

硬脂酸正丁酯和石蜡复合相变储热材料的热性能测试

王 朋¹, 王宏丽¹, 李 凯²

(1. 西北农林科技大学 园艺学院 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 根据材料的相变温度、相变潜热和价格, 选择硬脂酸正 酯和石蜡 2 种相变材料, 按照不同的质量配合比 7 : 3.6 : 4.5 : 5.4 : 6.3 : 7 混合制备成复合相变材料试样。采用差式扫描量热仪测试制备的试样及纯石蜡和硬脂酸正 酯在升温 and 降温过程中, 热流密度随温度升降的变化规律。研制可用于温室生产的硬脂酸正 酯和石蜡复合相变材料。结果表明: 新制备的复合材料的热性能优于单纯的石蜡和硬脂酸正 酯, 并且通过分析比较, 得出质量配合比为 5 : 5 的复合材料为最优。

关键词: 温室; 相变储热材料; 硬脂酸正丁酯; 石蜡

中图分类号: S 625.5⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2009)11-0132-04

温室在中国, 尤其是北方地区的农业产值增长中发挥着重要作用, 但制约温室发展的一个瓶颈因素是投资和运行费过高^[1-2], 而节约运行费的最大潜力是提高温室的储热保温性能。储热方式一般有显热储热、相变储热(又称为潜热储热)和化学能储热 3 种^[2-4]。相变材料(Phase Change Materials, 即 PCMs)储热是利用材料在相变化过程中会吸收或放出大量的潜热量, 而温度变化很小的特点来储热^[5-8]。与其它 2 种储热方式相比, 相变储热具有储热密度大、相变温度相对恒定和易于实现及控制等优点, 目前被广泛应用于航空、电子、纺织和建筑等行业, 成为国内外能源利用和节能材料研究的热点。如果将相变储热用于温室的围护结构中, 它的自动调温调热功能对于温室植物的生长和温室节能具有非常重要的现实意义。

将相变储热技术应用于温室, 是一种既不增加过多投资, 同时又能满足植物正常生长条件的贮热保温新技术。可用作相变材料的物质有 1 000 多种^[9]。但能够用于温室储热的相变材料还应满足: 相变温度在 8~26℃ 范围, 相变潜热值大; 相变过程可逆性好、膨胀收缩性小、无过冷或过热现象; 导热系数大, 密度大, 比热容大; 相变材料无毒, 无腐蚀性, 成本低; 与温室建筑材料有良好的相容性。目前, 已研究的相变材料具有一定的局限

性^[10], 所以需要开发研制新的复合相变材料以供温室生产应用。

1 材料与方法

1.1 试验时间和地点

试验时间: 2007 年 10 月 20 日至 11 月 15 日。试验地点: 西北农林科技大学园艺学院设施实验室; 陕西师范大学热分析实验室。

1.2 仪器和药品

仪器: 美国 TA 公司的差式扫描量热仪 DSC Q 1000 V9.0 Build 275, 灵敏度 0.2 μW, 温度准确度 ±0.1℃, 加热速率 0.01~200℃/min; 上海天平仪器厂生产的 HANGPING FA1604S 型电子天平, 称量精度为 0.01 mg。

药品: 硬脂酸正丁酯(Butyl stearate), 石蜡(Paraffin) 52 #。硬脂酸正丁酯(Butyl stearate), 分子式 C₂₂H₄₄O₂, 结构式 CH₃(CH₂)₁₆COOC₄H₉, 分子量 340.57, 凝固点 16~20℃, 酯含量 ≥98.5%。

石蜡(Paraffin) 52 #, 主要由 C16 以上的正构(直链)烷烃组成, 也含有少量异构烷烃和带长侧链环烷烃。呈白色至淡黄色, 常温下为固态。平均分子量为 300~500, 沸点范围为 300~550℃, 加热时在一定温度范围内逐渐熔化, 熔点 52~54℃。

