

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0550- 06

新型陶瓷与熔融盐复合蓄热材料优化组合的数值模拟^①

王 华¹, Y. Ito², T. Nohira², 乔 欢²

(1. 昆明理工大学 冶金系, 昆明 650093; 2. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto 606- 8501, Japan)

[摘 要] 将高温熔融盐相变蓄热材料和陶瓷固相蓄热材料进行复合, 成功地研制成了能快速吸热和放热且蓄热密度高、蓄热量大的新型复合蓄热材料。分别以 Al_2O_3 , MgO , SiC 为代表的陶瓷材料与 60LiF-40NaF, 50LiF-50KF, 60.1NaCl-39.9MgCl₂, LiH 等为代表的 10 余种高温熔融盐材料为复合研究对象, 对复合蓄热材料的蓄热密度等与温度、复合材料中熔融盐的含量、材料种类间的关系进行了数值模拟研究, 得到了对复合材料的优化设计具有指导意义的结论。

[关键词] 复合蓄热材料; 陶瓷; 熔盐; 数值模拟

[中图分类号] TK 513.5

[文献标识码] A

随着地球上人口的与日俱增, 生活水平的不断提高, 人类对能源的大量开发和利用已导致地球环境问题日益严重。为此, 开发和利用先进的节能技术已显得尤为重要。近年来, 人们对属于热能有效利用技术范畴的蓄热技术的研究异常活跃, 并使之得到了很大的发展^[1~6]。目前, 热能的贮藏一般分为显热蓄热和潜热蓄热。其中, 显热蓄热是利用陶瓷粒、水、油等的热容量进行蓄热, 把已经过高温或低温变换的热能贮藏起来加以利用, 如利用固体显热蓄热的炼铁热风炉、蓄热式热交换器、蓄热式燃烧器等^[7]; 而潜热蓄热则是利用相变材料的固液相相变时单位质量(体积)潜热蓄热量非常大的特点把热能贮藏起来加以利用, 如宇宙太阳能热发电用蓄热器、深夜电力消峰用蓄热器、太阳能夜间暖房用蓄热器等。对于固体显热技术中的蓄热材料来说, 一般具有化学和机械稳定性好、安全性好、传热性能好, 但单位质量(体积)的蓄热量较小, 很难保持在一定的温度下进行吸热和放热等特点; 对于潜热蓄热技术中的蓄热材料来说, 具有单位质量(体积)蓄热材料的蓄热量大, 在相变温度附近的温度范围内使用可保持在一定温度下进行吸热和放热, 化学稳定性好, 安全性好, 但相变化时液固两相界面处的传热效果差等特点^[8~10]。如何充分利用固体显热蓄热材料和潜热蓄热材料两者的优点, 尽量克服两者的不足去开发新型高性能蓄热材料, 本文作者作了大量的研究工作, 成功地开发成了将高温熔融盐相变材料融合到陶瓷材料中的新型高性

能陶瓷-熔融盐复合蓄热材料^[11]。这种新型复合蓄热材料既兼备了固体显热蓄热材料和潜热蓄热两者的长处, 又克服了两者的不足, 从而使之具备能快速放热和快速蓄热, 蓄热量大的特有性能。本文报道此研究过程中的陶瓷材料和熔融盐相变材料(PCM)两者优化组合的数值模拟研究。

1 数值模拟

对陶瓷材料和熔融盐相变材料(PCM)优化组合进行数值模拟研究的主要目的是, 利用数值技术研究不同种类的陶瓷材料与不同种类的熔融盐相变材料复合后, 新型复合蓄热材料的单位蓄热密度和蓄热量与材料种类、复合材料中熔融盐相变材料(PCM)的含量、温度等因素的变化关系, 从而找出具有指导性的规律, 以指导在不同的应用条件下如何在诸多材料中选择适宜的材料, 如何进行复合蓄热材料的优化复合设计等。至于复合蓄热材料的放热、蓄热(吸热)特性则放在复合蓄热材料的传热特性中进行研究, 本文不涉及。故本数值模型主要以复合蓄热材料的蓄热密度为对象进行研究。

