

相变乳状液热物性及关键影响因素研究

徐慧^① 杨睿^② 张寅平^{①*} 黄哲^② 林佳^② 王馨^①

(清华大学 ① 建筑技术科学系, ② 化学工程系, 北京 100084. * 联系人, E-mail: zhangyp@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要 潜热型功能热流体是一种新颖的储传热介质, 其表观比热和传热能力比水大, 在换热强化和能量输运领域有广泛应用. 相变乳状液是潜热型功能热流体的一种. 测定了相变微粒的粒径、乳状液粘度、表观比热和相变潜热, 并探讨了不同关键因素(制备方法、乳化剂掺混比、温度和相变材料质量含量等)对热物性的影响. 研制的相变乳状液粘度值明显小于文献值.

关键词 相变材料 相变乳状液 热流体 热物性 乳化剂

潜热型功能热流体是由相变材料(phase change material, 简称PCM)微粒(尺寸为 μm 量级)和单相传热流体水混合构成的一种多相流体, 分为相变乳状液和微胶囊乳状液^[1,11]两大类. 相变乳状液是通过机械及添加乳化剂的方法将相变材料直接分散在水中所形成的乳液. 与普通单相传热流体相比, 由于相变材料固液相变过程中吸收或释放潜热, 因此在其相变温度段, 该类多相混合流体具有很大的表观比热, 且由于相变微粒对流体流动和传热的影响, 可明显增大传热流体与流道壁面间的传热能力, 是一种集增大热输运能力和强化传热功能于一身的新颖材料. 它不仅可作为高效传热介质, 大幅度提高流体的有效表观比热和传热性能, 显著减小换热器面积, 而且可作为高效热能输运介质, 大大减小和降低流体流量. 这类功能热流体在暖通空调和换热器领域具有广阔的应用前景^[2~7].

日本的Inaba等^[8,9]、天津大学赵镇南等^[10~12]对相变材料为十四烷($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, 熔点 5.8°C , 潜热 $229\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)的乳状液热物性进行了探索. 他们均测量了一系列不同浓度相变乳状液的相关热物性: 粘度和表观比热等, 但其制备的相变乳状液粘度较大. H. Inaba 的乳状液十四烷质量浓度 $>25\%$ 时即为非牛顿流体, 给流动带来了较大阻力, 不利于相变乳状液的实际应用, 而且对乳状液的形态、结构对热物性的影响也未见报道. 清华大学杨睿等^[11]使用复合膜法制备了相变材料为十四烷的相变乳状液, 并初步测量了相变乳状液的物性(粒径)和热物性(粘度、融点和相变潜热), 但数据点过少且没有探讨关键因素(温度、相变材料质量含量等)对相变乳状液物性和热物性的影响.

本文尝试了多种复合乳化剂对相变材料十四烷的乳化效果, 使用超声转相乳化剂和复合膜法制

备了相变材料为十四烷的相变乳状液, 观测了乳状液的微观形态, 测量了其粘度(相同浓度时, 文献[8~12]相变乳状液粘度值比本文相变乳状液粘度大十倍以上)、粒径、表观比热、融点和相变潜热. 并进一步探索了各关键因素(制备方法、乳化剂掺混比、温度和相变材料质量含量等)对相变乳状液热物性的影响.

1 实验

1.1 实验原料

实验中所用的原料为: 正十四烷为辽宁省抚顺市抚顺化工厂产品, 工业品; Tween-60(聚氧乙烯(20)失水山梨醇单硬脂酸酯); Span-60(失水山梨醇单硬脂酸酯)为天津市天助实验化工厂产品, 化学纯.

1.2 相关测量仪器及测量方法

DSC2910 示差扫描量热仪: 用高纯标准样品校准温度及热焓, 高纯氮气保护, 氮气流量为 $50\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热和冷却速率为 $5.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

离心机: 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司的800型离心机.

粒度分析仪: 英国马尔文公司的 MICRO-PLUS 型激光粒度分析仪.

