

文章编号: 1671-6612 (2023) 03-349-06

冷链运输用十二水磷酸氢二钠水合盐过冷特性的研究

赵 举 汪 翔 李方玉 许敬能 朱洪亮

(上海市质量监督检验技术研究院 上海 200072)

【摘 要】 从均匀成核和非均匀成核出发, 采用步冷曲线实验法研究冷链运输用十二水磷酸氢二钠水合盐相变蓄热材料的过冷特性。相变次数越多, 液面高度越小, 冷却速率越大, 越容易促发均匀成核, 使纯水合盐的过冷度减小。与十二水磷酸氢二钠同属于单斜晶系且晶格参数差异相近的十水四硼酸钠、十水硫酸钠、三水合乙酸钠、十水焦磷酸钠 (差异率: 15%左右), 对促进非均匀成核的效果不佳; 而正交晶系的九水硅酸钠晶格参数差异较大 (差异率: 37%), 抑制过冷现象效果最佳, 过冷度降低至 2°C 以内, 且质量分数为 3%~4% 是最合适的成核剂添加比例。

【关键词】 过冷; 相变材料; 水合盐; 十二水磷酸氢二钠; 相变蓄热技术; 冷链运输
中图分类号 TK02 文献标识码 A

Study on Supercooling Characteristics of Disodium Hydrogen Phosphate Dodecahydrate Hydrate Salt for Cold Chain Transportation

Zhao Ju Wang Xiang Li Fangyu Xu Jingneng Zhu Hongliang

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai, 200072)

【Abstract】 The supercooling characteristics of the phase change heat storage materials of disodium hydrogen phosphate dodecahydrate hydrate salt had been studied with the methods of the step cooling curves, according to the uniform nucleation and non-uniform nucleation mechanism. The more the number of phase transitions, the smaller the height of the liquid level and the greater the cooling rate, the easier it is to promote uniform nucleation and reduce the degree of supercooling of the pure hydrate salt. Sodium tetraborate decahydrate, sodium sulfate decahydrate, sodium acetate trihydrate, sodium pyrophosphate decahydrate, which belong to the same monoclinic crystal system and have similar lattice parameter differences (ratio: about 15%) with disodium hydrogen phosphate dodecahydrate is poorly effective in promoting non-uniform nucleation. However, The lattice parameters of orthorhombic sodium silicate nonahydrate are quite different (ratio: 37%), and the effect of suppressing the phenomenon of supercooling is the best. The degree of supercooling is reduced to within 2°C, and the mass fraction of 3%~4% is the most suitable nucleating agent addition ratio.

【Keywords】 supercooling; phase change materials; hydrate salt; disodium hydrogen phosphate dodecahydrate; phase change heat storage technology; cold chain transportation

0 引言

相变蓄热技术是利用相变蓄热材料 (PCMs)

的物理相态的转变来吸收和释放热量以实现热能的储存和释放, 对于解决能源供需矛盾、分布不均

和提高能源利用效率,具有独到的优势和潜能,目前已广泛应用于太阳能蓄热技术、工业余热回收、电力系统调峰、谷电蓄热供暖、低温冷链物流、纺织调温及电子器件温控等领域^[1-3]。

相变蓄热技术的核心是相变蓄热材料,以固-液相变为主,主要分为有机类、无机类和复合类^[4]。有机类以无过冷、无相分离、无腐蚀等优势而被广泛使用,无机类虽存在较严重的过冷和相分离现象,但由于相变温度适宜、相变潜热较大,经过材料性能改良后应用广泛。水合盐是最常见、种类多、相变温度适宜、相变潜热较高的中低温无机类相变蓄热材料,然而,过冷、相分离、热稳定差等物理缺陷,一定程度上限制了水合盐的应用情况。其中,十二水磷酸氢二钠是一种相变温度为 36℃,相变潜热为 265~280kJ/kg 的水合盐,以其适宜的温度区间和较高的潜热值、原材料丰富、价格低廉和无毒性等优势,在低温蓄热、农业温室和电池热管理等领域具有良好的应用前景^[5,6]。

过冷现象和过冷度是水合盐相变蓄热材料重要的物理现象和参数,利用水合盐的稳定过冷可以实现跨季节储热^[7,8],消除水合盐的过冷现象可以减少相变材料在放热过程的热量损耗,提升储放热性能^[9]。为了降低纯十二水磷酸氢二钠相变材料的过冷度,研究者做了不少实验研究,其中抑制过冷效果较好的成核剂有活性氧化铝粉、Na₂SiO₃·9H₂O、Na₄P₂O₇·10H₂O 等^[10-13]。此外,陈