对于固体显热蓄热材料来说, 其单位质量的蓄热密度(Q_s)的计算式可以用下式来表示:

$$Q_s = \int_0^{T_s} C_{ss} dT \quad (1)$$

对于潜热蓄热材料来说, 其单位质量的蓄热密度(Q_M)的计算式可以用下式来表示:

① [收稿日期] 2001- 04- 28; [修订日期] 2001- 07- 17

[作者简介] 王 华(1965-), 男, 教授, 博士。

$$Q_M = \int_0^{T_{sf}} C_{MS} dT + \Delta H_{Mf} + \int_{T_{sf}}^{T_s} C_{ML} dT \quad (2)$$

对于复合蓄热材料来说,由于陶瓷材料和熔融盐相变的复合过程是纯机械性的融合复合过程,两者在复合过程中及日后的使用过程中不发生化学反应。故复合蓄热材料的单位质量蓄热密度可以用下式来计算:

$$Q = \int_0^{T_s} C_{SS} dT + M_R \left(\int_0^{T_{sf}} C_{MS} dT + \Delta H_{Mf} + \int_{T_{sf}}^{T_s} C_{ML} dT - \int_0^{T_s} C_{SS} dT \right) \quad (3)$$

上述各式中, Q —复合蓄热材料的单位质量蓄热密度, kJ/kg ; Q_S —固体显热蓄热材料的单位质量蓄热密度, kJ/kg ; Q_M —潜热蓄热材料的单位质量蓄热密度, kJ/kg ; C_{SS} —固体显热蓄热材料的比热容, $\text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$; C_{MS} —潜热蓄热材料固相时的比热容, $\text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$; C_{ML} —潜热蓄热材料液相时的比热容, $\text{kJ}/(\text{K} \cdot \text{kg})$; ΔH_{Mf} —潜热蓄热材料相变时的潜热, kJ/kg ; T_{sf} —潜热蓄热材料相变时的熔点, K ; T_s —最终指定温度, K ; M_R —复合蓄热材料中熔融盐材料(PCM)的质量分数, %。

2 结论及讨论

我们分别以 Al_2O_3 , MgO , SiC 等为代表的陶瓷材料和以 $60\text{LiF}-40\text{NaF}$, $50\text{LiF}-50\text{KF}$, LiH , $53\text{NaCl}-37\text{KCl}-10\text{LiH}$ 等为代表的 10 余种高温熔融盐相变材料(PCM)进行复合研究,其复合概念示意图如图 1 所示。图 2 所示为固相蓄热材料的比热容与温度的关系,表 1 所列则为几种代表性的高温熔融盐蓄热材料的热性能数据。我们据此对不同种类的材料相互复合,对复合蓄热材料的单位质量蓄热密度与温度、蓄热材料中熔融盐相变材料(PCM)的含量间的关系进行了计算,其中将 Al_2O_3 , MgO , SiC 等 3 种陶瓷材料分别与 $60\text{LiF}-40\text{NaF}$, $50\text{LiF}-50\text{KF}$, $60.1\text{NaCl}-39.9\text{MgCl}_2$, $30\text{LiOH}-70\text{NaOH}$, $81.5\text{NaOH}-18.5\text{NaNO}_3$, $46.5\text{LiF}-11.5\text{NaF}-42.0\text{KF}$, LiNO_3 等 7 种高温熔融盐相变材料复合制备成复合蓄热材料的数值模拟计算结果的代表值分别列于图 3 和表 2~4。从中可见:

1) 当高温熔融盐相变材料的比热容不小于与之复合的陶瓷材料的比热容时,复合蓄热材中熔融盐相变材料(PCM)的含量越高,复合材的蓄热密度越大,在一定的循环利用温度范围内复合材的吸

