

Fabrication and characterization of form-stable solar salt/steel slag composite phase change material for thermal energy storage

Yan WANG^{1,2}, Yun HUANG^{1,2*}, Hua YAO^{1,2}, Xianggui XU¹, Qiao HUANG^{1,2}, Junlei WANG^{1,2}, Pusheng MA³, Junsheng WANG³

1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

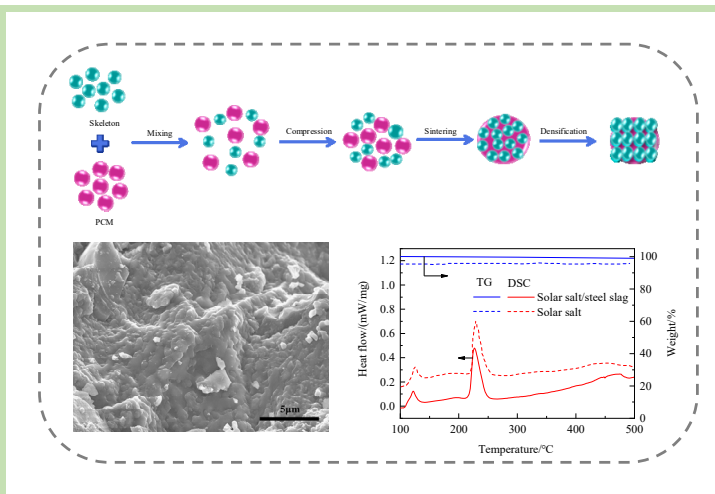
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Future Iron & Steel Research Institute of Ansteel Group Corporation, Beijing 102211, China

Abstract: Renewable energy has been actively developed due to the global energy shortage and environmental pollution. The technology of thermal energy storage (TES) is the key to deal with the instability of new energy. Because of its advantages of high heat storage density and wide operating temperature range, molten salts have attracted extensive attention in the medium and high temperature ranges. A form-stable solar salt/steel slag composite phase change material (PCM) was developed in this work for solving the problems of leakage, poor heat transfer performance and high

cost of molten salts. The optimum mass ratio of steel slag and molten salt (solar salt) was obtained as 5:5. The microstructure, thermal property and chemical compatibility of the composites were characterized subsequently by scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric–differential scanning calorimeter (TG–DSC), laser flash analysis (LFA) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results showed that there was no leakage as the composite material keeps good shape and compact microstructure. The composite material showed good chemical compatibility between molten salt and steel slag. The latent heat was 64.0 kJ/kg, the thermal energy storage density was 945 kJ/kg (100~500 °C) and the thermal conductivity was up to 2.23 W/(m·K). Thus, the developed solar salt/steel slag composite PCM is not only of interest to the large-scale application of thermal energy storage, but also provide an excellent option for waste recycling in steel industry.

Key words: thermal energy storage; steel slag; form-stable composite PCM; material preparation



收稿: 2020-03-20, 修回: 2020-05-18, 网络发表: 2020-06-10, Received: 2020-03-20, Revised: 2020-05-18, Published online: 2020-06-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号: 21975262); 中国科学院洁净能源先导科技专项(编号: XDA21070302); 多相复杂系统国家重点实验室自主研究课题(编号: MPCs-2019-A-10); 国家重点研发计划项目(编号: 2017YFB0903601)

作者简介: 王燕(1993-), 女, 山东省菏泽市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: wangyan18@ipe.ac.cn; 黄云, 通讯联系人, E-mail: yunhuang@ipe.ac.cn.

引用格式: 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. 过程工程学报, 2021, 21(3): 332–340.

Wang Y, Huang Y, Yao H, et al. Fabrication and characterization of form-stable solar salt/steel slag composite phase change material for thermal energy storage (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(3): 332–340, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220096.

太阳盐/钢渣定型复合相变储热材料的制备与性能研究

王燕^{1,2}, 黄云^{1,2*}, 姚华^{1,2}, 徐祥贵¹, 黄巧^{1,2}, 王君雷^{1,2}, 马普生³, 王军生³

1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 鞍钢未来钢铁研究院, 北京 102211

摘 要: 全球范围内的能源短缺和环境污染问题迫使人们积极开发可再生新能源。储热技术是解决新能源不稳定性问题的关键技术。相变材料是重要的储热介质之一。熔盐相变材料因其储热密度高, 可操作温度范围广的优势, 成为储热材料领域研究的热点。为解决熔盐液相易泄漏、低导热和高成本的问题, 选择钢渣为基体材料, 制备了太阳盐/钢渣定型复合相变储热材料, 并通过扫描电子显微镜(SEM), 热重-差示扫描量热法(TG-DSC), 闪射法导热仪(LFA)和 X 射线衍射仪(XRD)对复合材料的微观结构、热性能和化学相容性进行了测试与表征。结果表明, 钢渣与熔盐质量比 5:5 的复合材料定型效果最优。复合材料结构紧密; 钢渣与熔盐化学相容性良好; 复合材料潜热为 64.0 kJ/kg, 100~500 °C 内储热密度为 945 kJ/kg, 热导率高达 2.23 W/(m·K)。太阳盐/钢渣复合相变储热材料不仅有利于储热技术的大规模应用, 而且为钢铁工业废弃物回收利用提供了良好的参考, 对节约资源、保护环境以及提高经济效益具有重要的意义。

