

## 混合水合盐作为储热相变材料的热物性能研究

祝丹婷, 钱静, 蔡蓉

(江南大学, 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 研究不同质量比的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的混合水合盐作为储热相变材料的热物性能。**方法** 制备不同混合质量比的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 用温度记录仪测其步冷曲线, 得到相变温度和过冷度, 再用高低温交变箱测试长期循环性能, 最后用 DSC 对相变材料循环前后的相变潜热进行测试比较。**结果** 质量比为 5:5 的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的混合水合盐相变材料表现出良好的热物性, 具有相变温度适合、过冷度小、相变潜热大和长期循环性能稳定等特点, 可以作为潜在的储热相变材料。

**关键词:** 储热; 相变材料; 热物性; 混合水合盐

**中图分类号:** TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)01-0065-05

## Thermal Characteristics of Hydrated Salt Mixture as a Phase Change Material for Heat Storage

ZHU Dan-ting, QIAN Jing, CAI Rong

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** To study the thermal properties of different mass ratios of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hydrated salt mixtures as phase change materials for thermal insulation packaging. Samples of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mixture were prepared with different mass ratios, and the cooling curves were measured to discover melting points and super cooling degrees by means of temperature logger. Then the hydrated salt mixtures were put into the high and low temperature alternating chamber to observe the thermal durability. The changes of latent heat were measured by DSC. It turned out that the mass ratio of 5:5 was a potential phase change material for heat storage, with suitable temperature, no super-cooling, relatively big latent heat and stable cyclic performance.

**KEY WORDS:** heat storage; phase change material; thermal properties; hydrated salt mixture

目前, 外卖食品已成为人们日常生活中的一部分。价格适中、方便快捷的外卖食品, 成了忙于工作的白领和受食堂用餐时间限制的大学们的首选<sup>[1]</sup>。在外送途中, 由于环境温度和时间的变化, 外卖食品容易导致变质, 极易引发食品安全问题, 因此, 食品卫生机构对送餐企业制定了温度标准, 夏季加工好的饭菜温度应在 60 °C 以上, 且整个送餐过程必须控制在 3 h 以内<sup>[2]</sup>。

温控包装又称保温包装或阻热包装, 是指能够确保温度敏感性产品在贮藏、运输、销售直到消费者手中各个环节中, 始终处于合理的温度范围内, 保护产

品免受外界热力破坏和保证产品品质的一种特殊包装形式<sup>[3]</sup>。保温食品包装需要控制运输过程中的温度<sup>[4]</sup>, 通常由阻止热流动的外壳和调节内部温度的蓄冷剂(保温剂)组成<sup>[5]</sup>。例如美国开发的食品保温包装纸, 能够将光能转化为热能给食物加热<sup>[4]</sup>。相变材料(PCM)作为保温剂, 在物态变化时所吸收(放出)的大量热能用于能量储存<sup>[6]</sup>, 也可以有效地将温度保持在合理范围内, 已成为保温食品包装的研究热点。

可用作相变储能材料的无机熔盐水合物很多<sup>[7]</sup>, 其中锂、镁盐等是重要的潜在相变储能材料。我国镁盐储量极为丰富, 大量的镁盐因未找到合适的用途在

收稿日期: 2014-10-23

作者简介: 祝丹婷(1990—), 女, 浙江绍兴人, 江南大学硕士生, 主攻现代包装与物流。

当地堆积成山,若能将这些镁盐作为潜在相变储能材料加以有效利用,则可变废为宝<sup>[8]</sup>。N. Yoneda 等研究了  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的低共熔混合物用于太阳能储热,当其质量比为 47:53 时相变温度为  $59.1\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup>。K. Nagano 等研究将质量分数为 7%, 10%, 15% 的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中来降低熔点,并测试了样品在 DSC 容器中经过 1000 个融化凝固循环后的热物性能变化<sup>[10]</sup>。Qing Ding 等研究了质量比为 4:6 的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合水合盐的热稳定性<sup>[11]</sup>。周权宝等应用修正的 BET 热力学模型对  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  体系在 273~373 K 的相图进行预测,二元共晶点  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (61.6%) -  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (38.4%) 在熔点附近具有很好的储放热能力<sup>[8]</sup>。