粘度计: 上海天平仪器厂的 NDJ-1 型旋转粘度计. 该粘度计的刻度读数重现性误差小于 $\pm 0.3\%$, 相对误差不超过 $\pm 2\%$.

相差显微镜: OLYMPUS 的 BH-2 型相差显微镜.

参比温度法: 根据参比温度法^[13]原理, 可测量相变材料的凝固点. 测温精度为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$, 其传热分析可采用集总热容法.

1.3 相变材料十四烷热物性的测定

用 DSC 仪器测定十四烷的热特性, 试样量为 1.8

mg. 升降温过程融解热基本相同, 分别为 $207.61 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $192.63 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. 但升降温过程相变温度有显著差异, 融解过程十四烷的熔点为 5.10°C , 比理论值 5.80°C 低 0.70°C , 而降温过程则由于试样量过小, 导致结晶时晶核数量过少^[14], 发生了明显的过冷, 凝固点仅为 1.27°C . 图 1 为十四烷的 DSC 图.

图 2 为纯十四烷的参比温度法测试曲线. 测量时十四烷质量为 4.2 g , 远大于 DSC 的测量质量 (1.8 mg), 其测试条件更接近实际使用情况, 故参比温度法测得的凝固温度过冷度很小, 为 5.05°C , 与 DSC 融解温度仅相差 0.05°C .

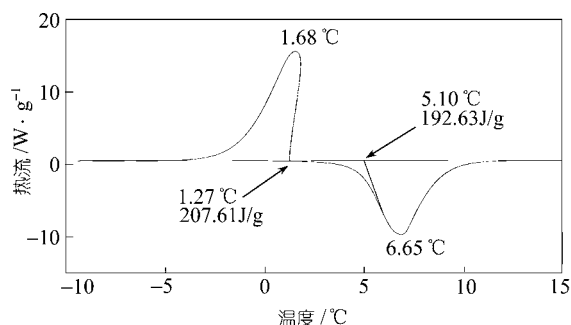


图 1 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 融解及凝固过程的 DSC 曲线

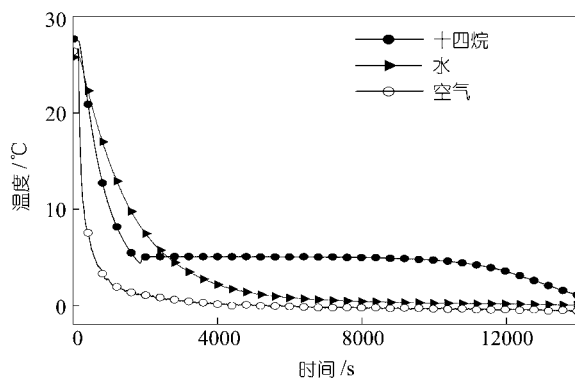


图 2 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 的参比温度法凝固曲线

2 关键因素及相变乳状液热物性

2.1 乳化剂的选取、乳状液的制备

2.1.1 乳化剂的选取 乳化剂是一种既亲水又亲油的两亲性分子, 亲水基和亲油基分别占据乳化剂分子的两端, 乳化剂在水中通常形成胶束^[15], 图 3 给出了胶束的结构. 亲油基被亲水基包于其中, 形成与水不相接触的“胶核”, 相变材料即被溶解在胶核中; 亲水基整齐排列在“胶核”外围, 形成与水接触的“外壳”. 胶束将相变材料包裹起来, 分散在水溶液中, 并与水隔

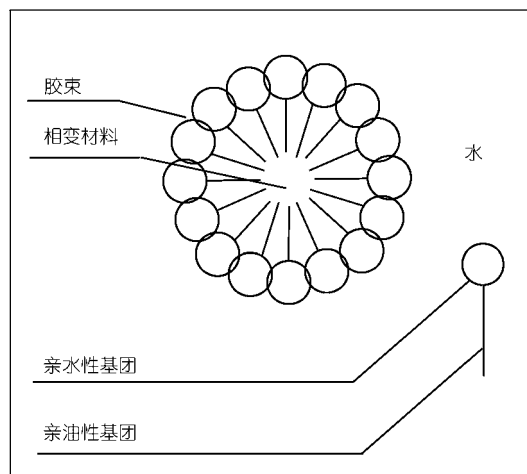


图 3 胶束结构

离开. 一般来说, 表面活性剂的亲油部分的化学结构与油相结构相似, 则亲和力大, 乳化效果好.