关键词: 相变储热; 钢渣; 定型复合熔盐; 材料制备

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)03-0332-09

1 前言

随着世界人口急剧增加和生产力的高度发展, 随之而来的是对能源的大量需求。过度开发有限的化石能源已造成全球能源短缺和生态环境破坏^[1-3]。太阳能等清洁能源受到越来越多的关注^[4-8]。然而可再生能源的间歇问题, 使其无法作为稳定连续的能源被大规模开发利用^[9-11]。储能材料能够将富余的能量储存起来, 待需要的时候再释放出来, 是缓解能源供需不匹配问题的关键^[12-14]。熔盐类相变储热材料应用温度范围广, 储热密度高, 热稳定性强且成本低, 是储热材料领域研究的热点^[15-17]。

相变材料熔化后的泄漏问题是其应用过程的一大挑战。通过一种基体材料对相变材料进行微封装, 进而制得定型复合储热材料是减少泄漏的有效途径。Leng 等^[16]以 NaCl-KCl 共晶盐为相变材料, 硅藻土为封装材料, 合成了高温复合储热材料。复合材料中, 二元共晶盐成功地封装在硅藻土中, 熔盐泄漏显著减少。Jiang 等^[18]以 LiNO₃-NaNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂ 为相变材料, 硅酸钙为结构支撑材料, 制备了具有高储热密度和强热稳定性的定型复合相变材料。导热性差是熔盐储热材料的另一缺点。膨胀石墨具有发达的孔隙和强导热性, 是复合材料的理想载体。李彦等^[19]用膨胀石墨作为载体, 与

LiNO₃-KNO₃ 二元硝酸盐混合制得复合储热材料, 发现混合熔盐可较好地渗入到膨胀石墨的多孔骨架结构中, 且整体分散较为均匀。膨胀石墨的加入不仅为复合材料提供了结构支撑而且提高了样品的热导率。Tian 等^[20]采用浸渍法制备了二元共晶氯化物(NaCl-CaCl₂)/膨胀石墨复合材料, 其导热系数比纯二元共晶氯化物约高 701.1%。Saranprabhu 等^[21]研究了掺杂纳米氧化镁对太阳盐热导率的影响, 得出当氧化镁添加量为 0.25wt%时, 可将热导率提高 17.5%。王振宇^[22]研究了掺杂纳米二氧化硅对熔盐比热、潜热以及热导率的增强效果, 同时对增强机理做出了解释。虽然导热增强剂的添加能提高材料传热性能, 但石墨、纳米粒子等势必会提高制备成本且工艺复杂。因此, 亟需开发热导率高, 经济性好的基体材料。

钢渣是炼钢过程中排出的渣, 按冶炼炉型的不同可分为转炉渣、平炉渣和电炉渣, 主要由硅、铝、钙、镁等元素的氧化物组成, 其熔点高(可达 1100 °C)、热稳定性强^[23]。我国钢渣产量高但利用率低, 大部分被堆放或填埋, 造成了严重的环境污染。钢渣满足基体材料热稳定性强的要求, 且成本低, 如果以钢渣作为相变材料的载体, 对于提高资源利用率, 保护环境及降低储热材料制备成本具有重要的意义。Wang 等^[24]研究了两种电弧炉渣(电炉渣的一种)的热物理性能。结果显示, 两种渣

的平均比热容为 $0.82 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 与二氧化硅、氧化镁和硅藻土等传统基体材料差别较小; 热导率为 $1.70 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 低于二氧化硅等基体材料^[25], 但高于石蜡、水合盐和熔融盐相变材料; 钢渣成本低, 仅是二氧化硅的 9%, 膨胀石墨的 2.5%。因此, 钢渣是一种具有潜力的基体材料。方圆等^[26]利用钢渣对石蜡定型封装制得改性钢渣然后与橡胶复合制得钢渣基相变储能型丁苯橡胶, 复合材料具有良好的相变储热性能。Zhang 等^[27]制备的改性钢渣基石蜡储热材料可循环使用 100 次, 热稳定性良好。张浩等^[28]以改性钢渣微粉为壁材、石蜡为芯材制备改性钢渣基相变微粉。结果显示, 改性钢渣基相变微粉可使混凝土的水化温度降低 5.6°C 。以上研究多以石蜡为主要储热材料, 工作温度低, 不适用于太阳能等中高温应用领域, 中高温领域钢渣基复合熔盐储热材料的报道较少。Ortega-Fernandez 等^[29]研究了钢渣与熔盐(60wt% NaNO_3 +40wt% KNO_3)之间的腐蚀性, XRD 表征结果显示, 与钢渣直接接触后的熔盐没有出现除熔盐之外的衍射峰。由此可说明, 钢渣和熔盐间具有较好的相容性。

在太阳能光热系统中, 应用较多的是由 60wt% NaNO_3 和 40wt% KNO_3 组成的二元熔盐, 也称太阳盐^[21]。本工作以太阳盐为相变材料, 钢渣为基体材料, 采用混合烧结法制备了钢渣基定型复合熔盐相变储热材料, 并对其热物理性能进行了测试与分析。太阳盐/钢渣定型复合相变储热材料及其制备方法, 可为低成本储热材料的研究以及钢渣资源化利用新途径的选择提供参考, 对储能技术可持续发展具有重要意义。

2 实验

2.1 材料与试剂

NaNO_3 和 KNO_3 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 钢渣(转炉渣, 鞍钢集团有限公司)。

