

DOI: 10.19666/j.rfd.202403032

# 兰炭灰固碳对复合相变储热材料性能的影响

熊亚选<sup>1</sup>, 尹心成<sup>1</sup>, 药晨华<sup>2</sup>, 任静<sup>3</sup>, 吴玉庭<sup>4</sup>, 张灿灿<sup>4</sup>, 丁玉龙<sup>5</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.北京市热力集团有限责任公司朝阳第一分公司, 北京 100102;

3.北京中建建筑科学研究院有限公司, 北京 100076;

4.北京工业大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京 100124;

5.伯明翰大学伯明翰储能中心, 伯明翰 B15 2TT)

**[摘要]** 为推动“双碳”战略, 促进工业固废兰炭灰的低成本消纳, 开发新型绿色低碳复合材料, 提出在已有的兰炭灰/硝酸钠复合相变储热材料基础上, 利用兰炭灰进行碳捕捉。对固碳前、后兰炭灰及复合相变储热材料的性能进行研究。结果表明: 兰炭灰碳捕捉的最佳条件为气体组分 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>、通气时间 40 min、加热温度 650 °C; 在最佳实验条件下, 兰炭灰的固碳率达到 29.27%, 所制得的复合相变储热材料固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 的最佳质量比为 5:5, 在 100~380 °C 储热密度达到 288.65 J/g, 拥有更好的机械性能、热稳定性及化学相容性。固碳兰炭灰作为骨架材料制备复合相变储热材料具有较好的可行性, 为工业固废兰炭灰的资源化利用和碳排放处理提供了新的途径。

**[关键词]** 固体废弃物; 骨架材料; 复合材料; 储热性能; 力学性能

[引用本文格式] 熊亚选, 尹心成, 药晨华, 等. 兰炭灰固碳对复合相变储热材料性能的影响[J]. 热力发电, 2024, 53(7): 62-72. XIONG Yaxuan, YIN Xincheng, YAO Chenhua, et al. Effect of semi-coke ash carbon capture on property of phase change composites[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(7): 62-72.

## Effect of semi-coke ash carbon capture on property of phase change composites

XIONG Yaxuan<sup>1</sup>, YIN Xincheng<sup>1</sup>, YAO Chenhua<sup>2</sup>, REN Jing<sup>3</sup>, WU Yuting<sup>4</sup>,  
ZHANG Cancan<sup>4</sup>, DING Yulong<sup>5</sup>

(1.Beijing Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2.Chaoyang First Branch of Beijing District Heating Group Co., Ltd., Beijing 100102, China;

3.Beijing Building Research Institute Co., Ltd. of CSCEC, Beijing 100076, China;

4.Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing Municipality, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

5.Birmingham Center for Energy Storage, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK)

**Abstract:** To achieve the carbon peak and neutrality targets, facilitate low-cost disposal of industrial solid wastes (namely semi-coke ash), and develop new green and low-carbon composite materials, carrying out carbon capture using semi-coke ash is proposed, based on the existing semi-coke ash/sodium nitrate composite phase change heat storage materials. The performance of semi-coke ash and composite phase change heat storage materials before and after carbon sequestration is studied. The results indicate that, the optimal conditions for carbon sequestration in semi-coke ash are: gas composition of 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>, ventilation time of 40 minutes, and heating temperature of 650 °C. Under the optimal experimental conditions, the carbon sequestration rate of semi-coke ash reaches 29.27%. The optimal mass ratio of the resulting composite phase change heat storage material, namely the carbon-sequestered semi-coke ash to NaNO<sub>3</sub> is 5:5. It achieves a heat storage density of 288.65 J/g at 100~380 °C, with better mechanical properties, thermal stability, and chemical compatibility. The use of

收稿日期: 2024-03-08 网络首发日期: 2024-05-21

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (3151001)

Supported by: Key Project of Beijing Natural Science Foundation (3151001)

第一作者简介: 熊亚选 (1977), 男, 教授, 主要研究方向为固废储热和低碳建筑技术, xiongyaxuan@bucea.edu.cn.

carbon-sequestered semi-coke ash as a skeletal material to prepare composite phase change heat storage materials is highly feasible, providing a new approach for the resource utilization and carbon emission treatment of industrial solid wastes, namely semi-coke ash.

**Key words:** solid waste; skeleton material; composite material; heat storage performance; mechanical property

随着金属冶炼行业的不断发展,产生出大量的兰炭灰。目前,对兰炭灰的处理方法仍以填埋为主,此做法对水与土壤的影响较为深重,会造成不可估量的损失。为响应国家的“双碳”战略,加快实现“双碳”目标,对工业废弃物的重新利用,在一定程度上缓解其所带来的一系列生态问题<sup>[1]</sup>。研究人员提出了一种新的思路。利用在可再生能源领域中的储热技术(thermal energy storage, TES)<sup>[2]</sup>,将工业固废进行二次利用,既能有效缓解环境污染问题,又为复合相变储热材料提供新的研究方向<sup>[3]</sup>。根据现有研究,已知可作为骨架材料有 MgO<sup>[4]</sup>、硅藻土<sup>[5]</sup>、Ca(OH)<sub>2</sub><sup>[6]</sup>、膨胀石墨<sup>[7]</sup>、膨胀蛭石<sup>[8]</sup>、高炉矿渣<sup>[9]</sup>、高岭土<sup>[10]</sup>、泡沫金属<sup>[11]</sup>、膨润土<sup>[12]</sup>、赤藓糖醇<sup>[13]</sup>等。这些材料的开发,多数都会对环境和人力物力造成一定的损失,所以一些学者通过对工业废弃物的重复利用,发觉其使用价值,探索出新型骨架材料的获取方式<sup>[14]</sup>。杨会康<sup>[15]</sup>使用锯泥和黄金尾矿 2 种固废与硝酸钠制备新型复合相变储热材料,并证明其具有良好的热稳定性。Xiong 等人<sup>[16]</sup>以工业固废电石渣作为骨架材料,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为相变材料,制备出复合相变储热材料,为电石渣的处理提供了新的思路。张武日<sup>[17]</sup>提出对废电瓷材料的再利用,为建筑节能和农业方面做出了贡献。

CO<sub>2</sub> 排放到环境已经严重影响到了人类的生存环境。而 CO<sub>2</sub> 捕集及封存(carbon dioxide capture and storage, CCS) 技术中的燃烧后捕集技术则是目前对于工业源所产生的 CO<sub>2</sub> 进行吸附较好的一种方法<sup>[18]</sup>。研究表明,工业固废材料中的 CaO 基吸附剂是广泛易得的一种高温 CO<sub>2</sub> 吸附剂。利用矿物质中的活性氧化钙与 CO<sub>2</sub> 的反应,能够实现 CO<sub>2</sub> 的快速捕捉与固定,并得到具有稳定性强的产物,投入到各个领域中使用,得到相关领域学者的广泛关注。其中,一些学者开展了相关研究。田曦等<sup>[19]</sup>利用废旧混凝土固碳,制备出的材料具有良好的固碳效果。杨洋等<sup>[20]</sup>通过制备不同配比的 NaNO<sub>3</sub>/固碳电石渣-钢渣复合相变储热材料,得到固碳率为 24.48% 的成果,证明该材料具有较强的碳捕捉能力。宋超宇等<sup>[21]</sup>提出市政污泥焚烧炉渣作为骨架材料,硝酸钠为相变储热材料,采用冷压缩热烧结法