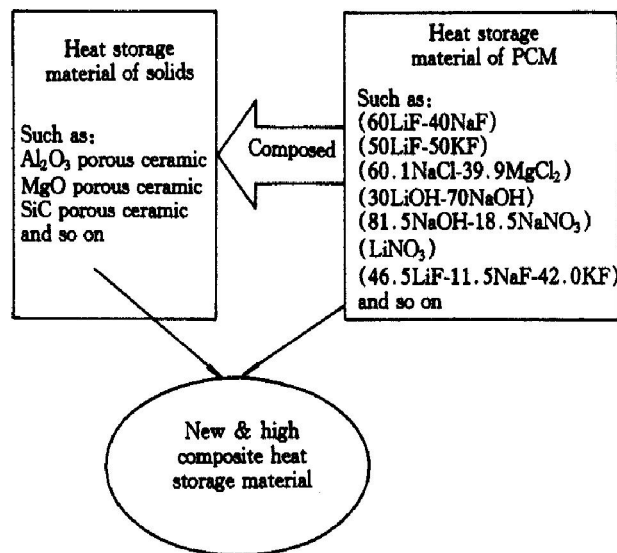


图 1 复合蓄热材料复合概念示意图

Fig. 1 Composite conception schematic diagram of composite heat storage materials

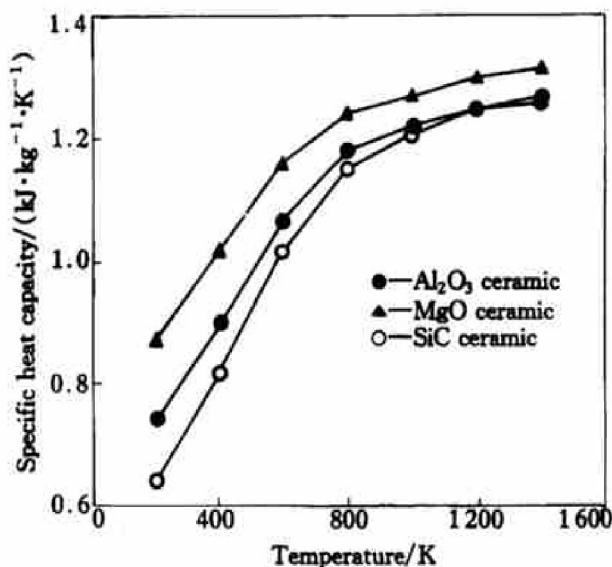


图 2 固相蓄热材料的比热容与温度的关系

Fig. 2 Specific heat capacity vs temperature of solid heat storage materials

(蓄)热量也越大。如以 $60\text{LiF}-40\text{NaF}$ 的高温熔融盐与 MgO 陶瓷复合为例,当温度为 800K 时,纯 MgO 陶瓷材料的蓄热密度为 987kJ/kg ,复合材中 PCM 的含量为 10% 时其蓄热密度为 1039kJ/kg ,PCM 的含量为 20% 时其蓄热密度为 1092kJ/kg ,比纯 MgO 陶瓷材料的蓄热密度增长 10.6% 。当温度为 1000K 时,纯 MgO 陶瓷材料的蓄热密度为 1269kJ/kg ,当 PCM 的含量为 10% 时,其蓄热密度为 1404kJ/kg ,比纯 MgO 陶瓷材料的蓄热密度增大了 10.7% ,当 PCM 的含量为 20% 时,其蓄热密