2.2 实验设备与分析仪器

HC-07040 玛瑙研钵(北京中镜科仪技术有限公司), DZF-6050 干燥箱(上海一恒科技有限公司), XS-204 分析天平(Mettler Toledo), XYM-ZP 压片模具(天津金孚伦有限公司), FYD-40-A 台式压片机(北京鑫磊腾达仪器设备有限公司), SK-G08165 管式烧结炉(天津中环电炉股份有限公司)。

通过 BX51M 金相显微镜(美国 OLYMPUS 公司)测定 NaNO_3 和 KNO_3 的粒径分布。通过 Mastersizer 2000

激光粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司)测定钢渣的粒径分布。通过 AXIOS X 射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰 PANalytical B.V. 公司)测试钢渣的化学成分。通过 X Pert PRO MPDX 射线衍射仪(XRD, 英国马尔文仪器有限公司)表征钢渣的物相组成。通过 JSM-7800 扫描电子显微镜(SEM, 日本电子、JSM-7001F+INCA X-MAX, 日本电子)表征复合材料的微观结构。

采用 STA449 F3 热重-差示扫描量热仪(德国 NETZSCH)测定材料的熔点、潜热和质量变化。测量时取约 10 mg 粉末装入测试专用氧化铝坩埚中, 然后放入热分析仪中。设置测试温度为 $30\sim 500^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。吹扫气和保护气为氩气, 流量分别为 20 和 60 mL/min。测试所得 DSC 曲线峰值温度为材料相变温度, 曲线峰值下的面积为材料的潜热。采用 LFA 467 HyperFlash 闪射法导热仪(德国 NETZSCH)测得复合材料比热容和热扩散系数。测量前, 将待测材料制备成直径为 12.7 mm, 厚度 1~2 mm 的圆柱体试样并在样品的顶部和底部均匀地喷涂石墨。

2.3 实验方法

2.3.1 太阳盐和钢渣的准备

首先分别将 NaNO_3 , KNO_3 于玛瑙研钵中研磨 60 min。将研磨后的熔盐放入干燥箱中于 120°C 下干燥 6 h, 然后将干燥后的 NaNO_3 和 KNO_3 以质量比 6:4 混合均匀, 得到太阳盐混料。钢渣原料在烘箱 120°C 下干燥 6 h 后用于进一步制备和测试。

2.3.2 太阳盐/钢渣复合相变材料的制备

首先将太阳盐与钢渣分别按 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 的质量比进行机械混合, 得到 9 种复合材料混料。依次称取 1~1.2 g 不同配比的复合材料混料于压片模具中, 然后使用台式压片机压片, 压力设为 20 MPa, 油缸内径为 120 mm, 保压时间为 2~3 min, 然后脱模, 获得直径 15 mm, 厚度 2~3 mm 的圆柱形复合材料坯体。将制得的复合材料坯体置于陶瓷坩埚中, 并放入管式烧结炉中于空气气氛下密闭烧结。所有材料烧结升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。为使熔盐充分熔化, 设置烧结温度高于熔点 $20\sim 30^\circ\text{C}$, 即 $250\sim 270^\circ\text{C}$, 保温时间 90 min, 待自然冷却至室温后取出, 得到 9 种复合材料样品。图 1 为复合材料制备过程微观机理示意图。基体材料和相变材料机械混合, 然后外加压力, 得到复合材料压片坯体, 最后将复合材料坯体加热烧结, 使相变材料熔化, 最终得到定型复合储热材料。

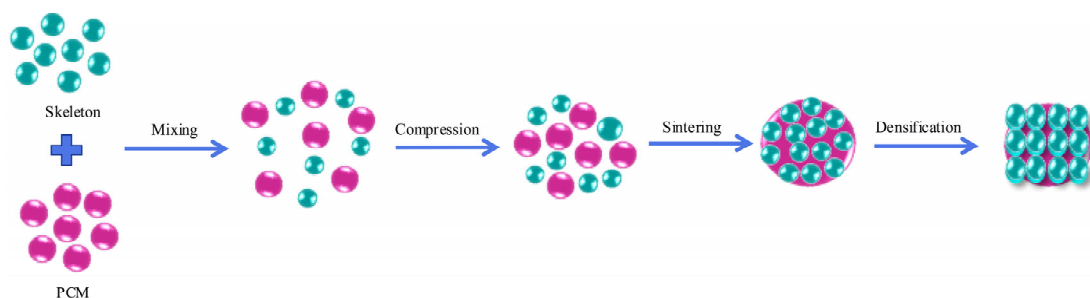


图1 复合材料制备过程微观机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the microscopic mechanism of composite material preparation

3 结果与讨论

3.1 太阳盐/钢渣复合材料最佳配比确定

图2为烧结后不同配比的太阳盐/钢渣复合材料样品。通过观察发现,不同质量配比的复合材料出现程度不一的变形和泄漏。随复合材料配比(太阳盐:钢渣)从9:1, 8:2, 7:3, 6:4到5:5, 复合材料形状保持越来越好;钢渣与熔盐质量比5:5时,形状成型度最优,这一阶段中熔盐是复合材料的主要成分。复合材料结构中液相熔盐与孔隙中液滴相类似,主要受重力和表面张力作用,重力使液滴脱离孔隙,表面张力使液滴吸附在孔隙中。贺丽萍等^[30]研究了液滴的形成和脱落过程,当液滴重量达到临界值时会脱离孔隙,在复合材料中则表现为相变材料的泄漏。因此,随熔盐比重减小,可能由于熔盐自身重力越来越小,而钢渣含量不断增加,所以孔隙越来越多,对熔盐的吸附性增强,熔盐与钢渣的结合越来越紧密,熔盐泄漏越来越少,复合材料的形貌越来越好。随复合材料配比从5:5, 4:6, 3:7, 2:8到1:9, 复合材料出现开裂,且开裂程度随钢渣含量增加逐渐增大。根据Ondracek^[31]对熔盐/陶瓷基储热材料的研究,复合材料出现开裂可能是由于钢渣相对含量的提高削弱了材料抵

