

Study of an Anti-Layered Agent on Phase Change Material of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Peng Wang¹, Chenxi Shi¹, Fengyan Li^{1*}, Yadong Yuan²

¹Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing

²Department of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing

Email: *wangpeng2012@bipt.edu.cn

Received: Apr. 13th, 2015; accepted: Apr. 24th, 2015; published: Apr. 28th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

As phase change material, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ has wide application, but the serious stratification influences its effects. Uniform design software was used to prepare the anti-layered agent of phase change material on $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to get the best formula. It could be gained from the experiment that the optimum formula was: CMC (0.213%), polyacrylamide (0.243%), silica (0.968%), acrylic water-absorbent resin (0.738%), clay (0.567%). When the anti-layered agent was added, it was stability and there was no stratification.

Keywords

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Anti-Layerd Agent, Phase Change Materials, Uniform Design

以十水硫酸钠为主体的相变材料体系防分层剂研究

王 鹏¹, 史晨曦¹, 李凤艳^{1*}, 袁亚东²

¹北京石油化工学院化学工程学院, 北京

²北京化工大学理学院, 北京

Email: *wangpeng2012@bipt.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2015年4月13日；录用日期：2015年4月24日；发布日期：2015年4月28日

摘要

十水硫酸钠作为相变材料应用前景广阔，但是存在严重的分层现象，影响其使用效果。本文采用均匀设计软件进行了十水硫酸钠防分层剂研究，选取了五种不同的增稠剂来防止体系分层，考察了各个物质不同加入量对十水硫酸钠分层现象的影响，得到防分层剂的最佳配方。最佳配方(质量分数)为羧甲基纤维素(0.213%)，聚丙烯酰胺(0.243%)，白炭黑(0.968%)，丙烯酸吸水树脂(0.738%)，黏土(0.567)。当体系中加入此防分层剂(3%)后，十水硫酸钠相变体系无分层现象且稳定性良好。

关键词

十水硫酸钠，防分层剂，相变材料，均匀设计

1. 引言

利用相变材料(PCM)的相变潜热进行能量的贮存和应用是近年来引起应用化学家和能源学家广泛重视的研究课题[1]。相变存储体系在许多应用领域已经有很大的发展[2]。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 是一种典型的无机水合盐相变材料，俗名芒硝，熔点 32.4°C [3] [4]。该原料具有较高的相变潜热(254 kJ/kg)和良好的导热性能，且廉价易得，是较好的潜热蓄热材料[5]。

然而十水硫酸钠作为相变材料存在的严重问题[6] [7]是结晶时会发生分层现象。即经过多次反复的相变过程之后，部分盐类不溶于结晶水而沉于底部，导致储热能力下降，缩短了使用寿命。目前解决无机盐晶体产品分层的最有效办法是加入少量的增稠剂。但是目前国内这方面的研究比较少。刘欣等对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的分层现象进行了探究，发现分别加入丙烯酰胺/丙烯酸共聚体系、羧甲基纤维素体系、明胶体系之后， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的稳定性依次减弱，即对于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 而言，丙烯酰胺/丙烯酸共聚体系具有较好的增稠效果，然而经过20次冷热循环后，仍然发生了轻微的分层。单一的增稠剂难以取得良好的防分层效果。

考虑到增稠效果和经济因素，本文选取了五种增稠效果好，价格较低廉的增稠剂协同作用来防止 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变体系的分层现象。采用均匀设计与优化的方法进行研究，均匀设计软件可以根据实验自变量的个数、拟进行的实验次数来选取相应的表，这些变量在多维空间中分布的均匀性很好，从而可以用最少的试验点获得大量的信息[8]。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