制备了污泥焚烧炉渣基定型复合相变储热材料,结果证明污泥焚烧炉渣适合作为制备定型复合相变储热材料的骨架材料。

基于本团队前期的研究<sup>[22]</sup>,本文首先对兰炭灰进行碳捕捉的处理,对比固碳前、后兰炭灰的性能变化。以固碳后兰炭灰作为骨架材料,硝酸钠作为相变材料,制备不同配比的复合相变储热材料。验证了固碳和未固碳兰炭灰作为骨架材料制备复合相变储热材料的可行性,为低成本、负碳复合相变储热材料的制备提供理论基础和技术指导。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

实验骨架材料采用购自阳煤集团有限公司的兰炭灰(semi-coke ash, SCA)。根据研究,兰炭的主要成分为 Ca 元素,其次为 Si 及 Fe 元素等。实验采用的相变材料为 NaNO<sub>3</sub> 粉末,购自国药集团化学试剂有限公司,其纯度不低于 99%,熔点为 306.8 °C,密度为 1.882 g/cm<sup>3</sup> (320 °C),熔化潜热(相变焓)为 139.3 J/g。烧结剂为质量分数 3% 的聚乙烯醇(PVA)溶液,其中 PVA 纯度不低于 99%。

### 1.2 碳捕集实验系统及捕集方法

本实验中,采用粒径小于 75 μm 的兰炭灰进行 CO<sub>2</sub> 的捕集。碳捕集工艺流程如图 1 所示。具体制备流程如下:将 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体(北京氩禾玉气体技术有限公司)通过各自的气体流量计(合肥晟节仪表科技有限公司)控制流量,将 CO<sub>2</sub> 气体正向通入混气罐(郑州研科仪器设备有限公司),N<sub>2</sub> 气体侧向通入混气罐,混合得到所需的比例通入碳酸化炉(无锡金盛电热仪表有限公司)中。将碳酸化炉按照预设的温度进行加热,直至温度达到稳定不变。利用分析天平称取 100 mg 兰炭灰平铺置于石英方舟中,将其放在碳酸化炉中的石英管中间位置处,反应进行一定时间后取出石英方舟,待其自然冷却至室温,称取碳捕集后兰炭灰样品的质量,并计算特定反应条件下的固碳率<sup>[19]</sup>。

碳捕集工艺流程的实验条件为气体组分分别按照 15%CO<sub>2</sub>/85%N<sub>2</sub> (体积分数,下同)和 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub> 的比例混合;通气时间分别设置为 20、40、

60 min; 碳酸化炉的温度分别设置为 650、700、750 °C, 进行 18 组对照实验 (表 1)。

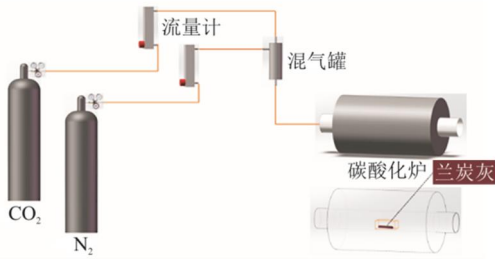


图 1 兰炭灰碳捕集实验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of by carbon capture experiment semi-coke ash

表 1 碳捕集实验条件

Tab.1 Experimental conditions for carbon capture

气体组分	通气时间/min	加热温度/°C
15%CO <sub>2</sub> /85%N <sub>2</sub>	20	650
		700
		750
	40	650
		700
		750
	60	650
		700
		750
20%CO <sub>2</sub> /80%N <sub>2</sub>	20	650
		700
		750
	40	650
		700
		750
	60	650
		700
		750

1.3 固碳前、后兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料的制备

采用冷压缩-热烧结法制备固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料, 工艺流程如图 2 所示。具体操作步骤为: 将固碳兰炭灰样品和 NaNO<sub>3</sub> 样品放入电热恒温干燥箱 (202-3AB, 天津市泰斯特仪器有限

公司) 中, 设置温度为 180 °C, 干燥 6 h。利用分析天平 (ME104, 梅特勒-托利多公司) 按预先设定的质量比称量干燥后的固碳兰炭灰和 NaNO<sub>3</sub>, 将其放入行星式球磨机 (KE-2L, 启东市宏宏仪器设备厂), 以 250 r/min 的转速混合 30 min, 获得复合粉末。取 1.0 g 复合粉末放入内径为 13 mm 的圆柱形模具中, 在液压压力机 (MSY-50, 青岛孚润汽车维修设备有限公司) 上向模具施加 54.0 MPa 的压力并保持 3 min, 获得复合圆柱体。将复合圆柱体放入马弗炉 (SX2-5-12A, 苏州九联科技有限公司), 以 2 °C/min 的升温速率从室温加热至 100 °C, 保持该温度 30 min 从而除去样品中残留的水分, 然后设置马弗炉以 2 °C/min 的升温速率从 100 °C 加热至 340 °C, 然后保温 2 h, 最后关闭马弗炉, 待复合圆柱体自然冷却至室温, 得到复合相变储热材料样品。

该材料按照文献[22]的方法进行制备。重复上述实验步骤, 按照表 2 中的配比, 制备 6 组不同固碳兰炭灰与 NaNO<sub>3</sub> 质量比的复合相变储热材料样品, 依次编号为 C-SN1—C-SN6。按照表 3 中的配比, 制备 6 组不同兰炭灰与 NaNO<sub>3</sub> 质量比的复合相变储热材料样品, 依次编号为 SN1—SN6, 作为对照实验样品。

表 2 不同配比样品的详细情况

Tab.2 Details of samples with different proportions

样品名称	C-SN1	C-SN2	C-SN3	C-SN4	C-SN5	C-SN6
固碳兰炭灰质量分数/%	40.0	50.0	55.0	60.0	65.0	70.0
NaNO <sub>3</sub> 质量分数/%	60.0	50.0	45.0	40.0	35.0	30.0

表 3 不同配比对照样品的详细情况

Tab.3 Details of reference samples with different proportions

样品名称	SN1	SN2	SN3	SN4	SN5	SN6
兰炭灰质量分数/%	40.0	50.0	55.0	60.0	65.0	70.0
NaNO <sub>3</sub> 质量分数/%	60.0	50.0	45.0	40.0	35.0	30.0

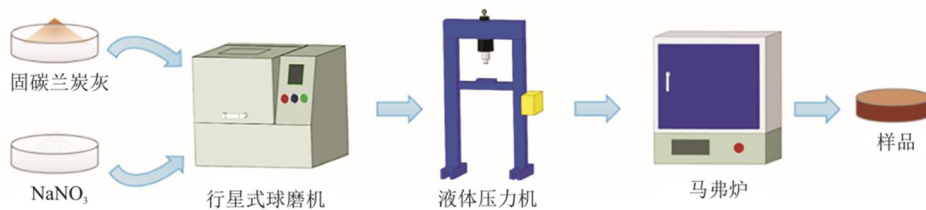


图 2 固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料的制备工艺流程

Fig.2 Preparation process of carbon fixation semi-coke ash/NaNO<sub>3</sub> composite phase change heat storage material

