

换热器与相变材料的兼容性研究进展

金翼^a 黄心宇^b 吴文昊^b 宋鹏翔^a 杨岑玉^a 姚锐敏^b 邹如强^{b*}

(^a全球能源互联网研究院 北京 102209; ^b北京大学工学院 北京 100871)

摘要 相变材料是一类以潜热实现能量存储释放的储能材料,由于其在相变温度附近具有很大的储热密度,相变材料可以被用于建筑控温、太阳能热发电和高温传热蓄热等应用中。换热器是相变储能设备的重要组成部分,可以将热量在供需两端进行传递和转移,保障需求一方的使用,随着相变材料研究的不断深入及其工程应用的广泛普及,换热器已在众多相变储能项目中发挥了重要的枢纽作用。为了保证换热器的使用性能,需要对换热器在相变材料中的耐腐蚀性进行全面的分析。本文总结了大量国内外的文献,分析不同成分的相变材料对换热器材料的腐蚀性,为换热器材料的选择提供了参考。

关键词 换热器;相变材料;兼容性

中图分类号:O642

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)12-1366-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.12.160102

随着化石能源的广泛使用,人类现代文明取得了巨大的进步,但随之而来的负面影响之一就是 CO₂ 排放量的迅猛增加及其造成的全球温室效应的加强^[1]。为了在保证经济发展速度的同时降低对环境的破坏,人们开发了多种储能技术来提高能源使用效率,热能存储由于能回收再利用发电产生的大量工业废热,有效提高能效,受到了全世界研究人员的关注^[2-3]。相变材料(PCM)是一类利用潜热实现热能存储的材料,其在相变温度附近能吸收或释放大热量,且储能过程中温度基本保持不变,这种特性使得相变材料成为理想的蓄热材料,目前已被广泛使用在商用建筑和试点工程中^[4-7]。换热器是相变储能系统中的重要组成部分,它在其中起到转移热能、提高系统效率的作用。换热器已被普遍应用于众多生产设备中,它将热量通过一定的传热方式从热流体传递到冷流体,可实现加热、冷却、凝结、蒸发和重沸等多种用途^[8-12]。为了构建出高效、环保、稳定的相变储能系统,进一步提高相变材料在系统中的储热性能,人们展开了大量的探索研究,目前的研究主要集中在换热器防腐、换热器模拟和新型换热器设计等3个方面。由于应用场景的复杂性和换热器本身的多样性,实际生产生活中要根据具体的应用领域和使用的相变材料选择不同的换热器材料。如果换热器在使用中发生了腐蚀现象,存在以下危害:腐蚀产物可能是有毒气体,危害人体健康;相变材料造成的腐蚀多表现为换热器管束均匀减薄和腐蚀穿孔,被腐蚀的换热器会发生泄漏,严重影响生产的顺利进行,甚至引发安全问题;腐蚀可能影响相变材料的储热性能,从而降低系统的整体效率。换热器的抗腐蚀研究针对不同的相变材料考察换热器材料的稳定性,以保证换热器的安全稳定使用,对此国内外学者进行了大量的研究。

相变材料与换热器基体的相容性是相变材料能否用于实际生产生活的重要因素,承载相变材料的换热器要求在不同环境和不同条件下,均不会穿孔造成储能单元的泄漏。相变材料对换热器的腐蚀可能来自相变材料本身的性质或者相变材料中的杂质,通过对相容性机理的研究,可以确定合适的封装材料,或者对相变材料进行改性以提高相变材料与基体的相容性。与相变材料结合的换热器材料通常使用金属或塑料,因此损坏的主要原因归结为金属腐蚀和塑料降解两种原因。

相变材料按照组分分类,可分为水合盐、有机相变材料和熔融盐。水合盐在熔化时可能表现出较强的酸碱性,从而加大腐蚀的程度。最早关于水合盐对金属材料的腐蚀研究始于20世纪70年代, Schoder 和 Heine 等研究了不锈钢、铜、铝合金等金属对 Na₂SO₄·1/2NaCl·10H₂O、CaCl₂·6H₂O、Na₂S₂O₃·5H₂O 等

2016-03-10 收稿,2016-05-13 修回,2016-06-14 接受

国家自然科学基金委和英国工程与自然理事会联合项目(51361135702);国家电网公司科技项目(SGRI-DL-71-14-011)

通讯联系人:邹如强,研究员; Tel/Fax:010-62760532; E-mail: rzou@pku.edu.cn; 研究方向:绿色新能源材料

水合盐的抗腐蚀性, Abhat^[13]对他们的工作进行了总结,发现所研究的不锈钢对水合盐均有很好的相容性。有机相变材料是日常使用的一大类相变材料,其中的脂肪酸熔化时也会表现出一定的酸性,对金属换热器造成腐蚀;有机相变材料还会在与高分子材料接触时造成降解问题。熔融的无机化合物又称熔融盐或简称为熔盐,熔盐是常见的相变材料,使用温度通常较高,高温下腐蚀速度也会提高,而且使用熔融盐时对安全性的要求更高。工业上熔盐还常被用作传热工质,与换热器的应用密不可分。下文按照相变材料的不同组分,归纳总结了国内外在相变材料与换热器材料兼容性的研究。

1 换热器与相变材料兼容性

1.1 金属及合金相变材料

金属及合金作为相变材料的优势在于高导热系数和高单位体积储能密度。但是目前金属类相变材料仍然没有大规模的应用,主要限制因素就在于液态金属容易与封装的金属壳体反应,造成腐蚀。

Al-Si 合金由于具有较高的相变潜热得到较多的研究。陈泉等^[14]研究了容器防护涂层对 Al-Si 合金的抗腐蚀效果。他们以耐高温有机硅混合树脂为基质,添加不同的耐腐蚀粉体制成涂料,刷覆在 301S 不锈钢上,比较了 3 种涂覆层的不锈钢与没有涂覆层的不锈钢的质量变化速率。结果表明,没有保护层的不锈钢受到了严重的浸蚀,而有涂覆层的不锈钢由于涂层可以与部分 Al 生成玻璃状的硅酸无机化合物涂层,使用寿命得到了极大的延长。其中 SiO₂ 含量高的涂层抗腐蚀性表现最好。研究还发现,铝合金对金属容器的浸蚀与温度关系密切,工作温度严格控制在 620 ℃ 以下有利于金属容器的长期使用。

