

文章编号: 1000-2278(2006)02-0217-10

蓄热储能多孔陶瓷材料

任雪潭 曾令可 刘艳春 税安泽 王慧 刘平安 宋婧

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要

本文介绍了蓄热储能材料的类型和特点,并对常用多孔陶瓷蓄热体的制备技术进行了分析,阐述了蓄热材料在工业和日常生活中的应用。

关键词: 蓄热, 储能, 多孔陶瓷

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 前言

二十世纪中后期开始,世界经济进入高速发展的新时期,生产的高速发展和人民生活水平的快速提高,导致能源消耗急剧增加,出现了“可持续发展”、全球性减少CO₂等温室气体排放、减缓地球温度升高和其他污染物排放、保护人类生存环境等问题,这些问题的解决都直接或间接与节约能源有关。

能源是人类日常生活、产业经济活动不可缺少的重要资源。因为它具有资源的有限性、使用的纯消耗性和消耗过程中必然伴随对环境的影响等特性,所以降低能源消耗不仅可以给子孙后代留下宝贵的能源资源,而且可以减少能源消耗过程中污染物的排放。

我国目前取得较快的经济发展速度,与大量消耗能源不无关系。从1980年到1990年我国国民生产总值平均递增8.97%,一次能源生产总量和消费总量平均递增为5.01%和5.06%,以平均弹性系数(能源消费年增长率除以国内生产年增长率)为0.56来计算,90年代能源的消费量将达到17亿吨标准煤。而到2000年我国的能源生产总量预计只能达到14-15亿吨标准煤,因此,以后相当长的一段时期内,能源的紧张状况不能根本解决。

据统计,我国的工业部门能源消耗量占全国能源消费总量的70%。其中,各类工业炉所耗用的能源约占1/3。但是,我国的工业炉与发达国家的工业炉相比,窑炉平均热效率要比国外低20%左右,全国的工业窑炉如能平均节能10%,则节约的能源相当于1亿吨标准煤,可见工业窑炉的节能潜力是非常巨大的。对我国这样一个资源相对匮乏的国家来说,工业炉窑节能技术的进步对缓解我国能源紧张状况,减少污染物的排放,保持国民经济高速、稳定、协调发展,具有重要意义。在高温窑炉中,热损失的主要部分是排烟的显热损失。当烟气温度为900℃~1300℃时,烟气余热约占炉子总能耗的50-70%。因此,积极采用先进的烟气余热回收技术,降低排烟热损失是实现工业炉节能的主要途径。当前国内外烟气余热利用主要有两种途径:一是炉内利用,二是炉外利用。前者主要是采用各种类型的换热器,利用烟气显热来预热助燃空气和燃料;后者主要采用余热锅炉,生产蒸汽或热水用于采暖和生产的其他环节。采用换热器回收烟气余热来预热助燃空气和燃料,具有降低排烟热损失、节约燃料和提高燃料燃烧效率、改善炉内热工过程的双重效果,一般认为:空气预热温度每提高100℃,即可节约燃料5%。并且由于利用烟气余热来预热助燃空气和燃料,可提高燃料的理论燃烧温度,低热值燃料

收稿日期: 2005-10-08

通讯联系人: 曾令可,男,教授

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

也可用于高温工业窑炉,具有显著的经济效益。

2 蜂窝体蓄热换热器

蓄热式热交换技术为上世纪 80 年代兴起的新型节能技术,该技术的最大特点是高效节能,平均节能率在现有基础上可再提高 30%。随着该项技术在国内的广泛应用,尤其是在轧钢加热炉上的应用,节能效果十分显著。作为陶瓷换热器的关键部件之一的蓄热体,其材料的性能指标,如耐高温性、蓄热密度、热导率、抗热震性、热膨胀系数、高温结构强度等对换热器的热效率、使用温度、使用寿命和维修周期等将产生重要的影响。

用于工业炉的换热器主要有管状换热器、热管换热器和蓄热式换热器三种类型。管式换热器又分为金属管式换热器和陶土管式换热器。金属管式换热器导热性能良好,气密性能好,但是所能承受的温度有限,并且易被腐蚀。陶土管式换热器耐高温、耐腐蚀,但是热阻大,气密性差,积灰不易清理。热管换热器传热性能优异,结构紧凑,易于维修和维护,但在高温下工作,热管的工作介质选取严格,不仅造价很高,寿命也较短。传统的蓄热室是由耐火材料砌成的,能承受高温。但是为了保证足够的换热面积,导致体积过于庞大,换热效果也不尽如人意。陶瓷蜂窝体等新型蓄热体的出现,不仅保持了传统蓄热室的热回收率高、节能效率高、寿命长等优点,而且克服了体积庞大等缺点,为进一步提高工业炉的热效率、节约能源及减少温室气体 CO_2 的排放量带来了新的希望。近年来世界上生物质气化领域内提出了一种高温空气气化技术(High Temperature Air Gasification,简称 HTAG),它主要采用 1000°C 以上的高温空气/蒸汽对生物质进行高温气化,获得的燃气具有热值较高、焦油和酚类的含量极低、对外界的污染很小等特点,日、美、欧等发达国家相继开展了这方面的相关工作,并取得了初步的研究成果。我国已将生物质高温气化研究列入十五'863 计划项目'生物质气化发电优化系统及其示范工程'中,并正在进行相关的基础性研究,其中高温空气发生器的研制与实验研究是最关键的部分之一。蜂窝陶瓷蓄热体是高温空气发生器的最关键部件,它

