

文章编号:0254-0096(2017)10-2723-07

两种太阳能选择性吸收涂层的综合评价

秦汉时^{1~3}, 赵黛青^{1,2}, 徐刚^{1,2,4}, 蔡国田^{1,2}, 王乐^{1~3}, 熊斌⁴

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 四川中科百博太阳能科技有限公司, 都江堰 611833)

摘要: 将全生命周期评价的基本方法和传热模型相结合,以市场上较为普遍的两种分别使用电镀法和物理气相沉积法(PVD)制作的太阳能选择性涂层为例,综合分析不同情景下使用这两种涂层的太阳能集热器的热利用率、环境成本和综合能源价格。结果表明:物理沉积法所制涂层虽然制备成本较高,但生产过程对环境友好,同时该涂层在多种情景下的适用面相对更广,具有更好的经济性。

关键词: 太阳能选择性吸收涂层; 电镀; 全生命周期评价; PVD

中图分类号: TK519

文献标识码: A

0 引言

目前,使用电镀工艺生产的太阳能选择性吸收涂层在中国平板式太阳集热器市场上占主要地位。这类涂层具有较好的耐腐蚀,耐候性和热稳定性,且在高温条件下具有较好的光谱选择吸收性^[1]。但由于该涂层生产中采用了电镀工艺,镀液中的六价铬离子会造成严重的环境污染^[2]。为了解决电镀工艺所带来的环境问题,科研工作者们在近20年中陆续提出了其他一些太阳能选择性吸收涂层的制造工艺:如阳极氧化法^[3]、涂料法^[4]、物理气相沉积(PVD)法^[5]、化学气相沉积法^[6]等。相比于其他方法,PVD法对环境友好,制备的吸收涂层有较高的太阳能吸收比和较低的热辐射率,且具备一定的美观性,已经在市场上占有了一些份额^[7]。由于使用PVD法制备的吸收涂层表面呈蓝色或者紫色,为了和电镀法涂层进行区分,一般把这类涂层称为蓝(紫)膜,而把电镀的涂层称为黑膜。在集热器其它材料一样的条件下,采用蓝膜涂层的集热器(2 m²)市场价格在420~540元,采用黑膜涂层的集热器(2 m²)的市场价格在300~330元。这种价格差异只考虑到了生产和销售成本,没有考虑两种涂层在制造过程中排放污染物形成的不同环境负荷。在环境保护指

标越来越趋于严格的态势下,对于一种可再生能源利用产品,从能效、环境和经济多方面综合评价其是否具有市场推广前景是非常重要的。

本文结合基于传热分析的技术模型和全生命周期评价的基本方法,用半定量的物理和化学方法,从能效变化、环境影响和经济性3个方面对物理气相沉积法和电镀法生产的两种不同性能的太阳能选择性吸收涂层进行对比分析,评价未来太阳能热利用技术中可能发生的技术替代模式,为太阳能利用技术和产品的升级换代、扩大市场提供理论依据。

1 传热模型和能效计算

对于不同的太阳能选择性吸收涂层的性能比较,通常是以该涂层对太阳能的吸收比和发射比的比值作为参考量,比值越高在一定程度上说明这种涂层的热效率越好,但该值无法作为定量分析涂层在具体应用中太阳能利用效率的参考依据^[8]。不同吸收比和发射比涂层的实际能效是分析太阳能选择性涂层技术经济性的必要条件,因此需要建立传热模型对不同涂层进行能效分析。太阳能选择性吸收涂层需要同太阳集热器的其他部件集成使用,为了方便研究不同涂层的性能,本文集总了集热器其它部件的性能参数,将其统一为集热器总传热系数来

收稿日期: 2015-09-11

基金项目: 中国科学院(0707Y41001)