Fukahori 等^[15]则研究了不同陶瓷材料对 Al-Si 合金的抗腐蚀性。陶瓷材料具有对液态金属的抗腐蚀性,并且有些陶瓷材料具有可与金属比拟的高热导率。他们选择了 Al₂O₃、AlN、Si₃N₄、SiC 和 SiO₂ 作为容器材料,并且比较了不同 Si 含量的 Al-Si 合金的腐蚀性。结果显示,由于处于热力学的稳定状态,Al₂O₃ 和 AlN 表现出了对 Al-Si 合金的高抗腐蚀性;而 Si₃N₄ 由于对熔融态合金的低润湿性,也表现出了良好的抗腐蚀性。这些对 Al-Si 合金的相容性研究表明,抵抗熔融的 Al-Si 合金腐蚀的方法包括:采用 SiO₂ 含量高的涂料;采用 Al₂O₃、AlN 和 Si₃N₄ 作容器材料;严格控制使用温度。

除了 Al 和 Si 含量较高的合金外,Mg 基合金由于较高的潜热和良好的导热也可以作为理想的相变材料,文红艳等^[16]采用失重法和电子探针法研究了储热合金 Mg-15Ca-15Zn 与 45 号钢和 304 不锈钢的相容性。通过对腐蚀层的元素含量研究,他们发现熔融的镁合金对钢材的腐蚀主要是 Mg 原子的扩散;而 304 不锈钢中的 Cr 元素可以在晶界形成偏聚,阻止 Mg 原子的扩散,因此 304 不锈钢更适于封装镁合金。除了上述研究,李元元等^[17]还总结了其它低熔点合金储热材料与金属容器的兼容性。

1.2 熔融盐

熔融盐是高温传热、蓄热材料的主要选择。不同成分的熔盐材料物性不同,可以按照需要制备成不同低共熔点的混合盐,所采用的换热器材料也有相应的变化。例如与硝酸盐相比,碳酸盐的熔点更高,作为高温相变材料也具备独有的特性:熔融碳酸盐的粘度、密度和表面张力等均比硝酸盐稍微大一些,但粘度系数均小于 10 cP,满足传热流体对粘度的要求。由于熔点高、相变潜热有限,单相的碳酸盐常常不能满足性能要求,因此由纯盐组成的二元、三元、多元熔盐就成了一种解决手段。然而,如果希望进一步提高二元和三元碳酸熔盐的蓄热能力,降低共熔点,增强热稳定性,还需要添加其他无机盐制备多元熔盐。高温熔盐一旦温度超过使用上限,则熔盐开始变得不稳定,会发生缓慢的反应,并放出气体,使混合物的熔点升高甚至导致熔盐的变质^[18]。

众所周知,塑料材料在高温下不稳定,不易满足使用要求,中高温应用通常使用金属或合金以满足兼容性要求,其中不锈钢在换热器材料中扮演着举足轻重的作用。探索熔盐对不同金属基体的腐蚀影响,对中高温相变材料与换热器兼容性具备指导意义。Heine^[19]考察了 Ar 气氛下不含杂质、水的无机盐混合物对 3 种不锈钢的腐蚀情况,不锈钢分别是低碳钢 St 35.8、锅炉钢 13CrMo44 和奥氏体钢 X10CrNiMoNb1810,几种无机盐混合物分别是按照摩尔比 50AlCl₃-50NaCl (熔点 150 ℃)、2.5LiCl-52.5LiNO₃-45NaNO₃ (熔点 180 ℃)、6.5NaCl-93.5NaNO₃ (熔点 297 ℃) 和 41.5KCl-58.5LiCl (熔点 355 ℃),此外还研究了 AlCl₃-NaCl 在空气氛围下对钢材的腐蚀。调查结果显示,除了混合氯化盐

$\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 和 KCl-LiCl 会产生线腐蚀速度低于 0.1 mm/s 的腐蚀外, Ar 气氛下的无机盐混合物和钢材均有良好的相容性。

国内有研究学者^[20-21]选取 2520、304、316L 和 321 这 4 种不锈钢试样作为研究对象,在氯化钠、氯化钾和无水氯化镁混合熔盐 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下腐蚀 15 d 的腐蚀动力学曲线,如图 1 所示。

15 d 内的腐蚀速率从大到小依次为 $316\text{L} > 304 > 321 > 2520$,其中 316L 在混合氯化盐中的抗腐蚀性能最差,2520 的抗腐蚀性能最好。因此,2520 不锈钢是在氯盐环境下更为适宜的换热器材料。该研究还表明,氯盐对不锈钢的腐蚀性强于硝酸盐,在硝酸盐、氯盐混合熔盐中,腐蚀速率随着氯盐含量的增加而增加。氯盐经济性和传热性能综合评价最好的比例是按照质量比为 $m(\text{MgCl}_2):m(\text{NaCl}):m(\text{KCl}) = 2:7:1$,而 $m(\text{MgCl}_2):m(\text{NaCl}):m(\text{KCl}) = 2:5:3$ 相变潜热最大^[20-21]。

Heidenreich 和 Parekh^[22]研究了熔融氢氧化锂跟金属或合金的相容性,比较了不同金属或合金的质量损失。发现纯金属 Ni 、 Zr 、 Ti 和 Ag 的抗腐蚀性最好,且优于 Ni 基、 Cr 基和 Fe 基合金,其中 Ni 基合金的抗腐蚀性较好, Fe 基合金有严重的质量损失; Ni 基和 Fe 基合金中 Cr 含量低的抗腐蚀性更强; Zr 基和 Ti 基合金的反应活性也比较低,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔盐中放置 300 h 后有微小的质量损失。