能实现 1000°C 以上高温预热空气,合理设计与选择蜂窝陶瓷蓄热体对研制高温空气发生器有重要意义。

换热器中的蜂窝陶瓷蓄热体在高温空气发生器中起到热交换的作用,蓄热体在工作过程中周期性地通过被预热介质(空气)或被冷却介质(烟气),总是处于周期性的放热和吸热状态,其工作周期由加热期和冷却期组成,工作原理如图 1 所示。在加热期,流过蓄

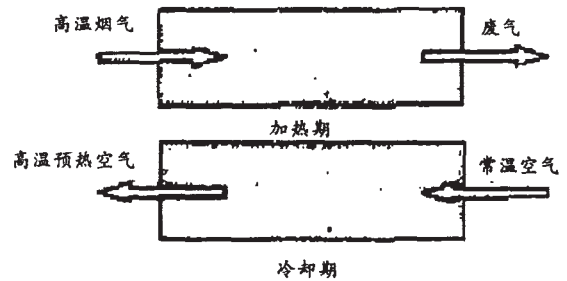


图 1 蓄热体工作原理图

Fig.1 Operating principle graph of heat accumulator

热室的高温烟气将热量传递给蜂窝陶瓷蓄热体,在冷却期,常温空气以相反的方向流过蓄热体并获得热量。在整个过程中,烟气温度、空气温度和蓄热体温度周期性地随时间而变化,其换热过程包含了对流、辐射和传导在内的十分复杂的非稳态传热过程。

20 世纪 90 年代初,日本科学家首先发明了高温空气贫氧燃烧技术(HTAC),该技术同时解决了节能和环保两大问题,被誉为 21 世纪最具发展潜力的技术之一。该技术的关键之一是制备高性能的蓄热体材料——蜂窝陶瓷。日本、美国等发达国家已经开发出了蓄热面积达 $1200\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 的蜂窝陶瓷,并成功应用于蓄热式换热器中,但由于我国燃料的洁净度较差,使用该种蜂窝陶瓷作为蓄热体,容易产生堵塞,故在一定程度上限制了其应用。

在国际燃烧领域已开发出一种新型的高温空气蓄热燃烧技术,这种燃烧技术是在燃烧装置内设置有高温蓄热体,利用吸收的烟气余热预热助燃空气,预热后的助燃空气温度一般比炉温低 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,烟气的排放温度则可降低到 $100 \sim 200^\circ\text{C}$,从而基本实现了烟气余热的极限回收。该技术的关键是蓄热体的结构和蓄热材料的性能。显热蓄热是利用陶瓷粒等的热

容量进行蓄热,把已经过高温或低温变换的热能贮存起来加以利用,化学和机械稳定性好、安全性好、传热性能好,但单位重量(体积)的蓄热量较小,很难保持在一定温度下进行吸热和放热。另一种蓄热方式是潜热蓄热,是利用相变材料的固液相相变时单位重量(体积)的潜热蓄热量非常大的特点把热量贮藏起来加以利用。一般具有单位重量(体积)蓄热量大、在相变温度附近的温度范围内使用时可保持在一定温度下进行吸热和放热,化学稳定性好和安全性好,但相变时液固两相界面处的传热效果则较差。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的高性能复合蓄热材料,是当今蓄热材料研究开发界的重点课题。将高温熔融盐相变潜热蓄热材料复合到高温陶瓷显热蓄热材料中,这种新型复合蓄热材料既兼备了固相显热蓄热材料和相变潜热蓄热材料两者的长处,又克服了两者的不足,从而使之具备能快速放热、快速蓄热及蓄热密度高的特有性能。

(1) 蓄热式燃烧器工作原理

蓄热式燃烧器是一种组合式燃烧系统,由蓄热式陶瓷换热器及燃烧器(又兼作烟道)两大部分构成。它的蓄热式陶瓷换热器在原理上与传统的蓄热室十分相似。蓄热室是成对设置,交替运行的。其工作原理如图 2 所示。当一个蓄热室在加热燃烧空气时,另一个蓄热室在冷却排烟,一定时间后轮换工作。前半周期,烧嘴甲处于燃烧状态,冷空气通过蓄热室甲预热后进入烧嘴甲,床内填料被逐渐冷却。而烧嘴乙处于排烟状态,烟气经蓄热室乙冷却后排往大气,床内填料被逐渐加热。持续一定时间后,进行换向,系统进入

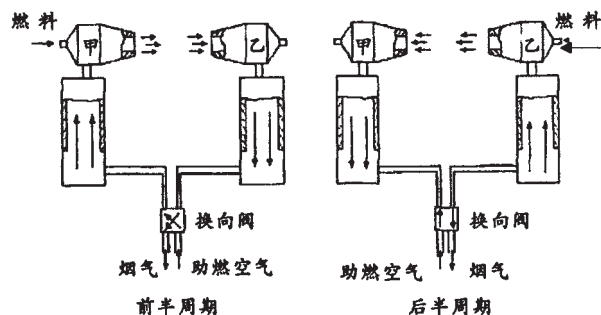


图 2 蓄热式燃烧器工作原理图

后半周期,烧嘴乙燃烧,所需空气经蓄热室乙被加热后进入烧嘴乙,而烧嘴甲排烟,烟气经蓄热室甲被冷却后排入大气。持续与前半周期同样时间后,又转换到前半周期,如此循环工作,使排烟带走的热量最大限度地回收(通过燃烧空气被预热)到工业炉内。

