DOI:10. 3969/j. issn. 2097-0706. 2024. 03. 004

废旧发泡混凝土定型相变材料制备及热性能 研究

Study on preparation of shape-stable phase-change materials based on cellular concrete and their performances

孟强¹,田曦²,熊亚选^{2*} MENG Qiang¹,TIAN Xi²,XIONG Yaxuan^{2*}

(1.中国人民解放军63933部队,北京100091;2.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)

(1.Troop 63933 of the People's Liberation Army, Beijing 100091, China; 2.Beijing Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

摘 要:为规模化消纳城市固体废弃物,降低废旧发泡混凝土大量堆积对城市生态环境的破坏。提出以废旧发泡 混凝土作为骨架材料,对其进行预烧结处理,以Na₂CO₃为相变材料制备定型相变材料。结果表明:废旧发泡混凝土 可以负载质量分数为45%的Na₂CO₃;差示扫描量热法(DSC)测得该定型相变材料的熔化潜热为126.7 J/g;X射线衍 射法(XRD)和傅里叶变换红外法(FT-IR)表明,骨架材料和相变材料之间有良好的化学相容性;激光导热分析法 (LFA)测得该定型相变材料的导热系数最大为0.24 W/(m·K)。

关键词:蓄热;固体废弃物;定型相变材料;发泡混凝土;骨架材料;性能

中图分类号:TK 02 文献标志码:A 文章编号:2097-0706(2024)03-0029-06

Abstract: To accommodate massive municipal solid wastes, and avoid environmental pollution resulting from serious waste concrete accumulation, a shape-stable phase-change material (SSPCM) taking waste cellular concrete (WCC) after presintering as its skeleton material and using Na_2CO_3 as its phase-change material is proposed. The test results show that the sintered WCC loading with 45% Na_2CO_3 is of a melting latent heat of 126.7 J/g measured by a differential scanning calorimeter (DSC). And according to the results of X-Ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR), the chemical compatibility between the skeleton material and phase change material of the SSPCM is good. The maximum thermal conductivity of the SSPCM is 0.24 W/(m·K) measured by laser flash analysis(LFA).

 $Keywords: {\tt heat \ storage; solid \ waste; shape-stable \ phase-change \ material; cellular \ concrete; skeleton \ material; performance \ skeleton \ material; cellular \ concrete; skeleton \ material; performance \ skeleton \ material; cellular \ skeleton \ material; performance \ skeleton \$

0 引言

我国力争2030年前实现碳达峰、2060年前实现 碳中和¹¹,能源结构的调整和优化已成为能源行业 首要任务之一。发展可再生能源,提高能源利用效 率,是解决能源危机和环境污染的有效途径。

热能是能源领域中一个重要的分支。热能储存(TES)技术目前主要有3种类型,即显热、潜热和 热化学储存。其中,显热蓄热技术已经成熟,但其 热能储存密度很低;热化学蓄热技术仍处于实验室 研究阶段。潜热蓄热技术具有蓄热密度高、充放电

基金项目:国家自然科学基金项目(62033014)

National Natural Science Foundation of China(62033014)

温度恒定、对空间要求小的优点。然而,相变材料 (PCMs)的过冷、相分离、低热导率等特性限制了其 在实际工程中的大规模应用。为克服潜热和显热 储能的缺点,提出一种基于潜热和显热储能的新型 定型相变材料(SSPCMs)^[2]。该材料中,骨架材料将 相变材料包裹在微孔中,以减少过冷和相分离,提 高热导率,避免相变材料的泄漏。研究表明,可用 于制备 SSPCMs 骨架材料包括氢氧化钙^[3]、氧化 铝^[4]、硅藻土^[5-6]、膨胀石墨^[7]、氧化镁^[8]、高岭土^[9]、珍 珠岩^[10]和海泡石^[11]等。Li等^[4]比较了以氧化铝为骨 架材料、以铝和碳酸氢钠为相变材料的定型相变储 热材料,得出铝基 SSPCMs 比盐基 SSPCMs 具有更高 热性能的结论。 合理利用工业废弃物可有效减少环境污染。 Wang等^[12]提出以粉煤灰作为骨架材料、碳酸钾作为 相变材料制备 SSPCMs并得到粉煤灰与碳酸钾的最 佳质量比。王燕等^[13]制备了太阳盐作为骨架材料、 钢渣作为相变材料的 SSPCMs,并通过试验测得钢 渣 与熔盐质量比为1:1时定型效果最优。 Anagnostopoulos等^[14]提出用工业废料赤泥作为骨架 材料、硝酸盐作为相变材料制备 SSPCMs,总体性能 良好,为能源相关应用副产品赤泥提供了利用途 径。Li等^[15]以膨胀珍珠岩作为骨架材料、硝酸钠作 为相变材料制备形状稳定的 SSPCMs。Sang等^[16]提 出了以三元碳酸盐(K₂CO₃-Li₂CO₃-Na₂CO₃)为高温 热能储存材料、以MgO 为骨架材料制备 SSPCMs,结 果显示,碳酸盐与氧化镁之间没有化学反应,该材 料在 100次循环后仍表现出良好的热循环稳定性。