## 2 实验结果与分析

### 2.1 气体组分对兰炭灰固碳性能的影响

为探寻气体组分对兰炭灰捕碳性能的影响,保持反应温度和反应时间不变的条件下,改变气体组分研究其对实验结果的影响。设置条件为:反应温度为 650 °C,反应时间为 40 min,在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 体积配比的条件下为 15%CO<sub>2</sub>/85%N<sub>2</sub> 和 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub> 的条件下,碳捕集后兰炭灰的 XRD 图谱如图 3 所示。根据数据结果可得,兰炭灰通过对碳的捕集之后,其主要组分仍然是 CaO,但可以观察到 CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰(图 3 中紫色框处)。由图 3 可以看出,20%CO<sub>2</sub> 条件下,碳捕集后兰炭灰中的 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰强度比 15%CO<sub>2</sub> 条件下强。根据实验结果计算得出,20%CO<sub>2</sub> 条件下兰炭灰的固碳率为 29.27%,15%CO<sub>2</sub> 条件下兰炭灰的固碳率为 25.48%。孙浩<sup>[23]</sup>证实了 CO<sub>2</sub> 分压力的提高,能够促进碳酸化反应的进行,且增大了 CO<sub>2</sub> 通过产物层的扩散力。20%CO<sub>2</sub> 条件比 15%CO<sub>2</sub> 条件下 CO<sub>2</sub> 分压力高,因此,在 20%CO<sub>2</sub> 条件下,一方面,实验过程中碳酸化反应的速率较快;另一方面,在反应进行一段时间后,CO<sub>2</sub> 通过兰炭灰颗粒表面生成的 CaCO<sub>3</sub> 层的能力也比 15%CO<sub>2</sub> 条件下强。综合上述 2 个因素,在本节实验中,当气体组分为 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub> 时,兰炭灰拥有较好捕捉碳的能力。

### 2.2 通气时间对兰炭灰固碳性能的影响

为探寻通气时间对兰炭灰捕碳性能的影响,则保持反应温度和气体组分不变的条件下,改变通气时间研究其对实验结果的影响。设置条件为:反应温度为 650、700、750 °C,气体组分为 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>,在通气时间分别为 20、40、60 min 的条件下进行实验。以反应温度为 650 °C,气体组分为 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub> 的实验结果为例进行分析,该条件下碳捕集后兰炭灰中 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰的强度并没有随着通气时间的延长而增强。固碳率随通气时间的变化如图 4 所示。实验加热温度为 650 °C 时,当通气时间超过 40 min 后,由于 CO<sub>2</sub> 无法继续与兰炭灰中的 CaO 进行反应,但材料仍处于 650 °C 的高温条件下,兰炭灰表面的部分 CaCO<sub>3</sub> 开始分解<sup>[24]</sup>,导致在 60 min 时,兰炭灰的固碳率略低于其在 40 min 时的固碳率,这与不同通气时间下 CaCO<sub>3</sub> 衍射峰的强度分析结果一致;当加热温度为 700 °C 时,兰炭灰的固碳率随通气时间的变化与 650 °C 时相同。当加热温度为 750 °C 时,兰炭灰在 20~60 min 的固碳

速率明显受到了 CaCO<sub>3</sub> 包裹层的影响,但整个过程中并未出现产物 CaCO<sub>3</sub> 分解的现象,这是由以下 2 方面原因造成的:1) 通气 40 min 时,750 °C 下兰炭灰的固碳率低于 650 °C 和 700 °C,故此温度下 CaCO<sub>3</sub> 包裹层的厚度较薄,CO<sub>2</sub> 分子在包裹层中的扩散距离较短,导致 CO<sub>2</sub> 分子通过包裹层的扩散速度相应增加;2) 750 °C 下, CaCO<sub>3</sub> 包裹层的分解速率比 650 °C 和 700 °C 温度下快,导致包裹层不断出现变得更薄的趋势,这也增加了 CO<sub>2</sub> 分子通过包裹层的扩散速度。二者综合作用,导致在 750 °C 下,通气 40~60 min, CaO 与 CO<sub>2</sub> 的反应量大于产物 CaCO<sub>3</sub> 的分解量,兰炭灰的固碳率仍以缓慢的速率增加。兰炭灰固碳率的最大值出现在反应温度 650 °C、通气时间 40 min 的条件下,因此,40 min 为本实验的最佳通气时间。

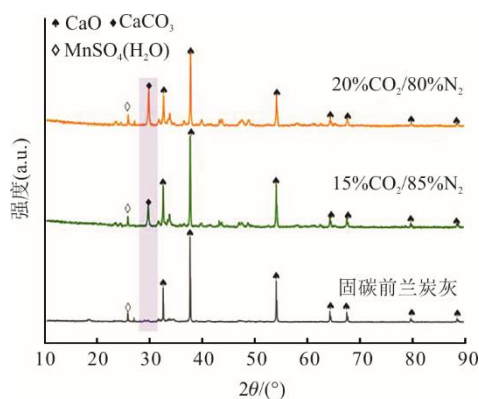


图 3 650 °C、40 min 时不同气体组分碳捕集后兰炭灰的 XRD 曲线

Fig.3 XRD patterns of the semi-coke ash after carbon capture with different gas components at 650 °C and 40 min

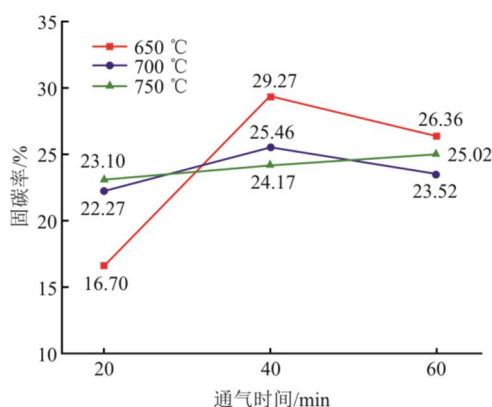


图 4 兰炭灰固碳率随通气时间的变化

Fig.4 Changes of carbon fixation rate of the semi-coke ash with ventilation time

### 2.3 加热温度对兰炭灰固碳性能的影响

为探寻加热温度对兰炭灰捕碳性能的影响,则保持通气时间和气体组分不变的条件下,改变加热

温度研究其对实验结果的影响。设置条件为：气体组分为20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>，通气时间为20、40、60 min，在加热温度分别为650、700、750 °C的条件下，对实验结果进行分析。

从图4可以看出：当通气时间为20 min时，750 °C下兰炭灰的固碳率最高，为23.10%；但当通气时间延长到40 min时，650 °C下兰炭灰的固碳率最高，为29.27%。这是由于在CaO的碳酸化反应过程中，反应温度对离子转移和CaO晶体结构都有很大的影响，分子扩散速率和碳酸化反应速率随着反应温度的升高而加快。因此，当反应时间同为20 min时，温度最高（750 °C）的条件下，兰炭灰的固碳率最高。但随着反应的进行，20 min时固碳率较高的条件（700 °C、750 °C）下，兰炭灰的进一步碳酸化反应受到表面生成物（CaCO<sub>3</sub>）的严重阻碍；反而20 min时固碳率较低的条件（650 °C）下，兰炭灰的碳酸化反应能够持续进行，直至40 min时，兰炭灰固碳率的最大值出现在加热温度650 °C下。因此，本实验选取650 °C为最佳加热时间。