跃^[14]研究了纳米复合相变材料对水合盐过冷特性的影响。祝盼盼^[15]将 Na₂HPO₄·12H₂O 熔盐浸渍到泡沫铜、碳海绵、泡沫镍三种多孔材料中,进行了过冷度的研究。郑涛杰^[16]等人研究了几种增稠剂(钠基膨润土、CMC、淀粉、海藻酸钠、聚丙烯酰胺)对 Na₂HPO₄·12H₂O 相变体系过冷度的影响。

本文从均匀成核和非均匀成核机理出发,研究十二水磷酸氢二钠水合盐的过冷特性。

1 实验方法

1.1 实验试剂及仪器

本实验研究的水合盐相变材料为十二水磷酸氢二钠,化学式为 Na₂HPO₄·12H₂O,缩写 DHPD。挑选六种备选成核剂作为研究影响十二水磷酸氢二钠水合盐过冷的因素,分别为九水硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O, SMN)、十水四硼酸钠(Na₂B₄O₇·10H₂O, STP)、十水焦磷酸钠(Na₄P₂O₇·10H₂O, TPD)、十水硫酸钠(Na₂SO₄·10H₂O, SSD)、三水合乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O, SAT)、六水氯化锶(SrCl₂·6H₂O, SCH)。实验试剂均为分析纯(AR),纯度≥99%,采购于国药化学试剂有限公司。表 1 列出 Na₂HPO₄·12H₂O 和六种水合盐的晶体参数,并分别计算 Na₂HPO₄·12H₂O 与六种水合盐晶体结构差异率。研究中使用到的试验仪器如表 2 所示。

表 1 几种成核剂晶体参数

Table 1 Crystal parameters of several nucleating agents

水合盐	晶体类型	a/Å	b/Å	c/Å	α/°	β/°	γ/°	差异/%
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	单斜晶系	15.71	9.015	12.77	90	121.4	90	0
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	正交晶系	11.74	17.03	11.6	90	90	90	37.3
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	单斜晶系	11.84	10.63	12.32	90	106.6	90	14.6
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	单斜晶系	17.01	6.96	14.85	90	112	90	13.8
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	单斜晶系	11.47	10.352	12.759	90	107.8	90	13.3
CH ₃ COONa·3H ₂ O	单斜晶系	12.32	10.43	10.38	90	111.7	90	16.0
SrCl ₂ ·6H ₂ O	六方晶系	7.94	7.94	4.108	90	90	120	37.8

表 2 实验仪器

Table 2 Experimental instruments

仪器名称	规格型号	测量范围	仪器精度	生产厂家
电热恒温水槽	DK-S600	0~100℃	±0.1℃	上海申贤恒温设备厂
低温恒温槽	DC-6515	-20~100℃	±0.1℃	上海申贤恒温设备厂

续表 2 实验仪器

仪器名称	规格型号	测量范围	仪器精度	生产厂家
安捷伦数据采集仪	34972A	-200~200℃	±0.01℃	AGILENT TECHNOLOGY
热电偶测温线	T 型	-60~300℃	±0.05℃	/
电子天平	FA2004	0~200g	±0.1mg	上海方瑞仪器有限公司
烧杯	50ml	/	/	/
烧杯	100ml	/	/	/
试管	25×150mm	/	/	/

1.2 水合盐过冷及表征方法

当液态水合盐冷却到相变温度以下并不结晶,它在开始结晶之前需要冷却到低于“凝固点”的某个温度,这种现象称为过冷。相变温度与真正凝固时的温差称为过冷度 ΔT 。根据结晶热力学理论和吉布斯自由能公式,要想水合盐发生从液态转变成固态,必须要有足够大的过冷度作为结晶驱动力。因此,过冷是水合盐及其他类似相变材料冷却凝固过程常见的现象,但不是所有相变材料都有过冷现象,比如有机相变材料过冷现象不常见。