发泡混凝土是一种新型绿色建筑材料^[17],具有 保温隔热、耐火性好的特点。废旧发泡混凝土 (Waste Cellular Concrete, WCC)作为建筑固体废弃 物具有作为骨架材料的潜力,相较于MgO基等人造 骨架材料具有来源广泛、极易获得、成本较低、节能 低碳的优点,可用于大规模生产SSPCMs。发泡混 凝土主要由粉煤灰和水泥组成,前者作为SSPCMs 的骨架材料已有大量研究文献,但以WCC作为骨架 材料目前还没有报道。因此,本研究采用WCC作为 骨架材料。Na₂CO₃具有腐蚀性小、相变温度高、相 变潜热大、温度范围广、储热密度大及成本低廉等 特点,非常适合应用于高温储能系统中。本研究选 用Na₂CO₃作为相变材料制备高温SSPCMs,并分析 其储热性能、导热性能及化学相容性,探索WCC作 为骨架材料制备低成本绿色SSPCMs的可行性。

1 试验

1.1 试验原材料

本研究采用 Na₂CO₃为相变材料,购自中国国药 集团化学试剂有限公司,纯度≥99%。骨架材料为 WCC。使用质量分数为5%的聚乙烯醇(PVA)溶液 作为烧结剂,有助于SSPCMs成型,PVA纯度≥99%。

1.2 SSPCMs制备

首先对WCC进行预烧结处理,去除不耐热的物质。将WCC打碎研磨成粉末、称量并记录,然后将 其放在马弗炉(SX2-5-12A)中以900℃的温度烧制 2 h。待马弗炉自然冷却到室温后,取出烧结后的 WCC再进行称量并记录。将2组数据进行对比分 析,结果显示,50gWCC在900℃下经过2h的高温 烧结,剩余44.66g,热失重比为10.68%。图1为 WCC预烧结前后X射线衍射法(XRD)分析对比。



由图1可见,经900 ℃高温预烧结的WCC与未 烧结WCC相比,前者成分发生了变化,后者的SiO。 衍射峰强度比前者的SiO。衍射峰强度更高,说明前 者的SiO。含量较高。在生产发泡混凝土时,为克服 其脆性大、易裂开、抗拉强度低等缺点,往往会在其 中添加有机纤维及有机胶。这些有机纤维以丙烯 聚合技术制作成的等规聚丙烯作为原材料,再经过 特殊的工艺制成合成纤维。

聚丙烯纤维及有机胶会在高温下分解,因此 WCC在进行预烧结处理时内部有机纤维会分解并 生成新的物质。通过对比2种材料的XRD曲线可 知,烧结后的WCC发生了一系列化学反应,托贝莫 来石在高温下分解为SiO₂和硅灰石(Ca₃Si₃O₉),由于 硅灰石含量少所以无衍射峰。同时,各个衍射峰的 强度变化小,说明主要物相组成无变化,WCC的质 量损失是有机物分解造成的。

为了更加清楚地了解WCC在热处理过程中的质量损失情况,对其进行热重分析测试。图2为WCC质量随温度变化的曲线。由图2可见,主要质量损失阶段分别出现在130~300 ℃和710~770 ℃。其中,第1段质量损失主要是由于WCC内部添加的有机纤维分解和NaCa₂[Al₃Si₃O₂₀]·6H₂O(钠钙沸石)脱水导致的。而第2段质量损失主要是由于(Fe,Mg)₇[Si₄O₁₁]₂(OH)₂(角闪石)分解成SiO₂和Fe₂O₃等物质及托贝莫来石分解为SiO₂和硅灰石导致的。KAlSi₃O₈(钾长石)具有稳定的三维框架结构,其发解温度高达1150 ℃,因此在煅烧温度内并没有分解。

采用冷压烧结法制备 SSPCMs,制备工艺流程 如图 3 所示。具体过程如下:将粉末状 Na₂CO₃与适 量 WCC 粉末在球磨机(KE-2L)中混合,混合物以 250 r/min 的速度混合 30 min;然后将混合物倒入研 钵中,加入适量的质量分数为5%的 PVA 溶液,将其