通信作者: 赵黛青(1958—),女,博士、研究员,主要从事可持续能源发展战略、能源技术评价和能源政策等方面的研究。
zhaodq@ms.giec.ac.cn

对传热过程进行简化,该系数被认为是衡量集热器整体对冷却水的传热能力,与集热器采用材料的传热性能、换热器类型、冷却水流速等有关^[9]。以此为基础建立了关于太阳集热器的一维稳态传热模型:

$$m_c c_p \Delta T_c = U(T_s - T_c)W\Delta x \quad (1)$$

令 $\Delta x \rightarrow 0$, 即有:

$$m_c c_p (dT_c/dx) = U(T_s - T_c)W \quad (2)$$

式中, m_c ——流量; c_p ——水的比热容, T_c ——水温; U ——太阳集热器内部的总传热系数; T_s ——集热器板面温度; W ——集热器宽度; Δx ——微分元长度。式(2)的边界条件为:当 $x=0$ 时, $T_c = T_{in}$, 其中 T_{in} 为进口水温。根据能量守恒原理,有:

$$U(T_s - T_c) = q_{rad} - q_{conv} \quad (3)$$

式中, q_{rad} ——太阳集热器获得的净辐射热流密度; q_{conv} ——太阳集热器与空气的对流换热损失量。

$$q_{rad} = \alpha G + \alpha \varepsilon_{sky} \sigma T_c^4 - \varepsilon \sigma T_s^4 \quad (4)$$

$$q_{conv} = h_c (T_s - T_c) \quad (5)$$

式中, α ——太阳能吸收涂层的吸收比; G ——太阳光辐照强度; ε_{sky} ——大气辐射系数; σ ——斯蒂芬-玻尔兹曼常数; T_c ——环境温度; ε ——太阳能吸收涂层的发射比; h_c ——空气对流换热系数,可以根据经验公式^[10]计算:

$$h_c = 2.8 + 3v_{air} \quad (6)$$

式中, v_{air} ——空气的流速。

太阳集热器的集热效率为:

$$\eta = m_c c_p (T_{out} - T_{in}) / WL (G + \varepsilon_{sky} \sigma T_c^4) \quad (7)$$

式中, L ——集热器长度; T_{out} ——出口水温。

以两种产品为实例来进行比较:1)Zhang^[11]利用 PVD 法制备的蓝膜涂层,其吸收比为 0.93~0.96,发射比为 0.03~0.04(本文取 0.96 和 0.03)已经被皇明太阳能股份有限公司(TurboSun)商业化生产^[7];2)市场上较为普遍的电镀黑铬的黑膜涂层,其吸收比为 0.95~0.98,发射比为 0.12~0.18^[1,7](本文取 0.98 和 0.12)。按照文献[12]中得出的太阳集热器总传热系数最高值可以达到约 60 W/(m²·K),本文中 U 的取值为 5~60 W/(m²·K),以研究两种涂层在不同换热器上的效率。解由式(2)~式(7)组成的方程组,得到分别使用了两种涂层的集热器在不同太阳辐照度 G 和集热器内部传热系数 U 下的出口水温和集热器热效率,如图 1 所示。