综上所述，气体组分20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>、通气时间40 min、加热温度650 °C为本实验中兰炭灰碳酸化反应的最佳条件。

## 2.4 固碳前、后兰炭灰性能对比

### 2.4.1 宏观形貌变化

兰炭灰碳捕集前、后的宏观形貌如图5所示。从图5中可以看出，碳捕集实验前，兰炭灰呈深褐色，碳捕集实验后，兰炭灰颜色较之前变浅。这是由于碳捕集后兰炭灰表面生成大量白色晶体的CaCO<sub>3</sub>，致使深褐色兰炭灰的宏观颜色变浅。



图5 兰炭灰碳捕集前、后的宏观形貌

Fig.5 Macro morphology of the semi-coke ash before and after carbon capture

### 2.4.2 物相变化

兰炭灰碳捕集前、后的XRD图谱如图6所示。

由图6可知，碳捕集前兰炭灰的主要衍射峰出现在2θ为32.5°、38.0°、54.5°等处，均为CaO的衍射峰，但在碳捕集后的兰炭灰中明显观察到CaCO<sub>3</sub>的衍射峰，CaO的衍射峰相对减弱，且没有发现其它新物相。这表明，兰炭灰可以用作CaO基吸附剂对工业源CO<sub>2</sub>进行捕集、封存。

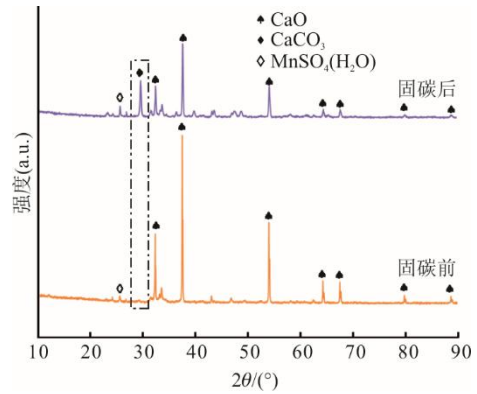


图6 兰炭灰碳捕集前、后的XRD曲线

Fig.6 XRD patterns of the semi-coke ash before and after carbon capture

### 2.4.3 孔结构变化

兰炭灰碳捕集前、后的孔结构数据见表4。根据表4数据对比得出，兰炭灰颗粒的孔结构数据有显地减小。经分析，在碳捕集实验过程中，一方面，兰炭灰表面的CaO与CO<sub>2</sub>反应生成CaCO<sub>3</sub>；另一方面，CO<sub>2</sub>通过扩散进入兰炭灰颗粒内部，与内部CaO发生反应。这导致了兰炭灰表面和内部颗粒孔隙的填充。因此，在碳捕集实验后，兰炭灰颗粒的比表面积、孔体积以及平均孔径都有一定程度地下降。

表4 兰炭灰碳捕集前、后的孔结构数据

Tab.4 Pore structure data of the semi-coke ash before and after carbon capture

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/(mL·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
碳捕集前	3.908 4	0.018 2	14.706 2
碳捕集后	1.316 9	0.015 9	11.124 5

### 2.4.4 微观形貌变化

兰炭灰碳捕集前、后的微观形貌如图7所示。由图7可知，经过碳捕集后，兰炭灰颗粒表面的凹凸不平或粗糙度得到了改善，颗粒变得更加饱满。多孔材料在碳捕集过程中，CO<sub>2</sub>分子会与多孔材料表面和内部孔隙中的活性位点发生相互作用，形成化学键，从而将CO<sub>2</sub>分子固定在材料表面和孔隙中。这导致孔隙的大小和分布发生变化，从而使得多孔

材料的微观结构变得更加紧密，导致材料的孔隙率下降，同时比表面积也会有所改变。这也与孔结构变化的分析结果一致。其次，选取测试样品的随机区域，对 Ca、C 元素映射图进行扫描，表征结果如图 8 所示。

从兰炭灰碳捕集前、后的 Ca 元素和 C 元素分布情况可以看出：碳捕集实验前，兰炭灰中的 C 元素很少，分布零散，Ca 元素较多，且分布均匀；碳捕集实验后，兰炭灰中 Ca 元素的相对含量下降，而 C 元素的相对含量明显升高。

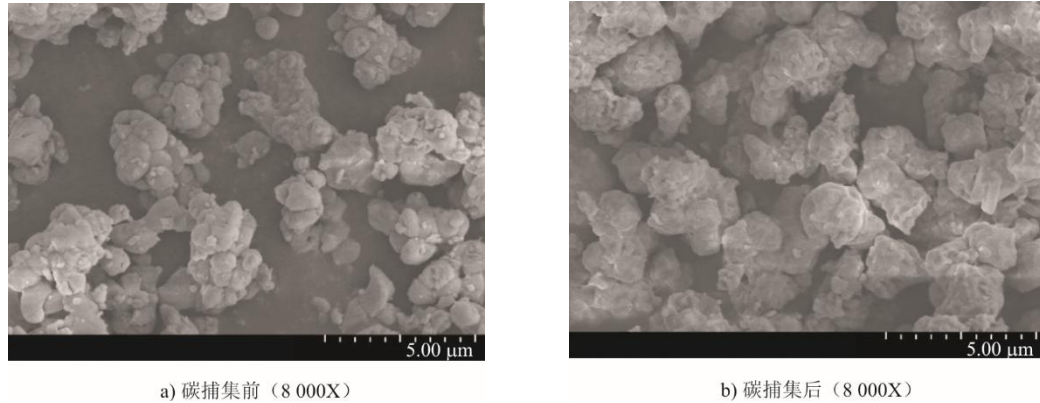


图 7 兰炭灰碳捕集前、后的 SEM 图像  
Fig.7 SEM images of the semi-coke ash before and after carbon capture

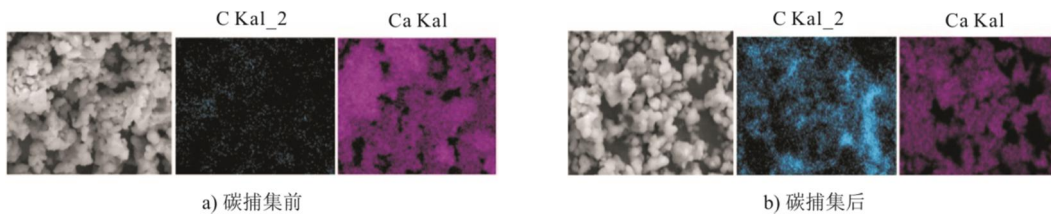


图 8 兰炭灰碳捕集前、后的 EDS 元素映射图像  
Fig.8 EDS element mapping images of the semi-coke ash before and after carbon capture