(2) 蜂窝体蓄热式燃烧装置的特点

蜂窝体蓄热式燃烧装置是将一种多孔的陶瓷材料作为蓄热介质的蓄热式燃烧系统。蜂窝体又称陶瓷多孔体,是蜂窝体蓄热式加热装置的核心部分。它的结构参数和操作参数决定了这种燃烧装置的性能。1985 年日本着手开发以陶瓷蜂窝体作为蓄热体的燃烧装置。1992 年出现了蜂窝型的蓄热式燃烧系统 HRS (High-cycle Regenerative Combustion System)。图 3 为 HRS 示意图,图 4 为陶瓷蜂窝体装在燃烧器筒内的蓄热式燃烧器,图 5 为陶瓷蜂窝体蓄热燃烧系统(HRS)。

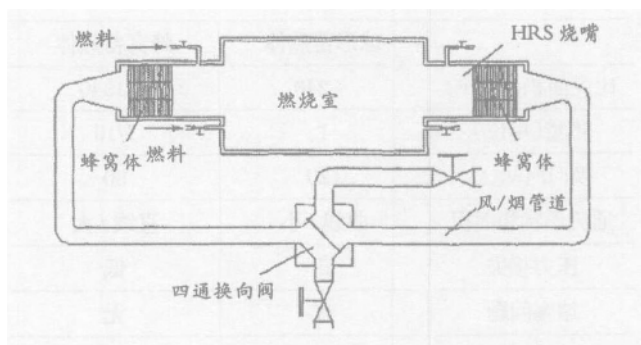


图 3 HRS 示意图

Fig.3 Diagrammatic sketch of HRS

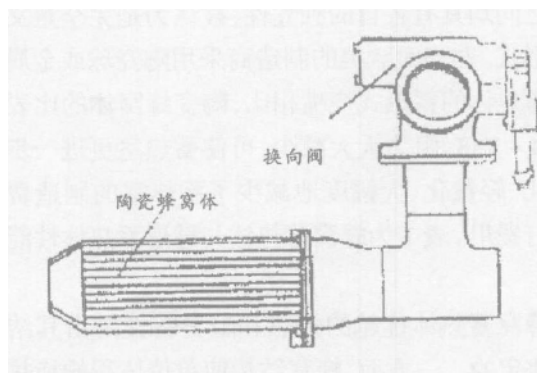


图 4 陶瓷蜂窝体装在燃烧器筒内的蓄热式燃烧器

Fig.4 Regenerative burner with honeycomb ceramic in inner chamber

Fig.2 Operating principle graph of regenerative burner

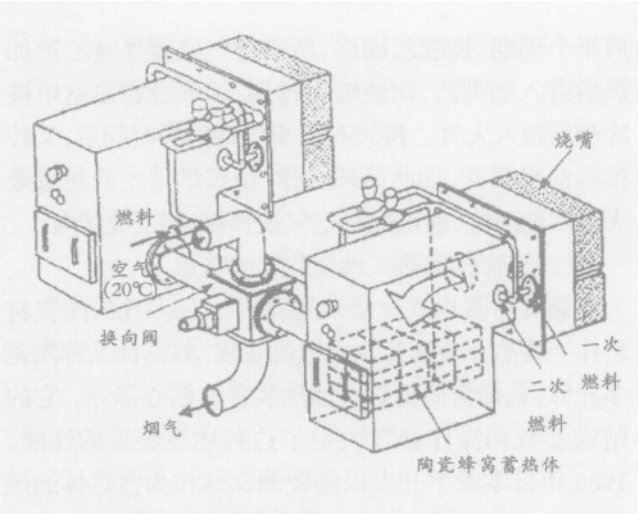


图 5 陶瓷蜂窝体蓄热燃烧系统(HRS)

Fig.5 Honeycomb ceramic high-cycle regenerative combustion system(HRS)

表 1 蜂窝蓄热体与球形蓄热体在性能方面的比较
Table1 Comparison between honeycomb and ball heat accumulator in properties

	球形蓄热体	蜂窝蓄热体
比表面积 m ² /m ³)	~240	~1340
重量 单位)	1	1/10
换向时间 s)	120	30
通流形状和面积	曲线 / 小	直线 / 大
压力损失	高	低
堵塞问题	有	无
维护周期	10~15 天	6 个月

HRS 将蓄热体小型化并与烧嘴置于一体,且各燃烧器之间均具有各自的独立性,被认为是完全意义的烧嘴形式。与当时欧美的制造商采用陶瓷球或金属球作为蓄热体的蓄热式烧嘴相比,陶瓷蜂窝体的比表面积大 4~5 倍,阻力大大减少,可使蓄热室更进一步地小型化、轻量化,大幅度地减少了蓄热室的制造费用和运行费用。表 1 为蜂窝蓄热体与球形蓄热体性能的比较。

蜂窝蓄热体优越的传热和阻力特性是由其结构特性决定的。一方面,蜂窝结构使单位体积的换热面积很大,能显著改善和加速蓄热体与高温烟气及燃烧空气之间的换热过程,使温度效率高达 90%以上,换