1.3 试验方法

试样的制备: 将硬脂酸正丁酯和石蜡分别按质量比为 10 : 0.0 : 10.7 : 3.6 : 4.5 : 5.4 : 6.3 : 7 称重, 总重 0.1 kg, 加热熔解, 搅拌混合均匀。待自然冷却凝固后制成试样, 分别记为试样 1, 2, ..., 7, 放入材料袋中备用。

试验方法: 用差式扫描量热仪采用传统 MDSC 方法测出各试样的 DSC 曲线, 得出热流密度随温度变化的变化规律, 试验结果如图 1~7 所示。

第一作者简介: 王朋(1987-), 男, 辽宁盘锦人, 在读硕士, 研究方向为设施园艺工程。E-mail: dapengniao257@163.com。

通讯作者: 李凯(1964-), 男, 陕西蓝田人, 硕士, 副教授, 现主要从事工程材料研究工作。E-mail: likaixn@126.com。

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2006BAD28B07-5); 西北农林科技大学人才基金资助项目(01140507)。

收稿日期: 2009-05-10

2 结果与分析

2.1 1 号和2号材料的热性能分析

图1为试样1硬脂酸正丁酯的DSC曲线。从图1可看出,硬脂酸正丁酯的相变温度相对较低,其熔化吸热和凝固放热的温度均不是一个定值,其放热温度范围从0~35℃,相变峰值为21.83℃;放热则从16.99℃一直到0℃以下。产生这个结果的原因主要是材料的纯度达不到100%,其酯含量为98.5%,但这种性质有利于实际温室的应用。因为实际每日太阳的照射和气温都是随时间而变的,且植物生长适宜温度也是要求在一定的温度范围内,所以硬脂酸正丁酯的这种性质可满足调节室内温度的要求。另外,硬脂酸正丁酯的吸热潜热和放热潜热分别为143.3 kJ/kg和144.8 kJ/kg,为中等相变潜热值材料;但其化学稳定性好,价格较低,所以适合作为复合相变材料的原材料。

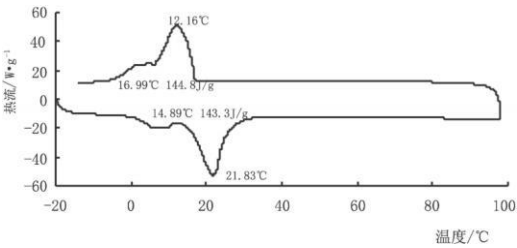


图1 硬脂酸正丁酯的DSC曲线

如图2是试样2纯石蜡的DSC曲线。石蜡从15℃左右开始吸热熔解,56.02℃达到吸热高峰,至65℃熔解吸热过程基本结束。在降温过程中,石蜡从52℃开始凝固放热,47.43℃是其峰值,至10℃时,其凝固过程基本结束。石蜡的熔解和凝固温度相对于植物的生长来说显然过高。但其拥有较高的潜热值,熔解潜热达223.5 kJ/kg,凝固潜热值为221.51 kJ/kg;加上价格和物理性能良好的优势。因此,该试验把它作为复合相变材料的原材料。

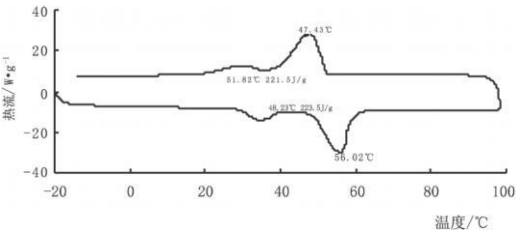


图2 石蜡的DSC曲线

2.2 3~7号复合材料的热性能分析

图3~7分别是硬脂酸正丁酯和石蜡按不同质量比(7:3,6:4,5:5,4:6,3:7,即试样3~7)融合得到的

复合材料的DSC曲线图。从试样3(硬脂酸正丁酯:石蜡=7:3)的DSC曲线图中可以看出,在温度升高时,吸热熔解的温度范围主要在5~45℃,当升温至25.63℃时,热流密度最大,熔解潜热为173.0 kJ/kg;而温度降低时,放热凝固的温度在38.71~5℃,温度为14.53℃时,放热热流密度最大,凝固潜热为168.6 kJ/kg。

