DOI: 10. 3969/j. issn. 1674-1951. 2021. 10. 011

废旧混凝土基定型相变储热材料的储热研究

Study on shape-stable phase-change heat-storage materials based on waste concrete

熊亚选¹,胡子亮¹,王辉祥¹,药晨华¹,宋超字¹,丁玉龙² XIONG Yaxuan¹,HU Ziliang¹,WANG Huixiang¹,YAO Chenhua¹,SONG Chaoyu¹, DING Yulong²

(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,B152TT,英国)

(1.Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2.Birmingham Center for Energy storage, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK)

摘 要:热能存储(TES)技术中的骨架材料需要采集或合成,对环境造成破坏,为早日实现碳中和、碳达峰目标,同时规模化消纳城市固体废弃物,避免废旧混凝土大量堆积,以废旧混凝土为骨架材料制备定型相变储热材料。利用X射线衍射法(XRD)分析定型相变储热材料的化学相容性,扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)和激光闪射法表征定型相变储热材料的微观结构、导热性能、储热性能。试验结果显示,定型相变储热材料中的硝酸盐质量分数为50%时成型效果最佳且具有良好化学相容性,其潜热为31 kJ/kg;在100~400℃范围内,储热密度为505.90 kJ/kg;导热系数为0.12 W/(m·K)。综上可得出废弃混凝土作为骨架材料是可行的。

关键词:固体废弃物;废旧混凝土;骨架材料;X射线衍射法;差示扫描量热法;储热性能;碳中和;碳达峰

中图分类号:TK 02 文献标志码:A 文章编号:1674-1951(2021)10-0086-06

Abstract: The collection and synthesis of the skeleton materials for thermal energy storage (TES) will pollute our environment. To achieve the goal of carbon peaking and carbon neutrality as soon as possible, consume large-scale municipal solid wastes and avoid serious waste concrete accumulation, we take waste concrete as the skeleton material to fabricate shape-stable phase-change heat-storage materials. The chemical compatibility of a shape-stable phase-change material was analyzed by X-Ray Diffraction(XRD). And the micro-structure, thermal conductivity and TES performance of the composite were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Laser Flash Analysis (LFA). The experimental results show the shape-stable composite is of the best molding effect and decent chemical compatibility when its nitrate mass fraction is 50%. With this proportion, its latent heat is 31 kJ/kg, the heat storage density is 505.90 kJ/kg in the range of 100~400 °C, and the thermal conductivity is 0.12 W/(m·K). It can be concluded that using waste concrete as the skeleton material for heat-storage composite is feasible.

Keywords: solid waste; solid waste concrete; skeleton material; X-Ray Diffraction; Differential Scanning Calorimetry; thermal storage capacity; carbon neutrality; carbon peak

0 引言

人类对能源的需求呈现间歇性的特点,但能源 供应与能源需求不匹配。热能存储(TES)技术可改 善能源供应和需求之间的不匹配性,提高可再生能 源和化石能源的利用效率,为碳中和背景下可再生 能源消纳提供可行技术路径。

TES技术主要为显热蓄热、潜热蓄热和化学反

应蓄热。显热储热技术已经基本成熟,但还存在储 热密度低、自身温度变化大等缺点。热化学蓄热成 本高,不容易操作,目前还处在实验室阶段。潜热 蓄热技术通过相变材料吸放热量,相变的温度高, 对空间要求不大且蓄热密度相对于其他种类有较 大提高。然而,相变材料的过冷、相分离、导热系数 低、易泄漏等问题限制了其潜热蓄热技术在实际工 程中的大规模应用^[1-3]。对于潜热蓄热和显热蓄热 的不足,研究人员提出一种基于潜热和显热的新型 定型复合相变储热材料^[4]。相变材料在骨架材料的

收稿日期:2021-04-27;修回日期:2021-05-12 基金项目:北京市教委科研项目(KM201910016011)

微孔和孔隙中被微胶囊化,这样可以减少相变材料 的过冷和相分离,提高导热系数,减少相变材料的 泄漏。文献[5]观察到 NaCl-Al₂O₃复合相变储热材 料的焓变高达362 J/g。文献[6]提出以硅酸钙为骨 架材料,以四元盐(LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂) 为相变材料,制备定型复合相变储热材料。文献 「7-11]以硅藻土为骨架材料,制备定型复合相变储 热材料。文献[12]以煤系高岭土为骨架材料,月桂 酸为相变材料制备了定型复合相变储热材料。文 献[13]采用SiC作为骨架材料,并用二元硝酸盐(摩 尔分数为50% KNO₃-50% NaNO₃)作为相变材料制 备定型复合相变储热材料。可以看出,上述文献中 的骨架材料由天然矿物材料或天然原料加工制成。 天然矿物的开采破坏了自然的平衡,污染了人类的 生存环境,而人造的天然骨架材料消耗了人力、自 然资源和电力,污染环境。