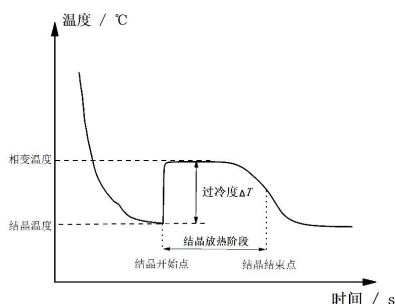


图 1 水合盐步冷曲线图

Fig.1 the step-cooling curve of Hydrate salt

过冷现象的表征方法有两种,一是观察法,观察过冷液体的状态和晶体形态;二是采用步冷曲线法或 DSC 测量过冷度表征过冷程度。步冷曲线测试法具体描述为相变材料盛于试管中,热电偶插入试管中心轴线并距离底部 1cm,封装和固定试管置于电热恒温水槽中至相变材料完全熔化后,转移至低温恒温槽中冷却凝固,整体过程由热电偶及采集模块采集温度数据,通过分析熔化曲线和步冷曲线可以获取相变材料的过冷度,来表征相变材料的过冷现象。图 1 为水合盐步冷曲线图,熔化后液态熔融水合盐在冷却至理论相变温度时,未立即成核结晶进行液-固态转变,而是继续冷却至某一温度,达到水合盐的成核结晶点,开始发生相变。水合盐

相变材料结晶相变过程,伴随着熔化储存的热量的释放。由于水合盐在冷却过程中存在的过冷度,这部分热量需要首先消耗克服过冷度,上升温度至相变材料,后达到一段较长时间的相变平台。

相变材料的结晶过程就是晶核形成和晶体不断生长的过程。根据晶核的形成方式分为均匀成核和非均匀成核两种。本文从均匀成核和非均匀成核出发,通过改变循环次数、冷却速率、液面高度、成核剂的晶格结构及成核剂的质量分数,采用步冷曲线法采集相变材料冷却凝固温度和时间数据,来探究这些因素对十二水磷酸氢二钠水合盐过冷现象的影响。

2 实验结果与分析

2.1 循环次数对纯 DHPD 过冷的影响

将同一组的纯 DHPD 样品进行熔化-凝固 5 次,记录每次冷却凝固放热温度数据,即纯 DHPD 5 次熔化/凝固循环步冷曲线,如图 2 所示。由图中可以看出,随着循环次数的增加,DHPD 的过冷度由 12.0℃减小至 2.6℃。纯 DHPD 的结晶成核属于均匀成核,根据凝固热力学理论,当液相转变成固相的自由能 ΔG_v 达到极大值,凝固过程才能发生。只有当冷却过程中溶液析出的颗粒尺寸大于晶核的临界尺寸时,晶体才能自发生长从而凝固;否则当颗粒尺寸小于临界尺寸时,固体颗粒会自行融解,使结晶过程不再继续。然而纯 DHPD 材料随着熔化凝固循环次数的增加存在相分离现象,溶液底部会析出无法融解的盐,随着循环次数的增加,析出盐越来越多,会导致颗粒尺寸越来越大,最终大于核化的临界尺寸,使材料凝固过程的自由能降低,材料在较小的过冷度条件下也可以发生成核结晶。根据均匀成核的特点,冷热循环的 DHPD 相变材料体系中未溶解的无机盐成为均匀成核的晶

核, 促进整个相变体系的结晶成核, 从而提高了相变材料的结晶点, 使得循环后样品过冷度小于第一次冷却凝固形成的过冷度。随着冷热循环次数的增加, DHPD 无机水合盐相分离现象越来越严重, 均匀晶核尺寸越来越大, 使得结晶点越来越接近理想相变温度, 因此, 随着冷却次数的增加, 纯 DHPD 材料的过冷度会越来越小。

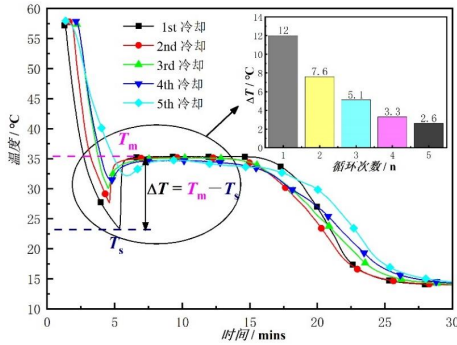


图 2 纯 DHPD5 次熔化/凝固循环的步冷曲线图

Fig.2 The step-cooling curves of pure DHPD with 5 cycles of melting/solidification