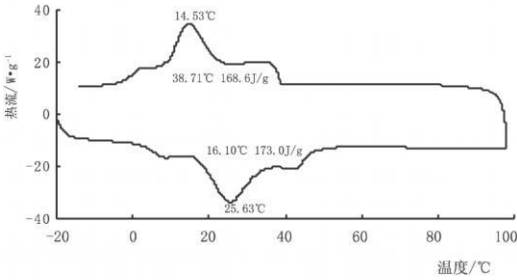


图3 硬脂酸正丁酯和石蜡比例为7:3复合材料的DSC图

试样4(硬脂酸正丁酯:石蜡=6:4)和试样5(硬脂酸正丁酯:石蜡=5:5)的DSC曲线表征的热变化过程极其相似,只是在特征参数的大小上有些差别。试样4在温度升高时吸热熔解的温度范围为5~54℃,26.57℃时,热流密度最大;温度降低时放热凝固的温度范围为41.75~10℃,14.58℃时,放热热流密度最大。对应的熔解潜热为181.7 kJ/kg,凝固潜热为177.3 kJ/kg。试样5在温升时吸热熔解的温度范围是5~55℃,温度为26.13℃时,热流密度最大;而温度降低放热凝固的温度范围为44.03~8℃,温度为14.52℃时,热流密度最大。对应的熔解潜热为184.5 kJ/kg,凝固潜热为177.9 kJ/kg。

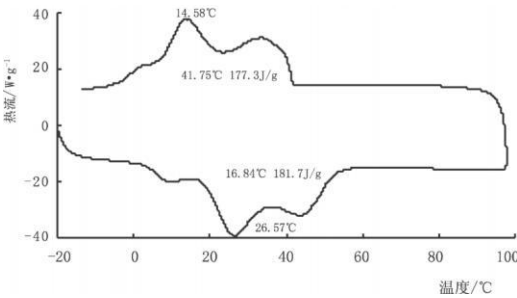


图4 硬脂酸正丁酯和石蜡比例为6:4复合材料的DSC图

试样6(硬脂酸正丁酯:石蜡=4:6)和试样7(硬脂酸正丁酯:石蜡=3:7)的DSC结果见图6.7。可以看到,试样6复合材料的熔解过程从-3℃开始,到达27.22℃时热流密度达到最大,到55℃时,熔解过程基本结束,熔解热为175.0 kJ/kg;凝固过程则从45.31℃开

始在 38.31℃ 热流密度达到最大,降至 -10℃ 时凝固过程基本结束,凝固热 170.5 kJ/kg。

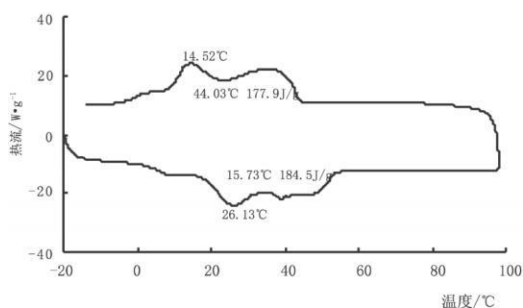


图5 硬脂酸正丁酯和石蜡比例为 5 : 5 复合材料的 DSC 图

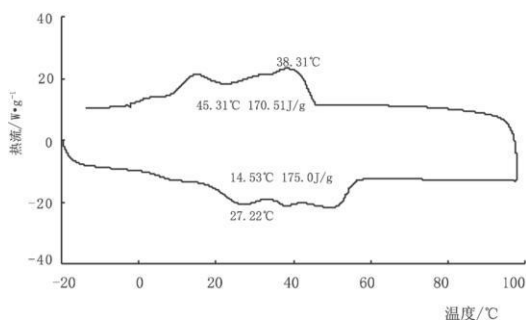


图6 硬脂酸正丁酯和石蜡比例为 4 : 6 复合材料的 DSC 图

试样 7(图 7)的熔解过程从 0℃ 开始,吸热热流密度在 50.75℃ 达到最大,到 60℃ 时熔解过程基本结束,熔解热为 196.7 kJ/kg。凝固过程从 42.18℃ 开始,放热热流密度在 42.18℃ 达到最大,到 -5℃ 时凝固过程基本结束,凝固热为 190.7 kJ/kg。