有学者^[23-24]作交互碳酸熔盐的制备:将 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和添加剂分别放置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥 24 h,按配比质量加入 29.6% Na_2CO_3 、41% K_2CO_3 的无机盐,余下部分为添加剂,搅拌混合均匀,放入碳化硅坩埚内升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 让熔盐熔融,保持温度 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 待其彻底熔化。最后掺入余下部分 NaCl 作为添加剂形成 SYSU-C1 的熔盐,该熔盐熔点为 $566.9\text{ }^\circ\text{C}$,熔化热和分解温度分别为 103.0 J/g 和 $852.1\text{ }^\circ\text{C}$ ^[23-24]。有研究将 314、304、316L、321、310S 这 5 种不锈钢片放入 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 SYSU-C1 熔盐环境中恒温静态腐蚀 50 h,结果发现 310S 质量损失最小,316L 质量损失最大。除了 310S 外,其余不锈钢形成的腐蚀膜中疏松氧化物比较多。浓碱处理后,310S 质量减少仍然最小,说明形成酸性氧化物最少;浓酸处理,321 和 304 质量减少最少,说明除 321、304 之外,其它不锈钢形成的碱性氧化膜更厚,结合 SYSU-C1 形成的碱性环境,说明 310S 不锈钢耐腐蚀性最好,最适宜在碳酸熔盐中做换热器材料^[25]。

氯离子在高温熔盐中常常扮演活化腐蚀的角色。Singh 和 Sen^[26]研究了当 NaNO_3 中加入质量分数为 7.5% 的 NaCl 后低碳钢的腐蚀行为。结果发现,钢材在上述熔盐中浸泡 10 h 后,腐蚀的情况相比于不加 NaCl 的熔盐明显加重。原因在于加入 NaCl 后,腐蚀活化能和极化电阻会降低,腐蚀速度会增加,金属较大幅度上的碎裂在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 就发生了。

除了金属材料以外,中高温相变材料使用的换热器还可以使用惰性石棉耐火材料,Guillot 等^[27]研究了换热器中的惰性石棉耐火材料和多种相变材料的相容性。这些相变材料的熔点范围为 $200 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$,包括 Na_2SO_4 (熔点 $884\text{ }^\circ\text{C}$), $55\text{K}_3\text{PO}_4/45\text{Li}_3\text{PO}_4$ (熔点 $833\text{ }^\circ\text{C}$), $59\text{Na}_2\text{CO}_3/41\text{K}_2\text{CO}_3$ (熔点 $710\text{ }^\circ\text{C}$), $48\text{Na}_2\text{CO}_3/52\text{Li}_2\text{CO}_3$ (熔点 $500\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $50\text{KNO}_3/50\text{NaNO}_3$ (熔点 $221\text{ }^\circ\text{C}$) (以上均为摩尔比)。他们通过核磁、X 射线衍射和扫描电子显微镜探究发现,惰性石棉材料只对硝酸盐有抗腐蚀性,当其他无机盐熔化后会与石棉发生反应,形成 KCaPO_4 、 KAlSiO_4 、 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ 、 LiCaPO_4 等,从而使石棉失效。

1.3 有机相变材料

最早研究高分子与有机相变材料兼容性的是 Werner^[28],他选择包括以聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和聚酰胺 (PA6) 为材质的瓶子用来封装脂肪酸 (肉豆蔻酸,熔点 $52\text{ }^\circ\text{C}$) 和石蜡 (熔点 $58 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$),研究了封装后的腐蚀特性及相变材料的储热性能变化。他发现 PP 用于封装脂肪酸时会出现脆化、扩散溶解的问题;虽然用于封装石蜡时塑料瓶不会变形,但是在较高温度时还是会有扩散溶解的现象。高密度聚乙烯 (HDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE) 不适用于封装石蜡:密封好的瓶子在保持高温 1 d 后就产生扩散

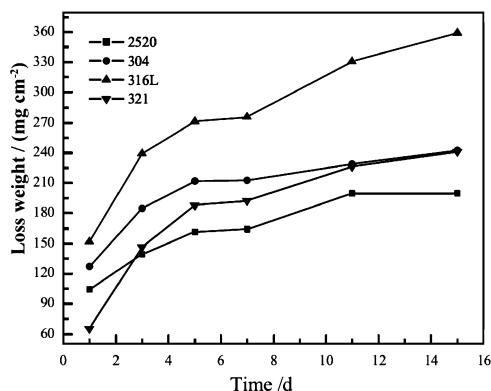


图1 4种不锈钢15 d的腐蚀动力学曲线^[20-21]

Fig. 1 Corrosion kinetic curves of 4 kinds of stainless steels in 15 days^[20-21]

溶解的问题。而 PA6 用于封装肉豆蔻酸、石蜡和肉豆蔻酸-月桂酸混合物时没有发生扩散问题。

Lázaro 等^[29]同样使用塑料瓶作为封装容器,研究了 HDPE、LDPE、聚酯合成纤维(PET)和 PP 作为封装基体与相变温度在 22 ℃左右的石蜡类相变材料—34% 十六烷与 66% 十八烷的混合物、RT20、RT26 和 RT25 的相容性。实验用相应材料的瓶子来封装相变材料,并用控温箱来模拟高温-低温的循环过程,实验时间长达 10 个月、控温循环超过 150 次。他们用失重法来评价材料的腐蚀情况,结果显示,LDPE 除了会产生较大的质量变化外,瓶身还会发生严重的形变,因此不适用于封装石蜡类相变材料;对所研究的几种有机相变材料而言,PET 的抗腐蚀性较强,最适合作为封装材料,但在使用过程中会吸收水分,在长期使用时可能会影响相变材料的储热性能。他们还总结了容器发生质量变化的主要原因:相变材料的扩散迁移和容器对空气中水分的吸收。

为了排除空气中水分对质量变化的影响,Castellón 等^[30]将 PP、LDPE 和 HDPE 制成样品条,浸泡在不同温度的商用石蜡类相变材料 RT20、RT25 和 RT27 中,并每隔 20 d 测量一次塑料条的质量变化、力学性能和焓值变化,实验时长 400 d。由于样品条是完全浸泡在相变材料中的,因此不会吸收空气中的水分,其质量变化纯粹来自于与有机相变材料的相互作用。结果显示,LDPE 表现较差,不适用于封装有机相变材料;PP 同样有较大的质量变化,会吸收有机相变材料并且杨氏模量下降最明显,但是 PP 的屈服强度高于 LDPE 和 HDPE;HDPE 实验后的质量变化最小,不会有明显的变形,溶解进基体的相变材料也不会影响其热焓性能,但其杨氏模量会有一个较为明显的降低。这是由于 HDPE 的密度高,具有更高的结晶程度,分子排列更加紧密,不容易受到石蜡分子的渗透,适用于长期封装有机相变材料。