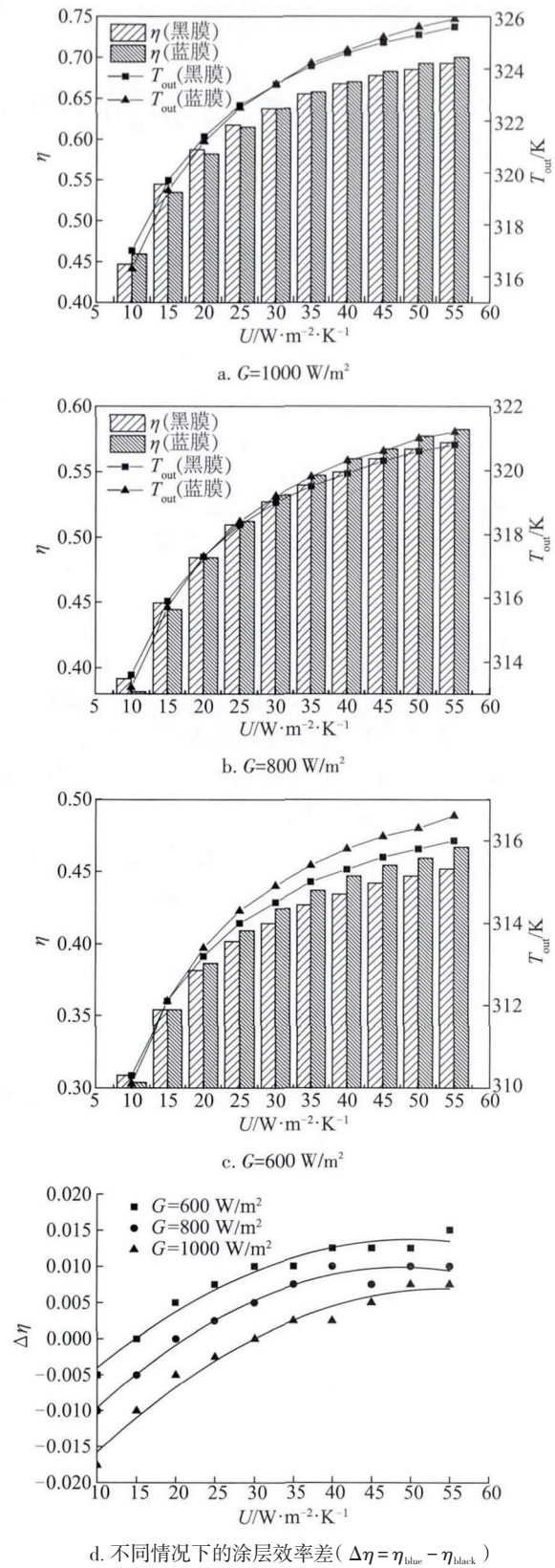


图 1 不同条件下的出口温度和效率
Fig. 1 T_{out} and η of tow different solar selective absorber coatings with different G and U

2 环境成本评估

由于 PVD 法生产蓝膜涂层相对于传统电镀法生产黑膜涂层污染物排放显著减少,因此,有必要在综合评价中考虑环境效益,即在这两种涂层的生产过程中考虑环境成本。从广义上来说,环境成本就是企业为避免“污染经济损失”或者为了等值补偿污染物造成的“污染经济损失”所付出的代价^[13]。本文按照全生命周期分析方法中排放清单的制定过程,来统计涂层生产中主要基本物质流的输入和输出,审查生产过程中污染物的排放情况,主要包括:生产过程中的大气排放物、水体排放物以及固体废弃物等 3 类。

2.1 生产过程和排放物清单

蓝膜涂层集热器在生产中需要经过清洗,物理沉积(磁控溅射法^[9]),覆膜包装等 3 道生产工序;黑膜涂层集热器的整个生产过程包括清洗、电镀、覆膜包装等 4 道工序。表 1 为按中国颁布的《第一次全国污染源普查工业污染物产排污系数手册》生产一块标准大小(1 m×2 m)的蓝膜和黑膜集热器所需的原材料和能源消费清单,表 2 为这两种技术下生产太阳集热器时排放的清单。表 3 是通过表 2 计算得到的关于两种涂层生产中几种主要污染物排放浓度与对应的国家标准排放浓度。

表 1 原材料和能源消费清单

Table 1 Raw materials and energy consumption of absorbing coatings and substrates

原材料及能源消耗量	蓝膜	黑膜
铝板/kg	10.00	
铜板/管/kg	3.00	
覆膜材料(PE膜)/kg	0.07	
镀膜材料/g	2.00	—
铬酐/g	—	100.00
硝酸钠/g	—	3.00
硼酸/g	—	10.00
碳酸钡/g	—	2.00
氟硅酸/g	—	0.03
电力/kWh	10.00	40.00

表 2 污染物排放清单

Table 2 Pollutant emission inventories

排放物	蓝膜	黑膜
CO ₂ /kg	12.21	18.84
SO ₂ /kg	1.59	1.77
CO/kg	3.30	3.30
CH ₄ /kg	0.02	0.02
NO _x /kg	0.18	0.34
污水/t*	1.65(pH=5~6)	3.03(pH=3~4)
COD/g	0.61	201.62
BOD/g	0.0002	0.00
废渣/t	0.03	0.03
烟尘/kg	0.69	0.78
六价铬/g	0.00	83.10
氰化物/g	0.00	35.54

