

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2022.04.009

# 电石渣骨架定型相变材料储热性能研究

Study on heat storage performance of shape-stable carbide slag skeleton phase change material

熊亚选<sup>1</sup>,王辉祥<sup>1</sup>,胡子亮<sup>1</sup>,药晨华<sup>1</sup>,宋超宇<sup>1</sup>,丁玉龙<sup>2</sup>

XIONG Yaxuan<sup>1</sup>,WANG Huixiang<sup>1</sup>,HU Ziliang<sup>1</sup>,YAO Chenhua<sup>1</sup>,SONG Chaoyu<sup>1</sup>,  
DING Yulong<sup>2</sup>

(1.北京建筑大学 供热供燃气通风及空调工程北京市重点实验室,北京 100044;2.英国伯明翰大学  
伯明翰储能中心,伯明翰 B15 2TT)

(1.Key Lab of HVAC, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;  
2.Birmingham Center for Energy storage, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK)

**摘要:**电石渣是生产乙炔过程中伴生的工业固体废弃物,大量堆积污染环境。在碳中和背景下,为资源化利用固体废弃物,以电石渣为骨架材料,NaNO<sub>3</sub>为相变材料,采用冷压缩-热烧结法制备电石渣基复合相变储热材料。采用X射线衍射法(XRD)、热重-差示扫描量热法(TG-DSC)和激光导热分析法(LFA)对该材料进行了表征和分析。结果表明,该复合材料具备良好的化学相容性,NaNO<sub>3</sub>和电石渣质量比为5:5时,各种热物理性能最好,为最佳比例。该比例下复合材料的导热系数最大为0.18 W/(m·K),50~500 °C内的储热密度为457.2 J/g,具备良好的储热性能。

**关键词:**固体废弃物;电石渣;骨架材料;相变材料;热能储存;冷压缩-热烧结法;碳中和

**中图分类号:**TK 02 **文献标志码:**A **文章编号:**2097-0706(2022)04-0071-05

**Abstract:** Calcium carbide slag is an industrial solid waste associated with the production of acetylene, and a large number of accumulations pollute the environment. Under the background of carbon neutralization, calcium carbide slag-based composite phase change heat storage material was prepared by cold compression-hot sintering method with calcium carbide slag as skeleton material and NaNO<sub>3</sub> as phase change material for resource utilization of solid waste. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and laser thermal conductivity analysis (LFA). The results showed that the composite had good chemical compatibility. When the mass ratio of NaNO<sub>3</sub> to carbide slag was 5:5, various thermophysical properties were the best, which was the best ratio. Under this ratio, the maximum thermal conductivity of the composite was 0.18 W/(m·K), and the thermal storage density was 457.2 J/g at 50~500 °C, which showed good thermal storage performance.

**Keywords:** solid waste; calcium carbide slag; framework material; phase change materials; thermal energy storage; cold compression-hot sintering method; carbon neutrality

## 0 引言

近年来,全球能源结构加速向清洁、低碳方向转型。在能源消费结构中,煤炭占比逐年下降,可再生能源占比大幅度提升。为改善生态环境、更加合理地配置能源、降低碳排放量<sup>[1]</sup>,我国提出二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和。为实现这一目标,发展可再生能源和提高能源利用效率将起到重要作用<sup>[2-3]</sup>。然而,

能源供需不匹配,导致能源的利用效率较低。热能储存技术可填补用电和用热低谷,实现削峰填谷,提高能源的利用效率。

相变材料存在的过冷、相分离、导热系数低等问题限制了潜热储热技术在工程中的大规模应用。为克服潜热和显热储热技术的缺点,研究者提出了一种基于潜热和显热储热的定型相变储热技术<sup>[4]</sup>。随后,MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, 膨胀石墨和莫来石等骨架材料被广泛应用于制备复合材料<sup>[5-6]</sup>。Ge等<sup>[7]</sup>使用MgO作为骨架材料和二元碳酸盐(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和NaCO<sub>3</sub>的混合物)制得相变温度为497 °C的形状稳定的复合材料,并证实了MgO作为骨架材料的可行