Ferrer 等^[31]研究了不锈钢 316、不锈钢 304、铜、铝和碳素钢与商用酯类相变材料 PureTemp 23 和 2 种脂肪酸的混合物 73.5% 癸酸-26.5% 肉豆蔻酸、75.2% 癸酸-24.8% 棕榈酸的相容性,这几种相变材料的相变温度介于 21 ~ 23 ℃。选取的金属被浸泡在相变材料中 12 周后,分析了金属表面的光泽变化、点腐蚀、鼓泡和沉淀。结果显示,商品化的 PureTemp 23 与所有金属的相容性均很好,可以在这些金属容器中进行长期使用;这几种金属除了铜以外均和脂肪酸有很好的相容性,铜会产生较慢的腐蚀,使熔化的脂肪酸变色。

Sari 等^[32]研究了几种常用的脂肪酸(硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸和月桂酸)与 304 不锈钢、C20 碳钢、铝和铜的相容性。通过分析质量变化和金相显微的结果,他们认为金属容器材料表面的氧化层是影响腐蚀速度的关键因素。304 不锈钢表面的 Cr_2O_3 氧化膜和铝表面的 Al_2O_3 氧化膜有助于降低腐蚀速度;而 C20 碳钢和铜表面产生的 FeO 和 CuO 颗粒不能形成连续的膜,无法对金属提供保护作用。

1.4 水合盐

前述高分子与有机相变材料的研究中,也研究了水合盐对高分子的腐蚀情况。Werner^[28]研究了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (熔点 48 ℃)对聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和聚酰胺(PA6)的腐蚀特性及相变材料的储热性能变化,发现 PP 封装水合盐时虽然不会被腐蚀,但是会产生较严重的过冷现象,需要添加成核剂。Lázaro 等^[29]研究了 HDPE、LDPE、PET 和 PP 作为封装基体和无机相变材料 TH24 的相容性,发现这几种高分子均不容易被腐蚀,而 HDPE 吸收水分最少,对水合盐的储热性能影响最小。Castellón 等^[30]将 PP、LDPE 和 HDPE 制成样条研究了与水合盐 DC24 的相容性,HDPE 不论封装有机还是无机相变材料都具有较好的兼容性。Oró 等^[33]研究了在商用水合盐相变材料 C18 和 E21 基础上加上羧甲基纤维素、氟化铝等添加剂作为相变材料与高分子的相容性。结果发现高分子材料与商用相变材料的相容性均比较好,不会产生腐蚀问题。

实际生产生活中换热器材料更多使用的是金属材料,包括不锈钢、铝及铝合金和铜合金等。金属材料通常对有机相变材料抗腐蚀性较好,而对水合盐容易有相容性问题。上世纪 80 年代 Porisini^[34]研究了分别由 Dow Chemical Company 和 Solar Components Corporation 提供的 2 种商用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 27 ℃)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (熔点 32 ℃)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 1/2\text{NaCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (熔点 20 ℃)和 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (熔点 15 ℃)与不锈钢 304L、钢材 C 20、铝合金 AG3、铝合金 Dural、铝和铜的相容性。相变材料对几种金属的质量变化影响均很小,但金相观察结果显示,含铝的合金腐蚀较严重,不锈钢 304L 则保持了光洁的表面,钢材 C 20 表面有一层薄而脆的腐蚀层,而铜表面虽然也会被腐蚀,但是被腐蚀的部分不会随着时间

推移再增加,氧化层对铜起到了一定的保护作用。

Nagano 等^[35]研究了一种镁基相变材料: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与质量分数 7% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物(熔点 79 °C)对铜、黄铜、碳素钢、不锈钢 SUS 304、不锈钢 SUS316 和铝金属的腐蚀行为。这 6 种金属腐蚀速度分别为 0.121、0.0313、0.0929、0.00118、0.00018 和 0.00004 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,实验后的金属片外观如图 2 所示。铝虽然不适于大部分水合盐的封装,但在这种镁基相变材料中表现出优于不锈钢的抗腐蚀性,更适合作为这种镁基相变材料的容器材料。

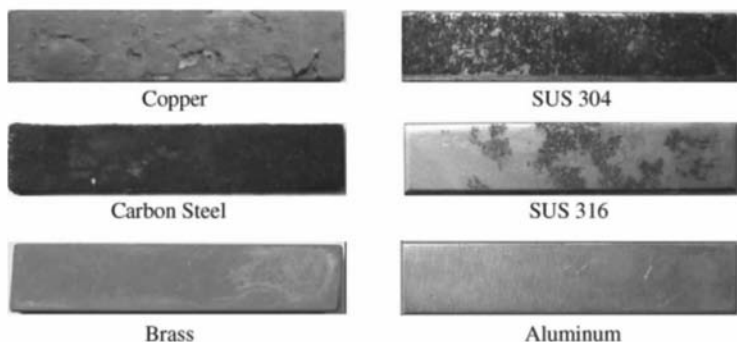


图 2 90 d 的腐蚀实验后的金属表面^[35]

Fig. 2 Metal surfaces after 90 days corrosion test in Mg-based PCM^[35]