充分研磨直至混合均匀。其中,PVA 在样品中只承 担辅助成型的作用,且添加的量非常少,1.000 g样 品中纯 PVA 约为 0.005 g, 且在 230 ℃便会分解蒸 发。因此, PVA 不属于 SSPCMs 的组成部分, 且不会 影响 SSPCMs 的性能。接下来将混合粉体加入圆形 模具中, 以 6 MPa 的压力在压力机(MSY-50)中保压 3 min, 得到直径 13 mm、高约 3 mm、质量约 1 g的圆 柱状样品;最后将样品移入马弗炉中按以下程序进 行烧结:(1)以 2 ℃/min 的升温速率从室温加热至 100 ℃后停止加热, 保温 0.5 h, 此过程为干燥过程; (2)以 2 ℃/min 的速率升温, 从 100 ℃加热到 400 ℃ 并保温 1.0 h, 除去 PVA;(3)从 400 ℃加热到 900 ℃, 升温速率为 2 ℃/min, 在 900 ℃下保温 1.5 h;(4)关 闭电源, 待样品自然冷却至室温后取出最终的 SSPCMs成品(以下简称为NC)。



图 3 SSPCMs 制备工艺流程 Fig. 3 Fabrication of the SSPCMs

表1为Na₂CO₃/WCC制备的5种不同质量配比 SSPCMs具体信息,图4为5种SSPCMs的成品。

表 1 Na₂CO₃/WCC 质量配比 Table 1 SSPCMs with different mass ratio of Na₂CO₃ to WCC

SSPCMs	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5
$w(Na_2CO_3)/\%$	60	55	50	45	40
w(WCC)/%	40	45	50	55	60
w(PVA溶液)%	5	5	5	5	5





如图 4 所示,5 组 SSPCMs 成品依次为 NC1-NC5。可以清晰地观察到,NC1,NC2成品变形十分 严重,漏盐现象明显,在高温作用下已经融化,颜色 呈深绿色;NC3 成品稍有变形,有漏盐现象,颜色为 绿色;NC4,NC5 成品形状未发生明显变化,漏盐现 象也不明显,颜色为土褐色。从结果来看,Na₂CO₃ 质量分数为40%~45%的样品可以制备出成型完好 的SSPCMs。

1.3 表征方法

本使用 STA449 F3 同步热分析仪(德国 NETZSCH)测定样品的熔化和凝固过程、潜热和比 热。每个样品在氮气气氛下以10 K/min的间隔进行 5次熔融固化循环。以高纯氮气(99.999%)作为保 护气体和吹扫气体,通过激光闪光分析法(LFA457, NETSCH)分析热扩散率计算 SSPCMs的热导率。通 过 X 射线衍射仪 SmartLab(日本理学)测试 SSPCMs 的物相变化,方法是利用扫描角度5.00°~90.00°且 间隔为0.02°的Cu靶辐射进行扫描。采用傅里叶变 换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 600)表征 SSPCMs 中 官能团和化学键的变化,扫描范围400~4 000 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 SSPCMs的储热性能

通过同步热分析仪测试得出 Na₂CO₃, NC4 和 NC5 的差示扫描量热法(DSC)曲线,分析各自 DSC 曲线中出现熔融峰的起始温度和终止温度,对应的峰面积就是样品的相变潜热。Na₂CO₃质量占 40% 时 SSPCMs 的相变潜热为 120.6 J/g,质量占 45% 时 SSPCMs 的相变潜热为 126.7 J/g, Na₂CO₃的相变潜热

为 307.9 J/g。图 5 为 Na₂CO₃, NC4 和 NC5 的 DSC 曲 线,由图 5 可见,2 种 SSPCMs 的相变潜热都比 Na₂CO₃小,原因是WCC 不具有潜热效应。



图 6 为 Na₂CO₃, NC4 和 NC5 的比热容随温度变 化曲线,由图 6 可见,Na₂CO₃质量分数较高的 SSPCMs,其潜热要高于 Na₂CO₃质量分数较低的 SSPCMs,这表明 SSPCMs 的储热介质主要为相变材 料。此外还可以从图 6 中看出,样品 NC4 和 NC5 的 比热容在非相变阶段随温度变化波动幅度不大,在 相变阶段内比热会有增加。