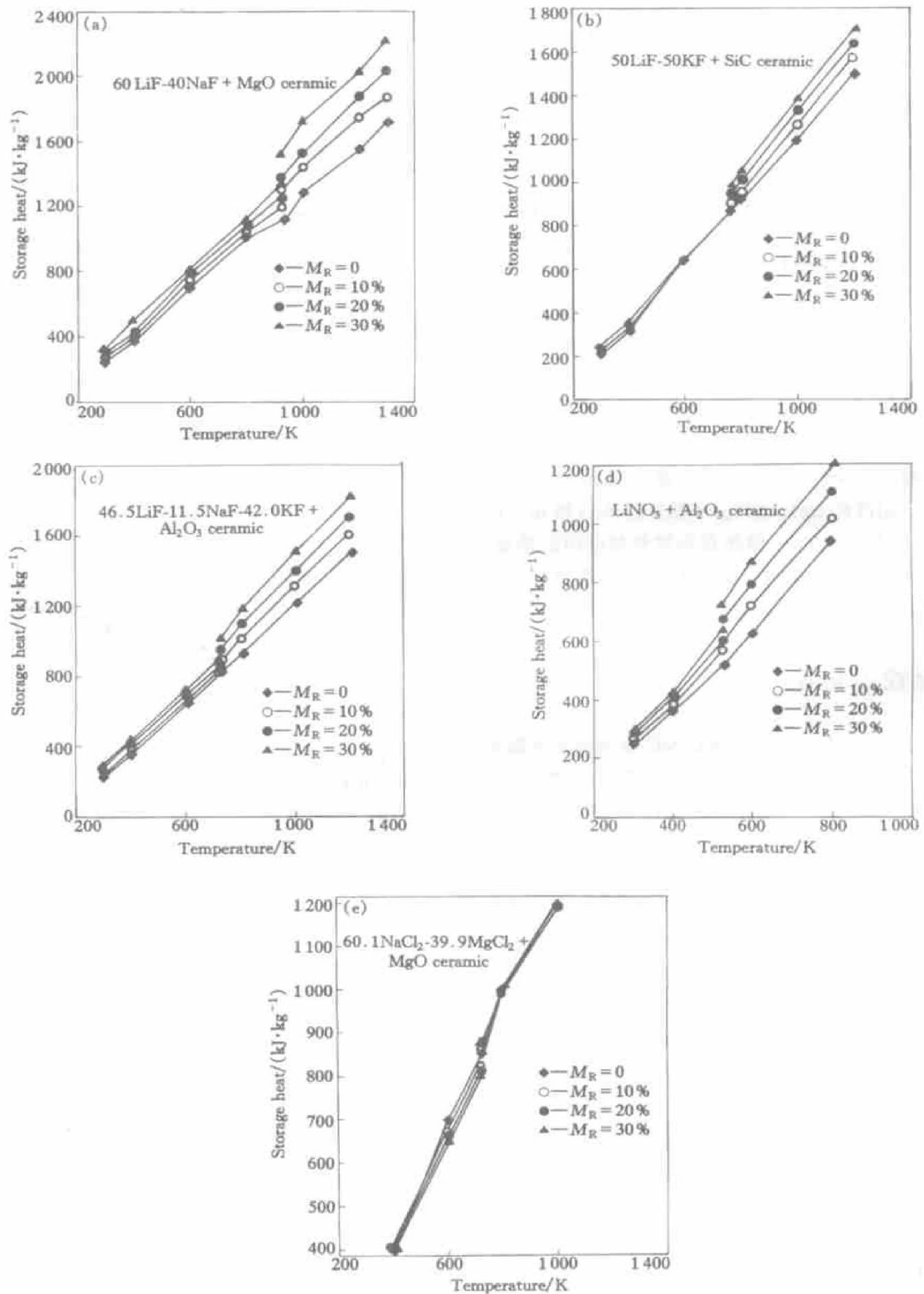


图3 蓄热量、温度与PCM含量的关系

Fig.3 Relationship between heat storage quantity, temperature and content of PCM

表 1 几种熔融盐蓄热材料的热性能数据

Table 1 Thermal properties of some kinds of typical molten salt heat storage materials								
PCM	Melting point, T_m /K	Melting heat, $\Delta H/(kJ \cdot kg^{-1})$	Specific heat capacity, $C/(kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$		Thermal conductivity, $\lambda/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$		Density, $\rho/(kg \cdot m^{-3})$	
			Solid	Liquid	Solid	Liquid	Solid	Liquid
60LiF-40NaF	925	711	1.83	2.61			2 530	2 090
46.5LiF-11.5NaF-42.0KF	727	400	1.37	1.88	5.38	4.11	2 600	2 160
50LiF-50KF	765	389	1.19	2.02			2 430	2 100
60.1NaCl-39.9MgCl ₂	723	293	1.95	1.21			1 980	1 650
30LiOH-70NaOH	458	290	2.04	2.91				
81.5NaOH-18.5NaNO ₃	530	292	1.71	2.05		0.616		1 840
LiNO ₃	526	363	1.67	2.06	1.347	0.646	2 131	1 767
LiH	962	2 842						

表 2 MgO 陶瓷与不同种类熔融盐复合后蓄热材蓄热密度与温度的关系(PCM 含量为 20%)(kJ/kg)