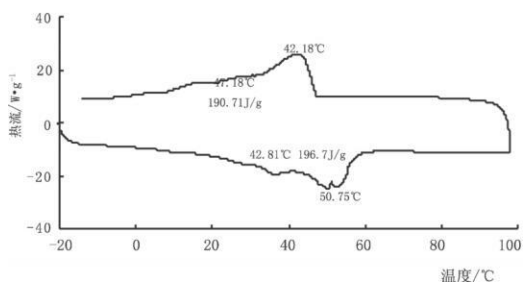


图7 硬脂酸正丁酯和石蜡比例为 7 : 3 复合材料的 DSC 图

从以上结果可以看出,随着石蜡含量从 30% 增加到 70%,首先,复合材料试样 3~7 的相变温度范围从 5~45℃,逐步增至 5~55℃;其次,试样 3~7 的熔解热和凝固热,逐渐增大(熔解热从 173.0、181.7、184.5、175.0 kJ/kg

增至 196.7 kJ/kg,凝固热则从 168.6、177.3、177.9、170.5 kJ/kg 增至 190.7 kJ/kg),其中试样 6 不符合变化规律,熔解热 175.0 kJ/kg,凝固热 170.5 kJ/kg,都低于试样 5 的潜热值;再者,相变发生的主要区域温度范围逐渐升高,其熔解峰值由 25.63、26.57、26.13、27.22℃ 到 50.75℃,凝固峰值从 14.53、14.58、14.52、38.31℃ 到 42.18℃。

因此,从相变温度来考虑,试样 3、4、5,比较适合用于温室储热;试样 6、7 温度区域比较高,因此不太适合植物生长。而试样 3、4、5 三者中,试样 5 的潜热值最大,因此从相变温度和潜热值综合考虑,试样 5 是最优选择。

3 结论与讨论

根据硬脂酸正丁酯和石蜡物理性质,二者是可以混合的。试验证明二者混合后的性质也是稳定的。

根据相变温度和相变潜热的不同选择硬脂酸正丁酯和石蜡混合,具有性能互补的作用。试验证明,新的复合材料的相变潜热值比硬脂酸正丁酯的潜热值大;而相变范围则比石蜡和硬脂酸正丁酯的宽,相变温度要比石蜡的相变温度要低,更适合于温室储热应用。

复合材料的相变潜热值随着石蜡含量的增加而逐渐增大;相变范围内的温度和相变温度峰值也随着石蜡含量的增加而增大。

从相变潜热值和相变温度考虑,硬脂酸正丁酯和石蜡的 5 种试样配合比(硬:石=7:3、6:4、5:5、4:6、3:7)中,质量配合比为硬:石=7:3、6:4、5:5、4:6 都可以用于温室储热,其中硬:石=5:5 最适合温室使用。

从价格方面考虑,配合比为 5:5 的也具有优势。目前市场上,石蜡的价格约为 12 元/kg,硬脂酸正丁酯的价格约为 18 元/kg,所以当石蜡的含量增加,复合材料的单价就会降低,因此硬脂酸正丁酯:石蜡=5:5 和 4:6 时较为有优势。

综上,从相变温度、相变潜热值和价格三方面综合考虑,当硬脂酸正丁酯和石蜡的质量配合比为 5:5 时,是温室储热最优选择。

选择高熔点的石蜡与硬脂酸正丁酯混合,另一个目的是利用石蜡包裹硬脂酸正丁酯,不致在硬脂酸正丁酯在熔解时渗漏,所以还需要进行下一步的试验,进一步将复合相变材料与围护结构板材相容,分析相变板材的相变温度和潜热值,观察其相变过程中是否渗漏。