## 2.5 固碳前、后兰炭灰/ $\text{NaNO}_3$ 复合相变储热材料性能对比

### 2.5.1 宏观形貌分析

图 9 为固碳前、后的兰炭灰/ $\text{NaNO}_3$  复合相变储热材料样品。样品 SN1 和 C-SN1 经烧结后发生断裂，一些相变材料 (phase-change materials, PCM) 从底部渗出，这是因为当 PCM 质量分数超过最佳比例时，复合相变储热材料中骨架材料形成的孔隙不足以容纳多余的 PCM。当温度降低后，渗出的 PCM 在样品的下表面凝固。固碳前、后的兰炭灰所制成的储热材料皆有此共性。

当  $\text{NaNO}_3$  与固碳前、后的兰炭灰的质量比为 5:5 时，样品 SN2 与 C-SN2 烧结后形貌完好，没有出现形变和熔盐泄漏现象。这表明，当  $\text{NaNO}_3$  与固碳前、后的兰炭灰的质量比为 5:5 时，骨架材料形成的孔隙可以容纳最高烧结温度下的液态 PCM。当 PCM 的质量分数进一步降低时，液态 PCM 不足以填充骨架材料中的孔隙，便不会出现熔盐泄露的现

象，更有利于样品烧结成型。据研究表明，PCM 质量分数越低，复合相变储热材料的潜热越低，因此，初步认为样品 SN2 和 C-SN2 具有最佳的热性能。

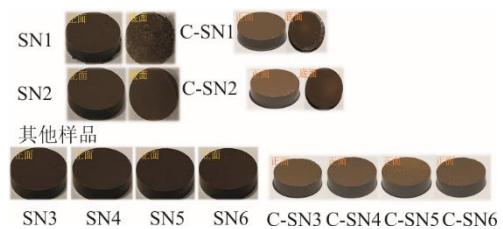


图 9 不同配比的固碳前、后兰炭灰/ $\text{NaNO}_3$  复合相变储热材料样品

Fig.9 Samples of pre-carbon and post-carbon semi-coke ash/ $\text{NaNO}_3$  composite phase change thermal storage materials with different proportions

### 2.5.2 储热性能分析

图 10 为  $\text{NaNO}_3$ 、样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2、C-SN3 的热流曲线，它们的熔点  $t$  依次为 302.7、301.2、300.8、300.0、302.1、301.3、300.7  $^{\circ}\text{C}$ ，潜热值  $r$  分别为 139.30、83.27、70.21、67.43、88.56、

75.84、70.93 J/g。6种样品的熔点明显低于 $\text{NaNO}_3$ ，根据研究表明，样品中骨架材料质量分数的增加降低了PCM的结晶度，PCM结晶度降低有利于其在较低温度下开始相变，因此，6种样品的熔点均低于 $\text{NaNO}_3$ 。实验所测温度范围内骨架材料始终处于固态，因此，骨架材料含量增加会导致复合相变储热材料的潜热减小。其次， $\text{NaNO}_3$ 质量分数的减少，降低了复合相变储热材料的潜热。这是因为本实验中，骨架材料仅为显热储热，只有PCM( $\text{NaNO}_3$ )会发生相变，进行潜热储热。

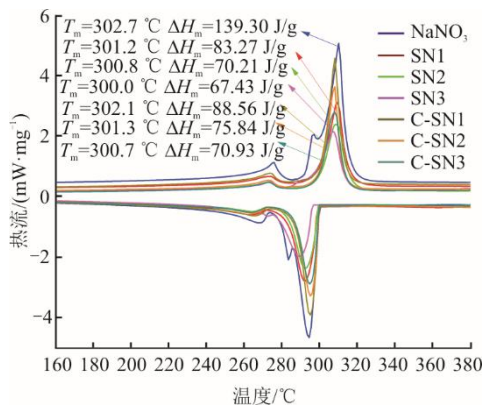


图 10  $\text{NaNO}_3$ 、样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2 和 C-SN3 的热流曲线

Fig.10 Heat flow curves of  $\text{NaNO}_3$  and samples SN1, SN2, SN3, C-SN1, C-SN2 and C-SN3

图 11 为  $\text{NaNO}_3$ 、样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2 和 C-SN3 的比热容。无论样品处于怎样的状态，随着骨架材料质量分数的增加，样品的比热容明显降低。结合实际烧结出的样品的宏观形貌和比热容的角度考虑，样品 SN2 和 C-SN2 为本实验的最佳对照的配比样品。以 100 °C 为基点，计算<sup>[22]</sup>样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2、C-SN3 的储热密度如图 12 所示。由图 12 可以看出，样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2、C-SN3 的储热密度在 100~380 °C 温度范围内依次减小。这是由于，复合相变储热材料的储热密度包括潜热和显热 2 部分，其潜热和比热均随着 PCM 质量分数的降低而减小。因此，复合相变储热材料的储热密度随着 PCM 质量分数的降低而减小。然而，样品 SN1 和 C-SN1 经烧结后出现明显的破碎和熔盐泄露现象。考虑到实际工程应用，从储热密度来看，样品 SN2 和 C-SN2 为本实验的最佳配比对照样品，其储热密度在温度为 380 °C 时分别达到 325.91 J/g 和 288.65 J/g。

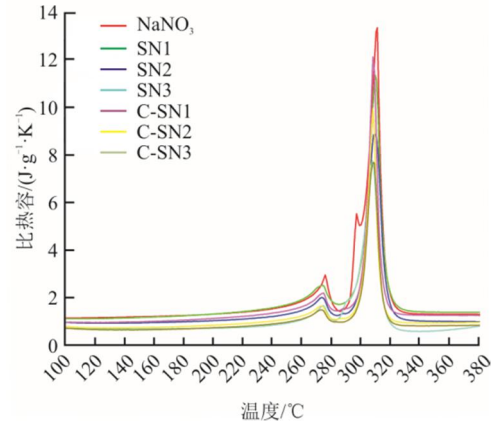


图 11  $\text{NaNO}_3$ 、样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2 和 C-SN3 的比热容曲线

Fig.11 Specific heat capacity curves of  $\text{NaNO}_3$  and samples SN1, SN2, SN3, C-SN1, C-SN2 and C-SN3

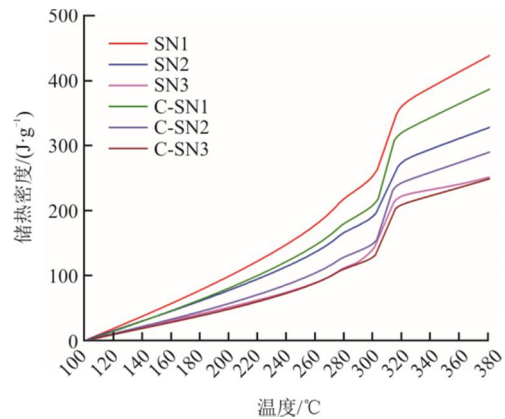


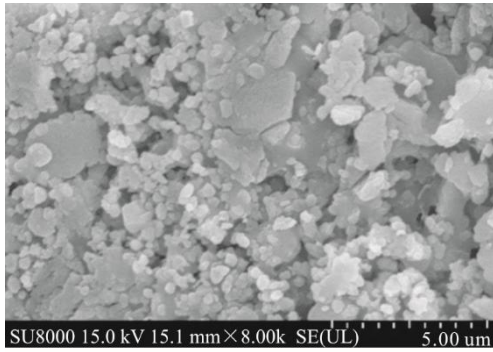
图 12 样品 SN1、SN2、SN3、C-SN1、C-SN2 和 C-SN3 的储热密度