实验所用的主要试剂如表1所示。

2.2. 实验仪器

实验仪器如表2所示。

2.3. 实验过程

称取一定量的十水硫酸钠放入烧杯， 50°C 恒温水浴加热熔化并进行搅拌，待全部熔化后，依次按量

Table 1. Experimental reagents

表 1. 实验试剂

试剂名称	生产厂家	纯度
十水硫酸钠	市售	-
羧甲基纤维素	北京化工厂	分析纯
丙烯酸吸水树脂	天津市福晨化学试剂厂	分析纯
白炭黑	天津市福晨化学试剂厂	分析纯
聚丙烯酰胺	天津市福晨化学试剂厂	分析纯
粘土	市售	-

Table 2. Experimental instrument

表 2. 实验仪器

仪器名称	生产厂家
HWS24 型电热恒温水浴锅	上海一恒科学仪器有限公司
JJ-1 型电动搅拌器	巩义市英峪予华仪器有限公司
DC-1006 低温恒温槽	上海恒平科学仪器有限公司

加入所选取的防分层物质, 搅拌 10 分钟以保证搅拌均匀, 将样品放入塑料袋中密封, 最后置于低温恒温槽中, 恒温冷却结晶。根据分层现象进行评分, 利用均匀设计软件的回归方程进行统计分析。

2.4. 冰晶凉垫防分层剂的配方设计

本文借助于均匀设计软件对所选取的防分层原料进行均匀设计, 将设计结果运用于十水硫酸钠相变体系, 考察基质晶化的结晶情况, 借以找到能够防止相变材料出现分层现象的配方。

根据前期实验选取羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、白炭黑、丙烯酸吸水树脂、黏土作为防分层剂原料, 自变量的取值范围如表 3 所示。其中 X_1 : 羧甲基纤维素的质量; X_2 : 聚丙烯酰胺的质量; X_3 : 白炭黑的质量; X_4 : 丙烯酸吸水树脂的质量; X_5 : 黏土的质量。

本实验采用 5 因素 15 水平 15 次实验的均匀设计 $U_{15}(15^5)$, 实验结果如表 3 所示。

根据表 4, 分层现象分数 1 代表严重分层, 10 代表没有分层现象, 逐级递增, 分数越高表示防分层效果越好。

3. 实验结果与讨论

3.1. 建立回归方程

本实验主要考察十水硫酸钠相变体系的分层现象, 以各样品分层现象的评分作为因变量, 而为了防止分层所选取的五种物质为自变量, 对上述实验数据和结果进行处理, 建立如下回归方程:

$$Y = 20.9126 - 37.4051 * X_2 + 16.5698 * X_5 + 18.4415 * X_1 * X_2 - 20893370 * X_2 * X_4 - 1015358 * X_3 * X_3 - 10990410 * X_3 * X_5 - 10249840 * X_4 * X_4 + 18.3562 * X_4 * X_5 - 17.5963 * X_5 * X_5$$

软件中的回归方程表示自变量发生变化时对应的因变量的值。

表 5 为本实验的方差分析表, 从表中可以看出, 当置信限 $\alpha = 0.25$ 时, F 统计值大于 $F(10, 4)$, 复相关系数为 0.91649, 由软件可知各组均值间的差异有统计学意义, 回归方程是显著的, 也就是说此回归方程能很好的表达各个自变量和因变量的关系, 也就是五种物质质量分数的变化与分层现象之间的关系。

Table 3. The range of each variable layered agent
表 3. 防分层剂各自变量的取值范围

自变量	取值下限	取值上限
X_1	0	1
X_2	0	1
X_3	0	1
X_4	0	1
X_5	0	1

Table 4. Layered agent uniform design results
表 4. 防分层剂均匀设计结果

组号	X_1/g	X_2/g	X_3/g	X_4/g	X_5/g	分层现象
1	0.286	0.429	0.571	0.714	1	1
2	0.643	0.929	0.071	0.357	0.929	3
3	1	0.286	0.714	0	0.857	5
4	0.214	0.786	0.214	0.786	0.786	9
5	0.571	0.143	0.857	0.429	0.714	4
6	0.929	0.643	0.357	0.071	0.643	6
7	0.143	0	1	0.857	0.571	10
8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	7
9	0.857	1	0	0.143	0.429	3
10	0.071	0.357	0.643	0.929	0.357	8
11	0.429	0.857	0.143	0.571	0.286	2
12	0.786	0.214	0.786	0.214	0.214	10
13	0	0.714	0.286	1	0.143	3
14	0.357	0.071	0.929	0.643	0.071	7
15	0.714	0.571	0.429	0.286	0	6