Table 2 Relationship between heat storage density and temperature after combining MgO ceramic with different molten salt(20% PCM was involved)								
Material	Melting point/K	298 K	400 K	600 K	800 K	1 000 K	1 200 K	
MgO ceramic		274	409	694	987	1 269	1 558	
MgO ceramic+ 60LiF-40NaF	925/1 405	328	474	775	1 092	1 539	1 873	
MgO ceramic+ 46.5LiF-11.5NaF-42.0KF	727/1 003	311	450	740	1 137	1 441	1 753	
MgO ceramic+ 50LiF-50KF	765/1 007	290	422	698	1064	1 370	1 682	
MgO ceramic+ 60.1NaCl-39.9MgCl ₂	723/875	276	403	669	1 004	1 287	1 558	
MgO ceramic+ 30LiF-70NaOH	458/634	338	479	910	1 343			
MgO ceramic+ 81.5NaOH-18.5NaNO ₃	530/710	313	450	824	1 140			
MgO ceramic+ LiNO ₃	526/717	314	443	834	1 150			

表 3 Al₂O₃ 陶瓷与不同种类熔融盐复合后蓄热材蓄热密度与温度的关系(PCM 含量为 20%)(kJ/kg)

Table 3 Relationship between heat storage density and temperature after combining Al ₂ O ₃ ceramic with different molten salt(20% PCM was involved)								
Material	Melting point/K	298 K	400 K	600 K	800 K	1 000 K	1 200 K	
Al ₂ O ₃ ceramic		232	361	643	942	1 224	1 510	
Al ₂ O ₃ ceramic+ 60LiF-40NaF	925/1 381	295	435	734	1 047	1 492	1 811	
Al ₂ O ₃ ceramic+ 46.5LiF-11.5NaF-42.0KF	727/957	277	412	699	1 100	1 405	1 715	
Al ₂ O ₃ ceramic+ 50LiF-50KF	765/969	256	384	657	1 028	1 334	1 643	
Al ₂ O ₃ ceramic+ 60.1NaCl-39.9MgCl ₂	723/854	242	365	628	969	1 242	1 519	
Al ₂ O ₃ ceramic+ 30LiF-70NaOH	458/594	306	441	867	1 307			
Al ₂ O ₃ ceramic+ 81.5NaOH-18.5NaNO ₃	530/669	289	420	790	1 104			
Al ₂ O ₃ ceramic+ LiNO ₃	526/675	286	405	792	1 115			

度为1 539 kJ/kg, 比纯 MgO 陶瓷材料的蓄热密度增大了 21.2%。此外, 当循环使用温度在熔融盐相变材料的熔点附近时, 如 800~ 1 000 K, 单位质量纯 MgO 陶瓷材料的蓄热量为 282 kJ/kg, 当复合材料 PCM 的含量为 10% 时, 复合蓄热材的单位质量

蓄热量为 365 kJ/kg, 比纯 MgO 陶瓷材料增大了 29.5%, 当复合材中 PCM 的含量为 20% 时, 单位质量复合蓄热材的蓄热量为447 kJ/kg, 比纯 MgO 陶瓷材料增大了 59.1%。

2) 当熔融盐相变材料的比热容小于陶瓷材料

表 4 SiC 陶瓷与不同种类熔融盐复合后蓄热材蓄热密度与温度的关系(PCM 含量为 20%)(kJ/kg)

Table 4 Relationship between heat storage density and temperature after combining SiC ceramic with different molten salt(20% PCM was involved)

Material	Melting point/ K	298 K	400 K	600 K	800 K	1 000 K	1 200 K
SiC ceramic		200	328	609	915	1 206	1 501
SiC ceramic+ 60LiF-40NaF	925/ 1 363	269	409	707	1 025	1 487	1 828
SiC ceramic+ 46. 5LiF-11. 5NaF-42. 0KF	727/ 950	251	385	672	1 079	1 391	1 708
SiC ceramic+ 50LiF-50KF	765/ 946	231	357	630	1 012	1 320	1 637
SiC ceramic+ 60. 1NaCl-39. 9MgCl ₂	723/ 795	217	338	601	947	1 228	1 513
SiC ceramic+ 30LiF-70NaOH	458/ 576	297	414	840	1 285		
SiC ceramic+ 81. 5NaOH-18. 5NaNO ₃	530/ 641	274	385	764	1 083		
SiC ceramic+ LiNO ₃	526/ 670	271	379	766	1 093		