性。Li等<sup>[8]</sup>以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为骨架材料,Al作为相变材料与 $\text{MgO}$ 作为骨架材料, $\text{NaLiCO}_3$ 混合盐作为相变材料进行对比,发现Al基复合材料比盐基复合材料具有更好的热性能。Yu等<sup>[9]</sup>提出以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为骨架材料, $\text{NaNO}_3$ 为相变材料制备形状稳定的复合材料,具有59.48%的能量储存效率。Sang等<sup>[10]</sup>和Yu等<sup>[11-12]</sup>使用膨胀石墨作为骨架材料分别制备了二元氯化物( $\text{NaCl-LiCl}$ )/膨胀石墨,纳米 $\text{SiO}_2/\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ /膨胀石墨和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3$ /膨胀石墨形状稳定的复合材料,其中膨胀石墨的多孔结构不仅防止了熔融盐的泄漏,同时显著提高了复合材料的导热性能。Liu等<sup>[13]</sup>采用莫来石为骨架材料,以 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为相变材料制备了稳定的复合材料。综上所述,骨架材料的选用多为天然矿物材料或经加工而成的人造骨架材料,这些材料在开采及加工过程中不可避免地会污染环境,消耗自然资源。

近年来,将工业固体废弃物作为骨架材料受到关注。Anagnostopoulos等<sup>[14]</sup>以赤泥为骨架材料、太阳盐( $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ )作为相变材料,在经过48次冷热循环后,复合相变材料的稳定性依然保持良好。Wang等<sup>[15]</sup>人提出以粉煤灰作为骨架材料, $\text{K}_2\text{CO}_3$ 作为相变材料,制备了形状稳定的复合材料,并得到了最佳的改性粉煤灰与 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的质量比。王燕等<sup>[16]</sup>采用钢渣作为骨架材料、太阳盐作为相变材料,制备了定型复合相变储热材料,研究了相变材料质量分数对复合材料热性能的影响,并得出结论:钢渣与太阳盐的最佳质量比为5:5。上述研究和试验均表明,固体废弃物作为骨架材料是可行的。王长君等<sup>[17]</sup>研究了相变储能技术在清洁供暖中的应用,节能效果显著。

为大规模消纳工业固废、减少电石渣堆积对环境的污染,以电石渣作为骨架材料,采用冷压缩-热烧结法制备新型复合相变储热材料。采用X射线衍射(XRD)法、激光导热系数法和热重-差示扫描量热法,研究了骨架材料与相变材料之间的化学相容性,复合相变储热材料的导热性能和储热性能,为固体废弃物作为复合相变储热材料提供参考数据。

## 1 试验

### 1.1 试验原材料

本试验中,相变材料采用 $\text{NaNO}_3$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产),骨架材料采用电石渣(山东某乙炔气体厂提供)。为提高复合相变储热材料的成型效果,以质量分数为3%的聚乙烯醇(PVA)溶液为烧结剂。

### 1.2 定型复合相变储热材料的制备

采用冷压缩-热烧结法制备电石渣基复合相变储热材料,原理如图1所示,具体制备流程如下。

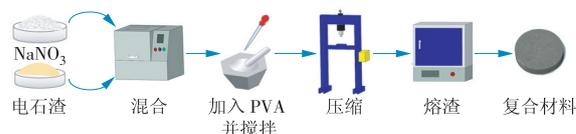


图1 冷压缩-热烧结法原理

Fig. 1 Principle of cold compression-thermal sintering method

(1)将所需用量的 $\text{NaNO}_3$ 放入鹤壁万博仪器有限公司的FS100型高速粉碎机中研磨10s,得到粉末状相变材料。

(2)分别取一定量的电石渣和相变材料于培养皿中,放入天津泰斯特仪器有限公司202-3AB型干燥箱中,恒温 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥6h。