2.2 冷却速率对纯 DHPD 过冷的影响

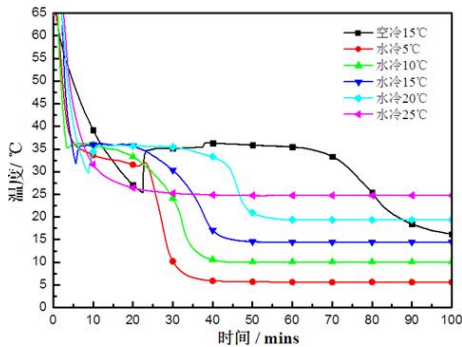


图 3 不同恒温冷却工况下的步冷曲线

Fig.3 the step-cooling curves under different cooling temperature

用 100mL 玻璃烧杯称取定量的纯 DHPD 若干份, 设置不同的冷却工况, 分别为 15°C 空气冷却、5°C、10°C、15°C、20°C、25°C 水冷, 对纯 DHPD 在不同冷却工况下的步冷曲线测试。不同冷却工况对应不同的冷却速率, 温度越高, 冷却速率越小, 过冷结果如图 3 所示。在 15°C 空气冷却条件下, DHPD 样品的降温速率最慢, 25°C 开始结晶, 过冷度达到 11°C 以上。在水冷条件下, 随着温度越低, 过冷度越小; 25°C, DHPD 样品从不结晶开始变化, 说明当水冷温度高于 25°C 时, 可以实现 DHPD 相

变材料稳定过冷, 而不结晶相变, 维持过冷液体状态; 从 20°C~5°C, 过冷度为 8°C 降至 0°C。因此, 在不同的恒温冷却工况下, 冷却速率越大, 过冷度越小。

2.3 液面高度对纯 DHPD 过冷的影响

称取定量的纯 DHPD 相变材料于不同的圆形玻璃容器中, 设置相同的加热和冷却条件, 分别测试其步冷曲线。玻璃容器相关参数如表 3 所示。步冷曲线图如图 4 所示。从步冷曲线可以看出, 容器 1 中的样品过冷度最大, 达到 13°C; 容器 3 中的样品过冷度次之, 达到 7°C; 容器 2 中的样品过冷度最小, 达到 5°C。

表 3 样品测试容器相关参数

Table 3 Relevant parameters of test container for samples

类型	内径 /mm	样品质量/g	液面高度 /mm	换热面积 /cm ²
容器 1	22.4	30	52.9	41.15
容器 2	41.5	50	25.7	47.01
容器 3	48.6	70	26.2	58.52

容器中相变材料的换热面积影响了材料的冷却速率, 换热面积越大, 材料的冷却速率越快, 三种玻璃容器的换热面积为容器 1<容器 2<容器 3。根据 2.2 中结论, 冷却速率越大, 过冷度越小, 则过冷度大小为容器 1>容器 2>容器 3, 与实际步冷曲线结果不符。因此, 以换热面积判断相变材料的过冷度不是准确的。分析样品液面高度, 则容器 1>容器 3>容器 2, 而此时步冷曲线测试的过冷度大小为容器 1>容器 3>容器 2。因此, 可以判断相变材料的过冷度大小与熔液的液面高度有关, 液面高度越大, 过冷度越大。

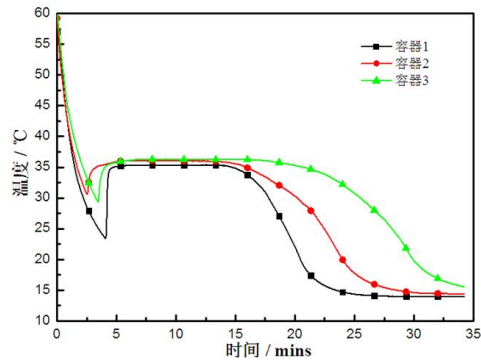


图 4 纯 DHPD 在不同圆形玻璃容器下的步冷曲线
Fig.4 Step-cooling curves of pure DHPD in different round glass containers

2.4 成核剂对 DHPD 过冷的影响

2.4.1 不同晶格结构的成核剂对 DHPD 过冷的影响

添加成核剂促进纯水合盐的成核机理属于非均匀成核, 当水合盐对成核剂表面有比较大的亲和力时, 成核效果较好。“科学法”挑选成核剂原则指出, 将相同晶型、相似原子排列, 晶胞结构参数相差在 15% 以内的水合盐晶体混合, 可以促进相变体系非均匀成核率, 降低体系过冷现象。比较表 1 中的成核剂的晶格参数可知, STP、TPD、SSD、SAT 同主无机水合盐 DHPD 属于单斜晶系, 且 STP、TPD、SSD 与 DHPD 晶体结构参数分别为 14.6%、13.8%、13.3%, 差异均小于 15%, SAT 与 DHPD 晶体参数相差为 16%。而属于正交晶系的 SMN 和六方晶系的 SCH 与 DHPD 晶体结构参数差异性较大, 远大于 15%。根据“科学法”成核剂挑选原则, SSD 最适合作为 DHPD 水合盐的成核剂, 促进非均匀成核效果最好, STP、TPD、SSD 次之, 而 SMN 和 SCH 不适合作为 DHPD 水合盐的成核剂。