注:*—排放出的 pH 不为 7 的水体

表 3 污水污染物排放当量值与国家标准

Table 3 The pollutant equivalent values and national standard of wastewater discharge

名称	污染当量值/g·t ⁻¹	国家允许排放浓度/ mg·L ⁻¹	蓝膜排放浓度(量)#/ mg·L ⁻¹ ·t ⁻¹	黑膜排放浓度(量)#/ mg·L ⁻¹ ·t ⁻¹
六价铬	20.0	0.5	0.00	27.43
BOD	500.0	30.0	0.00	0.00
COD	1000.0	100.0	0.37	66.54
氰化物	50.0	0.5	0.00	11.73
污水	pH=3~4	—	0.00	1.88
	pH=5~6	—	1.65	0.00

注:#—浓度由表 3 中对应污染物排放量/污水量求得。

2.2 环境成本计算

根据《排污费征收标准管理办法》和《国家污水综合排放标准》中不同排放物的收费和罚款标准,对蓝膜和黑膜的环境成本进行计算。环境成本 C 由污水排放成本 C_1 、废气排放成本 C_2 和固体废弃物排放成本 C_3 等 3 部分组成:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 \quad (8)$$

蓝膜涂层的污水排污成本 C_1 为:

$$C_{1-\text{blue}} = 0.7 \times \left(\frac{M_{\text{COD}}}{E_{\text{COD}}} + \frac{M_w}{E_w} \right) \quad (9)$$

式中, $C_{1-\text{blue}}$ ——蓝膜集热器污水排污成本; 0.7——每污染当量应缴纳的排污费用; M 、 E ——排放质量和污染当量值; 下标 COD——污染物化学需氧量 COD; 下标 w——污水, 由表 2 和表 3 得到。计算可得 $C_{1-\text{blue}}$ 为 0.23 元。

而黑膜的排污成本为:

$$C_{1-\text{black}} = 2 \times 0.7 \times \left(\frac{M_{\text{Cr}}}{E_{\text{Cr}}} + \frac{M_{\text{CN}}}{E_{\text{CN}}} \right) + 0.7 \times \frac{M_w}{E_w} \quad (10)$$

式中, $C_{1-\text{black}}$ ——黑膜集热器污水排污成本; 下标 Cr、CN、w——六价铬、氰化物和污水。由于六价铬和氰化物排污浓度高于国家标准排放浓度, 按照规定需要缴纳双倍排污费用, 计算得出 $C_{1-\text{black}}$ 为 11.05 元。

使用式(11)及表 2、表 4 的数据, 可以分别计算出两种涂层的废气排放成本 C_2 :

$$C_2 = 0.6 \times \left(\frac{M_{\text{SO}_2}}{E_{\text{SO}_2}} + \frac{M_{\text{NO}_x}}{E_{\text{NO}_x}} + \frac{M_{\text{Fume}}}{E_{\text{Fume}}} \right) \quad (11)$$

式中, 下标 SO_2 、 NO_x 、Fume—— SO_2 、 NO_x 、烟尘; 0.6——废气每污染当量应缴纳的排污费用。得出蓝膜集热器的废气排污成本为 1.31 元, 黑膜集热器的废气排污成本为 1.55 元。

表 4 气体污染物排放当量国家标准值

Table 4 The national standard of gaseous pollutant equivalent values

名称	污染当量值/kg
SO_2	0.95
NO_x	0.95
烟尘	2.18

固体废弃物排放成本按照 25 元/t 进行计算, 通过表 3 计算出两者的固体废弃物成本 C_3 都为 0.75 元。则在中国环境保护的情景下, 由式(8)得出一块 1 m ×