根据十四烷的 HLB 值 (hydro phile-Lipophile balance, 亲水亲油平衡值) 确定乳化剂, 乳化剂 HLB 值应在 $10 \sim 12$ 之间^[15]. 实验中选择多种乳化体系, 制备了一系列混合 HLB 值 (混合化剂的 HLB 值可用加权平均法计算^[15]) 为 11 的相变乳状液, 根据乳状液的静置稳定性, 确定 Span-60 (HLB=4.7) 与 Tween-60 (HLB=14.9) 的混合物为最佳乳化剂. 并进一步筛选 Span-60 与 Tween-60 的混合 HLB 值为 11.6 时乳化效果最佳.

表 1 不同乳化体系 HLB 值为 11 的乳液 (正十四烷含量为 10%) 稳定性描述

所选用的乳化体系	对乳液稳定性的描述
Span-60/十二烷基硫酸钠	立即分层, 极不稳定
Span-60/苯磺酸钠	立即分层, 不稳定, 上层乳白色, 下层透明
Span-60/Op-10	五小时后稍有分层, 上层透明, 下层乳白色
Span-60/Op-7	一小时内稳定, 后分层
Span-60/Tween-60	性质较稳定
Span-60/Tween-60	性质稳定, 保持均匀至少一周

2.1.2 相变乳状液的制备方法 乳状液物理、化学性能的优劣和稳定性是其能否获得应用的关键. 实际工况对乳状液的要求有以下六点: ① 无毒、无腐蚀性; ② 具有稳定的物态, 即在较长时间和温度变化范围内不破乳或轻微破乳时稍加外力即可重新乳化; ③ 能经受泵的高剪切作用; ④ 流动性性能好, 在尽可能高的传热效率下乳液的流动阻力尽量低; ⑤ 相变时过冷度小, 潜热大; ⑥ 反复经历相变过程乳液仍

稳定. 使用混合膜法^[4]和超声转相乳化剂法制备了相变乳状液. 用离心机测量转速为 $2500\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时两方法所制备 30% (以 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 的质量浓度为相变乳状液的浓度) 乳状液的破乳时间. 混合膜法所制备的乳状液旋转 50 s 后开始分层, 而超声转相乳化剂法所制备的乳状液旋转 40 s 后开始分层. 但超声转相乳化剂法制备方法简单, 适宜大批量操作, 本文其它相变乳状液均由超声转相乳化剂法制备.

2.2 相变乳状液微观结构及微观尺寸

图 4(a)、(b)分别给出了 30%相变乳状液的外观形态及在相差显微镜下的微粒形态. 相变乳状液外观为乳白色流体, 容易倾倒. 在相差显微镜下呈白色圆珠状. 图 4(c)给出了 30%相变乳状液的粒径分析结

果, 大部分乳液粒子的质量粒径在 $20\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 范围, 平均粒径为 $50.97\text{ }\mu\text{m}$, 相对平均偏差为 0.48.

决定相变乳状液粒径大小的关键因素是制备过程中的搅拌速率, 当制备方法及其搅拌速率确定后, 浓度对相变乳状液粒径并无影响. 图 4(d)给出了 3 个浓度 (10%, 20%, 30%) 相变乳状液的体积平均粒径, 三种浓度相变乳状液的粒径大小接近, 其值均在 $50\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 之间.

