向中心进行, 外部固体先熔化, 在熔化后的液相中导热占据主导地位, 随着液相分数的增加, 自然对流慢慢逐渐占据主导地位。由于石蜡的固相密度大于液相密度, 所以熔化过程中, 固相下沉, 液相向上流, 致使上部测点温度升高较

快。

(2) 凝固过程中, 壁面温度较低, 石蜡由外向内递进凝固, 因此凝结传热主要在固相内进行, 传热方式主要以热传导为主。

(3) 通过对比试验分析了石蜡吸/放热过程中发生或不发生相变的温度响应差异, 检验了试验装置的可靠性, 为后续提高材料导热系数方法的检验提供了基础数据。

参 考 文 献

- 1 Jinjia Wei, Kawaguchi Yasuo, Hirano Satoshi, et al. Study on a PCM heat storage system for rapid heat supply[J]. Applied Thermal Engineering, 2005, 25(17): 2903-2920.
- 2 Zhongliang Liu, Sun Xuan, Ma Chongfang. Experimental investigations on the characteristics of melting processes of stearic acid in an annulus and its thermal conductivity enhancement by fins[J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46(6): 959-969.
- 3 D Zhou, Zhao C-Y. Experimental investigations on heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous materials[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(5): 970-977.
- 4 Sana Sari-Bey, Fois Magali, Krupa Igor, et al. Thermal characterization of polymer matrix composites containing microencapsulated paraffin in solid or liquid state[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 78796-804.
- 5 Tun-Ping Teng, Cheng Ching-Min, Cheng Chin-Pao. Performance assessment of heat storage by phase change materials containing MWCNTs and graphite[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 50(1): 637-644..
- 6 Ahmed Elgafy, Lafdi Khalid. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials[J]. Carbon, 2005, 43(15): 3067-3074.
- 7 TingXian Li, Lee Ju-Hyuk, Wang RuZhu, et al. Heat transfer characteristics of phase change nanocomposite materials for thermal energy storage application[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 751-11.
- 8 石蜡产品的性质、生产及应用[M]. 1988.

Experimental study on response characteristics in the process of phase change of paraffin

LI Ya-peng, LENG Xue-li, TIAN Mao-cheng, WANG Xiao-jia, ZHOU Hui-lin

(State School of energy and power engineering Shandong University, Jinan, 250061.

Email: sduliyapeng@163.com)

Abstract: Latent thermal energy storage is one of the most preferred forms of energy storage, paraffin waxes have desirable characteristics, such as negligible supercooling, and no phase segregation. However, low thermal conductivity is the inherent limitation. The laws of phase change of pure paraffin are used to test whether the method of improving the thermal conductivity of paraffin is effective. Therefore, the differential scanning calorimetry (DSC) was used to measure the parameters such as melting points and latent heats. And the temperature changes of the storage and exothermic process were experimentally investigated. The experimental results show that during the heat storage process, when the water temperature is higher than the melting temperature, the melting time increased with the depth increased. And when the water temperature was lower than the melting temperature, since the melting temperature was not reached, the heat transfer was always in the solid phase. And the rate of temperature increasing was almost the same at each measuring point; in the exothermic process, the rate of temperature reducing was not much difference in different measuring position mainly due to the thermal conduction dominated during the exothermic process.

Key words: Paraffin; Latent heat; DSC; Natural convection; Thermal conduction.