2 m 的蓝膜太阳集热器的环境总成本约为 2.29 元, 同样大小的黑膜集热器的环境总成本约为 13.35 元。

若考虑更为严厉的环境保护政策下的两种涂层的环境成本, 以欧盟环境保护标准为例。表 5 所示的数据主要来源于《涂料工业水污染标准》中对欧洲国家的排放标准的描述, 以及欧盟于 2000 年 12 月开始实施水框架指令 (2000/60/CE, 简称 WFD)。根据表 2 和表 5 可以计算出两种工艺的环境总成本如表 6。

表 5 基于欧盟标准的蓝膜和黑膜排放费用

Table 5 Emission fee of 2 solar absorbing coatings in EU standard

名称	价格/欧元
废气/t ⁻¹ *	20 ^[14]
废水/t ⁻¹	2.3
六价铬/(500g) ⁻¹	35.79
氰化物/(500g) ⁻¹	35.79

注: *——在计算废气排放成本时, 假设所有的废气的税费如 SO_2 、 NO_x 等都等同于 CO_2 的税费。

表 6 两种涂层基于欧盟标准的环境总成本

Table 6 Total cost of environment of two solar absorber coatings in EU standard

排放种类	蓝膜环境成本/欧元	黑膜总成本/欧元
废气	0.35	0.49
废水	3.80	6.97
六价铬	0.00	5.95
氰化物	0.00	2.54
总计	4.15	15.95

3 综合评价

综合能源价格是一个将初投资考虑在内的全面反映经济分析对象相提供单位能量所需费用的参数, 该参数越低则表明分析对象的经济性越好。为了更准确分析蓝膜和黑膜涂层的经济性, 需要将市场价格、能效和环境成本因素归于综合能源价格现值评价标准下进行综合性评价, 本文将综合能源价格进行了现值处理, 即将不同时期投入的资金统一折现为系统运行起始年现值, 使资金投入时间和数量各不相同的不同类型热水器的综合能源价格, 能在同等价值条件下进行合理经济比较。综合能源价格现值的计算如式(12)所示^[15, 16]。其中, V 为市场平均价格 (元); I 为银行存款年利率; V = 黑膜 315 元 (蓝膜 480 元) + 电加热器等其他部件 800 元^[15]; C 为环

境成本； n 为寿命年限，本文取 $n=15$ ； P_e 为居民电价，取 0.6 ¥/kWh 。同时为了将不同情况下集热器生产的不同温度的热水归入同一条件下分析，以家用热水的一般利用温度 323 K 为条件，若集热器热水

出口温度达不到 323 K ，则需要使用电辅助加热装置来进行加热，而若超过 323 K ，则不需要使用电加热装置。欧盟环保情景下的综合能源价格现值 P 如图 2 所示。

$$P = \begin{cases} \frac{V + C + \sum_{i=1}^n (m_c c_p (323 - T_{out}) P_e t_0 + M_c)}{n \times G \eta \times L W} (1 + I)^n, & T_{out} \leq 323 \\ \frac{V + C + \sum_{i=1}^n M_c (1 + I)^n}{n \times G \eta \times L W}, & T_{out} > 323 \end{cases} \quad (12)$$