2.3 相变乳状液的粘度

2.3.1 温度对粘度的影响 图 5 给出了不同浓度 (10%, 15%, 20%, 25%, 30%) 相变乳状液的粘度-温度曲线. 研究表明, 相变乳状液粘度与温度的关系可用 (1) 式表示:

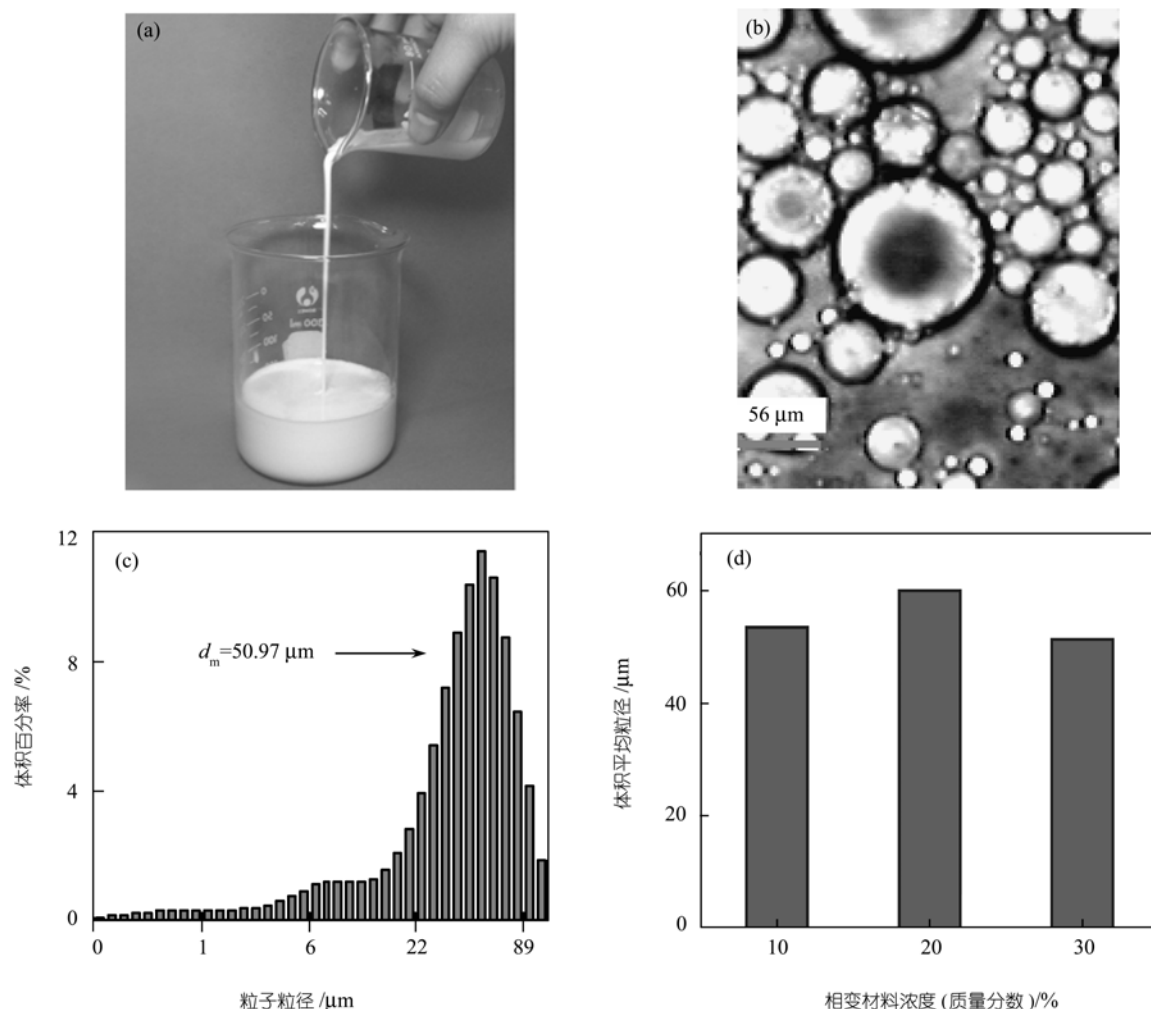


图 4 相变乳状液照片和粒径分析结果

(a) 相变乳状液的外观图, (b) 相差显微镜下相变乳状液的微粒, (c) 30%相变乳状液粒径分布图, (d) 不同浓度相变乳状液平均粒径

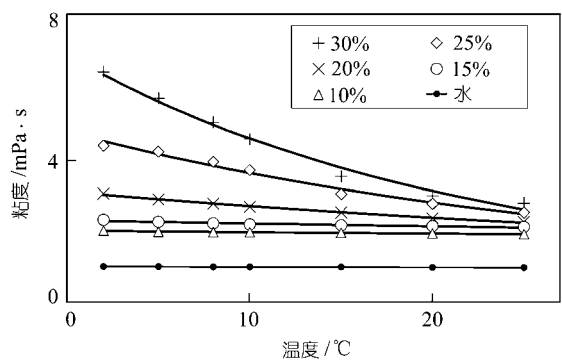


图 5 相变乳状液粘度与温度关系

$$\eta = A \cdot \exp(B/T) \tag{1}$$

表 2 列出了(1)式中不同浓度相变乳状液对应的 A 和 B 的数值。

2.3.2 相变材料质量含量及温度对粘度的影响 由图 5 可以看出, 相变乳状液粘度随十四烷含量的增高和温度的降低而增大, 低温时不同浓度间粘度差距更大, 温度升高则使不同浓度相变乳状液的粘度趋于接近。这与Inaba^[9]的结果是一致的。

2.3.3 与文献中相变乳状液粘度的比较 本文研制的乳状液粘度远低于Inaba和赵镇南的乳状液的粘度, 图 6 给出了本文研制的 15%乳状液与Inaba^[9]的 15%乳状液、赵镇南^[11]的 16.3%乳状液的粘度的比较, Inaba乳状液的粘度数据比本文研制的乳状液的粘度数据要大数十倍, 赵镇南乳状液的粘度数据比本文研制乳状液的粘度数据则大十倍左右。