Fig. 6 Specific heat curves of Na₂CO₃, NC4 and NC5

在实际工程应用中,材料的储热密度是非常重要的性能指标。储热密度是指材料在单位体积内能够存储的热量。根据热力学第一定律对NC4及NC5的储热密度进行计算,计算公式为

$$q = \int_{T_{i}}^{T_{o}} c_{p1} \mathrm{d}T + \Delta H_{m} + \int_{T_{i}}^{T_{b}} c_{p2} \mathrm{d}T, \qquad (1)$$

式中: c_{p1} , c_{p2} 分别为SSPCMs相变前后的比定压热容, J/(g·K);q为SSPCMs单位质量储热密度, J/g; T_1 , T_1 分别为SSPCMs的计算下限和计算上限温度,K; T_{o} , T_{t} 为SSPCMs的相变起始和终止温度,K; ΔH_{m} 为SSPCMs的相变潜热,J/g。

图7为NC4和NC5储热密度随温度变化曲线。由 图7可见,2种材料的储热密度均随储热温差的增大而 线性提高,其中NC5的储热密度最高,为1178.99 J/g, NC4储热密度为1150.17 J/g,储热能力优异。



2.2 SSPCMs的导热性能

SSPCMs的导热系数是评价传热性能的重要参数。本研究采用激光导热系数法(LFA)测得 SSPCMs的热扩散率,准确测量样品NC5的密度并 假定其在温度范围内恒定不变,由下式计算得到样品NC5的导热系数。

$$\lambda = \alpha(T)\rho(T)c_p(T), \qquad (2)$$

式中: λ 为SSPCMs的导热系数,W/(m·K); α 为热扩 散率,mm²/s; ρ 为SSPCMs的密度,g/cm³; c_p 为SSPCMs的比定压热容,J/(g·K)。

图 8 为样品 NC5 的热扩散率和导热系数随温度变 化曲线。由图 8 可见, NC5 的热扩散系数随温度上升 呈现上升趋势。此外,样品 NC5 的比热容随温度上升 增加幅度较小,但由于样品热扩散率的上升,导热系 数随温度的变化也呈现上升趋势。经计算可得:在 100 ℃时 NC5 导热系数为 0.11 W/(m·K),在450 ℃时 导热系数达到最大值,为0.24 W/(m·K)。由于样品导 热系数较低、保温性能较好,可用作相变微胶囊填充 于有低节能要求的外墙等保温项目。

2.3 SSPCMs的化学相容性

图9为Na₂CO₃, 煅烧WCC和样品NC5的XRD图 谱。在样品NC5的XRD图谱中可见,其主要物相为 Na₂CO₃且衍射峰强度最大,与纯Na₂CO₃物相相比衍 射峰强度大小不同。样品NC5的主要物相与煅烧



Fig. 8 Thermal conductivity and thermal diffusivity of NC5

WCC物相成分一致,这说明在冷压烧结法的制备过程中,Na₂CO₃与煅烧WCC之间没有新的物质生成, 两者之间具有良好的化学相容性。





为验证骨架材料和相变材料之间是否会发生 化学反应,从原子间化学键的角度做进一步分析。 图 10 为 Na₂CO₃、煅烧 WCC 和 SSPCMs 的傅里叶变换 红外法(FT-IR)图谱。由图 10 可见,三者的官能团 区都出现了结晶水键合(3 100~3 600 cm⁻¹),这可能 是由于 SSPCMs 中的 Na₂CO₃在制备过程中吸收了空 气中的水分。Na₂CO₃的其他特征峰值为 C=O 键合 (2030 cm⁻¹)、N=O 键合(1777/1617 cm⁻¹)、C-O 键 合(1446 cm⁻¹)和 N-O 键合(880 cm⁻¹); 煅烧 WCC 的主要特征峰值为 C=O 键合(2031 cm⁻¹)、N=O 键 合(1638/1618 cm⁻¹)、C-O 键合(1384 cm⁻¹)、Si-O 键合(1023 cm⁻¹)和 N-O 键合(939/904 cm⁻¹)。

由图 10 和表 2 可见,样品 NC3,NC4 和 NC5 的主要特征峰值基本相同,且化学键位相对应。值得注意的是,NC5 的个别特征峰值(934 cm⁻¹)相较于 NC3 与 NC4 更加突出,这是因为 NC5 中的 WCC 质量分数占比最大,NC5 中的红外特征峰会更倾向于和 WCC 中的红外特征峰保持一致。

表 2 Na₂CO₃,烧结 WCC 和 SSPCMs 的特征峰 Table 2 Characteristic peaks of Na₂CO₃, sintered WCC and SSPCMs