抗热应力的能力。即由于钢渣含量增加导致孔隙增加,降低了材料的弹性应力,而熔盐含量少,致使与钢渣间的结合强度减弱,使复合材料难以抵抗孔隙内气体的热膨胀力。

通过9种比例复合材料的形貌对比得出,太阳盐和钢渣的最佳质量比为5:5。

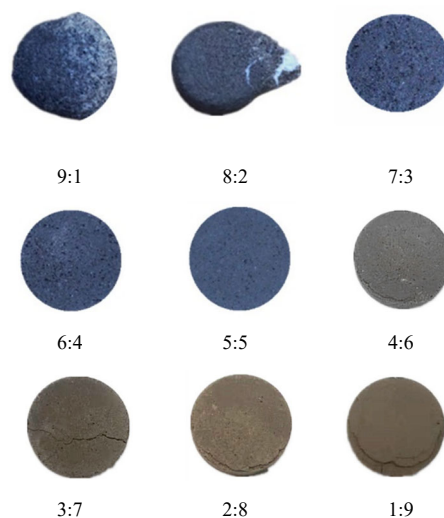


图2 不同配比太阳盐/钢渣复合材料样品

Fig.2 Photographs of solar salt/steel slag composite materials

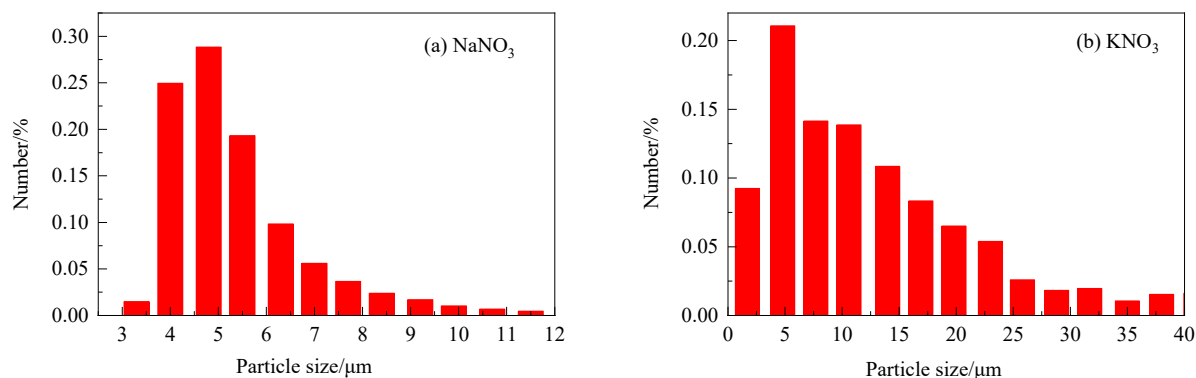


图3 太阳盐粒径分布

Fig.3 Particle size distributions of solar salt

3.2 粒径分析

图 3 为测得的硝酸盐粒径分布情况,可以看出,硝酸盐粒径范围为 3~40 μm ,符合样品的预期粒径。图 4 为测得的钢渣粒径分布情况,可以看出钢渣的粒径大部分在 10~100 μm 。基体的粒径对复合材料的结构和热性能有较大的影响。Li 等^[32]研究了两种粒径的氧化镁(3~5 μm 和 270~1700 μm)基体材料对熔盐复合材料微观结构和热物理性能的影响。结果表明,复合材料具有紧密的结构,良好的导热性和机械强度,并且基体材料粒径越小,复合材料的结构越稳定。钢渣粒径处于文献研究的粒径范围之内,因此,钢渣用作基体材料有望获得具有良好定型结构和热性能的复合熔盐储热材料。

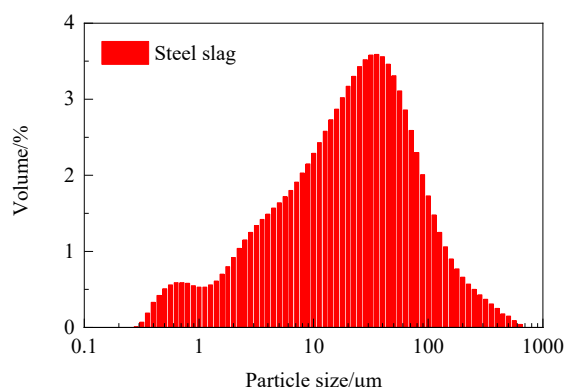


图 4 钢渣粒径分布

Fig.4 Particle size distribution of steel slag

3.3 化学成分和物相组成分析

图 5 为钢渣化学成分测试结果,可以看出,钢渣主要由 Ca, Si, Fe, Al 及 Mg 的氧化物组成。图 6 为钢渣的 XRD 表征结果,通过分析得出,钢渣中有 Al_2SiO_5 (硅酸铝, Aluminum silicate)、 Ca_2SiO_4 (斜硅钙石, Larnite)、 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ (镁硅钙石, Merwinite)、 Na_4SiO_4 (原硅酸钠, Tetrasodium orthosilicate)、 $\text{CaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$ (黑柱石, Ilvaite)等多种矿物相。