Fig.12 Heat storage density of samples SN1, SN2, SN3, C-SN1, C-SN2 and C-SN3

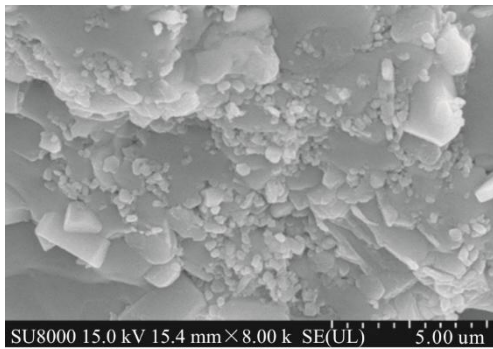
### 2.5.3 微观形貌分析

图 13 显示了样品 SN1 和 SN2 的微观形貌。从图 7a)所示的纯兰炭灰中观察到许多多孔结构。从图 13a)可以看出，由于样品 SN1 中 PCM 质量分数过高，大量  $\text{NaNO}_3$  在烧结过程中冲向样品表面，样品中局部出现大量大孔，该现象导致样品 SN1 经烧结后开裂。从图 13b)可以看出，样品 SN2 经历烧结后，内部仍然致密，PCM 与骨架材料紧密结合，这表明骨架材料颗粒适当地包裹了 PCM。

固碳后的兰炭灰和样品 C-SN2 的微观形貌如图 14 所示。从固碳兰炭灰(图 14a))中可以看出，骨架材料颗粒之间有大量孔隙。而样品 C-SN2(图 14b))中，PCM 与骨架材料充分结合，填充了骨架颗粒之间的孔隙。这表明，样品 C-SN2 经历烧结过程之后，内部保持致密，骨架材料颗粒很好地封装了 PCM。

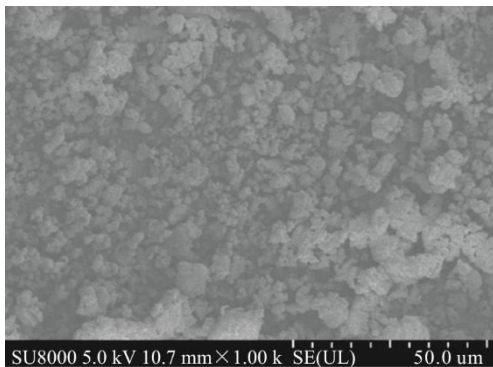


a) 样品SN1 (8 000X)

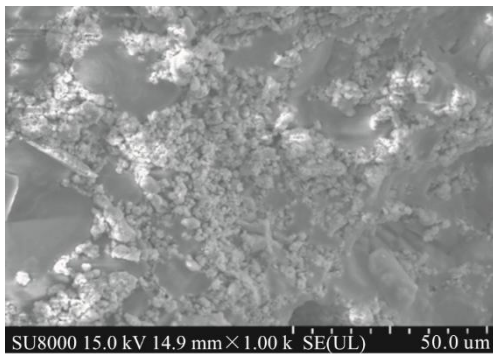


b) 样品SN2 (8 000X)

图 13 样品 SN1 和 SN2 的 SEM 图像  
Fig.13 SEM images of sample SN1 and SN2



a) 固碳兰炭灰 (1 000X)



b) 样品C-SN2 (1 000X)

图 14 固碳兰炭灰和样品 C-SN2 的 SEM 图像  
Fig.14 SEM images of the carbon-fixed semi-coke ash and sample C-SN2

### 2.5.4 化学相容性分析

NaNO<sub>3</sub>、样品 C-SN2 和固碳前、后兰炭灰的 XRD 表征结果如图 15 所示。根据本团队前期的研究<sup>[22]</sup>可以得出，兰炭灰与 NaNO<sub>3</sub> 之间保持着良好的化学相容性。对比固碳后兰炭灰的结果，可以看出，固碳兰炭灰中的主要衍射峰为 CaO 和 CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰，NaNO<sub>3</sub> 的 XRD 曲线中都是 NaNO<sub>3</sub> 的衍射峰。样品 C-SN2 中，在 2θ=30°附近，NaNO<sub>3</sub> 的衍射峰与 CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰重合。样品 C-SN2 中的所有衍射峰均来自固碳兰炭灰和 NaNO<sub>3</sub>，并未发现新的矿物相。这表明，在制备固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料样品的过程中，固碳兰炭灰与 NaNO<sub>3</sub> 之间保持着良好的化学相容性。

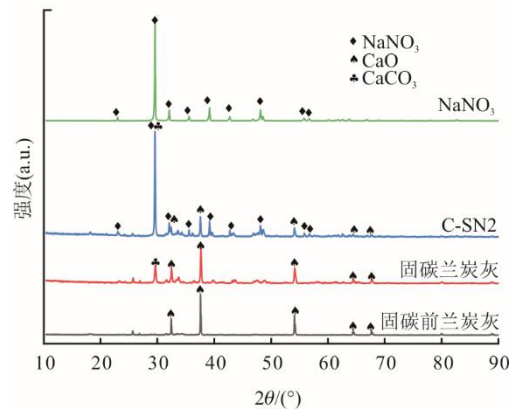


图 15 固碳前后兰炭灰、NaNO<sub>3</sub> 和样品 C-SN2 的 XRD 曲线  
Fig.15 XRD patterns of carbon-fixed semi-coke ash, NaNO<sub>3</sub> and sample C-SN2

### 2.5.5 机械性能分析

抗压强度是表征复合相变储热材料在不受侧面束缚的情况下，所能承受的最大压力指标。图 16 为样品抗压强度随 NaNO<sub>3</sub> 质量分数的对比曲线。研究表明，加入 PCM 后，所有测试样品的抗压强度均高于纯兰炭灰，且随着 NaNO<sub>3</sub> 质量分数的增加，复合相变储热材料样品的抗压强度先增大后减小，样品 SN3 的抗压强度达到最高的 115.45 MPa。这是因为骨架材料和 PCM 的质量配比对复合相变储热材料的机械性能有明显影响，PCM 之间、骨架材料颗粒之间以及 PCM 与骨架材料颗粒之间存在界面力，由于 PCM 质量分数过多，在施压过程中，复合相变储热材料样品从 PCM 内部断裂。随着 PCM 质量分数降低，PCM 与骨架材料颗粒表面的相互作用（界面力）对 PCM 分子之间的相互作用产生正面影响，该现象增加了复合相变储热材料样品宏观破碎的难度，即抗压强度增加。当 PCM 质

量分数低于最佳占比时,在复合相变储热材料烧结过程中,PCM 体积缩小,复合相变储热材料样品内部的骨架材料颗粒之间出现孔隙结构,从而降低了复合相变储热材料样品的抗压强度。样品 SN2 的抗压强度达到 96.98 MPa,样品 C-SN2 的抗压强度达到 113.75 MPa,此 2 种样品的抗压强度虽然不是该样品中抗压性能最好的,但都通过了 GB50010—2010 标准中 C80 级混凝土的抗压强度要求。则此 2 种样品为最佳配比样品。通过对样品 SN2 和 C-SN2 的对比,可以观察到固碳后的复合相变储热材料的抗压性能要高于未固碳的材料,结果表明固碳对该样品的抗压性能有明显提升。