材料	特征峰值 (cm ⁻¹)		
Na ₂ CO ₃	3 413,3 235,2 030,1 777,1 617,1 446,880		
烧结WCC	3 551,3 414,3 237,2 031,1 638, 1 618,1 384,1 023,939,904		
NC3	3 551,3 414,3 236,2 032,1 637, 1 617,1 438,1 384,1 031,877		
NC4	3 554,3 413,3 235,2 031,1 638,1 617, 1 438,1 384,1 031,934,896		
NC5	3 552,3 413,3 235,2 031,1 638, 1 617,1 449,1 385,1 031,934		





上述 3 种样品的特征峰值可分别表示为 C=O 键合(2 031/2 032 cm⁻¹)、N=O 键合(1 638~1 617 cm⁻¹)、C-O 的拉伸振动(1 438/1 439 cm⁻¹)、Si-O 的 拉伸振动(1 031 cm⁻¹)和 N-O 键合(1 000~870 cm⁻¹)。通过对比 SSPCMs、Na₂CO₃和煅烧 WCC 的特 征峰,得出 SSPCMs 中没有新的化学键产生。综上 所述,Na₂CO₃和 WCC 在制备 SSPCMs 过程中主要为 物理结合,但骨架材料和相变材料间发生了微弱的 化学反应,总体化学相容性较好。

3 结论

· 34 ·

以WCC为骨架材料,Na₂CO₃为相变材料,采用 冷压烧结法制备 SSPCMs,主要结论如下。

(1)当 Na₂CO₃在 SSPCMs 中的质量占比为 45% 时,材料烧结后未发生明显的形变和熔盐泄漏情况;(2)WCC 组分和 Na₂CO₃之间具有良好的化学相容性;(3)使用 WCC 制备的 SSPCMs 熔化潜热为 126.7 J/g,储热密度高达 1 150.71 J/g,导热系数在 100~450 ℃时最大,为0.24 W/(m·K)。

参考文献:

[1]张俊锋,许文娟,王跃锜,等.面向碳中和的中国碳排放现状 调查与分析[J].华电技术,2021,43(10):1-10.

ZHANG Junfeng, XU Wenjuan, WANG Yueqi, et al. Investigation and analysis on carbon emission status in China on the path to carbon neutrality [J]. Huadian Technology, 2021, 43(10): 1-10.

- [2]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.
- [3]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, 237:367–77.
- [4]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.
- [5]SARI A, BICER A, AL-SULAIMAN F A, et al. Diatomite/ CNTs/PEG composite PCMs with shape-stabilized and improved thermal conductivity: Preparation and thermal energy storage properties [J]. Energy and Buildings, 2018, 164:166-175.
- [6]XU G Z, LENG G H, YANG C Y, et al. Sodium nitrate— Diatomite composite materials for thermal energy storage [J].Solar Energy, 2017, 146:494-502.
- [7]LI C C, ZHANG B, LIU Q X.N-eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage [J].Journal of Energy Storage, 2020, 29:101339.
- [8] JIANG Z, JIANG F, LI C, et al. A form stable composite phase change material for thermal energy storage applications over 700 °C [J]. Applied Sciences, 2019,9(5):814.

- [9]MEMON S, LIAO W Y, YANG S Q, et al. Development of composite PCMs by incorporation of paraffin into various building materials [J].Materials, 2015, 8:499-518.
- [10]SARI A, BICER A. Thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters/building material composites as novel form-stable PCMs [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 101:114-122.
- [11]DENG J H, LI W B, JIANG D H. Study on binary fatty acids/sepiolite composite phase change material [J]. Advanced Materials Research, 2011, 374-377:807-810.
- [12]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 K₂CO₃ [J].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 206:110328.
- [13]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].The Chinese Journal of Process Engineering, 2021, 21
 (3):332-340.
 [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]LI R G, ZHU J Q, ZHOU W B, et al. Thermal compatibility of sodium nitrate/expanded perlite composite phase change materials [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 103: 452-458.
- [16]SANG L X, LI F, XU Y W.Form-stable ternary carbonates/ MgO composite material for high temperature thermal energy storage [J].Solar Energy, 2019, 180:1–7.
- [17] 朴春爱, 权宗刚, 唐玉娇. 发泡混凝土微结构的研究进展
 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(9): 2699-2705.
 PIAO Chunai, QUAN Zonggang, TANG Yujiao. Research progress on microstructure of foamed concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(9): 2699-2705.

(本文责编:惠忻)

收稿日期:2023-05-19;修回日期:2023-07-01 上网日期:2023-08-29;附录网址:www.iienergy.cn

作者简介:

孟强(1989),男,工程师,硕士,从事暖通空调相关工作, 15652352383@163.com;

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。

*为通信作者。