Table 5. Variance analysis
表 5. 方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方和	显著性
回归	98.779	10	9.8779	当置信限 $\alpha = 0.25$ 时
剩余	18.821	4	4.7052	F 统计值 = 2.0994
总计	11.76	14		F(10, 4) = 2.082

注：复相关系数 = 0.916494.

回归方程拟合对比图如图 1 所示，纵坐标代表因变量的值 Y，横坐标代表样本号，样本数值用空心圆表示，而方程拟合值用红色圆点表示，它们之间的垂直距离越小，表示实验和方程拟合值越接近，即拟合精度越高。

3.2. 各自变量之间的相互关系对分层现象的影响

五个自变量之间的相互关系可以用均匀设计软件中的等值线图来考察。等值线图表示多维空间中的一个剖面，如果改变初始条件，各个变量间的关系也会相应的发生变化。它表示当其它变量一定，两个自变量变化时因变量的变化情况，从而可以看出对于相应的因变量，两个自变量之间是否有交互作用[9]。

五个自变量之间的协同作用对相变材料分层现象的影响如图 2，图中数值越小的区域，十水硫酸钠的分层现象越明显。在下图中，粉红色的线表示的数值最大，红色次之，依次递减，蓝色的线数值最小。

据图 2 可知，自变量 X_2 和 X_3 之间具有明显的协同作用，在自变量取值范围内，聚丙烯酰胺和白炭黑的质量越小，十水硫酸钠的分层现象就越不明显。相应的，自变量羧甲基纤维素和黏土之间也有协同作用，羧甲基纤维素越多，黏土越少，十水硫酸钠分层越不明显。

3.3. 冰晶凉垫防分层剂配方的优化及验证

由均匀设计软件确定的几个自变量的取值范围，进行进一步优化。根据优化结果，可以得到最佳配方。选取 3 个全排列数据中预测性能最好的数据进行实验验证。优化数据如表 6 所示。

根据选取的数据进行实验验证，对制得的样品进行多次加热熔化 - 冷却结晶过程，考察十水硫酸钠的分层现象和结晶的稳定性。结果如表 7 所示。

实验结果显示，经过反复的加热熔化 - 冷却结晶后，第 1 组和第 3 组的稳定性都不太好，第 2 组的稳定性最好，也没有出现分层现象。

由此得到最佳的十水硫酸钠防分层剂配方(质量分数)为： X_1 (0.213%)， X_2 (0.243%)， X_3 (0.968%)， X_4 (0.738%)， X_5 (0.567%)。在十水硫酸钠体系里加入 3% 此配方制备的防分层剂，体系中没有出现分层现象，反复加热冷却后结晶效果稳定。