热效率高达 80%以上;另一方面,直流通道结构,使流动阻力损失只有传统球形蓄热体的 1/4,而且不易造成流道阻塞。即使烟气中少量的烟尘可能引起这类问题,但通过蓄热和放热过程之间的不断切换,亦可产生反吹效果,从而减轻和消除堵塞的隐患,保证了运行的安全。代表着蓄热式燃烧技术的发展方向的高温稀薄燃烧技术,具有高效节能和超低氮氧化物排放的双重优越性。研究表明,当空气温度高于 900℃,含氧量 5%可获得稳定的燃烧火焰,空气温度降到 700℃,含氧量必须高于 15%,才能保持稳定的燃烧。

陶瓷蜂窝体及其蓄热燃烧系统,能最大限度地回收炉窑烟气中的显热,降低能耗,使工业炉节能技术发展到一个新的阶段。鉴于它的技术、经济优势,在冶金、机械、建材等行业的工业炉窑上应用有相当广阔的前景。早在“六五”期间,鞍山热能研究院就开始了陶瓷蓄热体换热器的研究,先后完成了“蓄热体热工特性的实验研究”,“陶瓷蓄热式热交换器的研究”,“换向式燃烧技术的开发”等国家重点课题。现在正致力于蓄热燃烧系统的现场应用推广。目前该项目已列为“国家技术创新项目”。可以预期,随着该项目的实施,陶瓷蜂窝体蓄热式燃烧系统将为企业节能降耗、提高效益发挥巨大的作用。

3 多孔蓄热材料的设计与选择

一般来说,要求蓄热体材料蓄热量大,换热速度快,高温下结构强度高,可承受较大热应力,频繁冷热变换时无脆裂、脱落和变形,性价比高等。蓄热式陶瓷换热器的优点之一,在于能够克服常规金属换热器不能在高温下长期工作的弱点。无论是高温余热回收,还是实现助燃空气的高温预热,蓄热介质必须首先满足长期在高温下工作的要求。因此,作为蓄热介质的蓄热体材料的耐火度一般不能低于 1250℃。作为蓄热载体,还要求其具有较高的蓄热密度。蓄热密度大的材料可以减小蓄热室的体积,降低其高度和减少温度的波动。对于显热蓄热材料来说,衡量其蓄热能力大小的参数为材料的密度与比热容,二者的乘积越大,表明材料单位体积的蓄热能力越大。蓄热能力大的物体,在额定蓄热量的条件下需要的体积小,便于

表 2 陶瓷蓄热体材料的典型性能

Table2 The typical properties of ceramic heat accumulator

材 料	密度 (g/cm ³)	使用温度 /°C	比热容 /[J (g·K) ⁻¹]	热膨胀系数 ×10 ⁶ /°C	热导率 /[W/(m·K)]	抗热震性	抗折强度 /MPa
烧结 SiC	3.1	< 1650	-	4.8	91	优良	37.1
热压 SiC	3.2	<1250	-	4.4	147	优良	48.3
Si·SiC	3.1	< 1200	-	5.0	121	优良	52.7
热压 Si ₃ N ₄	3.24	1300~1400	0.71	3.0	14	优良	56.8
刚玉	2.5~3.2	1400	1.05	7.2	2.2	一般	25
锆英石	3.2~3.5	1150	0.71	3.3	2.2	良好	25
堇青石	1.7	1200	0.92	1~2	1.97~2.32	优良	3~30
莫来石	3.23	1400~1500	4.55	4.3	5.2	良好	25

表 3 蜂窝状蓄热体的典型理化性能

Table3 The typical properties of honeycomb heat accumulator

理化指标	PN·P(堇青石)	PN·PM (莫来石)	PN·RMC50
$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	31—35	≥ 72	50—54
$\omega(\text{MgO})/\%$	12—16		6—9
$\omega(\text{SiO}_2)/\%$	48—52	≥ 20	34—38
容重 (g/cm ³)	0.4—0.8	0.6—1.1	0.5—0.9
热膨胀系数×10 ⁶ /°C	≤ 1.8	≤ 6	≤ 5
比热容 /[J (g·K) ⁻¹]	≥ 0.84	≥ 1.0	≥ 0.9
热导率 /[W/(m·K)] (1000°C)	≥ 1.0	≥ 1.3	≥ 1.1
使用温度 /°C	< 1250		
轴向耐压强度 /MPa	> 21	> 30	> 25
侧向耐压强度 /MPa	> 3	> 4	> 3
方孔形状、尺寸 /mm	3×3	2.5×2.5	2.1×2.1
孔壁厚度 /mm	0.6—1.0	0.4—0.6	0.3—0.5
比表面积 (m ² ·m ⁻³)	700—875	1000—1150	1200—1400
通孔面积比 /%	50—70	50—70	50—70

设备在整体上缩小体积。因此,在选材时应尽量选择高比热和高密度的材料。对于显热 / 潜热复合蓄热材料来说,衡量蓄热能力大小的标准除了密度和比热容之外,还有相变潜热。根据换热器的工作特点,要求蓄热体能在较短时间内完成对热量的吸收和释放。热导率大的蓄热体,在烟气与空气的热交换过程中,能够迅速将高温烟气的热量传递到蓄热体内部并及时释

放给助燃空气,充分发挥其蓄热能力。蓄热体导热性能越好,热量就能够迅速地传至中心,蓄热体的安排可以更加紧凑,也就越有利于设备的微型化,对设备的布置安装有利。热震稳定性蓄热体需要在反复加热和冷却的工况下运行,其表面及其内部的温度始终随时间作周期性的变化。若蓄热体的抗热震性达不到一定的要求,在反复热胀冷缩的作用下,蓄热体就容易