铝合金由于轻质、高热导、易塑性和成本低,适合工业的大规模生产。García-Romero 等^[36]研究了几类铝合金和基于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变材料 E32 的腐蚀行为。铝合金分别为 EN AW 1050-H24、2024-T3、3003-H19 和 6063,其中 2024-T3 的含铜量较高,为 3.8%~4.9%。他们讨论了铝合金中其它金属元素含量差异对抗腐蚀性的影响。铜含量高的铝合金力学性能好,但由于 Al_2Cu 颗粒与 α 相之间会形成腐蚀电偶,会加快电化学腐蚀速度,使得金属表面更容易形成点腐蚀,当含铜的铝合金在中性或酸性溶液中发生铜离子的溶出,且铜离子浓度达到 $2 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8}$ 这一阈值时,往往就认为合金中的铝此时开始发生了点腐蚀^[37],因此含铜量较高的合金和芒硝的相容性不好。几种铝合金全部浸泡在相变材料中时不容易发生腐蚀现象,当用 2024-T3 封装 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的容器暴露在空气氛围下时,金属表面还会形成碱性碳酸盐 $\text{NaAlCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$,如图 3 所示,在金属表面有白色沉淀。除了 2000 系列的铝合金,合金 1050 和 3003 均表现出较好的抗腐蚀性能,而 6063 由于含有少量 Cu 颗粒,在空气中也会有轻微的腐蚀问题。

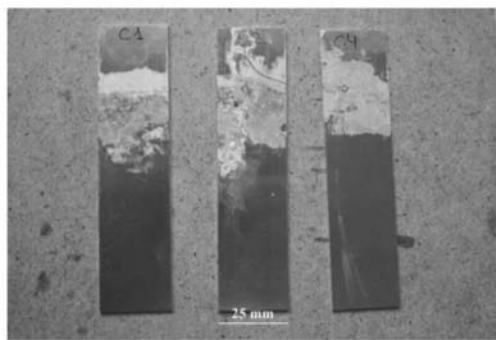


图 3 铝合金 2024 在 45 °C 的相变材料 E32 中浸泡 90 d 后^[36]

Fig. 3 Aluminum alloy 2024 after 90 days immersion in PCM E32^[36]

Farrell 等^[38]研究了铝 UNS A92024 和铜 UNS C38600 与 PlusICE E17(熔点 17 °C)和 ClimSel C18(熔点 18 °C)的相容性。铜在与 E17 和 C18 接触时平均质量变化速率分别是 0.145 和 0.8 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而铝与 C18 接触时的质量损失速率则为 $7 \times 10^{-5} \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,在 E17 中质量几乎不发生变化。当铜与铝接触放入相变材料中时,铜不再发生腐蚀,而铝的腐蚀速率则有数倍的增加,发生较为严重的点腐蚀。

Ferrer 等^[31]研究了不锈钢 316、不锈钢 304、铜、铝和碳素钢与商用相变材料 SP21E 的相容性,相变温度 21 °C。结果显示不锈钢和铜对 SP21E 均有很好的抗腐蚀性,铝和碳素钢会有一定的腐蚀。

Cabeza 等^[39-40]研究了相变温区 32~36 °C 的水合盐与金属间的短期和长期相容性,被测试的金属包括铝 EN AW-2007、黄铜 Ms 58、铜 E-Cu 57、钢和不锈钢 St 37 K,相变材料则是 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 36 °C)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (熔点 35 °C)和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (熔点 32 °C)。金属被浸泡在相变材料中分别 3、7、14、75 d 后取出,他们比较了溶液 pH 值的变化,金属是否被腐蚀以及是否有质量变化。结果显示, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为储能单元时,不锈钢表面能形成稳定的氧化膜从而达到要求,铜和钢均只能作短期使用,黄铜则会发生脱锌反应。黄铜和不锈钢均可以作为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 长期使用的容器材料,而铝会发生比较严重的腐蚀。虽然铝表面会形成氧化膜,但是相变材料的存在会使氧化膜疏松多孔,而在

工业应用时这种多孔氧化膜会在循环使用中剥落,加重腐蚀。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的容器需要以黄铜或者铜作为材质,不锈钢使用时会发生点腐蚀。

Cabeza 等^[41-42] 还进一步研究了上述几种金属在商用相变材料 TH29 (熔点 $29\text{ }^\circ\text{C}$) 和 TH29 与 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量比 2:1 的混合物 (熔点 $23\text{ }^\circ\text{C}$) 中分别浸泡 3、6、14、5、40 和 71.5 周的腐蚀情况,以及在 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (熔点 $58\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (熔点 $48\text{ }^\circ\text{C}$) 中浸泡 2、4 和 10 周的腐蚀情况。研究发现,在 TH29 及其与 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合物中,应使用除了铝和钢以外的其它金属,并且在使用不锈钢时会在金属表面产生沉淀物。对 $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,可以使用铝、钢和不锈钢;黄铜和铜腐蚀速率介于 $15 \sim 33\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{yr})$ 之间,应谨慎使用。对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 不应用黄铜和铜作为容器,铜在其中的腐蚀速率达到了 $605 \sim 4512\text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{yr})$,且铜和铜合金在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中会反应生成有毒气体 H_2S ,铝、钢和不锈钢均可以使用。由于相变材料热导率低,通常会在其中加入热导率高的颗粒以增强传热性能,但颗粒的加入也可能影响兼容性。同时考察了石墨与金属接触时的腐蚀情况,发现铝的表面生成了更多的氧化物 $\text{Al}(\text{OH})_3$,腐蚀情况更加严重,如图 4 所示。而铜对 TH29 基的相变材料中不论是否加入石墨均表现出良好的抗腐蚀性。

Moreno 等^[43] 研究了铜、铝、不锈钢 316 和碳素钢在 $10 \sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 的无机水合盐和 $45 \sim 48\text{ }^\circ\text{C}$ 的无机水合盐两类不同的温度段的相变材料中的腐蚀性能,两类相变材料均包括商用品和化学品。实验结果表明,不锈钢 316 适用于封装所研究的所有相变材料;铜则只能用于封装 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;碳素钢可以用于封装 C48 和 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,对于 S46、C10 和 $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 不推荐长期使用;铝则可以作为 C10、C48 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的长期封装容器材料。

八水氢氧化钡 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 具有很高的相变潜热,相变温度 $78\text{ }^\circ\text{C}$,可被应用于房屋采暖等领域。国内学者^[44-45] 研究了不同金属与 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的相容性。不锈钢 0Cr18Ni9 表面的 Cr_2O_3 会和强碱生成铬酸盐,Al 会溶于强碱,因此均不适合封装 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。而低碳钢 Q235A 及紫铜在强碱中均能生成稳定的氧化膜,阻止金属继续被腐蚀,可以用于封装 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。除了选择合适的金属外,除气操作、焊接的质量及在惰性气氛下制备均有利于保证 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在使用过程中的稳定性。