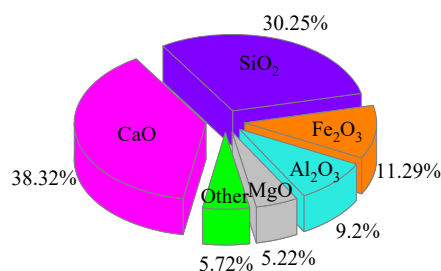


图 5 钢渣化学成分

Fig.5 Chemical composition of steel slag

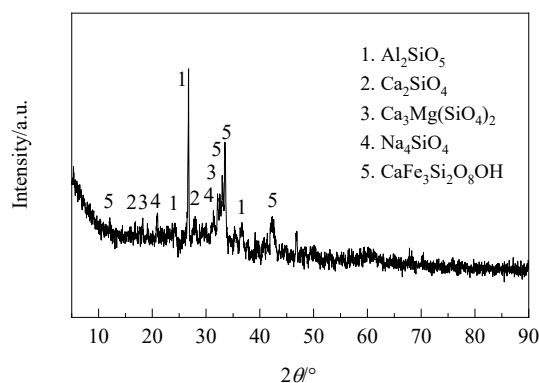
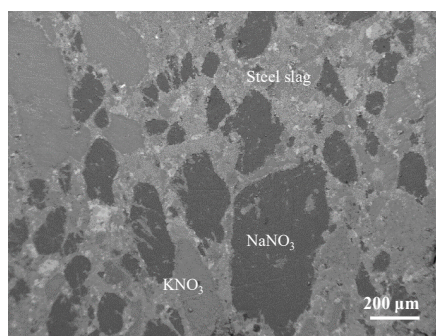


图 6 钢渣 XRD 图谱

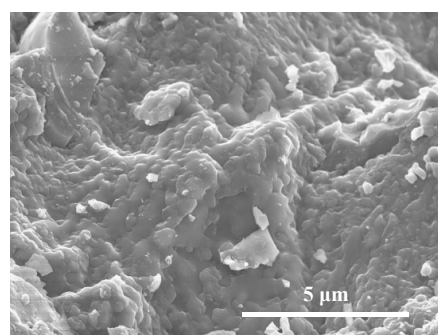
Fig.6 XRD pattern of steel slag

3.4 微观结构分析

为了研究熔盐和钢渣的结构及分布情况,对太阳盐/钢渣(5:5)复合材料截面结构进行了 SEM 测试,结果如图 7(a)所示。从图可看出,钢渣和 NaNO_3 , KNO_3 的整体分布比较均匀,每块钢渣区域周围均有太阳盐的分布。为进一步研究太阳盐/钢渣(5:5)复合材料中熔盐与钢渣的结合情况,对复合材料平面结构进行了 SEM 测试,结果如图 7(b)所示。从图可看出,复合材料微观结构紧密,不再显示硝酸盐的颗粒,也未见钢渣的孔隙。说明钢渣孔隙被熔盐所占据,钢渣与熔盐紧密结合从而形成具有良好定型结构的复合材料。



(a) Section



(b) Plane

图 7 太阳盐/钢渣(5:5)复合材料 SEM 图

Fig.7 SEM images of solar salt/steel slag (5:5) composite material

3.5 储热性能分析

图8为太阳盐/钢渣(5:5)复合储热材料 TG-DSC 测试结果, 分析结果显示, 太阳盐熔点为 243.2°C , 潜热为 147.7 kJ/kg ; 复合材料(5:5)中太阳盐熔点为 235.4°C , 潜热为 64.0 kJ/kg 。复合材料理论潜热可由式(1)^[33]计算。

$$H = wH_s \quad (1)$$

式中, H 为复合材料理论潜热(kJ/kg), w 是太阳盐质量分数, H_s 是太阳盐潜热(kJ/kg)。根据计算得出太阳盐/钢渣(5:5)复合材料潜热理论值为 73.8 kJ/kg , 高于实际测量值, 其原因可能是由于钢渣的存在使得熔盐的结构发生了变化。另外从 TG 曲线看出, 太阳盐/钢渣(5:5)复合材料在 $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内质量未见明显变化, 热稳定性良好, 可使用温度达 500°C 。

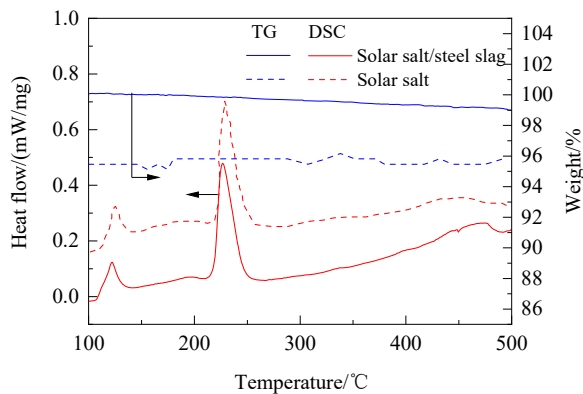


图8 太阳盐和太阳盐/钢渣(5:5)复合储热材料的 TG-DSC 曲线

Fig.8 TG-DSC curves of solar salt and solar salt/steel slag (5:5) composite heat storage material