表 4 潜热 / 显热蓄热材料的热物理性能

Table4 The thermophysical properties of latent/sensible heat storage materials

蓄热材料	Na ₂ SO ₄ /SiO ₂	Na ₂ CO ₃ ·BaCO ₃ /MgO	NaNO ₃ /MgO
相变材料含量 ω) %	50	24+26	40
密度 ρ (g·cm ⁻³)	1.8—2.1	2.88	1.75
熔化温度 /°C	879	686	308
使用温度 /°C	< 1000	< 850	< 450
平均比热容 /[J (g·K) ⁻¹]	1.262	1.154	-
潜热 /[J·g ⁻¹]	84.94	73.6	59.1
蓄热密度 /[J·g ⁻¹](ΔT=100°C)	220	150	-
热失重率 % (300 h)	1.26	3.0	2.5

破碎而堵塞气流通道的,使压力损失增加,严重时只好更换新的蓄热体。根据耐火材料的性质,材料的致密度越高,热膨胀系数越大,则其热震稳定性越差。但是致密度高的材料,一般密度也比较大,因此在选择蓄热材料的配方时,应在保证材料热震稳定性的前提下,又有尽可能高的致密度。蓄热体是在高温和承受上层及自身重量的条件下工作的,因此必须具有足够的高温结构强度(主要是高温耐压强度),否则,很容易发生变形和破碎。在加热炉的炉气烟尘中,含有大量的氧化铁,不管是氧化铁还是氧化亚铁,一旦与蓄热材料接触,在加热炉的温度条件下,与蓄热材料反应形成低共熔物,降低蓄热材料的软化或熔化温度。因此,在正常使用过程中,并非因为蓄热材料的软熔温度低,而造成材料的软化或熔化,而是由于炉气中氧化铁的存在,降低了材料的软化或熔化温度。最终软熔的材料堵死了材料的气流通道,造成蓄热器内气流不畅,严重时气流不通,热交换器无法正常工作,不得不停炉检修,更换材料。

根据目前工业窑炉的情况,可作蓄热体的材料主要有陶瓷和金属两大类。随着工业窑炉使用温度的提高,其烟气温度也随之升高。由于陶瓷材料耐高温,抗氧化,耐化学腐蚀,所以目前大多选用陶瓷材料,如 Si₃N₄ 材料、各种 SiC 材料以及刚玉质、莫来石质、锆英石质和堇青石质材料等。Si₃N₄ 的高温性能很好,特别是在非氧化气氛下使用效果最好,但由于其价格昂贵,目前推广应用受到很大限制。刚玉因其抗热震性差和价格较贵,也不被看好。大量应用试验表明,堇青

石基陶瓷蓄热体具有抗热震性好和价格低廉等优点,但是高温(1250°C)烟气(尤其是含钠等碱金属蒸气的烟气和含 SO₂ 等酸性气体的烟气)对堇青石质陶瓷蓄热体的腐蚀性特强,使堇青石蓄热体发生熔融、粘结和挥发,从而阻塞气流,最后使熔融液被吹跑。莫来石的密度和比热容较大,价格较便宜,在换热器中有一定的应用市场。与其他材料相比,各种 SiC 材料都具有很高的热导率,在高温下具有很高的强度和很好的抗侵蚀性及抗氧化性,并具有优异的抗热震性,所以, SiC 质材料是陶瓷换热器蓄热体的首选材料。这些材料的典型性能指标见表 2。

评价陶瓷蓄热体的主要技术指标有温度效率、热效率和压力损失。它们除了与材料本身的特性如发射率、热导率和热容等有关外,还与陶瓷蓄热体的形状、尺寸大小以及蓄热体的堆积高度有直接的关系。蜂窝状蓄热体由于壁薄孔径小,具有比表面积大(是球状发热体的 4~6 倍),热膨胀系数小,蓄热、放热速度快,压力损失小(是球状的 1/3)等优点,目前国内已有应用。但由于其容重较小,导致单位体积的蓄热量较小,且价格昂贵,寿命较短,更换清洗不便,蜂窝状蓄热体的典型理化性能如表 3 所示。

4 多孔陶瓷基相变蓄热材料

能源是人类赖以生存的基础,但是由于能源的供给与需求具有较强的时间性和空间性,在许多能源利用系统中(如太阳能系统、建筑物空调和采暖系统、冷

热电联产系统、余热废热利用系统等)存在着供能和耗能之间的不协调性(失配),从而造成了能量利用的不合理性和大量浪费。例如,在不需要热时,却有大量热的产生,有时候供应的热却有很大一部分作为余热被损失掉,这些都需要一种类似于储水池储水一样的物质把热量储存起来,需要时再释放出来,这样的物质称为热能储存材料(蓄热材料)。目前,热能储存方法主要包括显热储存、潜热(相变热)储存和化学反应热储存。显热储存是利用材料所固有的热容进行的,把已经过高温或低温变换的热能储存起来加以利用。化学反应热储存实际上就是利用储热材料相接触时发生化学反应,而通过化学能与热能的转换把热能贮藏起来,化学反应储能是一种高能量高密度的储能方式,它的储能密度一般都高于显热和潜热,而且此种储能体系通过催化剂或产物分离方法极易用于长期能量储存,但其在实际使用时存在技术复杂、一次性投资大及整体效率不高等缺点。潜热储存(Latent-Thermal Energy Storage, LTES)或称相变储能,它是利用物质在物态变化(固-液、固-固或汽-液)时单位质量(体积)潜热蓄热量非常大的特点把热能储存起来加以利用。利用潜热蓄放热的这类物质我们称它们为相变储能材料(Phase Change Material, 即 PCM),采用相变储热方式,利用特定的装置,将暂时不用或多余的热能通过相变材料储存起来,需要时再利用的方法称为相变储能技术。人们对相变材料的认识和研究是近几十年的事情。二十世纪二十年代以来,特别是七十年代能源危机的影响,潜热储能的基础和应用技术研究在发达国家迅速崛起,并得到不断的发展,日益成为受人重视的新材料。在太阳能利用、电力的“削峰填谷”、废热和余热的回收利用以及工业与民用建筑采暖与空调的节能领域具有广泛的应用前景,近年来已成为世界范围的研究热点。相变储能材料作为储能技术的基础,在国内外得到了极大的发展。