(3)利用Mettler Toledo公司ME104型0.1mg量程电子分析天平按比例称取电石渣和相变材料。

(4)将电石渣和相变材料放入启东市宏宏仪器设备厂KE-2L型行星式球磨机中,以 $250\text{ r/min}$ 的速度混合30min,得到混合物粉末。

(5)将PVA溶液喷入上述混合物粉末内,在玛瑙坩埚中搅拌混合后制得复合相变材料粉末。

(6)将1g上述复合相变材料粉末加入模具(直径13mm)中,在青岛孚润汽车保修设备有限公司MSY-50型压力机上以10MPa压力压制成型,保持压力2min制得圆柱形复合相变材料。

(7)将上述圆柱形复合相变材料放入苏州九联科技有限公司SX2-5-12A型马弗炉中,按以下程序进行烧结:1)以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率将圆柱形复合相变材料从室温加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温0.5h;2)以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率将圆柱形复合相变材料从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $340\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温2h;3)将圆柱形复合相变材料自然冷却至室温。不同质量比的 $\text{NaNO}_3$ /电石渣圆柱形复合材料的详细信息见表1。

表1 不同质量比圆柱形复合材料的细节

Table 1 Details of cylindrical composite materials with different mass ratios

项目	复合材料						
	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6	CC7
$\omega(\text{NaNO}_3)/\%$	70.0	60.0	57.5	55.0	52.5	50.0	40.0
$\omega(\text{电石渣})/\%$	30.0	40.0	42.5	45.0	47.5	50.0	60.0
$\omega(\text{PVA})/\%$	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
烧结后材料外观	S	L	L	L	L	N	N

注:S为严重泄漏变形;L为低泄漏、低变形;N为无泄漏和变形。

图2为不同质量比圆柱形复合材料烧结后的外观形貌。结果表明,在不同的材料质量比下,复合

材料变形和熔融盐泄漏程度不同。随着复合材料中 NaNO<sub>3</sub> 质量分数的降低,CC2—CC7 的形貌变得越来越好。当电石渣与 NaNO<sub>3</sub> 的质量比为 5:5 (CC6) 时,复合材料的形状最佳,无变形和泄漏。因此后续试验选择 CC6 为最优比例进行表征和分析。

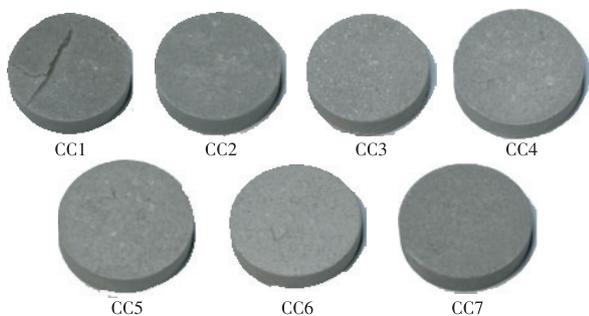


图 2 圆柱形复合材料烧结后的外观形貌

Fig. 2 The appearance and morphology of cylindrical composite after sintering

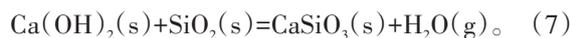
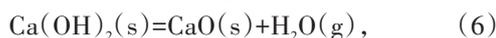
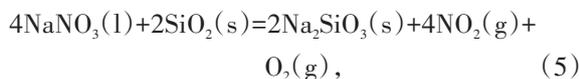
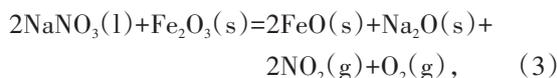
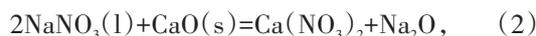
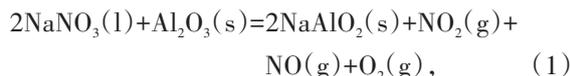
### 1.3 试验结果表征和分析

采用德国 Bruker D2 型 XRD 仪表征电石渣物相成分,并对复合材料的化学相容性进行判断。测量时使用 Cu 靶,管电压为 30 kV,管电流为 10 mA,扫描角度为 5°~90°,扫描间隔为 0.02°。通过 NETSCH 公司的 STA 449 F3 型同步热分析仪,在高纯度氮气作为保护气体和净化气体下,采用差示扫描量热法 (DSC) 测得材料的熔点、比热容和熔化潜热。采用 NETSCH 公司的 LFA457 型激光导热系数仪,并在高纯度氮气作为保护气和吹扫气的条件下测得复合材料的热扩散系数,并计算得到导热系数。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 物相成分和化学相容性