在相变材料中加入添加剂能起到缓蚀剂的作用,前述 Oró 等^[33] 的研究还考察了在商用相变材料 C18 和 E21 基础上加上增稠剂羧甲基纤维素作为相变材料与金属的相容性。结果显示,铜、碳素钢和所

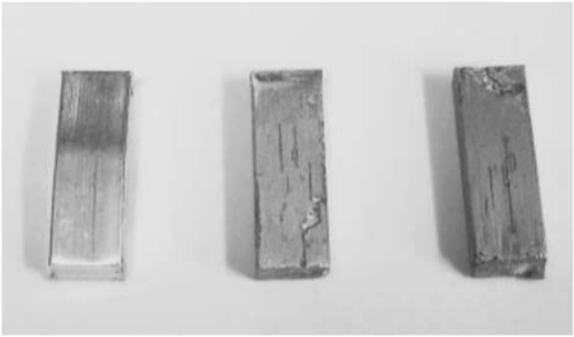


图 4 铝浸泡 100 d 前后及处理时加入石墨^[42]

Fig. 4 Aluminum before (left) and after (middle) 100 days treatment, and the one with graphite additive (right) ^[425]

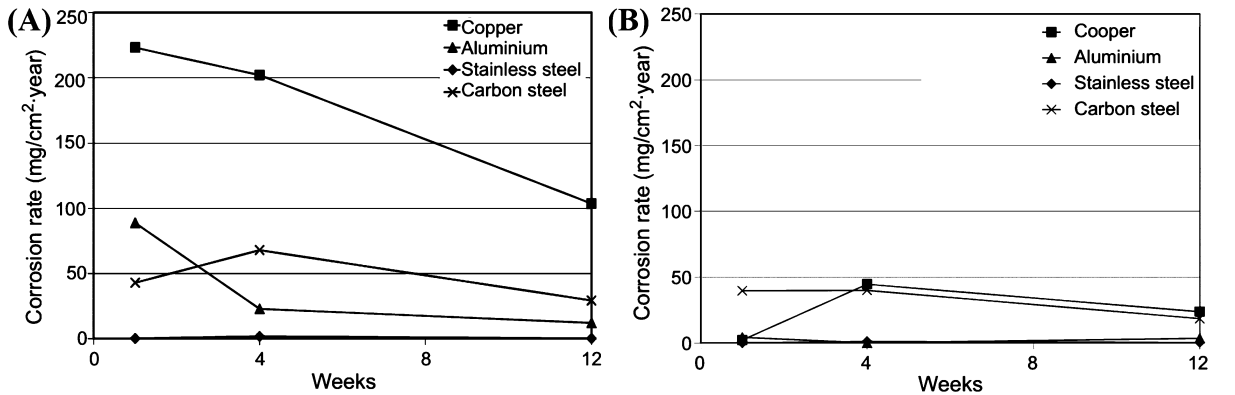


图 5 金属在 $19\% \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 3\% \text{NaCl}$ 中 (A) 和添加了 1% 羧甲基纤维素后 (B) 的腐蚀速度^[33]

Fig. 5 Metal corrosion in $19\% \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 3\% \text{NaCl}$ (A) and with 1% CMC addition (B) ^[33]

研究的相变材料相容性均不好,不仅腐蚀速度快,还会产生沉淀和发生 pH 值的变化;铝容易发生点腐蚀,表面还会产生气泡,造成容器穿孔;不锈钢 316 则表现良好,可以作为长期使用的容器材料。而在相变材料中加入少量增稠剂,使得相变材料粘性增大,可以显著地减缓腐蚀速度,如图 5 所示。

2 结论与展望

从 1971 年 NASA 对相变材料与容器相容性的研究总结至今,国内外学者又对常用的换热器材料与商用及化学纯相变材料的相容性都进行了大量的分析,包括有机和无机相变材料适用的换热器材料类型、不同温度段相变材料的腐蚀性、长期使用的稳定性和对相变材料储热性能的影响,这些实验结果对换热器设计有重要的参考意义。换热器作为生产生活中最为常见的能量转换装置,人们在对它的需求越来越高的同时也在追求提高其效率,小型化、持久化、高效化是换热器未来的发展方向。相变材料作为潜热储能最有效的手段,与换热器配合使用可以优化器件的储能量,因此提高相变材料与换热器的相容性就成了当前专家学者不懈追求的目标。

相变材料与换热器的相容性研究在实验方法、换热器设计等方面还有很大的提升空间,主要包括以下几方面:1)研究方法:目前对相变材料与换热器的相容性的考察主要是用失重法分析腐蚀速度,以及采用显微观察法得到腐蚀类型的信息。近年来,有学者利用电子探针、能谱仪和 X 射线荧光光谱等方法对容器材料表面进行元素分析,以研究发生腐蚀更详细的机理。2)系统效率:腐蚀产物可能影响相变材料的成分,从而影响其储热能力。通过研究相变材料成分的变化,了解腐蚀产物的类型,可以针对性地加入添加剂减少腐蚀,提高系统整体效率。3)换热器材料:研究的高分子和金属类型较少,未来需要开拓新型的换热器材料,研究其与相变材料的相容性,以满足特殊的系统要求。4)换热器整机实验:目前的研究大部分是将换热器材料切成试样片,浸泡在相变材料中研究其相容性,缺乏直接使用换热器整机研究其相容性和整体效率的工作。