储热密度代表单位质量内材料的储热能力, 是评价储热材料的重要参数, 包括显热和潜热。通过式(2)^[33]可计算太阳盐/钢渣复合材料在一定温度范围的储热密度。

$$q = w \int_{t_0}^{t_f} C_{ss} dt + (1-w) \left(\int_{t_0}^{t_f} C_{ms} dt + \Delta h_{mf} + \int_{t_f}^{t_s} C_{ml} dt \right) \quad (2)$$

式中, q 为复合材料储热密度(kJ/kg), w 为基体材料质量分数, C_{ss} , C_{ms} 和 C_{ml} 分别是基体材料、固相熔盐和液相熔盐的比热容($\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$), Δh_{mf} 为熔盐潜热(kJ/kg), t_0 , t_f 和 t_s 分别为初始温度、太阳盐熔点和终止温度($^{\circ}\text{C}$)。钢渣和太阳盐比热容取太阳盐/钢渣(5:5)复合材料平均比热容。通过闪射法导热仪测得太阳盐/钢渣(5:5)复合材料比热容。取三组测试数据的平均值作为最终测试结果。最终得到复合材料平均比热容为 $2.203\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (误差 4.4%)。经过计算, 在 $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内, 太阳盐/钢渣

(5:5)复合储热材料储热密度为 945 kJ/kg 。

3.6 传热性能分析

除了储热性能, 材料的传热性能也是储热材料的评价标准, 热导率越高, 材料的传热速率越大, 储、放热时间越短。通过闪射法导热仪对太阳盐/钢渣(5:5)复合材料热扩散系数进行了测试, 由式(3)^[34]可得到复合材料导热系数。

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (3)$$

式中, λ 为复合材料导热系数($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), α 为热扩散系数(m^2/s), ρ 为复合材料密度(kg/m^3), c_p 为复合材料比热容($\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$)。取三组测试数据的平均值作为最终测试结果。热扩散系数为 $0.511\text{ mm}^2/\text{s}$ (误差 0.40%), 比热容为 $2.203\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (误差 4.4%)。通过测量尺寸, 结合质量得到复合材料的密度, 为 $1.980\text{ g}/\text{cm}^3$ (误差 0.84%)。经计算得出太阳盐/钢渣(5:5)复合材料热导率为 $2.23\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

为了比较太阳盐/钢渣(5:5)复合材料的热导率, 与不同化学组分、不同工作温区和不同储热方式的材料进行了对比, 包括石蜡(低温有机类相变储热材料)、 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (中低温无机水合盐相变储热材料)、水(低温显热储热材料)、硝酸盐(中高温无机熔融盐类相变储热材料)和镁砖(中高温显热储热材料), 结果如图9所示。由图可知, 太阳盐/钢渣(5:5)复合材料的热导率比石蜡热导率 [$0.21\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 高 10 倍以上, 约是硝酸盐 [$0.52\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]、 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [$0.57\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 和水的导热率 [$0.60\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 的 4 倍, 比镁砖 [$1.00\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 高 2 倍。

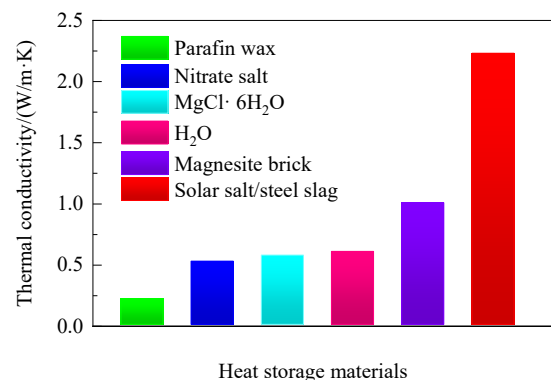


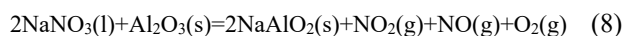
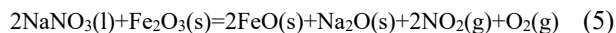
图9 多种储热材料热导率^[35-38]

Fig.9 Thermal conductivity of heat storage materials^[35-38]

3.7 化学相容性分析

熔盐材料与基体材料间的化学相容性对于复合材料的制备至关重要。本工作从理论和实验两个角度探究

太阳盐和钢渣间的化学相容性。理论上,进行热力学计算,通过吉布斯自由能的大小研究熔盐与钢渣组分发生化学反应的可能性。Na 和 K 为同一主族元素,化学性质相似,在此只分析 NaNO_3 的有关化学反应。根据文献[39,40]的研究,可近似将钢渣组分以简单氧化物的形式进行化学相容性的初步分析。高温下, NaNO_3 与钢渣中各化学成分(CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , Al_2O_3)可能的化学反应有:



计算了以上反应在不同温度下的吉布斯自由能,结果如图 10 所示。可以看出,在 200~500℃ 范围内,钢渣与 NaNO_3 反应的吉布斯自由能均大于零,在常压下反应均不能自发进行。但 NaNO_3 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应的吉布斯自由能随温度升高逐渐减小,由此可见,随温度不断升高,反应有可能发生。通过计算得出,式(5), (6)和(8)三个反应的吉布斯自由能分别在 1655℃, 690℃ 和 820℃ 时为负值。