城市固体废弃物成本低,对其资源化利用将改 善我们的生活环境。文献[14]提出了以粉煤灰为 骨架材料,K₂CO₃为相变材料,制备了定型复合相变 储热材料,得到了最佳的粉煤灰与K₂CO₃的质量比。 这些研究表明,固体废弃物作为骨架材料在试验中 是可行的。为了不对环境造成影响,对人们生产生 活中产生的废弃物加以消耗并且提高其热物性,本 研究利用一种常见的城市废弃物——废旧混凝土 作为骨架材料,将硝酸盐作为相变材料,通过冷压 缩-热烧结法制备出一种定型复合相变储热材料。 制备不同质量比的废旧混凝土/硝酸盐,然后对这些 复合材料进行测验检查。对最优复合材料的热物 性和化学相容性进行表征,分析骨架材料与相变材 料之间的性能。研究结果表明,利用废旧混凝土作 为骨架材料的定型复合相变储热材料具有较好的 可行性。本研究为废旧混凝土回收利用提供了新 选择,减轻了环境污染。

1 材料与方法

1.1 原材料

本试验中,相变材料为NaNO₃(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),骨架材料为废旧混凝土(北京某高校拆除建筑物),以聚乙烯醇溶液(质量分数为3%)为烧结剂,有助于定型相变储热材料的成型。

1.2 定型复合相变储热材料制备

本试验采用冷压缩-热烧结法制备定型复合相 变储热材料,其制备流程如图1所示,制备方法 如下。

(1)将所需用量废旧混凝土放入高速粉碎机



Fig. 1 Process of the synthesis method

(FS-100, 鹤壁万博仪器有限公司) 中粉碎 90 s 使其成粉。

(2)将NaNO₃在高速粉碎机中粉碎20s,得到粉 末状相变材料,放入干燥箱(202-3AB,天津泰斯特 仪器有限公司)以便进行下一步试验,干燥温度为 120℃。

(3)用电子分析天平(ME104, Mettler Toledo, 0.1 mg),按照预设的质量比称量粉末状废旧混凝土 和粉末状硝酸钠。

(4)在行星式球磨机(KE2L,启东市宏宏仪表设 备厂)中以200 r/min的速度搅拌骨架材料和相变材 料30 min,得到混合粉末。

(5)将上述混合粉末中加入聚乙烯醇溶液后, 在玛瑙坩埚中进行混合,得到复合粉末。

(6)将 0.9 g复合粉末加入膜具,在压力机 (MSY-50,青岛孚润汽车维修设备有限公司)上压 片,压力为6 MPa,保压 3 min。得到复合材料,用于 烧结。

(7)将上述所得复合材料在空气氛围下马弗炉 (SX2-5-12A,苏州九联科技有限公司)中烧结,烧结 步骤如下。

1) 马弗炉从室温到225 ℃,升温速率为10 ℃/min。

2) 马弗炉从 225~280 ℃, 升温速率为 5 ℃/min, 保温 0.5 h。

3)马弗炉从280~340℃,升温速率15℃/min,保温2.0h。

4)打开马弗炉炉门,自然冷却至室温,完成 烧结。

将上述制备好的定型复合相变储热材料放入 干燥箱以便进行下一步试验,干燥温度为180℃。 不同比例的硝酸盐/废旧混凝土复合相变储热材料 情况见表1。

1.3 最优比例筛选

烧结后不同质量比的硝酸盐/废旧混凝土复合 材料样品如图2所示。通过目测观察,不同质量比 的复合材料出现了不同程度的变形和硝酸盐泄漏。 由图2可以看出,硝酸钠的质量分数为60%时,样品 严重变形。所以只考虑硝酸钠质量分数在60%以 下的样品。在所有样品中质量比为5:5时,成型最 表1 不同比例的复合相变储热材料情况

Tab. 1 Performance of the phase-change heat-storage composite with different proportions										
项目	复合材料									
	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6	CC7	CC8	CC9	CC10
ω (硝酸钠)/%	30.00	60.00	57.50	52.50	50.00	47.50	45.00	42.50	40.00	35.00
ω(废旧混凝土)/%	70.00	40.00	42.50	47.50	50.00	52.50	55.00	57.50	60.00	65.00
ω(聚乙烯醇)/%	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
烧结后目视检查	Ν	S	L	L	Ν	L	Ν	L	Ν	L