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合水合盐的相变温度适用于外卖食品包装。上述文献只考察了该混合水合盐的部分混合比例的热物性,笔者对其进行了更广泛的研究,得到了完整的  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相图,并对热物性能良好的混合物进行了深入测试研究,为外卖食品储热相变材料的选择提供参考。

## 1 实验

### 1.1 材料和设备

实验材料:六水硝酸镁、六水氯化镁均为分析纯,国药化学试剂有限公司。

实验设备:温度记录仪, L93-4+, 杭州路格科技有限公司;差示扫描量热仪(DSC), Q2000, 美国 TA 仪器;高低温交变试验箱, JY-K-80T, 上海巨怡设备有限公司。

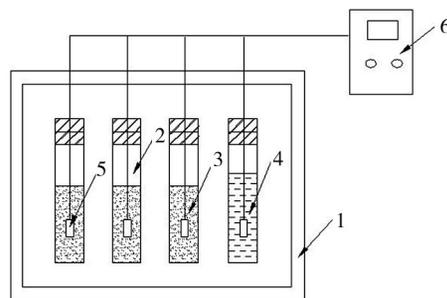
### 1.2 制备

为了全面了解和比较不同质量比的混合水合盐的热物性能,文中配制了 13 组样品,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的质量比分别为 0:10, 1:9, 2:8, 3:7, 3.84:6.16, 4:6, 4.13:5.87, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, 10:0。其中 3.84:6.16 的配比参照文献中提到的共晶点混合水合盐配比,周权宝等预测的共晶点  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  质量比为 3.84:6.16<sup>[8]</sup>, N. Yoneda 等测得的共晶点  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  物质的量比为 47:53, 换算成质量比为 4.13:5.87<sup>[9]</sup>。为方便起见,

将其命名为 S1—S13。将 13 种混合水合盐分别按相应比例在电子天平上称量,在研钵中充分混合研磨均匀,装入试管,放入高低温交变箱,使之完全熔化,制得相变材料。

### 1.3 步冷曲线法测试

相变温度和过冷度采用步冷曲线法进行测定。将温度记录仪的探针插入装有相变材料(PCM)的试管中,设置好参数后放于低温环境中降温,完全凝固后取出,下载数据得到降温曲线,从曲线上直接读取相变温度和过冷度<sup>[12]</sup>。为消除误差,文中采用每种配比的混合水合盐分别配制 3 组样品,以去离子水为参比物,测定降温曲线的实验装置见图 1。



1.高低温交变试验箱 2.带橡胶塞的试管 3.水合盐混合物 4.去离子水 5.温度传感器 6.温度记录仪

图1 步冷曲线测试装置

Fig.1 Apparatus for cooling curve test

具体操作步骤为:取 4 支洗净并烘干的试管,其中 3 支试管装有同配比的相变材料,另一支试管装入去离子水,质量均为 20 g;设置温度记录仪参数,每隔 2 s 记录 1 次,手动启动与停止;将 4 支试管放入高低温交变箱中,设置交变箱温度为 90~130  $^\circ\text{C}$  中的某个定值,保证相变材料完全熔化;将温度记录仪的 4 个温度传感器分别插入 4 支试管中,保证温度传感器位于相变材料和水的中心位置;启动温度记录仪,当 4 个温度传感器的温度一致时,关闭高低温交变箱,稍开箱门,使试管在空气中缓慢降温;直至温度降至 30  $^\circ\text{C}$  左右,4 个温度传感器的温度一致时,停止温度记录仪,取出记录仪和试管,将记录仪与电脑连接,下载历史数据,得到降温曲线及温度数据。