表 2 相变乳状液粘温系数表

浓度/%	10	15	20	25	30
$A/\text{mPa}\cdot\text{s}$	1.09	0.760	0.0620	0.00190	5.55×10^{-5}
B/K	164	303	1.07×10^3	2.14×10^3	3.20×10^3

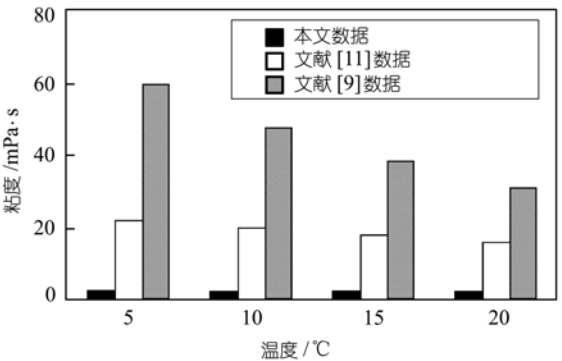


图 6 本文粘度数据与文献粘度数据的对比图

2.3.4 剪切速率对乳状液粘度的影响 通过调节粘度计的转筒转速测量相变乳状液在三种不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下的剪切应力, 图 7 给出了浓度为 30%的相变乳状液在 2.0°C, 15.0°C, 25.0°C时的剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线。切应力 τ 和剪切速率 $\dot{\gamma}$ 满足(2)式。

$$\tau - \tau_y = k \dot{\gamma}^n, \tag{2}$$

表 3 给出了各温度下拟合得到的 τ_y , n 和 k 值。三个温度下 τ_y 均为 0, n 的平均值为 0.872, 且乳状液流体的粘度值均较小, 因此低剪切率时相变乳状液近似体现牛顿流体的特征。这点与Inaba^[9]、赵镇南^[11]乳状液不同, 他们的乳状液由于粘度较大, 因此均体现非牛顿流体的特征。