本试验中,先从理论上判断烧结过程中电石渣与 NaNO<sub>3</sub> 可能发生的化学反应。通过计算吉布斯自由能 (ΔG) 得到其与温度的关系,作为判断反应自发和平衡的依据。随着温度的升高,电石渣各组分与 NaNO<sub>3</sub> 可能发生的化学反应有



通过计算得到不同温度下的 ΔG 如图 3 所示。由图 3 可见,随着温度升至 600 °C,在恒压下,除式 (6) 和 (7) 可自发进行反应外,其他反应的 ΔG 均大于 0,不会自发地进行化学反应。而 Ca(OH)<sub>2</sub> 分解温度在 580 °C, Ca(OH)<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的反应虽然可以自发进行,但反应过程十分缓慢。为进一步验证复合材料的化学相容性,对 NaNO<sub>3</sub>、电石渣和 CC6 这三种材料进行 XRD 图谱分析,结果如图 4 所示。

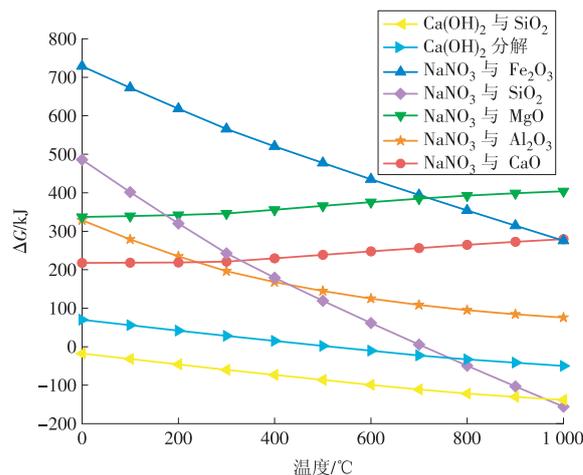


图 3 电石渣组分与 NaNO<sub>3</sub> 反应的吉布斯自由能

Fig. 3 Gibbs free energy of the reaction between carbide slag component and NaNO<sub>3</sub>

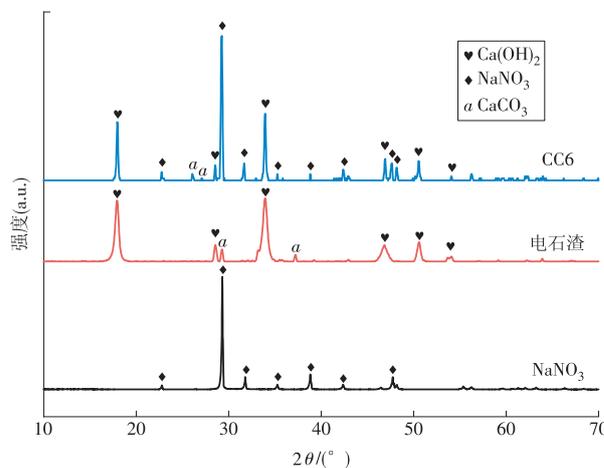


图 4 NaNO<sub>3</sub>, 电石渣和 CC6 的 XRD 图谱

Fig. 4 The XRD patterns of NaNO<sub>3</sub>, carbide slag and CC6

由图 4 可见,电石渣的主要物相为 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>, 烧结后 CC6 的 XRD 峰主要物相包含 NaNO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>, 与电石渣和 NaNO<sub>3</sub> 的峰位相对应且无生成新物质。这说明电石渣和 NaNO<sub>3</sub> 在高温下具有良好的化学相容性,验证了理论分析的结果。