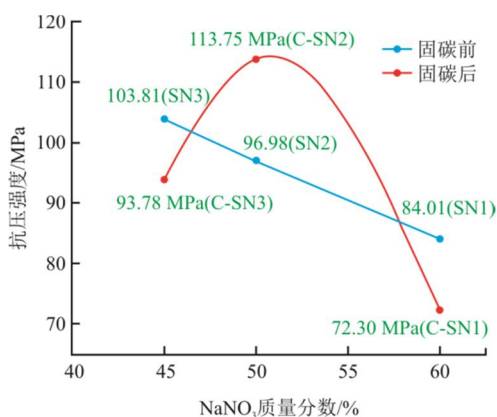


图 16 固碳前、后样品抗压强度与  $\text{NaNO}_3$  质量分数的关系对比

Fig.16 The relationship between compressive strength and  $\text{NaNO}_3$  mass fraction of the samples before and after carbon sequestration

### 2.5.6 加热/冷却循环热稳定性分析

综合以上分析,本实验最佳配比为样品 C-SN2 的比例。利用自制的冷热循环实验台对质量为 0.972 6 g 的样品 C-SN2 进行了 500 次冷热循环。循环过程中,每隔 100 次对样品的形貌和质量进行 1 次记录。500 次冷热循环过程中样品 C-SN2 的质量变化如图 17 所示。样品 C-SN2 经过 200 次冷热循环后,表面出现白点,但在 500 次冷热循环后,白点逐渐消失。这可能是在冷热循环过程中,部分 PCM 经过多次熔化/凝固后聚集在样品表面,形成“白点”,但对其继续进行冷热循环后,PCM 又逐渐进入样品内部,“白点”逐渐消失。整个循环过程中,样品没有出现坍塌、炸裂等现象,形貌保持完好。其次,500 次冷热循环过程中,样品 C-SN2 的质量几乎没有变化,仅从循环前的 0.972 6 g 变为 500 次冷热循环后的 0.972 0 g,变化了 0.06%。500 次冷热循环前、后样品 C-SN2 的热流曲线如图 18 所示,比热

容如图 19 所示。

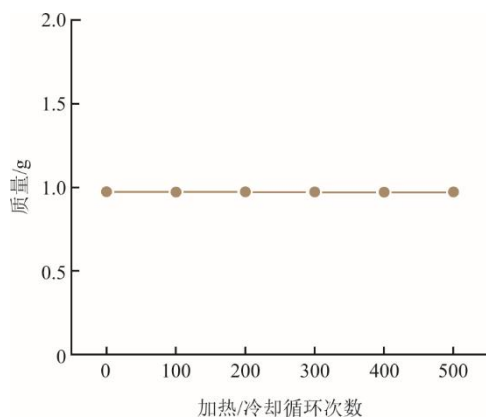


图 17 500 次冷热循环过程中样品 C-SN2 的质量变化  
Fig.17 Mass change of sample C-SN2 during the 500 heating/cooling cycles

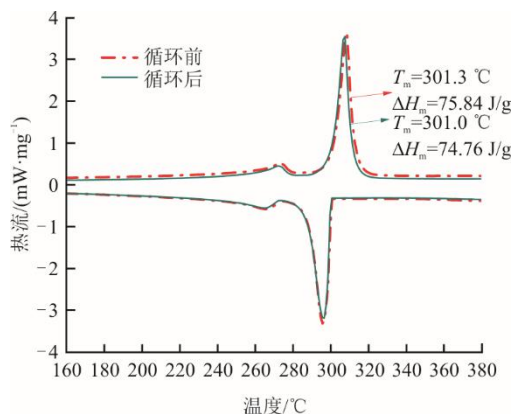


图 18 样品 C-SN2 冷热循环前、后的热流曲线  
Fig.18 Heat flow curves of sample C-SN2 before and after the heating/cooling cycles

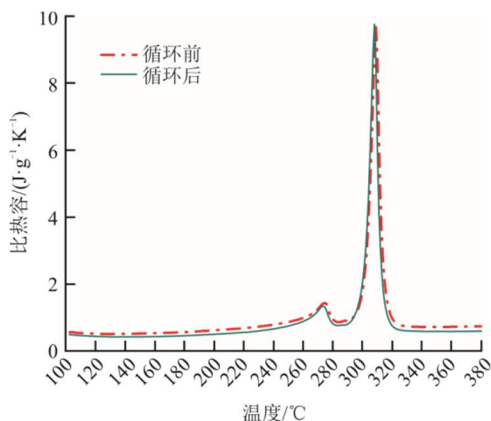


图 19 样品 C-SN2 冷热循环前、后的比热容曲线  
Fig.19 Specific heat capacity curves of sample C-SN2 before and after the heating/cooling cycles

由图 19 可以看出,无论是固态还是液态阶段,500 次冷热循环后样品 C-SN2 的比热容均略微降低。500 次冷热循环过程中,样品 C-SN2 的相变起始温度从 301.3 °C 下降到 301.0 °C,下降了 0.10%;

相变终止温度从 312.2 °C 下降到 310.8 °C, 下降了 0.45%; 潜热从 75.84 J/g 下降到 74.76 J/g, 下降了 1.42%。根据 Guo<sup>[25]</sup>和 Bauer<sup>[26]</sup>等人的研究, PCM 在数百次冷热循环过程中会发生分解, 导致复合相变储热材料的潜热降低。本实验 500 次冷热循环后, 样品潜热仅下降了 1.42%, 可能是极少量 PCM 分解所引起的, 并未对样品质量产生明显影响。因此, 经 500 次冷热循环后, 样品 C-SN2 的相变性能几乎保持不变。图 20 为样品 C-SN2 经 500 次冷热循环前、后的储热密度曲线。在 100~380 °C 温度范围内, 样品 C-SN2 经 500 次冷热循环后的储热密度由原来的 288.65 J/g 下降到 263.13 J/g, 下降了 8.84%。这是由于, 500 次冷热循环后, 样品 C-SN2 在固态段和液态段的比热均略有减小, 以及潜热略微降低造成的。因此, 样品 C-SN2 在 100~380 °C 温度范围内总体上表现出优异的循环热稳定性。

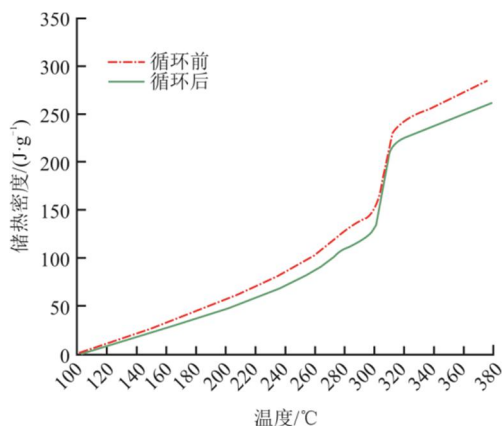


图 20 样品 C-SN2 冷热循环前、后的储热密度  
Fig.20 Heat storage density of sample C-SN2 before and after the heating/cooling cycles