参 考 文 献

- [1] Nejat P, Jomehzadeh F, Taheri M M, *et al.* A Global Review of Energy Consumption, CO₂ Emissions and Policy in the Residential Sector (with an Overview of the Top Ten CO₂ Emitting Countries) [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, **43**: 843-862.
- [2] Liu C, Li F, Ma L P, *et al.* Advanced Materials for Energy Storage [J]. *Adv Energy Mater*, 2010, **22**(8): 28-62.
- [3] Xu J, Wang R Z, Li Y. A Review of Available Technologies for Seasonal Thermal Energy Storage [J]. *Sol Energy*, 2014, **103**: 610-638.
- [4] Li C, Wang R Z. Building Integrated Energy Storage Opportunities in China [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2012, **16**(8): 6191-6211.
- [5] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, *et al.* Energy Storage: Applications and Challenges [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, **120**: 59-80.
- [6] Singh S P, Bhat V. Applications of Organic Phase Change Materials for Thermal Comfort in Buildings [J]. *Rev Chem Eng*, 2014, **30**(5): 521-538.
- [7] Browne M C, Norton B, McCormack S J. Phase Change Materials for Photovoltaic Thermal Management [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, **47**: 762-782.
- [8] Li Q, Flamant G, Yuan X, *et al.* Compact Heat Exchangers: A Review and Future Applications for a New Generation of High Temperature Solar Receivers [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2011, **15**(9): 4855-4875.
- [9] Mohammed H A, Bhaskaran G, Shuaib N H, *et al.* Heat Transfer and Fluid Flow Characteristics in Microchannels Heat Exchanger Using Nanofluids: A Review [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2011, **15**(3): 1502-1512.
- [10] Bhutta M M A, Hayat N, Bashir M H, *et al.* CFD Applications in Various Heat Exchangers Design: A Review [J]. *Appl Therm Eng*, 2012, **32**: 1-12.
- [11] Shukla R, Sumathy K, Erickson P, *et al.* Recent Advances in the Solar Water Heating Systems: A Review [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2013, **19**: 173-190.
- [12] Ho C K, Iverson B D. Review of High-temperature Central Receiver Designs for Concentrating Solar Power [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2014, **29**: 835-846.
- [13] Abhat A. Low-Temperature Latent-Heat Thermal-Energy Storage-Heat-Storage Materials [J]. *Sol Energy*, 1983, **30**(4): 313-332.

- [14] CHEN Xiao,ZHANG Renyuan,LI Feng,*et al.* Fabrication and Research of Protective Coating for Energy Storage Container in Solar Thermal Power Generation[J]. *Mater Rev*,2009,**23**(8):48-50(in Chinese).
陈泉,张仁元,李风,等. 太阳能热发电中储能容器防护涂层的制备与研究[J]. 材料导报,2009,**23**(8):48-50.
- [15] Ryo Fukahori,Takahiro Nomura,Chunyu Zhu,*et al.* Thermal Analysis of Al-Si Alloys as High-temperature Phase-change Material and Their Corrosion Properties with Ceramic Materials[J]. *Appl Energ*,2016,**163**:1-8.
- [16] WEN Hongyan,FAN Xiaoming,LEI Chang. Compatibility between the Molten Mg-15Ca-15Zn Thermal Energy Storage Alloy and Steel Vessel Shell Materials for Phase-transformation Thermal Storage Facility[J]. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2015,**35**(6):569-571(in Chinese).
文红艳,范晓明,雷昶. 储热合金 Mg-15Ca-15Zn 与钢质容器的相容性[J]. 特种铸造及有色金属,2015,**35**(6):569-571.
- [17] LI Yuanyuan,CHENG Xiaomin. Review on the Low Melting Point Alloys for Thermal Energy Storage and Heat Transfer Applications[J]. *Energ Storage Sci and Technol*,2013,**2**(3):189-198(in Chinese).
李元元,程晓敏. 低熔点合金传热储热材料的研究与应用[J]. 储能科学与技术,2013,**2**(3):189-198.
- [18] DING Jing, Wei Xiaolan, Peng Qiang, *et al.* Mid- and High-temperature Heat Transfer and Thermal Energy Storage Materials[M]. Beijing:Science Press,2013:161-165(in Chinese).
丁静,魏小兰,彭强,等. 中高温传热蓄热材料[M]. 北京:科学出版社,2013:161-165.
- [19] Heine D. Corrosion Behavior of Steels in Contact with Salt Eutectics as Latent-Heat Storage Materials[J]. *Heat Recovery Systems & CHP*,1987,**7**(4):389-394.
- [20] ZHU Jiankun. System Design and Experimental Research on Molten Salt Heat Transfer and Thermal Storage for Concentrating Solar Utilization[D]. Beijing:Beijing University Technology,2006(in Chinese).
朱建坤. 太阳能高温熔盐传热蓄热系统设计及实验研究[D]. 北京:北京工业大学,2006.
- [21] SUN Liping. Experimental Research on Molten Salt Corrosion Property and Optimization[D]. Beijing:Beijing University Technology,2007(in Chinese).
孙李平. 太阳能高温熔盐优选及腐蚀特性实验研究[D]. 北京:北京工业大学,2007.
- [22] Heidenreich G R,Parekh M B. Thermal Energy Storage for Organic Rankine Cycle Solar Dynamic Space Power Systems [C]. 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference:Advancing Toward Technology Breakout in Energy Conversion,1986,2:791-797.
- [23] LIAO Min. Preparation and Its Performance for High Temperature Molten Carbonate Salts Materials[D]. Guangzhou:South China University of Technology,2009(in Chinese).
廖敏. 高温碳酸熔盐材料的制备和性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2009.
- [24] LIAO Min, DING Jing, WEI Xiaolan, *et al.* Preparation and Heat Transfer and Thermal Storage Property of High-temperature Carbonate Molten Salt[J]. *Inorg Chem Ind*,2008,**40**(10):15-17(in Chinese).
廖敏,丁静,魏小兰,等. 高温碳酸熔盐的制备及传热蓄热性质[J]. 无机盐工业,2008,**40**(10):15-17.
- [25] LIAO Min,WEI Xiaolan,DING Jing,*et al.* Thermophysical Property Study of Carbonate Molten Salt LNK[J]. *Acta Energ Sol Sin*,2010,**31**(7):863-867(in Chinese).
廖敏,魏小兰,丁静,等. LNK 碳酸熔盐热物性能研究[J]. 太阳能学报,2010,**31**(7):863-867.
- [26] Singh I B,Sen U. The Effect of NaCl Addition on the Corrosion of Mild-Steel in Nano3 Melt[J]. *Corros Sci*,1993,**34**(10):1733-1742.
- [27] Guillot S, Faik A, Rakhmatullin A, *et al.* Corrosion Effects Between Molten Salts and Thermal Storage Material for Concentrated Solar Power Plants[J]. *Appl Energy*,2012,**94**:174-181.
- [28] Werner R. Compatibility of Organic Latent-Heat Storage Materials and Plastic Container Materials[J]. *Heat Recovery Syst CHP*,1987,**7**(4):383-388.
- [29] Lázaro A,Zalba B,Bobi M,*et al.* Experimental Study on Phase Change Materials and Plastics Compatibility[J]. *AIChE J*, 2006,**52**(2):804-808.
- [30] Castell n C,Martorell I,Cabeza L F,*et al.* Compatibility of Plastic with Phase Change Materials(PCM)[J]. *Int J Energy Res*,2011,**35**(9):765-771.
- [31] Ferrer G,Sol A,Barreneche C,*et al.* Corrosion of Metal Containers for Use in PCM Energy Storage[J]. *Renew Energy*, 2015,**76**:465-469.
- [32] Sari A,Kaygusuz K. Some Fatty Acids Used for Latent Heat Storage;Thermal Stability and Corrosion of Metals with Respect to Thermal Cycling[J]. *Renew Energy*,2003,**28**:939-948.
- [33] Oró E,Miró L,Barreneche C,*et al.* Corrosion of Metal and Polymer Containers for Use in PCM Cold Storage[J]. *Appl Energy*,2013,**109**:449-453.
- [34] Porisini F C. Salt Hydrates Used for Latent-Heat Storage-Corrosion of Metals and Reliability of Thermal Performance[J]. *Sol Energy*,1988,**41**(2):193-197.
- [35] Nagano K,Ogawa K,Mochida T,*et al.* Performance of Heat Charge/Discharge of Magnesium Nitrate Hexahydrate and