潜热/显热蓄热材料是一种新型相变蓄热材料。这类材料的主要成分有两种:一是工作物质,一般选择潜热大、蒸气压低的碱金属和碱土金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐及它们的混合物,利用它们的相变潜热进行蓄热和放热;另一成分是基质(载体),它保持材料的不流动性和可加工性,在无机盐(工作物质)发生相变前后,其性能稳定且保持整体材料原有的形状。

可供选择的载体主要有 MgO 、 $NaAlO_2$ 、 SiC 、 SiO_2 等材质的多孔材料。目前,国内外研究比较多的高温显热/潜热蓄热材料有 Na_2SO_4/SiO_2 、 $Na_2CO_3-BaCO_3/MgO$ 和 $NaNO_3/MgO$ 等,其典型热物理性能见表 4。

无机盐/陶瓷基复合储能材料(Salt/ceramic-CESM)的概念是 20 世纪 80 年代末提出的,已经成为高温储能材料的研究方向之一。它是由多微孔陶瓷基体和分布在基体微孔网络中的相变储能材料(无机盐)复合而成,由于毛细管张力作用无机盐熔化后保留在基体内不流出来,使用过程中可以同时利用陶瓷基材料的显热和无机盐的相变潜热,而且其使用温度随复合的无机盐种类不同而变化,范围一般为 $450\sim 1100^\circ C$ 。无机盐/陶瓷基复合储能材料在高温热风炉的蓄热室中用于替代部分耐火材料格子体,在蓄热室中排列成通道式,根据复合储能材料的耐热性能,储热元件可应用于蓄热室的中部和尾部。采用无机盐/陶瓷基复合储热元件的热风炉,其蓄热量可增加 2~3 倍。此外,无机盐/陶瓷基复合储能材料还可制成球形元件用于填充床式蓄热器作为工业加热系统的余热回收装置。

现有的高温储能系统中,显热材料储能系统其储能密度低,而单纯的相变潜热储能系统非常复杂,且封装成本高。无机盐/陶瓷基复合储能材料则是将无机盐相变储能材料加入到传统的显热陶瓷材料中。该材料既兼备了现无机盐相变蓄热材料和陶瓷显热蓄热材料两者的长处,又克服了两者的不足,在高温下保持原有形状且可承受一定荷载,同时还具有较大的蓄热能力。和目前常用的高温储能材料比较,无机盐/陶瓷基储能材料具有以下优点:

- ①可同时利用显热和潜热,储能密度大;
- ②无需封装,不存在腐蚀和泄漏问题;
- ③可与相容性流体直接接触换热,不存在容器热阻,换热效率高;
- ④可直接加工成型,使用安全方便;
- ⑤可降低系统的设计成本;
- ⑥材料本身易于回收再利用,有利环保。

但是,由于无机盐的存在,其使用温度一般低于 $1000^\circ C$,且高温结构强度比显热陶瓷蓄热材料低,这也限制了这种复合储能材料的应用范围。

4.1 组份选择原则

无机盐/陶瓷基复合储能材料是一种粘结性多孔材料,其中陶瓷基体是大小只有几个到几十个微米的多微孔结构,而无机盐分布在陶瓷基体的超微多孔网络中。熔盐在超微多孔陶瓷体内的保持和不流动性取决于陶瓷体超微结构内熔盐所受的表面张力。熔盐在陶瓷体内的容积份额则既取决于陶瓷基体的性质,如颗粒大小、相对形状分布和单位表面积,也取决于无机盐的特性,如表面张力、粘度等,同时与熔盐和陶瓷基体之间的润湿特性有关。所以,设计这种材料必须遵循以下原则:(1)无机盐与陶瓷基体之间必须有良好的相容性和匹配性,在制备和使用过程中,它们之间不发生化学反应;(2)为了更好地形成多微孔网络结构并提高复合材料的机械强度,陶瓷体的粉碎应有一定的颗粒度分布和相对形状分布;(3)相变盐的选择应考虑它们的高温化学稳定性、适当的相变温度和较大的相变潜热、在空气中的低蒸气压力、较高的储能密度;(4)无机盐与陶瓷基体都应该具有低廉的价格。

4.2 无机盐相变材料和陶瓷基体材料的选择

依照上述选材原则,具有高储能密度和低成本无机盐相变储能材料有 NaCl、NaF 和 $MgCl_2$ 等;具有很好储热性能的无机盐相变储能材料有 $CaCl_2$ 、KCl、 Na_2CO_3 、 $Na_2Si_2O_5$ 、 Na_2SO_4 、NaOH、KOH 等。有时为了得到所需的性能,尤其是材料的熔化温度和熔解热,这些无机盐常常以不同的化合物,甚至与有机物构成低共熔混合物。总之,适宜作这种复合材料的相变盐有碱金属和碱土金属碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐以及氟化物、氯化物和它们的混合物。