参考文献

- [1] 张志斌. 我国设施园艺发展的思考与建议[J]. 华中农业大学学报 2004(2): 5-8.
- [2] 王松涛. 工厂化农业是现代农业的重要标志[J]. 温室园艺, 2004(1): 12-15.
- [3] 张寅平, 胡汉平, 孔祥冬, 等. 相变储能—理论和应用[M]. 合肥: 中国

北方越冬蔬菜的防寒保苗措施

张向华

(辽东学院 农学院 辽宁 丹东 118003)

中图分类号: S 63 文献标识码: B 文章编号: 1001—0009(2009)11—0135—02

越冬蔬菜是北方地区春季上市最早的露地蔬菜,如越冬菠菜、白露葱、韭菜、洋葱等,是解决春淡季蔬菜供应难题的主要栽培茬次。但由于在冬季保温防寒过程中存在某些问题,造成第2年春天返青后苗数明显减少,出现缺苗断垄现象,严重的成片死亡,给生产带来很大损失,所以这类蔬菜如何采取正确的防寒保苗措施,以达到第2年春天能适时定植、提早上市、保证产量和品质的目的是非常重要的。

作者简介: 张向华(1966-),女,本科,副教授,研究方向为蔬菜栽培与生理,现从事农学教学工作。
收稿日期: 2009-06-16

1 选择适宜的品种

同种蔬菜的不同品种间耐寒性有很大的差异,这就要根据北方不同地区的温度差异不同、品种特性不同来选择。拿越冬菠菜来说,虽然尖叶菠菜都耐寒,但不同品种的耐寒性也不同,如双城尖叶菠菜、锦州尖叶菠菜等品种耐寒性较强,在北方寒冷地区能安全越冬;而诸城尖叶菠菜耐寒性较差,只适合北方地区较温暖的地区栽培;菠杂10号虽然也属于尖叶菠菜,但其耐寒性相对较差,适于华北、西北等地区种植。如果将耐寒性较差的品种种在寒冷地区,越冬时容易被冻死。

2 种植地块的选择

越冬蔬菜应选择在背风向阳、富含有机质、保水保

科学技术大学出版社,1996:8-30.

[4] 姜勇,丁恩勇,黎国康.相变储能材料的研究进展[J].广州化学,1999(3):48-54.

[5] Lane G A. Solar heat storage; latent heat materials[M]. Vol.I. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1983: 1-248.

[6] Lorsch H G, Kauffman K W, Denton J C. Thermal energy storage for heating and air conditioning future energy production system[J]. Heat Mass Transfer Prog, 1976(1): 69-85.

[7] Farid M M, Khudhair A M, Razack, et al. A review on phase change

energy storage: materials and applications[J]. Energy Conversion & management, 2004, 45: 1597-1615.

[8] 沈学忠,张仁元.相变储能材料的研究和应用[J].节能技术,2006,24(5):460-463.

[9] Athienitis A K, Liu G, Hawes D, et al. Investigation of the thermal performance of a passive solar test-room with wall latent heat storage[J]. Building and environment, 1997, 32(5): 405-410.

[10] 张福墁.设施园艺学[M].4版.北京:中国农业大学出版社,2001:1-347.

Experimental Studies on Compound Phase Change Material Composed of Butyl Stearate and Paraffin Used as Heat Storage in Greenhouses

WANG Peng¹, WANG Hong-Li¹, LI Kai²

(1. College of Horticulture, Northwest Agricultural and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest Agricultural and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: The purpose was to find new compound phase change material which is suitable to heat storage in greenhouse, according to transition temperature, heat of fusion and price, we choosed butyl stearate and paraffin to mix into new compound phase change material. The mass propotion was 7 :3, 6 :4, 5 :5, 4 :6, 3 :7. Testing the heat flow chart with varying temperature of new compound phase change material and paraffin and butyl stearate samples using differential Scanning Calorimeter. Analyzing DSC chart it turned out that the thermal properties of new compound PCMs were better than paraffin or butyl stearate. The mass proportion of 5 :5 of butyl stearate and paraffin was the best.

Key words: Greenhouses; Phase change heat storage materials; Butyl stearate; Paraffin