### 2.2 传热性能分析

采用激光导热系数仪对复合材料的热扩散系数进行测量。测量时将粉末状样品均匀平铺在坩埚内,周围喷洒一层石墨。测量的温度范围为 100~

400 °C,每隔 40 °C测得一个值,且每个温度点的值取重复测量 3 次后的平均值。图 5 为复合材料 CC5 的热扩散系数和导热系数随温度变化曲线。

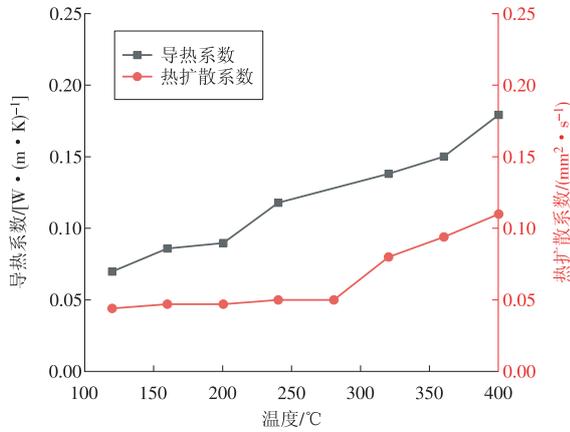


图 5 CC5 的热扩散系数和导热系数

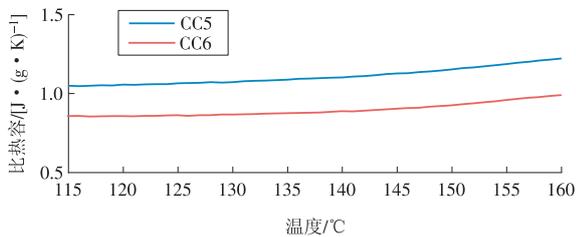
Fig. 5 The thermal diffusivity and thermal conductivity of CC5

在整体情况下,CC6 的热扩散系数随温度变化呈线性上升。在 280 °C 之前,上升速率比较平缓;在 280 °C 之后呈现较快的上升速率,热扩散系数从 280 °C 到 400 °C 提高了 59%,这可能是由于盐的固-液相变导致了热扩散系数的急剧上升。复合材料的导热系数计算式为

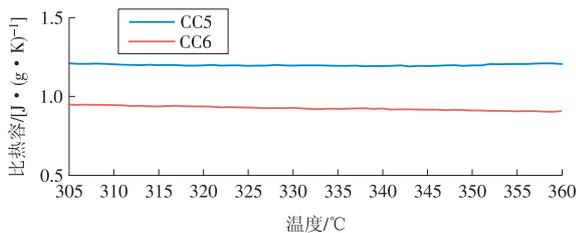
$$\lambda = \alpha(T) \rho(T) c_p(T), \quad (9)$$

式中: $\lambda$  为复合相变材料的导热系数,  $W/(m \cdot K)$ ;  $\alpha$  为热扩散系数,  $mm^2/s$ ;  $\rho$  为圆柱形复合相变的密度,  $g/cm^3$ ;  $c_p$  为复合材料的比热容,  $J/(g \cdot K)$ 。

采用 DSC 测得复合材料的固态比热容和液态比热容曲线如图 6 所示。



a 固态段比热容  
a Specific heat in solid



b 液态段比热容  
b Specific heat in liquid

图 6 不同复合材料的比热容对比

Fig. 6 Comparison of specific heat of different composites

由图 6 可见,复合材料 CC5 的固态比热容为 1.044~1.225  $J/(g \cdot K)$ ,液态比热容为 1.190~1.210  $J/(g \cdot K)$ ; CC6 的固态比热容为 0.855~0.998  $J/(g \cdot K)$ ,液态比热容为 0.902~0.956  $J/(g \cdot K)$ 。随着复合材料中  $NaNO_3$  质量分数的下降,固态比热容和液态比热容分别下降了 18.5%,20.9%。准确测量出圆柱形复合材料的密度,并假定其在特定范围内恒定不变,经计算可得复合材料 CC5 的导热系数。导热系数经相变过程后增幅较大,在 400 °C 时最大,为 0.18  $W/(m \cdot K)$ 。