注:S表示严重渗漏变形;L表示低泄漏、低变形;N表示无渗漏和变形。

好且不漏盐。在复合材料中,混凝土的孔隙用来容 纳液相熔盐,在毛细管作用力下液相熔盐会被吸附 在孔隙中。熔盐在复合材料中所占比例增加时,毛 细管力难以克服重力,造成相变材料下表面有熔盐 泄漏。通过对比不同质量比的定型相变储热材料 外观,得出硝酸盐/废旧混凝土最佳质量比为5:5。



1.4 表征方法

在本次试验中,通过同步热分析仪 STA 449 F3 (德国,NETZSCH)对定型复合相变储热材料的熔 点、相变潜热和比热进行表征。试验过程中采用高 纯氮气(99.999%)作为保护气体和吹扫气体。在氮 气气氛下,以20 K/min的速率进行3次加热-冷却循 环。利用激光闪射分析法(LFA457,NETSCH)分析 了高纯度氮气(99.999%)作为保护气体和吹扫气体 时复合材料的热扩散率,由此可以计算定型复合相 变储热材料的导热系数。

用扫描电子显微镜(SU8000,Hitachi)对定型复合相变储热材料的微观形貌进行了表征。

通过X射线衍射仪Bruker D2(德国,Bruker AXS)对样品进行测试,采用Cu靶,扫描角度范围为5°~90°,扫描间隔为0.02°来对定型复合相变储热材料的化学相容性进行表征。

2 结果与讨论

2.1 化学相容性

硝酸钠、CC5和废旧混凝土的X射线衍射法 (XRD)图谱如图3所示。将样品粉末化后,在X射 线衍射仪上使用Cu靶,管电压30kV、管电流10mA 进行扫描,扫描范围为5°~90°。从图3中分析可知, 废旧混凝土中有SiO₂、硅酸盐矿物相,硝酸钠的衍射 峰是硝酸钠相,CC5样品中的衍射峰除废旧混凝土 和硝酸钠相的衍射峰外没有其他衍射峰出现,说明 硝酸钠与废旧混凝土只是物理上结合在一起,并没 有发生化学反应。





为了进一步验证废旧混凝土与硝酸钠的化学 相容性,从热力学角度分析2种物质烧结过程中是 否发生化学反应。吉布斯自由能可以判断恒温、恒 压过程下能否自发进行反应。以下是废旧混凝土 组分与硝酸钠可能发生的反应:

$$2NaNO_{3}(l) + Al_{2}O_{3}(s) = 2NaAlO_{2} + NO_{2}(g) + NO(g) + O_{2}(g),$$
(1)
$$2NaNO_{3}(l) + Fe_{2}O_{3}(s) = 2FeO(s) + Na_{2}O(s) + Na_{2}O(s)$$

$$2NO_2(g) + O_2(g), (2)$$

$$2NaNO_{3}(l) + CaO(s) = Ca(NO_{3})_{2}(l) + Na_{2}O(s), (3)$$

$$4NaNO_3(l) + 2SiO_2(s) = 2Na_2SiO_3(s) + 4NO_2(g) +$$

 $O_2(g)$, (4)

2NaNO₃(l) + MgO(s) = Mg(NO₃)₂(l) + Na₂O(s)₀ (5) 上述反应的吉布斯自由能通过下式进行计算:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \tag{6}$$

式中: ΔG 是吉布斯自由能,kJ; ΔH 是焓,kJ;T为热力 学温度,K; ΔS 是熵,kJ/K。 将上述方程式进行分析,得到废旧混凝土各组 分与NaNO₃反应的吉布斯自由能,如图4所示。随 着温度不断升高,各条曲线呈线性变化,不论曲线 增长还是降低,在20~400℃范围内,废旧混凝土中 各组分与NaNO₃的吉布斯自由能均大于零。说明废 旧混凝土与硝酸钠没有发生化学反应,两者相容性 良好,和XRD图谱中得到的结论一致。





2.2 微观结构分析

为展示硝酸钠与废旧混凝土的分布情况,通过 电子显微镜(SEM)对样品微观结构进行表征。烧结 后废旧混凝土与硝酸钠质量比为5:5时的SEM图像 (纵截面)如图5所示。分析可得,废旧混凝土与 NaNO₃分布均匀,两相结合良好。废旧混凝土孔隙 被硝酸钠占据,两者紧密结合,在毛细作用力的作 用下形成稳定结构。



图 5 CC5的SEM图像(纵截面) Fig. 5 SEM image of CC5(longitudinal section)