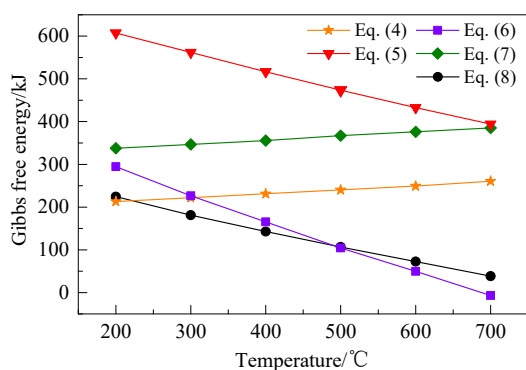


图 10 钢渣组分与 NaNO_3 反应的吉布斯自由能
Fig.10 Gibbs free energy of reactions between steel slag component and NaNO_3

为了进一步探究钢渣与太阳盐的相容性,对太阳盐/钢渣(5:5)复合材料进行了 XRD 表征,结果如图 11 所示。由图可看出, XRD 谱中没有出现除太阳盐和钢渣之外的衍射峰,说明钢渣和太阳盐之间只是物理混合,没有化学反应,具有良好化学相容性。

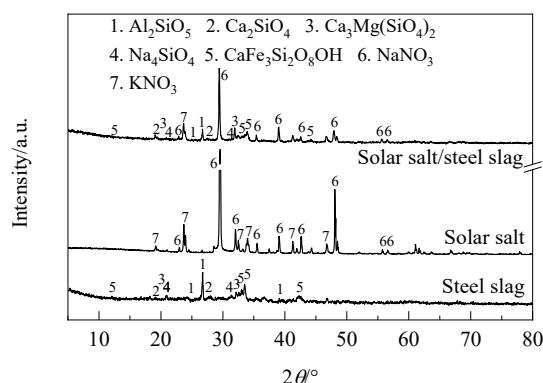


图 11 太阳盐、钢渣和太阳盐/钢渣(5:5)复合材料 XRD 谱
Fig.11 XRD patterns of solar salt, steel slag and solar salt/steel slag (5:5) composite material

4 结论

本工作以太阳盐为相变材料,钢渣为基体材料,采用混合烧结法合成了太阳盐/钢渣定型复合相变储热材料,并对其热物理性能进行了分析,得到如下结论:

- (1) 熔盐与钢渣质量比为 5:5 时,复合材料定型效果最佳,无破裂,微观结构紧密;
- (2) 太阳盐/钢渣(5:5)复合材料潜热为 64.0 kJ/kg, 100~500℃ 区间内储热密度 945 kJ/kg, 热导率为 2.23 W/(m·K);
- (3) 钢渣与熔盐材料之间化学相容性良好。

参考文献

- [1] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, et al. Energy storage: applications and challenges [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 59–80.
- [2] 刘助仁. 新能源: 缓解能源短缺和环境污染的希望 [J]. 国际技术经济研究, 2007, 4: 22–26.
- [3] 张传坤, 牛文东, 赵舒铭, 等. 全球能源短缺调查及思考 [J]. 国网技术学院学报, 2019, 22(2): 36–38.
Zhang C K, Niu W D, Zhao S M, et al. Research and thoughts on global energy shortage [J]. Journal of State Grid Technology College, 2019, 22(2): 36–38.
- [4] Yu H W, Duan J H, Du W, et al. China's energy storage industry: develop status, existing problems and countermeasures [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 71: 767–784.
- [5] 郑志美, 刘泰秀, 刘启斌. 太阳能热化学与燃料电池联合的发电系统 [J]. 工程热物理学报, 2020, 41(11): 2627–2634.
Zheng Z M, Liu T X, Liu Q B. A power generation system with solar thermochemical and fuel cell [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(11): 2627–2634.
- [6] Wang Q, Qiu H N. Situation and outlook of solar energy utilization in Tibet, China [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(8): 2181–2186.