### 2.3 储热性能分析

图 7 为  $NaNO_3$  与不同质量分数复合材料 DSC 曲线。由图可见,测得  $NaNO_3$  熔点为 309.3 °C,熔化潜热为 174.13  $J/g$ ,固态时比热容为 1.798  $J/(g \cdot K)$ ,液态时比热容为 1.812  $J/(g \cdot K)$ 。测得复合材料 CC5 的熔化潜热为 53.33  $J/g$ ,CC6 的熔化潜热为 48.21  $J/g$ 。复合材料 CC5 和 CC6 随着其中盐质量比的下降,熔化潜热也随之降低,熔化潜热与  $NaNO_3$  的含量呈正比关系。但由于电石渣骨架材料的加入,复合材料的熔点与  $NaNO_3$  的熔点有所整体偏移,可能是电石渣的加入改变了原有材料的物理性质所致。

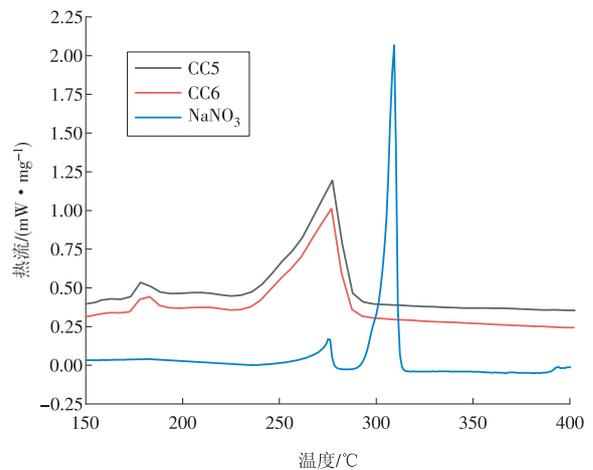


图 7  $NaNO_3$  及不同复合材料的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of sodium nitrate and different composites

复合材料的储热密度包括显热和潜热 2 部分,是评价储热材料的重要性能指标,计算公式为<sup>[8]</sup>

$$Q = (1 - \delta) \int_{T_1}^{T_h} c_{p,sm} dT + \delta \left( \int_{T_1}^{T_m} c_{ps,pcm} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_h} c_{pl,pcm} dT \right), \quad (10)$$

式中: $Q$  为复合材料的储热密度,  $J/g$ ;  $\delta$  为相变材料的质量分数;  $c_{p,sm}$ ,  $c_{ps,pcm}$  和  $c_{pl,pcm}$  分别为骨架材料、熔盐固态和熔盐液态比热容,  $J/(g \cdot K)$ ;  $\Delta H_m$  为熔盐的熔化潜热,  $J/g$ ;  $T_1$ ,  $T_h$  和  $T_m$  分别为使用范围内的起始温度、终止温度以及熔点温度,  $K$ 。在使用范围 50~500 °C 内,取电石渣的平均比热容,由公式可计算得

到复合材料CC6的储热密度为457.2 J/g,具备良好的储热性能。该复合材料通过消纳工业固废电石渣降低制备成本,为太阳能发电和余热回收技术的规模化应用提供新的途径。

### 3 结论

以电石渣为骨架材料制备了新型复合相变储热材料,并对复合材料进行表征,主要结论如下。

(1)电石渣与NaNO<sub>3</sub>质量比为5:5时,电石渣基定型相变储热材料性能最佳,无变形和熔盐泄漏。

(2)电石渣和NaNO<sub>3</sub>之间具有良好的化学相容性,适合作为定型相变储热材料的骨架材料。

(3)电石渣/NaNO<sub>3</sub>定型相变储热材料在50~500 °C范围内,总的储热密度为457.2 J/g,导热系数最高为0.18 W/(m·K),具有良好的储热性能。