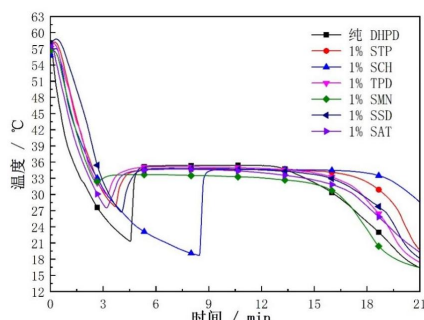


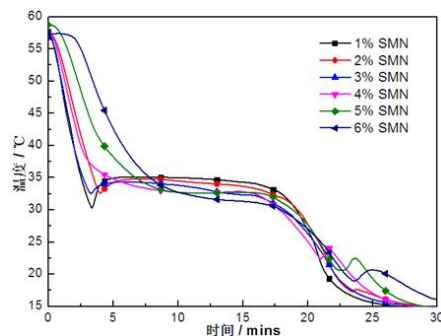
图 5 添加不同晶型结构的成核剂的 DHPD 样品步冷曲线

Fig.5 Step-cooling curves of DHPD with nucleating agents for different crystal structure

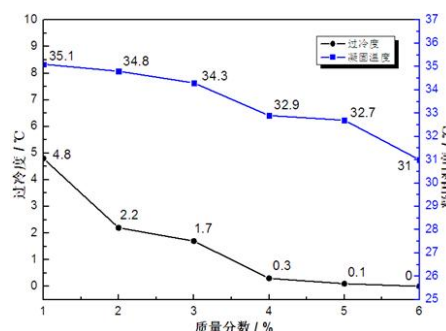
然而, 从添加了不同晶型结构成核剂的 DHPD 溶液步冷曲线看出, 如图 5 所示, SCH 对 DHPD 相变材料体系完全不具有成核作用, 对 DHPD 的过冷现象未造成抑制效果, 未减小 DHPD 的过冷度, 不适合作为成核剂。该实验结果与按晶格结构理论得出的结果存在一致性。而添加 SMN 的步冷曲线实验出现与理论完全相反的结论, 实验结果显示 SMN 对抑制 DHPD 过冷效果最好, 过冷度降低至 2°C 以内, 表明正交晶系结构的 SMN 成核剂对 DHPD 水合盐具有较好的亲和力, SMN 表面易吸附更多的 DHPD 熔体, 当温度下降, 吸附在成核剂表面的相变材料先结晶形成晶核, 降低成核自由

能, 抑制了过冷。而添加 TPD、STP、TPD、SSD 的实验结果与晶格结构理论结论具有类似的结论, 可以减小 DHPD 过冷现象, 但是抑制效果不明显, 存在适合作为成核剂使用的可能性, 但是最佳浓度还有待进一步实验。

2.4.2 不同质量分数的 SMN 对 DHPD 过冷的影响



(a) 添加不同质量分数 SMN 的 DHPD 步冷曲线



(b) 过冷度及凝固温度分布曲线

图 6 不同质量分数的 SMN 对 DHPD 过冷的影响

Fig.6 Effect of SMN with different mass fractions on supercooling of DHPD

将质量分数为 1%~6% 的 SMN 添加至 DHPD 无机水合盐中, 分别进行步冷曲线测试, 如图 6 所示。DHPD 水合盐相变体系的过冷度随着 SMN 添加比例的增大逐渐减小, 呈现很好的负相关关系。添加 3%~6% 的 SMN 可以将 DHPD 相变体系的过冷度降至 2°C 以内, 添加 4%~6% SMN 过冷度基本消除。但是, 添加 4%~6% SMN 的 DHPD 水合盐溶液凝固温度呈下降的趋势, 达到 31°C~32°C, 低于纯 DHPD 的相变温度。同时, 从图中发现, 添加 4%、5%、6% 的 SMN 的 DHPD 样品在结晶放热结束后, 在温度冷却至低于 20°C 时又出现第二次结晶, 导致温度短暂地上升。而且通过几次反复循环, 该现象依旧存在。这些现象可以认为, 随着 SMN 添加量的增加, 一部分 SMN 作成核剂, 具有很好