### 1.4 相变温度和过冷度变化曲线

从 3 条测得的冷却曲线中读取数据,取平均值,得到 S1—S13 相变材料的相变温度和过冷度变化曲线见

图2。

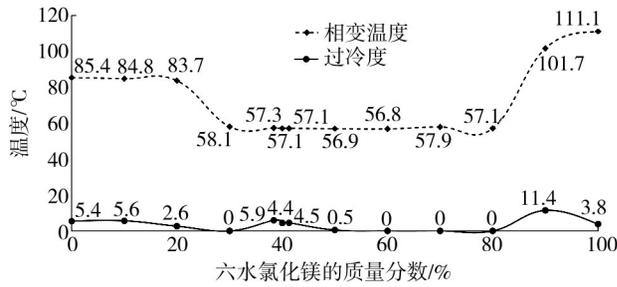


图2 不同质量分数样品的相变温度和过冷度

Fig.2 Phase change temperatures and super-cooling degrees of samples with different mass ratios

从图2中可知,S1—S13混合样品在冷却过程中都有相变现象发生,其中,S1,S2,S3,S12,S13的相变平台不明显,且过冷度都很大,不适合作相变材料。S4—S11的相变温度十分接近,均为57.1℃左右,但S10,S11的相变平台较短,S4,S5,S7的过冷度较大,相变平台却明显。综合考虑相变温度适宜,相变时间长,过冷度小等因素,选取S4—S9的样品进行下一步长期循环性能的测试。

### 1.5 长期循环试验

无机水合盐作为相变材料,反复融化和凝固会导致相分离和过冷<sup>[3]</sup>,因此选取S4—S9作为可用的相变材料,并对该6组材料进行长期循环试验。将高低温交变试验箱设置循环程序来进行此试验。一个循环过程为:在40 min内从70℃降温到40℃,在40℃恒温保持20 min,然后再在40 min内升温到70℃,在70℃恒温保持20 min。假设相分离和过冷现象会在40个融化和凝固循环之后出现。

## 2 结果和讨论

### 2.1 部分循环温度曲线

为了观察循环过程中热物性能的变化,设定温度记录仪的记录间隔为10 s,记录每组样品的第1—2, 10—11, 24—25, 39—40次循环的温度变化,同时用去离子水作为参比物。6组试样S4—S9在循环过程中的温度变化曲线见图3。

随着循环次数的增加,和第1—2次融化凝固循环相比较,S4,S8,S9样品的温度变化曲线几乎和原曲线吻合,相变温度平台保持在57℃左右,无明显过冷现象;S5,S6,S7样品的曲线稍有波动和偏差,并有1~