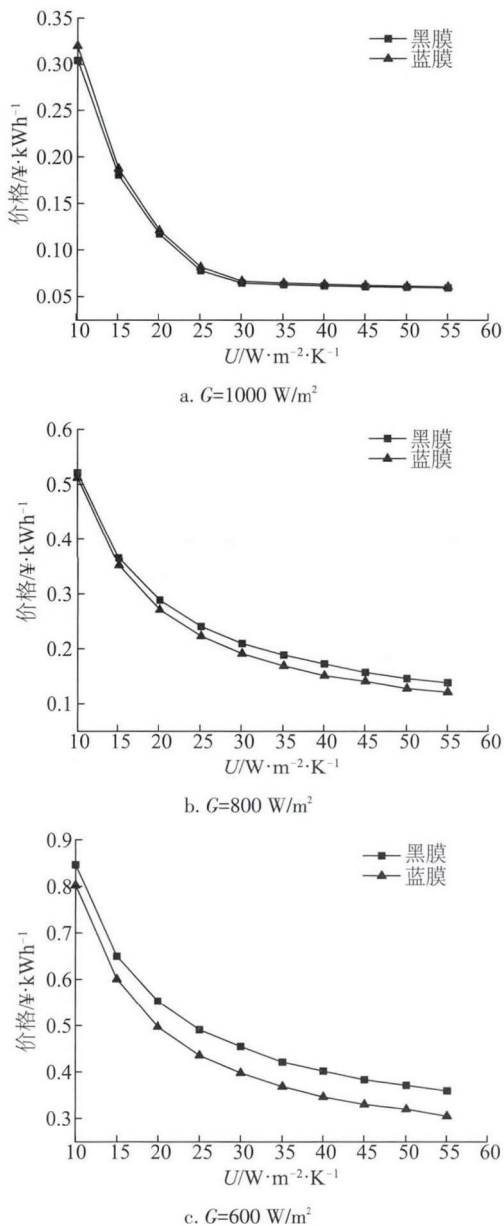


图2 不同换热系数下的综合能源价格现值

Fig. 2 The synthetic energy price of two different absorber coatings with different U

4 结论

1) 在 3 种不同太阳辐照度 G 下，两种涂层的太阳集热器的热效率均随着集热器总传热性能 U 的增加而变大，在 U 较低时采用黑膜涂层导致集热器热效率高于采用蓝膜时的情况。但随着 U 的增大，采用蓝膜涂层的集热器热效率超过了黑膜。并且从两者的热效率曲线来看，辐照度 G 越小蓝膜涂层的适用面较黑膜越广。

2) 对比黑膜涂层的生产过程，蓝膜涂层在生产过程中排放出的污染物显著减少，增加了环境友好性。在中国的环境保护政策情景下，两种涂层的环境成本单位差价约为 10 ¥ ，相对于两者约 100 ¥ 的价格差距，尚未影响到两种涂层产品之间市场竞争力。但在更严格的欧盟环境保护政策情景下，计入环境成本，发现蓝膜涂层集热器的环境成本比黑膜涂层集热器的环境成本低约 82.6 ¥ ，其综合成本已经接近采用黑膜涂层的综合成本。

3) 以综合能源价格现值作为标准，计入欧盟情景下环境政策成本的综合评价表明：黑膜涂层太阳集热器和蓝膜涂层集热器的综合能源价格现值随着换热器换热能力的增强而降低。在 3 种太阳辐照度下，二者的综合能源价格现值在 $G=1000 \text{ W/m}^2$ 时均处于最低值且非常接近，黑膜式集热器的综合能源价格现值略低于蓝膜式集热器的综合能源价格现值；随着太阳辐照度 G 不断降低，两种涂层的综合能源价格都随之增加，但蓝膜涂层的综合能源价格明显低于黑膜涂层，说明其可使用区域范围更广。随着 U 的不断增加，蓝膜涂层相对于黑膜涂层的综合能源价格现值差值加大，经济性优势更高。

综合来看，PVD 法制作的蓝膜式太阳能选择性吸收涂层的直接生产成本虽然高于黑膜，但在生产

环境友好性、热利用效率和综合经济性评价上均优于电镀法制作的黑膜式太阳能选择性吸收涂层。本文的结论对太阳能选择性吸收涂层技术的商业化、太阳能热水器的优化设计和引导太阳能市场发展有重要的参考价值。

[参考文献]