的成核效果,剩余的 SMN 与 DHPD 形成二元共熔体系,4%~6%SMN 与 DHPD 没有达到共熔点,剩余的 SMN 在温度冷却过程开始结晶放热。因此,成核剂促进水合盐成核并不是质量分数越大越有效,存在一个最有效的质量分数区间。SMN 作为 DHPD 水合盐相变体系最有效的质量分数区间为 3%~4%。

3 结论

针对十二水磷酸氢二钠水合盐相变材料过冷现象,从均匀成核和非均匀成核理论出发,通过改变循环次数、冷却温度、容器大小和成核剂种类和质量分数,研究了相变次数、冷却速率、液面高度、成核剂晶格参数以及成核剂的质量分数对水合盐十二水磷酸氢二钠过冷的影响,得出以下结论:

(1) 随着相变次数的增加,纯材料的过冷度逐渐减小。随着相变次数的增加,水合盐相分离现象越来越严重,析出沉底的晶体越来越多,更易形成促发均匀成核的晶核,导致过冷度减小。

(2) 随着冷却速率越大,水合盐过冷度越小。随着液面高度越大,水合盐过冷度越大。

(3) 步冷曲线测试结果表明,与相变材料晶格结构差异较大的成核剂九水硅酸钠对十二水磷酸氢二钠过冷影响最大降低至 2℃左右。这与“科学法”晶胞结构参数相差在 15%以内的水合盐晶体混合后促进成核降低过冷,得出的结论不太符合。采用实验法挑选成核剂比“科学法”挑选成核剂,得出的结果更加准确。而且,实验表明,随着九水硅酸钠质量分数的增加,过冷度逐渐减小至 0℃;而最有效的九水硅酸钠添加质量分数区间为 3%~4%。

参考文献:

- [1] 曾最,罗凯,叶伟梁,等.十二水磷酸氢二钠相变储能材料研究进展[J].化工进展,2022,41(2):827-836.
- [2] CUNHA J P D, EAMES P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials: a review[J].Applied Energy, 2016,177: 227-238.
- [3] 张向倩.相变储能材料的研究进展与应用[J].现代化工,2019,39(4):67-70.
- [4] 苑坤杰,张正国,方晓明,等.水合无机盐及其复合相变储热材料的研究进展[J].化工进展,2016,35(6):1820-1826.
- [5] 汪翔,章学来,华维三,等.Na₂HPO₄·12H₂O 相变储能复合材料制备及热物性[J].化工进展,2019,38(12):5453-5460.
- [6] 张怡秋,程傲,李小波.基于 Na₂HPO₄·12H₂O 相变储能热管理的储热过程研究[J].储能科学与技术,2018,7(2): 282-287.
- [7] 汪翔,章学来,袁维焯,等.基于跨季节储热的相变材料的制备及研究[J].化工新型材料,2019,47(10):74-78.
- [8] 袁维焯,章学来,华维三,等.不同盐对比三水醋酸钠混合体系稳定过冷影响的研究[J].化工新型材料,2019,47(4):158-161,166.
- [9] 李秋玫,季旭,兰青,等.无机水合盐相变储热材料的过冷及导热性能研究进展[J].云南师范大学学报(自然科学版),2021,41(1):19-24.
- [10] 鄢瑛,林小花,张会平.十二水磷酸氢二钠相变材料的改性研究[J].高校化学工程学报,2011,(6):162-166.
- [11] 邓燕,丁云飞.不同成核剂对 Na₂HPO₄·12H₂O 相变过冷性能的影响[J].应用化工,2018,47(3):534-536,540.
- [12] 路阳,熊文嘉,王克振,等.成核剂对储热材料 Na₂HPO₄·12H₂O 过冷性能的影响[J].兰州理工大学学报,2015,41(2):17-21.
- [13] Peng S, Huang J, Wang T, et al. Effect of fumed silica additive on supercooling, thermal reliability and thermal stability of Na₂HPO₄·12H₂O as inorganic PCM[J]. Thermochimica Acta, 2019,675:1-8.
- [14] 陈跃,纪琨,徐笑锋,等.十二水磷酸氢二钠纳米复合相变材料的过冷特性[J].化工进展,2018,37(7):2734-2739.
- [15] 祝盼盼,黄金.多孔基体-Na₂HPO₄·12H₂O 复合材料体系的相变特性[J].广东工业大学学报,2014,(2):128-132.
- [16] 郑涛杰,陈志莉,刘强,等.水合盐相变储能材料的增稠剂优选研究[J].太阳能学报,2018,39(7):1781-1787.