2.4 相变乳状液的表现比热

用 DSC 仪器测定相变乳状液的表现比热。图 8 给出了融解过程 20%乳状液的表现比热(c_p)与温度的曲线。当温度低于 4.5°C时, 相变材料以固体形态分散在相变乳状液中, 表现比热约为恒值 $4\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 温度升高到 4.5~9.0°C之间, 相变材料发生相变, 为固液二相混合物, 此时表现比热随温度升高而迅速增加, 在 $T = 7.8^\circ\text{C}$ 达到最大值 $13.77\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 约为固态时表现比热的 3.4 倍, 然后迅速下降; 相变结束后, 表现比热约为 $3.8\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

在相变温度段, 相变乳状液释放或吸收潜热, 可以认为等效表现比热变大。图 8 中相变段平均等效 c_p

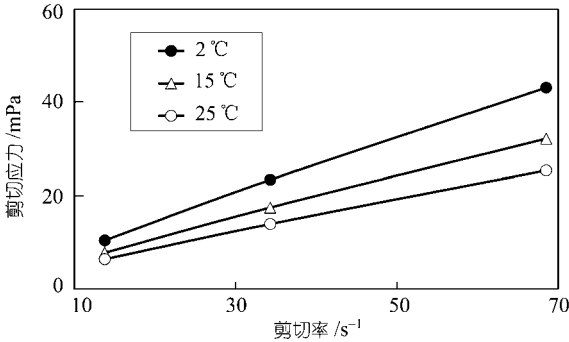
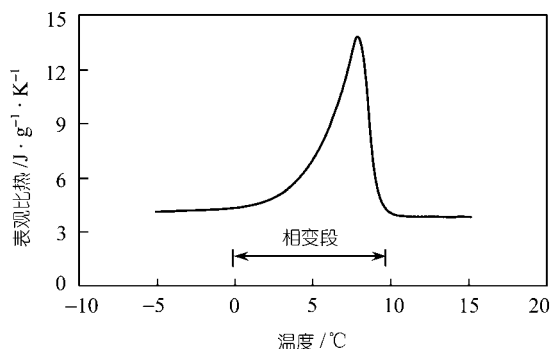


图 7 相变乳状液的剪切应力与剪切率关系

表 3 低剪切速率时 30%相变乳状液在 2°C, 15°C, 25°C时的 τ_y , K , n

$T/^\circ\text{C}$	τ_y	K	n
2.0	0	1.04	0.882
15.0	0	0.775	0.878
25.0	0	0.683	0.857

图8 相变段乳液的 c_p 变化

为 $6.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。影响相变乳状液表观比热大小的因素为相变温度范围和潜热量,后者由浓度决定(浓度大则潜热大)。表4给出了相变乳状液的 c_p 值,当相变乳状液浓度变化时,相变段平均等效 c_p 也相应变化。

2.5 相变乳状液的熔点与潜热

使用 DSC 仪器测量相变乳状液的潜热。表5列出了测量结果。由于胶束与相变材料之间分子间力的作用,相变乳状液的温度比 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 相变温度低 0.5°C 。

从表5中可见:3种浓度下乳状液熔点最大偏差为 0.12°C ,因此可以认为,相变乳状液的熔点几乎不受浓度影响;相变乳状液潜热值大小与浓度成正比。

3 结论

(1) 复合乳化剂 Span-60 与 Tween-60 在 HLB 值为 11.6 时对相变乳状液乳化效果最好;

(2) 本文相变乳状液的粘度明显小于现有文献中的乳液粘度,并在低剪切率时呈现牛顿流体的特征;

(3) 本文相变乳状液的粘度与温度满足公式 $\eta = A \cdot \exp(B/T)$;