2.3 定型相变储热材料传热性能分析

热扩散率通过激光闪射法进行测量。本试验 是使用激光闪射法对样品进行热扩散率测量,激光 闪射法的原理就是在设定的恒定温度下,通过激光 源在瞬间发射一束光脉冲到样品下表面,样品下表 面吸收能量升温并向上表面传递热量。同时使用 红外检测器检测相应部位即可生成热扩散率和时 间关系。测试时在坩埚内表面均匀喷涂石墨后放 入样品,间隔40℃进行测量,测量温度的范围为119~ 400℃。取3次测量值的平均值进行曲线绘制,得到 CC5的热扩散率与温度关系曲线,如图6所示。由 图可知,CC5样品的热扩散率随温度升高呈上升趋 势,热扩散率在240℃时降低,这种现象可能由 NaNO₃固-固相变引起;在300℃时增加,可能由 NaNO₃固-液相变引起。在320℃时热扩散率为 0.06 mm²/s。

定型复合相变储热材料的导热系数可通过热 扩散率和比热容计算为

$$\lambda = \alpha(T) \times \rho(T) \times c_p(T), \qquad (7)$$

式中: λ 为导热系数, W/(m·K); α 为热扩散率, mm²/s; ρ 为密度,kg/m³; c_{μ} 为定压比热容, J/(kg·K)。

复合材料的 α 取平均值 0.051 5 mm²/s, c_p 取 0.99 kJ/(kg·K), ρ取2 135.23 kg/m³。

由图6可知,随温度的升高导热系数变大,导热 系数最小值为0.09 W/(m·K),最大为0.14 W/(m·K)。 增大的原因是固态硝酸钠由于温度升高转变为液 态,硝酸钠固-固相变和固-液相变使导热系数有较 大提升。复合材料中硝酸钠为液态时的比热比固 态时提高了2.74%。





2.4 储热性能分析

CC2, CC5和NaNO₃的差示扫描量热法(DSC)曲线如图7所示。分析得到硝酸钠的熔点为 309.3℃,熔化潜热为174.13kJ/kg;定型复合相变 储热材料CC5的熔点为307.1℃。复合相变材料潜 热较低的原因可能是复合相变材料在烧结前的冷 压缩过程中,废旧混凝土对相变材料产生微观结构 的影响。CC2,CC5的比热容对比如图8所示。由图 可知,硝酸钠在复合材料中质量占比和比热容成正 比,质量占比越大比热容越高。在硝酸钠为固态 时,温度升高时,复合材料的比热容也随之升高。 硝酸钠完全转化为液态时,比热容曲线变为平缓。





对于本次研究中的材料,通过储热密度来表征 该材料的储热能力,储热密度可通过下式计算^[15]

$$Q_{\mathrm{T}} = (1 - \omega) \int_{T_{\mathrm{st}}}^{T_{\mathrm{n}}} c_{\mathrm{ps}} \mathrm{d}T + \omega \left(\int_{T_{\mathrm{st}}}^{T_{\mathrm{mp}}} c_{\mathrm{ss}} \mathrm{d}T + \Delta L + \int_{T_{\mathrm{mp}}}^{T_{\mathrm{n}}} c_{\mathrm{ls}} \mathrm{d}T \right), \tag{8}$$

式中: Q_{T} 为复合材料的储热密度,kJ/kg; ω 为相变材料的质量分数; T_{mp} 为相变材料熔点温度,K; T_{st} 为起始温度,K; T_{ft} 为终止温度,K; c_{ss} 为骨架材料的比

热容,kJ/(kg·K); c_{ss} 为相变材料固态比热容,kJ/(kg·K); c_{ls} 为相变材料液态比热容,kJ/(kg·K); ΔL 为相变熔 盐在固-液相变时的潜热值,kJ/kg。

在同步热分析仪上测得复合材料比热容,取其 平均值为0.990 kJ/(kg·K),固态硝酸钠的比热容为 1.798 kJ/(kg·K),液态硝酸钠的比热容为1.812 kJ/(kg·K)。在温度范围为100~400 ℃时,计算可得 CC5的储热密度为505.90 kJ/kg。

CC5不同温度范围的储能密度曲线如图9所 示。由100℃为基点,间隔25℃计算储能密度。由 图可知,储能密度随着温度的升高线性增大。没有 达到相变温度时,定型相变储热材料只有显热蓄热 无潜热蓄热,储热密度低。在250℃左右储热密度 骤然增大的原因是硝酸钠开始进行固-固相变,当 硝酸钠固-液相变时,定型复合相变储热材料的储 热密度达到最高,具有最佳储热性能。