的比热容时,复合蓄热材料的蓄热密度与蓄热量的变化具有戏剧性。以 60. 1NaCl-39. 9MgCl₂ 熔融盐与 MgO 陶瓷复合为例,当温度低于 350 K 时,复合蓄热材的蓄热密度比纯 MgO 陶瓷小。当温度高于 350 K 而低于相变温度 723 K 时,复合蓄热材的蓄热密度比纯 MgO 陶瓷的小,且复合材中 PCM 的含量越高,温度越高,其蓄热密度越小,如温度为 600 K 时,纯 MgO 陶瓷的蓄热密度为 694 kJ/kg,当复合材中 60. 1NaCl-39. 9MgCl₂ 熔融盐的含量为 10%,其蓄热密度为 682 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷减小了 1. 7%,当复合材中 60. 1NaCl-39. 9MgCl₂ 熔融盐的含量为 20% 时,其蓄热密度为 669 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷减小了 3. 5%。当温度在 723~ 1 200 K 范围内时,复合蓄热材的蓄热密度比纯 MgO 陶瓷的要高,复合材中 PCM 的含量越高,其蓄热密度越大。如,当温度为 800 K 时,纯 MgO 陶瓷的蓄热密度为 987 kJ/kg,当复合蓄热材中 60. 1NaCl-39. 9MgCl₂ 熔融盐的含量为 10% 时,其蓄热密度为 996 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷增大了约 1%,当复合蓄热材中 60. 1NaCl-39. 9MgCl₂ 熔融盐的含量为 20% 时,其蓄热密度为 1 004 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷的增大了约 1. 8%。但随着温度的提高,两者的差逐渐减小,到 1 200 K,两者相当,当温度超过 1 200 K 时,复合蓄热材的蓄热密度比纯 MgO 陶瓷的小,且复合材中 PCM 含量越高,温度越高,其蓄热密度越小。当循环使用温度在 350~ 1 200 K 范围之外,如在 300~ 1 300 K 范围时,显然纯 MgO 陶瓷蓄热材的蓄热量要比复合蓄热材的大,此时,这种复合蓄热材就失去了复合意义。若在熔融盐相变材料相变熔点附近的温度范围内使用,如在 600~ 800 K 的温度范围内循环使用,尽管复合蓄热材的蓄热

密度在 723 K 以内比纯 MgO 陶瓷蓄热材的小,但由于在 723 K 以上时复合蓄热材的蓄热密度要比纯 MgO 陶瓷大,其蓄热量仍比纯 MgO 陶瓷蓄热材的高。在此温度范围内纯 MgO 陶瓷的单位蓄热量为 293 kJ/kg,当复合材中 PCM 的含量为 10% 时其单位蓄热量则增为 314 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷增加了 7. 8%,当复合材中 PCM 的含量为 20% 时,其单位蓄热量则增为 335 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷增加了 15. 5%。

3) 复合蓄热材的循环使用温度范围应定在该复合材中熔融盐相当材料的熔点附近,这样才能充分利用复合蓄热材的高蓄热密度和蓄热量大的特点。仍以 60LiF-40NaF 高温熔融盐与 MgO 陶瓷复合为例,当使用温度范围为 800~ 1 000 K 时,若复合材中含有 20% 的 60LiF-40NaF 熔融盐,其单位蓄热量为 447 kJ/kg,比纯 MgO 陶瓷的 282 kJ/kg 要大 59. 1%;同样的复合材料,其使用温度范围为 1 000~ 1 300 K 时,其单位蓄热量为 501 kJ/kg,而以纯 MgO 陶瓷为蓄热材时其单位蓄热量为 453 kJ/kg,前者比后者只大 10. 8%,若是熔融盐自身的比热容没有 60LiF-40NaF 的这样大,则两者的差值会更小。