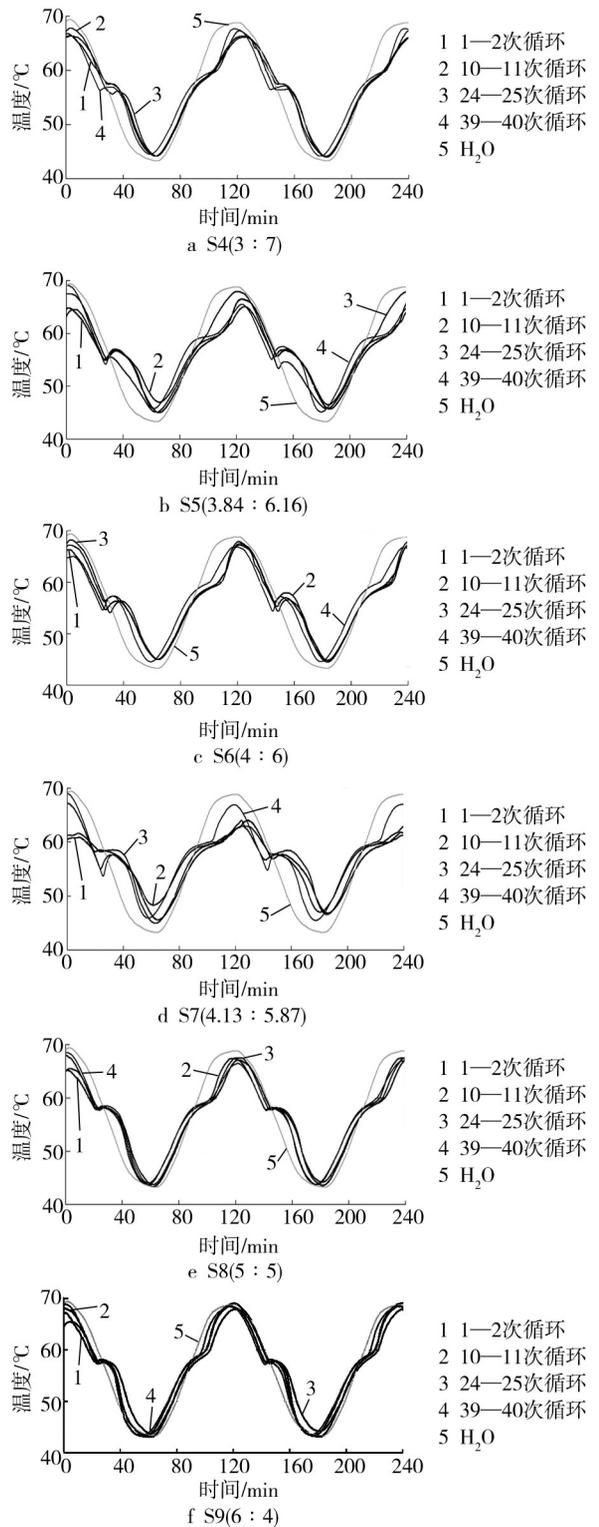


图3 第1—2,10—11,24—25,39—40循环的温度变化曲线  
Fig.3 Temperature curves of cycles 1—2, 10—11, 24—25, 39—40  
4℃的过冷度。

### 2.2 DSC测试

为了更加准确地了解循环前后相变潜热的变化,对此6个样品进行DSC测试。精确称量0~10 mg的样品放于铝坩锅中,参比样品为空,在氮气保护下进行

测定<sup>[14]</sup>,升降温范围为20~70℃,速率为10℃/min,测试相变材料的潜热测试结果见表1。

表1 S4—S9相变材料样品循环前后的潜热变化

Tab.1 Latent heat of samples named S4—S9 before and after cycles

相变材料	$m_{\text{六水氯化镁}}$	循环前相变潜热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	循环后相变潜热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )
	$m_{\text{六水硝酸镁}}$		
S4	3:7	46.43	48.29
S5	38.4:61.6	57.77	57.39
S6	4:6	53.77	53.68
S7	41.3:58.7	73.62	61.24
S8	5:5	57.08	60.05
S9	6:4	53.77	53.88

由表2可知,除了S6和S7,各个样品的潜热均有微小的增加,这可能是由于测试样品质量小,导致DSC测试结果具有一定的误差。S7的初始潜热明显比其他样品的潜热高很多,但是融化凝固循环后的潜热减小到61.24 kJ/kg,这说明此样品热物性不稳定。S4,S5,S9的潜热较其他样品小,低于55 kJ/kg。

### 3 结语

结果表明,所有配比混合水合盐均在冷却过程中出现了相变。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量比在3:7到6:4之间时,相变材料有明显的相变平台,相变温度为57℃左右,该结论推翻了前学者关于在一定配比下存在共晶点的观点。热循环稳定性试验中,所有样品的热物性均保持基本稳定,其中,S5,S6,S7的过冷度较小,为1~4℃,所有样品均无相分离现象出现。用DSC测量相变前后材料的潜热,S7的潜热在40次相变循环后显著减小,而其他的几乎没有变化。S4,S5,S9与其他样品相比,潜热较小。由此可见,质量比为5:5的相变材料S8,有合适的相变温度,几乎没有过冷度,相变潜热较大,长期循环性能稳定,可作为潜在的储热材料。