表4 相变乳状液的表观比热 c_p

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}/\%$	非相变段 $c_p/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	相变段平均等效 $c_p/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
10	3.9	5.7
20	3.7	6.6
30	3.6	10.1

表5 相变乳状液的相变温度及潜热

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ /%	测量 次数	熔点 $^\circ\text{C}$	熔点标 准差 σ / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	潜热 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	潜热标 准差 σ / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	计算潜热值 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ a)	与计算潜热 的相对偏差 /%
10	8	4.36	0.26	18.69	4.18	20.01	6.60
20	10	4.57	0.32	31.56	2.32	40.02	21.11
30	4	4.51	0.30	73.47	2.61	60.03	18.29

a) 浓度为 C% 的相变乳状液计算潜热值 $\approx$ 纯十四烷潜热值 $\times$ C %。

(4) 相变温度段, 20%相变乳状液的平均表观比热为 $6.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最大表观比热为 $13.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 分别为非相变温度段表观比热的 1.7 倍和 3.6 倍;

(5) 相变乳状液的熔点基本恒定, 不随浓度的变化而变化, 而相变乳状液的潜热则随浓度线性增加。

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 50076020, 50436020)和国家重点基础研究发展规划(批准号: 2000026309)资助项目。

参 考 文 献

- Yang Rui, Xu Hui, Zhang Yingping. Physical property and thermal physical property of phase change microcapsule slurry and phase change emulsion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 80: 405~416[DOI]
- 张寅平. 新颖的储热及传热材料——功能热流体简介. *自然杂志*, 1998, 1: 51~56
- Hu Xianxu, Zhang Yinping. Novel insight and numerical analysis of convective heat transfer enhancement with microencapsulated phase change material slurries: laminar flow in a circular tube with constant heat flow. *Inter J of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45: 3163~3172[DOI]
- Wang Xin, Zhang Yinping. Solid-liquid phase change heat transfer enhancement analysis in cylindrical and spherical walls. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 2002, 9: 109~115 [DOI]
- 张寅平, 胡先旭, 郝馨, 等. 热流管管潜热型功能热流体层流换热的内热源模型及应有. *中国科学, E 辑*, 2003, 33(3): 237~244 [摘要] [PDF]
- 胡先旭, 张寅平. 等热流条件下潜热型功能热流体换热强化机理研究. *工程热物理学报*, 2002, 23: 224~226
- 王馨, 张寅平. 圆筒壁和球壁中固液相变强化传热机理分析. *清华大学学报*, 2003, 43: 829~832
- Inaba H. Cold heat-release characteristics of phase change emulsion by air-emulsion direct-contact heat exchange method. *Int J Heat Mass Transfer*, 1996, 39: 1797~1803[DOI]
- Inaba H, Morita S. Flow and cold heat-storage characteristics of phase-change emulsion in a coiled double-tube heat exchanger. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 1995, 117, (5): 440~446
- 赵镇南, 吴挺, 李丽新, 等. 乳液相变储冷材料的基本特性与应用前景. *能源工程*, 2000, 4: 28~29
- 赵镇南, 吴挺, 时雨荃, 等. 相变乳状液的流变和传热性能研究. *工程热物理学报*, 2001, 22: 589~592
- 赵镇南, 时雨荃, 张毅等. 相变乳状液在蛇形管中的流动和传热特性. *工程热物理学报*, 2002, 23: 730~732
- Zhang Yinping, Jiang Yi. A simple method, T-history method, of determining the heat of fusion, Specific heat and thermal conductivity of PCM. *Measurement Science Technology*, 1999 3: 201~205[DOI]
- Yamagishi Y, Sugeno T, Ishige T. An evaluation of microencapsulated PCM for use in cold energy transportation medium. *Proc of the International Energy Conversion Engineering*, Washington, 1996. 2077~2083
- 赵维蓉, 张胜义, 章于川等. 表面活性剂化学. 安徽: 安徽大学出版社, 1996. 154~163

(2004-06-08 收稿, 2004-12-02 收修稿稿)