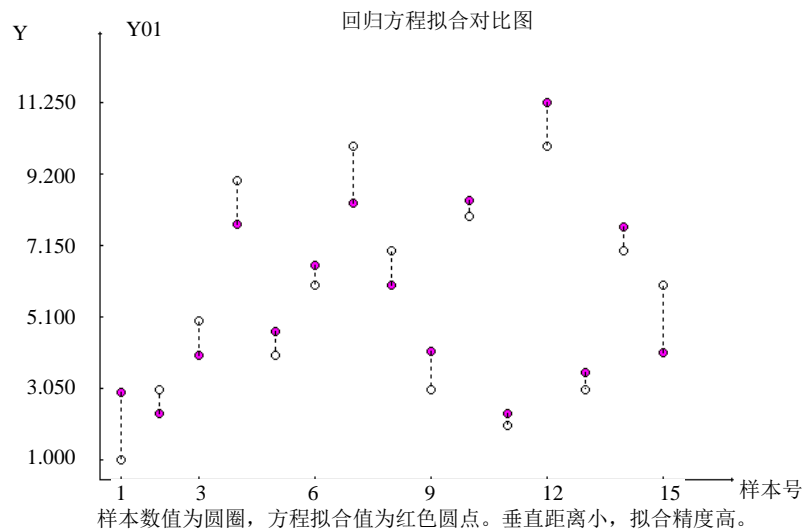


Figure 1. Comparison of regression equation fitting

图 1. 回归方程拟合对比图

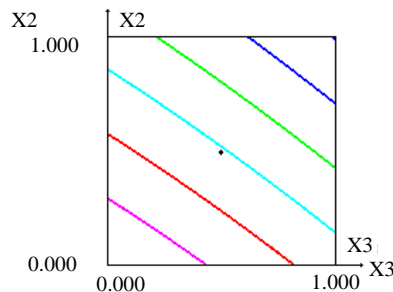


Figure 2. Collaboration of variable X_2 and X_3

图 2. 自变量 X_2 和 X_3 的协同

Table 6. Composition data forecast
表 6. 预测配方数据

组号	X ₁ /g	X ₂ /g	X ₃ /g	X ₄ /g	X ₅ /g
1	0.124	0.135	0.937	0.456	0.642
2	0.213	0.243	0.968	0.738	0.567
3	0.305	0.181	0.945	0.853	0.358

Table 7. Results of stability experiments
表 7. 稳定性实验结果

加热冷却次数	一次	二次	三次	四次	五次	六次	七次	八次
1	8	7	6	4	6	6	5	6
2	9	8	9	8	9	9	8	8
3	9	6	7	5	7	6	5	4

4. 结论

利用均匀设计软件对以十水硫酸钠为主的相变材料体系的防分层剂进行了均匀设计，并对理论实验数据进行实践验证。考察了防分层剂不同组分之间的协同作用与相互关系，结果表明在相应的取值范围内，各个变量之间具有不同程度的协同作用，各个组分的取值变化对十水硫酸钠体系的分层现象影响较大。最后采用软件中的全排列法进行了优化实验，得到防分层剂的最佳配方：羧甲基纤维素(0.213%)，聚丙烯酰胺丙烯酸(0.243%)，吸水树脂(0.968%)，白炭黑(0.738%)，粘土(0.567%)。在十水硫酸钠相变体系中里加入 3% 此配方制备的防分层剂，体系中分层现象消失且反复实验稳定性良好。

参考文献 (References)

- [1] 朱冬生, 刘超 (2007) 相变材料 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展. *中国材料科技与设备*, **1**, 30-34.
- [2] Chen, Z.X. and Chen, G.Y. (2010) Experimental study on the thermal storage performance and preparation of glycerin used in the phase change wall. 2010 WASE International Conference on Information Engineering, Beidaihe, 14-15 August 2010, 51-54.
- [3] 满亚辉, 吴文健 (2009) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变过程及其相变潜热的计算. *国防科技大学学报*, **2**, 41-43.
- [4] Voigt, W. and Zeng, D. (2002) Solid-liquid equilibria in mixtures of molten salt hydrates for the design of heat storage materials. *Pure and Applied Chemistry*, **74**, 1909-1920.
- [5] 黄金, 柯秀芳 (2008) 无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展. *材料导报*, **3**, 63-67.
- [6] Canbazoglu, S., et al. (2005) Enhancement of solar thermal energy storage performance using sodium thiosulfate pentahydrate of a conventional solar water heating system. *Energy and Buildings*, **37**, 235.
- [7] 刘欣, 徐涛, 高学农, 等 (2011) 十水硫酸钠的过冷和相分离探究. *化工进展*, **30**, 755-758.
- [8] 赵天波, 李凤艳 (2003) 用均匀设计方法对皮革处理用手感剂的研制及其应用. *日用化学工业*, **2**, 77-79.
- [9] 李凤艳, 代党会, 赵天波 (2012) 非离子与阴离子表面活性剂复配制备石蜡微乳液. *石油化工高等学报*, **2**, 12-15.