### 参考文献:

- [1] 黄星星. 外卖食品方便之中藏匿隐患[N]. 中国医药报, 2009-07-30A05.  
HUANG Xing-xing. Take-out Food Convenient Filled Hidden Trouble[N]. China Medical News, 2009-07-30A05.
- [2] 京华网. 北京朝阳区规定夏季外卖饭菜须在60度以上[EB/OL]. (2006-06-22) [2014-10-21]. [http://epaper.jinghua.cn/html/2006-06/22/content\\_54706.htm](http://epaper.jinghua.cn/html/2006-06/22/content_54706.htm).
- [3] CHOI S J, BURGESS G. Practical Mathematical Model to Predict the Performance of Insulating Packages[J]. Packaging of Technology and Science, 2007, 20: 369—380.
- [4] 刘羽, 孙超. 低碳环境下食品包装的优化设计[J]. 包装工程, 2012, 33(18): 108—111.  
LIU Yu, SUN Chao. The Optimization Design of Food Packaging in Low-carbon Environment[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(18): 108—111.
- [5] 高斯, 钱静. 保温包装整体设计及结构分析[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 51—53.  
GAO Si, QIAN Jing. Overall Design of Insulation Packaging and Structural Analysis[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 51—53.
- [6] 于党伟, 卢立新. 乙烯基微胶囊相变材料的研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(23): 127—131.  
YU Dang-wei, LU Li-xin. Research Progress in Vinyl Micro Encapsulated Phase Change Materials[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(23): 127—131.
- [7] EFIMOVA A, PINNAU S, MISCHKE M, et al. Development of Salt Hydrate Eutectics as Latent Heat Storage for Air Conditioning and Cooling[J]. Thermochimica Acta, 2014, 575: 276—279.
- [8] 周权宝, 尹霞, 汪琼, 等. 体系 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 作为相变储能材料的相图预测[J]. 化学学报, 2011(15): 1725—1730.  
ZHOU Quan-bao, YIN Xia, WANG Qiong, et al. System  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  Forecast as a Phase Change Material Phase Diagram[J]. Journal of Chemical, 2011, 69(15): 1725—1730.
- [9] YONEDA N, TAKANASHI S. Eutectic Mixtures for Solar Heat Storage[J]. Solar Energy, 1978, 21(1): 61—63.
- [10] NAGANO K, OGAWA K, MOCHIDA T, et al. Thermal Characteristics of Magnesium Nitrate Hexahydrate and Magnesium Chloride Hexahydrate Mixture as a Phase Change Material for Effective Utilization of Urban Waste Heat[J]. Applied Thermal Engineering, 2004, 24(2): 221—232.
- [11] DING Qing, LUO Xue-gang, LIN Xiao-yan. Thermal Decomposition Characteristics of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Composite as Phase Change Material[J]. Materials Science Engineering, 2012, 724: 425—428.
- [12] 张芸, 钱静. 可降解凝胶蓄冷剂的制备及性能分析[J]. 包装工程, 2012, 33(23): 40—44.