- [1] 马鹏军, 耿庆芬, 刘 刚. 太阳能光谱选择性吸收涂层研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 48—53.
- [1] Ma Pengjun, Geng Qingfen, Liu Gang. Recent investigations in solar spectrally selective coatings[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 48—53.
- [2] Hamid Z A. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(22): 3442—3449.
- [3] Wang T, Mantha D, Reddy R G. Thermodynamic properties of $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-2KNO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ system[J]. Thermochimica Acta, 2013, 551: 92—98.
- [4] Pacheco J E, Showalter S K, Kolb W J. Development of a molten-salt thermocline thermal storage system for parabolic trough plants[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2002, 124(2): 153—159.
- [5] Yin Y, McKenzie D, McFall W D. Cathodic arc deposition of solar thermal selective surfaces[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996, 44(1): 69—78.
- [6] Berghaus A, Djahanbakhsh A, Thomas L K. Characterisation of CVD-tungsten-alumina cermets for high-temperature selective absorbers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 54(1-4): 19—26.
- [7] 熊德华, 陈 炜, 李 宏. 太阳能光热转化选择性吸收涂层研究进展[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 50—58.
- [7] Xiong Dehua, Chen Wei, Li Hong. Recent progress in solar-thermal selective absorber coatings[J]. Science and Technology Review, 2014, 32(9): 50—58.
- [8] Kontinen P, Lund P D, Kilpi R J. Mechanically manufactured selective solar absorber surfaces[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 79(3): 273—283.
- [9] 范貌宏, Robert C. Brown, 范秀英, 等. 影响平板式太阳能热水器热效率诸因素的研究[J]. 环境科学进展, 1999, 7(6): 122—126.
- [9] Fan Maohong, Brown Robert C, Fan Xiuying, et al. The effects of multi variables on efficiency of a flat plate solar collector[J]. Advances in Environmental Science, 1999, 7(6): 122—126.
- [10] Watmuff J H, Charters W W S, Proctor D. Solar and wind induced external coefficients-solar collectors[J]. Cooperation Mediterranee Pour Lenergie Solaire, 1977, (1): 56.
- [11] Zhang Qichu. High efficiency Al-N cermet solar coatings with double cermet layer film structures[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1999, 32: 1938.
- [12] 黄金保. 带夹层换热水箱的平板型自然循环太阳热水系统性能研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2006.
- [12] Huang Jinbao. Study of performances of thermosyphon flat plates solar water heaters with mantle heat exchangers[D]. Kunming: Yunnan Normal University; 2006.
- [13] 钱科军, 袁 越, 石晓丹. 分布式发电的环境效益分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(29): 11—15.
- [13] Qian Kejun, Yuan Yue, Shi Xiaodan, et al. Environmental benefits analysis of distributed generation[J]. Proceeding of the CSEE, 2008, 28(29): 11—15.
- [14] Gerbelová H, Amorim F, Pina A, et al. Potential of CO₂ (carbon dioxide) taxes as a policy measure towards low-carbon Portuguese electricity sector by 2050[J]. Energy, 2014, 69: 113—139.
- [15] 陈晓明, 罗清海, 解晓蕾, 等. 住宅太阳热水器的技术经济性分析[J]. 太阳能学报, 2011, 32(2): 154—159.
- [15] Chen Xiaoming, Luo Qinghai, Xie Xiaolei, et al. Techno-economic analysis of residential solar water heaters[J]. Acta Energetica Sinica, 2011, 32(2): 154—159.
- [16] 李 军. 家用太阳热水器的经济性分析[J]. 太阳能学报, 2002, 23(5): 564—570.
- [16] Li Jun. Economic analysis of solar water heaters[J]. Acta Energetica Sinica, 2002, 23(5): 564—570.

COMPREHENSIVE EVALUATION OF TWO SOLAR SELECTIVE ABSORBER COATINGS

Qin Hanshi¹⁻³, Zhao Daiqing^{1,2}, Xu Gang^{1,2,4}, Cai Guotian^{1,2}, Wang Le¹⁻³, Xiong Bin⁴

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;*

2. *CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;*

3. *University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;* 4. *Sichuan PiEP Solar Co., Ltd., Dujiangyan 611833, China*)

Abstract: Based on thermal efficiency, environmental cost and synthetic energy price for different scenarios, two kinds of solar selective absorber coatings manufactured by physical vapor deposition (PVD) and electroplating were evaluated by using a heat transfer model combined with whole life cycle assessment method. The results show that the price of the PVD coating is higher, but its production process is environmentally friendly, meanwhile, the application of the coating in a variety of scenarios is relatively broader and has a better economy.

Keywords: solar selective absorber coating; electroplating; whole life cycle assessment; PVD