4) 在熔融盐的熔点比较接近的情况下,熔融盐相变材料的相变潜热是保证符合蓄热材料具有高蓄热密度、大蓄热量的决定性因素。由表 1 可以看出,81. 5NaOH-18. 5NaNO₃ 熔融盐与 LiNO₃ 熔融盐两者的熔融点比较接近,前者为 530 K,后者为 526 K,两者的固、液态比热容也很接近,但前者的熔化潜热为 298 kJ/kg,后者的熔化潜热为 363 kJ/kg,后者比前者大 21. 8%,因而用后者作成的复合蓄热材料的蓄热密度及单位蓄热量均比前者大(见

表 2~ 4)。

3 结论

1) 用高温熔融盐相变材料与陶瓷材料复合而成的复合蓄热材料, 其循环使用温度范围一般应在该复合材中熔融盐相变熔点附近。

2) 熔融盐相变材料的固、液相比热容、相变潜热是影响复合蓄热材蓄热密度、单位蓄热量的主要因素, 尤其是相变潜热。

[REFERENCES]

- [1] Simmoto S. Heat storage technology [J]. Kagaku Kogaku, 1998, 62(12): 714– 717.
- [2] Ojima S. Heat storage materials applied to warm bed [J]. Industrial Materials, 1999, 47(3): 107– 111.
- [3] ZHANG Y P, LIANG X G. Numerical analysis of effective thermal conductivity of mixed solid materials [J]. Materials and Design, 1995, 16: 91– 95.
- [4] Araki N, Tang D W, Kakino A, et al. Transient characteristics of thermal conduction in dispersed composites [J]. Int J Thermophysics, 1998, 19(4): 1239– 1251.
- [5] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东, 等. 相变贮能——理论和应用 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1996.
ZHANG Yirping, HU Hanping, KONG Xiangdong, et al. Theory and Application for Energy Storage with Phase Change [M]. Hefei: Chinese University of Science and Technology Press, 1996.
- [6] ZHANG Yirping, NING Zhijun, et al. Condition of using effective thermal diffusivity for calculating the transient temperature distribution of composite material [A]. Proceedings of 1997 China-Japan Joint Symposium on Advanced Energy and Transportation Engineering [C]. 1997. 58– 64.
- [7] Nakagawa T, Arai N. High efficiency combustion heat systems by regenerative heat exchangers [J]. Kagaku Kogaku Roabunshum, 2000, 26: 236– 244.
- [8] 郭英奎, 梁新刚, 张寅平. (相变) 复合材料瞬态导热性能的简化计算方法 [J]. 太阳能学报, 2001, 22(1): 40– 45.
GUO Yingkui, LIANG Xin-gang, ZHANG Yirping. Simplified method for analyzing the transient thermal performance of composite (phase change) material [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2001, 22(1): 40– 45.
- [9] Comini G, Del Giudice S, Saro O. A conservative algorithm for multidimensional conduction phase change [J]. Int J Numer Methods Eng, 1990, 30: 697– 709.
- [10] Cesari F. An enthalpy formulation of the conduction problem with phase change [J]. Computers & Structures, 1992, 44(5): 983– 987.
- [11] WANG Hua. Experimental study on new and high heat storage materials applied to fuel industrial furnace [A]. The 5th Symposium of Chinese Scholars Studying in Japan on Science and Technology [C]. Kyoto, Japan, 2000.

Numerical simulation on optimum combination of ceramic and molten salt for new composite heat storage materials

WANG Hua¹, Y. Ito², T. Nohira², QIAO Huan²

(1. Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;

2. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Kyoto 606– 8501, Japan)

[Abstract] A new technique was developed to combine sensible ceramic heat storage material with molten salt latent heat storage materials to composite heat storage materials which will have some advanced thermal properties, such as fast heat storage rate, fast heat removing rate, big heat storage density. And the numerical simulation on optimum combination of ceramic and molten salt for new composite heat storage materials was reported. Effect on the heat storage density of new composite heat storage materials was studied for temperature, kinds of ceramics, molten salts and the mass rate of molten salt.

[Key words] composite heat storage material; ceramic; molten salt; numerical simulation

(编辑 袁赛前)