- Magnesium Chloride Hexahydrate Mixture to a Single Vertical Tube for a Latent Heat Storage System[J]. *Appl Therm Eng*, 2004, **24**(2/3):209-220.
- [36] García-Romero A, Delgado A, Urresti A, *et al.* Corrosion Behaviour of Several Aluminium Alloys in Contact with a Thermal Storage Phase Change Material Based on Glauber's Salt[J]. *Corros Sci*, 2009, **51**(6):1263-1272.
- [37] Joseph R D. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys[M]. Cleveland:ASM International, 1999:75-83.
- [38] Farrell A J, Norton B, Kennedy D M. Corrosive Effects of Salt Hydrate Phase Change Materials Used with Aluminium and Copper[J]. *J Mater Process Tech*, 2006, **175**(1/2/3):198-205.
- [39] Cabeza L F, Illa J, Roca J, *et al.* Middle Term Immersion Corrosion Tests on Metal-salt Hydrate Pairs Used for Latent Heat Storage in the 32 to 36 Degrees C Temperature Range[J]. *Mater Corros*, 2001, **52**(10):748-754.
- [40] Cabeza L F, Illa J, Roca J, *et al.* Immersion Corrosion Tests on Metal-salt Hydrate Pairs Used for Latent Heat Storage in the 32 to 36 Degrees C Temperature Range[J]. *Mater Corros*, 2001, **52**(2):140-146.
- [41] Cabeza L F, Roca J, Nogues M, *et al.* Immersion Corrosion Tests on Metal-salt Hydrate Pairs Used for Latent Heat Storage in the 48 to 58 Degrees C Temperature Range[J]. *Mater Corros*, 2002, **53**(12):902-907.
- [42] Cabeza L F, Roca J, Nogues M, *et al.* Long Term Immersion Corrosion Tests on Metal-PCM Pairs Used for Latent Heat Storage in the 24 to 29 C Temperature Range[J]. *Mater Corros*, 2005, **56**(1):33-39.
- [43] Moreno P, Miró L, Solé A, *et al.* Corrosion of Metal and Metal Alloy Containers in Contact with Phase Change Materials (PCM) for Potential Heating and Cooling Applications[J]. *Appl Energy*, 2014, **125**:238-245.
- [44] Lv Y J, Zhou W B, Yang Z J, *et al.* Characteration and Numerical Simulation on Heat Transfer Performance of Inorganic Phase Change Thermal Storage Devices[J]. *Appl Therm Eng*, 2016, **93**:788-796.
- [45] SHENG Qiang, XING Yuming, LUO Heng. Experiment on Thermal Storage Performance of Barium Hydroxide Octahydrate Phase Change Material[J]. *J Beijing Univ Aeronaut Astronaut*, 2014, **40**(5):635-638 (in Chinese).
盛强, 邢玉明, 罗恒. 八水氢氧化钡相变材料储热性能实验[J]. 北京航空航天大学学报, 2014, **40**(5):635-638.

Research Progress on Compatibility of Heat Exchanger and Phase Change Materials

JIN Yi^a, HUANG Xinyu^b, WU Wenhao^b, SONG Pengxiang^a,

YANG Cenyu^a, YAO Ruimin^b, ZOU Ruqiang^{b*}

(^aGlobal Energy Interconnection Research Institute, Beijing 102209, China;

^bCollege of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Phase change materials (PCM) are used for thermal energy storage through the large energy released and received during phase change. Owing to the high energy density, PCM can be utilized in building thermal comforting, concentrated solar power and thermal transport and conversion at high temperature. Heat exchangers are used to transfer thermal energy between fluids and play a crucial role in enhancing energy efficiency of thermal energy storage devices which employ phase change materials as the storage unit. To guarantee the performance stability and usage safety, the compatibility between heat exchangers and phase change materials are extensively investigated. Herein, we give a comprehensive literature review on this topic. The presented overall study can be a reference for heat exchanger material selection.

Keywords heat exchanger; phase change material; compatibility

Received 2016-03-10; Revised 2016-05-13; Accepted 2016-06-14

Supported by the NSFC-EPSRC Collaborative Research Initiative Grid-Scale Storage for Intermittency (No. 51361135702), State Grid Corp Sci. & Tec. Project (No. SGRI-DL-71-14-011)

Corresponding author: ZOU Ruqiang, professor; Tel/Fax: 010-62760532; E-mail: rzou@pku.edu.cn; Research interests: energy materials