- [7] Barlev D, Vidu R, Stroeve P. Innovation in concentrated solar power [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(10): 2703–2725.
- [8] Tang N N, Zhang Y N, Niu Y G, et al. Solar energy curtailment in China: status quo, reasons and solutions [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 509–528.
- [9] 成昊, 徐丽, 叶芬. 太阳能热发电用储热材料的研究进展 [J]. *山东化工*, 2019, 48(9): 116–117, 124.
Cheng H, Xu L, Ye F. Research progress of heat storage materials for solar thermal power generation [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(9): 116–117, 124.
- [10] McCormick P G, Suehrcke H. The effect of intermittent solar radiation on the performance of PV systems [J]. *Solar Energy*, 2018, 171: 667–674.
- [11] Haikarainen C, Pettersson F, Saxen H. Optimising the regional mix of intermittent and flexible energy technologies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 219: 508–517.
- [12] 冷光辉, 曹惠, 彭浩, 等. 储热材料研究现状及发展趋势 [J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(5): 1058–1075.
Leng G H, Cao H, Peng H, et al. The new research progress of thermal energy storage materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(5): 1058–1075.
- [13] Kilikap S, El E, Yildiz C. Investigation of the effect on the efficiency of phase change material placed in solar collector tank [J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2018, 5: 25–31.
- [14] 冷光辉, 蓝志鹏, 葛志伟, 等. 储热材料研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2015, 4: 119–130.
Leng G H, Lan Z P, Ge Z W, et al. Recent progress in thermal energy storage materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2015, 4: 119–130.
- [15] 路阳, 彭国伟, 王智平, 等. 熔融盐相变储热材料的研究现状及发展趋势 [J]. *材料导报*, 2011, 25(21): 38–42.
Lu Y, Peng G W, Wang Z P, et al. A review on research for molten salt as a phase change material [J]. *Materials Reports*, 2011, 25(21): 38–42.
- [16] Leng G H, Qiao G, Jiang Z, et al. Micro encapsulated & form-stable phase change materials for high temperature thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2018, 217: 212–220.
- [17] 李磊. 熔盐储热技术在光热电站中的应用 [J]. *能源与环境*, 2018, 5: 26, 28.
- [18] Jiang Z, Leng G H, Ye F, et al. Form-stable $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--Ca(NO}_3)_2$ /calcium silicate composite phase change material (PCM) for mid-low temperature thermal energy storage [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 106: 165–172.
- [19] 李彦, 李鹏, 朱群志, 等. 硝酸盐/膨胀石墨复合相变材料的热性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(5): 625–632.
Li Y, Li P, Zhu Q Z, et al. Thermal properties of nitrate/expanded graphite composite phase-change materials [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(5): 625–632.
- [20] Tian H Q, Wang W L, Ding J, et al. Preparation of binary eutectic chloride/expanded graphite as high-temperature thermal energy storage materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 149: 187–194.
- [21] Saranprabhu M K, Rajan K S. Magnesium oxide nanoparticles dispersed solar salt with improved solid phase thermal conductivity and specific heat for latent heat thermal energy storage [J]. *Renewable Energy*, 2019, 141: 451–459.
- [22] 王振宇. 纳米材料强化熔盐传热储热性能与机理研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2019: 55–56.
Wang Z Y. Study on the enhancement mechanism of the heat transfer and the thermal energy storage performance of molten salts by nanoparticle dispersion [D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2019: 55–56.
- [23] Ortega-Fernandez I, Calvet N, Gil A, et al. Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material [J]. *Energy*, 2015, 89: 601–609.
- [24] Wang Y Z, Wang Y, Li H P, et al. Thermal properties and friction behaviors of slag as energy storage material in concentrate solar power plants [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 182: 21–29.
- [25] 冷光辉, 秦月, 叶锋, 等. 硅藻土基复合相变储热材料研究现状 [J]. *储能科学与技术*, 2013, 2(3): 199–207.
Leng G H, Qin Y, Ye F, et al. Recent progress in diatomite based composite phase change materials for thermal energy storage [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, 2(3): 199–207.
- [26] 方圆, 吴旻, 唐刚. 改性钢渣基相变储能型丁苯橡胶的制备及其性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(11): 3669–3673, 3683.
Fang Y, Wu M, Tang G. Preparation of modified steel slag-based phase change energy storage styrene butadiene rubber and its properties [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(11): 3669–3673, 3683.
- [27] Zhang Y B, Liu J C, Su Z J, et al. Preparation of low-temperature composite phase change materials (C-PCMs) from modified blast furnace slag (MBFS) [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 238: 117717.
- [28] 张浩, 杨刚, 龙红明. 改性钢渣基相变微粉的制备与性能 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(6): 1304–1309.
Zhang H, Yang G, Long H M. Preparation and performance of modified steel slag-based phase change powders [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(6): 1304–1309.
- [29] Ortega-Fernandez I, Grosu Y, Ocio A, et al. New insights into the corrosion mechanism between molten nitrate salts and ceramic materials for packed bed thermocline systems: a case study for steel slag and solar salt [J]. *Solar Energy*, 2018, 173: 152–159.
- [30] 贺丽萍, 夏振炎, 姜楠. 低流量微管末端液滴形成及破碎的数值模拟 [J]. *化工学报*, 2011, 62(6): 1502–1508.
He L P, Xia Z Y, Jiang N. Simulation of drop formation and breakup from capillary tube at low flow rates [J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(6): 1502–1508.
- [31] Ondracek G. Microstructure-thermomechanical-property correlations of two-phase and porous materials [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 1986, 15(3/4): 281–313.
- [32] Li C, Li Q, Cong L, et al. MgO based composite phase change materials for thermal energy storage: the effects of MgO particle density and size on microstructural characteristics as well as thermophysical and mechanical properties [J]. *Applied Energy*, 2019, 250: 81–91.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Gil A, Medrano M, Martorell I, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. part 1- concepts, materials and modellization [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 31–55.
- [36] Zhang H, Baeyens J, Caceres G, et al. Thermal energy storage: recent developments and practical aspects [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 1–40.
- [37] Cabeza L F, Castell A, Barreneche C, et al. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3): 1675–1695.
- [38] Agarwal A, Sarviya R M. Characterization of commercial grade paraffin wax as latent heat storage material for solar dryers [J]. *Materials Today-Proceedings*, 2017, 4(2): 779–789.
- [39] 段洋. 混凝土储热材料与硝酸盐的相容性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012: 10–13.
- Duan Y. Study on the compatibility between heat storage concrete [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012: 10–13.
- [40] Motte F, Falcoz Q, Veron E, et al. Compatibility tests between solar salt and thermal storage ceramics from inorganic industrial wastes [J]. *Applied Energy*, 2015, 155: 14–22.