3 结论

本文以城市固体废旧混凝土为骨架材料,硝酸 钠为相变材料制备的定型复合相变储热材料。通 过XRD,SEM,DSC和激光闪射法对定型复合相变储 热材料性能进行表征,得到以下结论。

(1)相变材料硝酸钠与废旧混凝土两者之间仅 为物理结合无化学反应发生,有极好的化学相 容性。

(2) 硝酸钠在废旧混凝土中质量分数为50% 时, 定型复合材料成型最好且没有熔盐泄漏。

(3)当硝酸钠含量在废旧混凝土中质量分数为50%时,复合材料的相变潜热为31 kJ/kg,导热系数为0.14 W/(m・K)。在温度范围为100~400 ℃时,计算可以得到CC5的储热密度为505.90 kJ/kg。

参考文献:

[1]李昭,李宝让,陈豪志,等.相变储热技术研究进展[J].化 工进展,2020,39(12):5066-5085.

LI Zhao, LI Baorang, CHEN Haozhi, et al. State of the art review on phase change thermal energy storage technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (12):5066-5085.

[2]钟声远,赵军,李浩,等.基于城市功能区划分的分布式相 变蓄热站热经济性分析[J].华电技术,2020,42(4): 23-30.

ZHONG Shengyuan, ZHAO Jun, LI Hao, et al. Thermal economy analysis of distributed phase change heat storage stations based on urban functional zoning [J]. Huadian Technology, 2020, 42(4):23–30.

- [3]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.
- [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. DOI: 10.1016/j. apenergy.2019.113806.
- [5]ZHU J Q, LI R G, ZHOU W B, et al. Fabrication of Al₂O₃-NaCl composite heat storage materials by one-step synthesis method [J]. Journal of Wuhan University of Technology -Mater.Sci.Ed., 2016, 31:950–954.
- [6]JIANG Z, LENG G, YE F, et al.Form-stable LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-Ca (NO₃)₂/calcium silicate composite phase change material (PCM) for mid - low temperature thermal energy storage [J]. Energy Conversion & Management, 2015, 106: 165-172.
- [7] JIANG F, ZHANG L, JIANG Z, et al.Diatomite-based porous ceramics with high apparent porosity: Pore structure modification using calcium carbonate [J]. Ceramics International, 2019, 45(5):6085–6092.
- [8]LENG G H, QIAO G, JAING Z, et al. Micro encapsulated & form - stable phase change materials for high temperature thermal energy storage [J]. Applied Energy, 2018, 217(1): 221-232.

- [9]DENG Y, LI J, QIAN T, et al. Preparation and characterization of KNO₃/diatomite shape - stabilized composite phase change material for high temperature thermal energy storage [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(2):198-203.
- [10]QIN Y, LENG G, YU X, et al. Sodium sulfate diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage[J].Powder Technology, 2015, 282: 37-42.
- [11]QIAN T, LI J, MIN X, et al. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 98:34-45.
- [12]LIU S, YANG H. Composite of coal-series kaolinite and capric-lauric acid as form-stable phase-change material[J]. Energy Technology, 2015, 3(1):77–83.
- [13]LI Y, GUO B, HUANG G, et al. Characterization and thermal performance of nitrate mixture/SiC ceramic honeycomb composite phase change materials for thermal energy storage[J].Applied Thermal Engineering, 2015, 81: 193-197.
- [14]WANG T, ZHANG T, XU G, et al. A new low-cost hightemperature shape-stable phase change material based on coal fly ash and K₂CO₃[J].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 206. https://doi.org/10.1016/j. solmat. 2019. 110328.
- [15]LI Q, CONG L, ZHANG X, 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.DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110511.

(本文责编:张帆)

作者简介:

熊亚选(1977—),男,河南原阳人,教授,博士,从事高温 熔盐储热方面的研究(E-mail:xiongyaxuan@bucea.edu.cn)。

```
胡子亮(1997—),男,河北石家庄人,在读硕士研究生,
从事固体储热方面的研究(E-mail:872971547@qq.com)。
```

```
王辉祥(1997—),男,河南郑州人,在读硕士研究生,从
事固体储热方面的研究(E-mail:whx754137921@163.com)。
```

```
药晨华(1997—),男,山西临汾人,在读硕士研究生,从
事固体储热方面的研究(E-mail;ych1261072340@163.com)。
```

```
宋超宇(1998—),女,山西长治人,在读硕士研究生,从
事固体储热方面的研究(E-mail:1807931498@qq.com)。
```

丁玉龙(1962—),男,江苏海安人,教授,英国皇家工程 院院士,博士,从事储能方面的研究。