(1) 无机结晶水合盐

无机结晶水合盐提供了熔点从几摄氏度到一百多摄氏度的可供选择的相变储能材料。从热力学角度考虑,熔解热高的无机结晶水合盐多为由较轻原子量元素组成的醋酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐和氯化物等的水合盐及它们的共晶体。该类相变材料通常是低温相变材料的重要的一类。优点是价格便宜,体积蓄热密度大,熔解热大,导热系数比有机相变材料大,一般呈中性。缺点是过冷度大,易析出发生相分离以及与此有关的热循环性能严重衰减等困难。

(2) 熔融无机盐(共晶盐)

熔融无机盐及其共晶混合盐具有较宽的相变温度范围(100-1000°C),具有较大的相变潜热,像锂(Li)

和氟(F)的化合物,其潜热特高。该类相变储能材料的特点与同类水合盐的特点相似,具有优越的储热性能、高储能密度和低成本无机盐相变储能材料有 NaCl、NaF 和 $MgCl_2$ 等;具有很好储热性能的无机盐相变储能材料有 $CaCl_2$ 、KCl、 Na_2CO_3 、 $FeCl_3$ 、 $Na_2Si_2O_5$ 、 Na_2SO_4 、NaOH、KOH 等。有时为了得到希望的性能,尤其是材料的熔化温度和熔解热,这些无机盐常常以不同的配比,甚至与有机物构成低共熔混合物。

目前,在高温工业炉的蓄热系统中,由于陶瓷材料耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀等优点,已经成为大部分工业炉蓄热体的首选之材,同样,它们也可以用无机盐/陶瓷基复合相变储能材料作为陶瓷基体,主要的陶瓷材质是石英、碳化硅、刚玉、莫来石质、锆英石质和堇青石质等。

4.3 无机盐多孔陶瓷基复合储能材料的制备工艺

蓄热储能材料种类繁多,而无机盐陶瓷基复合储能材料作为其中一个分支,近年来研究比较活跃。就目前国内外研究现状来看,主要制备工艺有两种:混合烧结工艺和熔融浸渗工艺。

(1) 混合烧结工艺

混合烧结法通过在陶瓷配料中混合一定比例的无机盐(即相变材料 PCM)和添加剂,然后经过成型、高温烧结,PCM 保持在陶瓷基体中而占有一定的空间,使得陶瓷基体烧结成具有网络多孔状结构。优点:制备工艺简单;能按比例配备无机盐与陶瓷粉末,适合高熔点无机盐。缺点:熔融盐流失和蒸发严重,机械强度低,特别是大尺寸制品。该工艺适用于半工业化生产。但材料的选择和配方、相变材料和陶瓷材料的选择是相当苛刻的。首先要遵循陶瓷基体与相变材料的相容性,既要求在高温下二者相互不发生化学反应或固相反应,而又有一定的浸润性,对相变材料来说要求能耐高温,有大的潜热值和比热值以及高的热化学稳定性,对陶瓷基体则主要考虑它在高温熔盐环境中的化学稳定性。另外,熔盐在陶瓷体内能否保持不流动性,既取决于陶瓷基体的性质(如颗粒度、相对形状分布和比表面积等),也取决于熔融盐的特性(如表面张力、粘度等)。

(2) 熔融浸渗工艺

该工艺先按要求制备出有连通网络结构的多孔陶瓷基体,再将无机盐熔化渗入陶瓷基体中,也称二

级制造法。优点 能避免熔融无机盐在高温烧结时的流失和蒸发,制品保形性好,尺寸可精控,有较好的综合力学性能。缺点 工艺较复杂,成本高,无机盐含量有限。

材料的选择基本上遵循混合烧结法的选择原则,其不同点是避免与陶瓷基体一起烧结,从而避免大量的熔融无机盐流失和蒸发(一般说来,烧结温度远高于熔盐的熔点)。所以对该材料的热化学稳定性只要求在其使用温度(即熔点温度附近)达到稳定即可。由于其制备工艺的复杂性,影响材料性能的因素也较为复杂,从大的方面来讲,要求成功制备出所需的连通网络结构的多孔陶瓷基体,并能将熔融无机盐渗透进入陶瓷基体内。对多孔陶瓷的制备应主要注意以下三点:①陶瓷颗粒间应具有足够的连接强度;②一定的孔隙度;③具有一定尺寸并彼此相连通的孔。由于加压浸渗,需要高温、高压,必然带来加工时间长,成本高的问题,所以,熔融浸渗法一般采用熔体自发浸渗(又称无压浸渗)工艺。自发渗入对无机盐熔体及陶瓷颗粒有如下要求:无机盐熔体应对陶瓷基体浸润,陶瓷基体应具有相互连通的渗入通道,体系组分性质需匹配,渗入条件不宜苛刻。影响熔渗的因素除考虑陶瓷基体和熔体自身的热物性以外还要从以下几个方面考虑:①温度与熔渗时间,升高温度或延长液固接触时间能减小湿润角,但时间的作用总是有限的,根据界面化学反应的湿润热力学理论,升高温度有利于界面反应,从而改善湿润性;②表面活性物质的影响,熔体中添加表面活性物质能改善熔体与基体的湿润性;③陶瓷基体孔表面状态的影响,基体表面吸附气体、杂质或有氧化膜、油污存在,均将降低熔体对基体的湿润性。