- ZHANG Yun, QIAN Jing. Preparation and Performance Analysis of Biodegradable Gelatinous Refrigerant[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(23): 40—44.
- [13] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- ZHANG Ren-yuan. Phase Change Materials with the Phase Change Energy Storage Technology[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [14] WANG H Y, LU S S. Study on Thermal Properties of Phase Change Material by an Optical DSC System[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 60(1): 132—136.
- 
- (上接第11页)
- Plasticizers from Paper Packaging Inks to Food (Simulant) under Microwave Heating[J]. Food Science and Technology, 2014, 35(3): 6—9.
- [40] SUMMERFIELD W, COOPER I. Investigation of Migration from Paper and Board into Food—development of Methods for Rapid Testing[J]. Food Additives & Contaminants, 2001, 18(1): 77—88.
- [41] CHOI J O, JITSUNARI F, ASAKAWA F, et al. Migration of Surrogate Contaminants in Paper and Paperboard into Water through Polyethylene Coating Layer[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(12): 1200—1206.
- [42] SONG Y, BEGLEY T, PAQUETTE K, et al. Effectiveness of Polypropylene Film as a Barrier to Migration from Recycled Paperboard Packaging to Fatty and High-moisture Food[J]. Food Additives & Contaminants, 2003, 20(9): 875—883.
- [43] OZAKI A, OOSHIMA T, MORI Y. Migration of Dehydroabietic and Abietic Acids from Paper and Paperboard Food Packaging into Food—simulating Solvents and Tenax TA[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(8): 854—860.
- [44] 李丹, 胡长鹰, 吴宇梅, 等. 高温下纸中 Irgacure-184 向奶粉迁移行为研究[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 25—27.
- LI Dan, HU Chang-ying, WU Yu-mei, et al. Research on Migration of Irgacure-184 from Paper into Milk Powder at High Temperature[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 25—27.
- [45] 周颖红, 郭仁宏. 纸制品中有毒有害物质分析及限量要求[J]. 造纸科学与技术, 2006, 24(4): 34—36.
- ZHOU Ying-hong, GUO Ren-hong. Analysis and Limitation Requirement of Toxic and Harmful Substances in Paper Product[J]. Paper Science and Technology, 2006, 24(4): 34—36.
- [46] 岳青青. 纸质包装材料中可能存在的有害物质及其迁移研究现状[J]. 华东纸业, 2011, 42(4): 61—64.
- YUE Qing-qing. Harmful Substance in Paper Packaging Material and Its Status of Migration Study[J]. East China Pulp and Paper Industry, 2011, 42(4): 61—64.
- [47] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009(9): 1083—1087.
- XU Jie-ling, WANG Bo, XU Si-zhao, et al. Analysis of the Harmful Substances in Paper-made Food Packaging Materials [J]. Modern Food Science and Technology, 2009(9): 1083—1087.
- [48] 杨左军, 王成云, 顾浩飞, 等. 纸质食品包装材料中五氯酚的测定[J]. 中国造纸, 2010(5): 43—46.
- YANG Zuo-jun, WANG Cheng-yun, GU Hao-fei, et al. Determination of Pentachlorophenol in Paper Packaging Materials for Food Stuffs[J]. China Pulp and Paper, 2010(5): 43—46.
- [49] 白彦坤, 郭丽敏, 李强. 气相色谱-质谱联用法测定食品纸包装材料中的多氯联苯[J]. 分析仪器, 2011(5): 18—21.
- BAI Yan-kun, GUO Li-min, LI Qiang. Determination of Polychlorinated Biphenyle in Food Packaging Paper Materials by GC-MS[J]. Analytical Machinery, 2011(5): 18—21.
- [50] 陈乔华, 郑艳明, 李慧勇, 等. 气相色谱-质谱联用测定食品用纸包装中的多氯联苯[J]. 现代食品科技, 2009, 25(4): 444—446.
- CHEN Qiao-hua, ZHENG Yan-ming, LI Hui-yong, et al. Determination of Polychlorobiphenyls in Paper-made Food Packaging Containers by Gas Chromatograph-mass Spectrometry[J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(4): 444—446.
- [51] 郭丽敏, 白彦坤, 李强, 等. 索氏提取-气相色谱法测定食品纸包装材料中的多氯联苯[J]. 现代仪器, 2009(6): 74—75.
- GUO Li-min, BAI Yan-kun, LI Qiang, et al. Determination of Polychlorobiphenyls in Paper-made Food Packaging Containers and Materials by Soxlet's Extraction-GC-ECD[J]. Modern Instruments, 2009(6): 74—75.