### 参考文献:

- [1]王蕾,裴庆冰.全球能源需求特点与形势[J].中国能源,2018,40(9):13-18,7.
- [2]郭敏晓,杨宏伟.围绕“碳中和”愿景 能源与环境领域将呈现六方面的变化趋势“十三五”能源与环境形势及“十四五”展望[J].中国能源,2021(3):19-23,58.
- [3]马冰,贾凌霄,于洋,等.地球科学与碳中和:现状与发展方向[J].中国地质,2021,48(2):347-358.  
MA Bing, JIA Lingxiao, YU Yang, et al. Geoscience and carbon neutralization: Current status and development direction [J]. Geology in China, 2021, 48(2): 347-358.
- [4]LI Q, LI C, DU Z, et al. A review of performance investigation and enhancement of shell and tube thermal energy storage device containing molten salt based phase change materials for medium and high temperature applications [J]. Applied Energy, 2019, 255: 113806.
- [5]JIANG F, ZHANG L L, SHE X H, et al. Skeleton materials for shape-stabilization of high temperature salts based phase change materials: A critical review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 119: 109539.
- [6]CHEN X, TANG Z D, LIU P P, et al. Smart utilization of multifunctional metal oxides in phase change materials [J]. Matter, 2020, 3(3): 708-741.
- [7]GE Z W, YE F, DING Y L. Composite materials for thermal energy storage: Enhancing performance through microstructures [J]. Chemistry Sustainability Energy Materials, 2014, 7(5): 1318-1325.
- [8]LI Q, CONG L, ZHANG X S, et al. Fabrication and thermal properties investigation of aluminium based composite phase change material for medium and high temperature thermal energy storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 211: 110511.
- [9]YU Q H, JIANG Z, CONG L, et al. A novel low-temperature fabrication approach of composite phase change materials

for high temperature thermal energy storage [J]. Applied Energy, 2019, 237: 367-377.

- [10]SANG L X, XU Y W. Form stable binary chlorides/expanded graphite composite material with enhanced compressive strength for high temperature thermal storage [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 31: 101611.
- [11]YU Q, LU Y W, ZHANG C C, et al. Research on thermal properties of novel silica nanoparticle/binary nitrate/expanded graphite composite heat storage blocks [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 201: 110055.
- [12]REN Y X, XU C, YUAN M D, et al. Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>/expanded graphite composite as a novel shape-stable phase change material for mid-to high-temperature thermal energy storage [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 163: 50-58.
- [13]LIU R P, ZHANG F, SU W M, et al. Impregnation of porous mullite with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phase change material for thermal energy storage [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 134: 268-274.
- [14]ANAGNOSTOPOULOS A, NAVARRO M E, STEFANIDOU M, et al. Red mud-molten salt composites for medium-high temperature thermal energy storage and waste heat recovery applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125407.
- [15]WANG T Y, ZHANG T Y, XU G Z, et al. A new low-cost high-temperature shape-stable phase change material based on coal fly ash and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 206: 110328.
- [16]王燕,黄云,姚华,等. 太阳盐/钢渣定型复合相变储热材料的制备与性能研究[J]. 过程工程学报, 2021, 21(3): 332-340.  
WANG Yan, HUANG Yun, YAO Hua, et al. Fabrication and characterization of form-stable solar salt/steel slag composite phase change material for thermal energy storage [J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21(3): 332-340.
- [17]王长君,刘硕,丁薛峰. 相变储能技术在清洁供暖中的应用研究[J]. 华电技术, 2020, 42(11): 91-96.  
WANG Changjun, LIU Shuo, DING Xuefeng. The study on application of phase change energy storage technology in clean heating [J]. Huadian Technology, 2020, 42(11): 91-96.  
(本文责编:惠忻)

### 作者简介:

熊亚选(1977),男,教授,博士,从事高温熔盐储热方面的研究,xiongyaxuan@bucea.edu.cn;

王辉祥(1997),男,在读硕士研究生,从事固体储热方面的研究;

胡子亮(1997),男,在读硕士研究生,从事固体储热方面的研究;

药晨华(1997),男,在读硕士研究生,从事固体储热方面的研究;

宋超宇(1998),女,在读硕士研究生,从事固体储热方面的研究;

丁玉龙(1962),男,教授,英国皇家工程院院士,博士,从事储能技术方面的研究。