4.4 多孔陶瓷基相变蓄热材料的应用

(1) 用于工业窑炉(热风炉)蓄热室

工业窑炉是我国的耗能大户,约占全国总能耗的 20%左右,而在炉中烟气余热则占总能耗的 50~70%。随着钢铁、耐火材料和陶瓷、水泥和玻璃工业的发展,高温窑炉蓄热室的结构和蓄热用蓄热体材料也由最初的普通耐火砖发展到今天的蓄热球或蜂窝体,但是这些蓄热体的改变仅仅局限在结构上,而没有从材质上有更大的发展。储能密度大的相变材料因容器封装和固-液界面传热性能差等缺点一直没有应用

到高温窑炉的蓄热室。而无机盐/陶瓷基复合储能材料的出现使相变材料用于高温窑炉蓄热成为可能。

无机盐/陶瓷基复合储能材料除了具有常规耐火砖的结构强度外,还具有耐火砖不具备的体积密度大、蓄热量高和良好的热传导性能等特点。若用于工业窑炉余热回收以预热燃气和助燃空气,可以更好地达到工业窑炉节能降耗的目的。具体到炼铁工业中的热风炉,无机盐/陶瓷基复合储能材料可以代替蓄热室中、下部(温度一般低于 1000℃)的耐火格子砖。因在相同的条件下,无机盐/陶瓷基复合储能材料的蓄热量是普通耐火格子砖的 2~3 倍,所以在满足相同的蓄热量和热风温度下,通过计算表明,蓄热室体积可以减少 34.7~40.5%,高度可降低 8~9.4 米,单座热风炉的建造费用可以降低 7.7~10.5%。采用新型的无机盐/陶瓷基复合储能材料,热风炉的体积、高度、热惰性减少,且换热效率有所提高,这对降低高能耗的钢铁工业蓄热节能设备有重大意义。

(2) 用于空间站太阳能发电系统蓄热器

目前太阳能发电系统所用的相变材料主要是无机盐(如 LiF、NaF),但是无机盐的导热系数小、相变过程体积变化大,容易产生“热松脱”和“热斑”,从而使容器易疲劳损坏,而且固液界面处热阻大不利于传热。无机盐高温下强的腐蚀性对容器材料的要求很高,目前可用的主要有钴基、镍基、铌基等高温合金。这些合金不但稀有昂贵,而且回收利用很难,这更不利于环保。假如用无机盐/陶瓷基复合储能材料代替无机盐,不但可以克服储热材料导热系数小、传热性能差、体积变化大的缺点,还可以省掉昂贵的高温合金的使用,这不但经济实用,而且利于环保。但是,无机盐/陶瓷基复合储能材料用于太阳能发电蓄热器,其储热密度略小,这也是亟待解决的一个问题。

(3) 在建筑节能领域的应用

相变物质(包括无机物和有机物)在熔化或凝固过程中温度不变,而吸收或释放的潜热相当大。把相变材料结合进普通的建筑材料中,便形成一种蓄热建筑材料。该材料兼具普通建筑材料与相变材料的双重功能。目前,可能采用的相变材料的潜热达 170J/g 左右,而普通建筑材料在温度变化 1℃时储存同等热量将需要 190 倍于相变材料的质量。因此,蓄热建筑材料具有普通建筑材料无法比拟的热容,可提高建筑物的

热惯性,使室内温度变化幅度减小,提高舒适度,并减少采暖或空调设备的开停次数,从而提高设备的运行效率并节能。此外,也可利用晚间电力低谷期间,运行采暖或空调设备并将热量或冷量储存在蓄热建筑材料内供白天电力高峰期使用或减少在电力高峰期间的运行时间,这一方面达到平衡电网负荷的目的,另一方面,对于那些实施分时电价的地区,可降低用户空调或采暖的运行费用。

参考文献

- 曹小玲等.高温空气发生器中蜂窝陶瓷蓄热体性能研究.华东电力,2004,32(12):1-4
- 王雪松.高铝质陶瓷蓄热材料的研究开发.冶金能源,2004,23(3):39-41
- 宋希文.工业窑炉蓄热式换热器用莫来石质蜂窝陶瓷的研制.耐火材料,2003,37(4):203-204
- 王华等.燃料工业炉用陶瓷与熔融盐复合蓄热材料的制备.工业加热,2002,(4):20-22
- 刘夏丹等.陶瓷蜂窝体的结构特性及其蓄热燃烧系统的应用.冶金能源,1999,18(4):28-31
- 李爱菊等.新型陶瓷换热器用蓄热材料的选择.耐火材料,2004,38(3):208-210
- 黄金等.无机盐/陶瓷基复合储能材料的制备技术.新技术新工艺,2004,(7):49-51
- 崔海亭.蓄热技术的研究进展与应用.化工进展,2002,21(1):23-25

POROUS CERAMIC MATERIALS USED FOR HEAT STORAGE AND ACCUMULATION

Ren Xuetao Zeng Lingke Liu Yanchun Shui Anze Wang Hui Liu Pingan Song Jing

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract

In this article, the types and features of energy storage materials are introduced, the producing technologies of materials for accumulation of heat based on porous ceramics are analyzed, the applications in industry and daily life are also described.

Keywords accumulation of heat, energy storage, porous ceramics