### 3 结论

为资源化利用工业固体废弃物, 解决城市环境问题, 促进“双碳”战略目标的实现, 本文创新提出将复合相变储热材料的骨架材料选为兰炭灰, 制备了 NaNO<sub>3</sub>/兰炭灰复合相变储热材料, 以此样品材料作为对照。将兰炭灰进行碳捕集操作后, 再进行制备 NaNO<sub>3</sub>/固碳兰炭灰复合相变储热材料, 对样品的热性能及其他关键性能进行了表征、分析并对比二者之间性能的差异。主要得出以下结论。

1) 固废兰炭灰适合作为 CaO 基吸附剂对工业源 CO<sub>2</sub> 进行捕集、封存。

2) 本实验中兰炭灰碳捕集的最佳条件为气体组分 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>、通气时间 40 min、加热温度 650 °C。在最佳实验条件下, 兰炭灰的固碳率达到

29.27%; 固碳兰炭灰中出现了 CaCO<sub>3</sub> 的衍射峰, 颗粒的比表面积、孔体积以及平均孔径都有一定程度的下降。

3) 固碳兰炭灰适合作为复合相变储热材料的骨架材料, 综合宏观形貌、储热性能和机械性能, 固碳兰炭灰与 NaNO<sub>3</sub> 的最佳质量比为 5:5。

4) 固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料在 100~380 °C 之间储热密度达到 288.65 J/g, 虽不及对照实验组但要高于水储热。

5) 固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料的抗压强度达到 113.75 MPa, 机械性能要强于未固碳兰炭灰/NaNO<sub>3</sub> 复合相变储热材料; 该材料经过 500 次加热/冷却循环后, 表现出良好的循环热稳定性; 骨架材料组分与 PCM 之间具有良好的化学相容性, 二者在最佳配比样品中均匀分布。

### [参考文献]

- [1] 许欣. 工业废弃物处置行业发展及新技术应用概述[J]. 有色设备, 2021, 35(4): 54-56.  
XU Xin. Overview on industry development and new technologies application in industrial waste disposal field[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2021, 35(4): 54-56.
- [2] 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.
- [3] 陈颖, 姜庆辉, 辛集武, 等. 相变储能材料及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 1-10.  
CHEN Ying, JIANG Qinghui, XIN Jiwu, et al. Research status and application of phase change materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 1-10.
- [4] 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.
- [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] YU Q, 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.
- [7] LI C, ZHANG B, LIU Q. N-eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 29: 101339.
- [8] 白瑞雪, 刘松阳, 王梦晴, 等. 膨胀蛭石基复合相变储热材料的制备及性能研究[J]. 可再生能源, 2024, 42(2): 182-188.  
BAI Ruixue, LIU Songyang, WANG Mengqing, et al. Preparation and properties of expanded vermiculite-

- based composites[J]. *Renewable Energy Resources*, 2024, 42(2): 182-188.
- [9] MEMON S A, LIAO W, YANG S, et al. Development of composite PCMs by incorporation of paraffin into various building materials[J]. *Materials (Basel)*, 2015, 8(2): 499-518.
- [10] 张瑞君, 陈国良, 宋春草, 等. 石蜡高岭土相变储热材料的制备及表征[J]. *可再生能源*, 2023, 41(3): 321-326. ZHANG Ruijun, CHEN Guoliang, SONG Chuncao, et al. Preparation and characterization of paraffin/kaolin phase change thermal storage material[J]. *Renewable Energy Resources*, 2023, 41(3): 321-326.
- [11] 肖俊兵, 邹博, 庄依杰, 等. 泡沫金属复合相变体系导热性能研究及应用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(12): 4687-4699. XIAO Junbing, ZOU Bo, ZHUANG Yijie, et al. Research and application on thermal conduction performance of metal foam composite phase change system[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2022, 53(12): 4687-4699.
- [12] 李珊珊, 张宝莲. 二元共融酸/膨润土复合相变储热材料研究[J]. *信息记录材料*, 2022, 23(5): 50-55. LI Shanshan, ZHANG Baolian. Study on binary eutectic acid/bentonite composite phase change thermal storage materials[J]. *Information Recording Materials*, 2022, 23(5): 50-55.
- [13] 罗曦. 赤藓糖醇基复合相变材料的制备与导热性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022: 1. LUO Xi. Preparation and thermal conductivity of erythritol based composite phase change materials[D]. Huazhong University of Science and Technology, 2022: 1.
- [14] 刘伟, 李振明, 刘铭扬, 等. 高温相变储热材料制备与应用研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(2): 398-430. LIU Wei, LI Zhenming, LIU Mingyang, et al. Review of high-temperature phase change heat storage material preparation and applications[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(2): 398-430.
- [15] 杨会康. 固废基中高温复合相变储热材料的制备及其性能优化研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023: 1. YANG Huikang. Preparation and performance optimization of medium and high temperature composite phase change heat storage materials based on solid waste[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2023: 1.
- [16] XIONG Y, WANG H, REN J, et al. Carbide slag recycling to fabricate shape-stable phase change composites for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60(4): 1-10.
- [17] 张武日. 废陶瓷制备多孔基体负载聚乙二醇复合相变储热材料研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2022: 1. ZHANG Wuri. Preparation of porous matrix supported polyethylene glycol composite thermal storage materials from waste electric porcelain[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2022: 1.
- [18] 韩学义. 电力行业二氧化碳捕集、利用与封存现状与展望[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(2): 110-117. HAN Xueyi. Current situation and prospect of carbon dioxide capture, utilization and storage in electric power industry[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2020, 38(2): 110-117.
- [19] 田曦, 熊亚选, 任静, 等. 碳捕捉对废弃混凝土复合相变储热材料性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(12): 3709-3719. TIAN Xi, XIONG Yaxuan, REN Jing, et al. Effect of carbon sequestration on the performance of waste concrete shape-stable phase change composites[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(12): 3709-3719.
- [20] 杨洋, 熊亚选, 任静, 等. 碳捕捉对电石渣-钢渣复合相变储热材料性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(12): 3690-3698. YANG Yang, XIONG Yaxuan, REN Jing, et al. Effects of CO<sub>2</sub> capture on carbide-steel slag shape-stable phase-change composites[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(12): 3690-3698.
- [21] 宋超宇, 熊亚选, 张金花, 等. 污泥焚烧炉渣基定型复合相变储热材料的制备和性能[J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 2279-2287. SONG Chaoyu, XIONG Yaxuan, ZHANG Jinhua, et al. Preparation and performance study of incinerated slag based shape-stable phase change composites[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2022, 73(5): 2279-2287.
- [22] 药晨华, 熊亚选, 任静, 等. 硝酸钠/兰炭灰复合相变储热材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(1): 300-309. YAO Chenhua, XIONG Yaxuan, REN Jing, et al. Preparation and properties of sodium nitrate/semi-coke ash shape-stable phase change composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(1): 300-309.
- [23] 孙浩. 加压碳化下钙基材料的CaCO<sub>3</sub>/CaO热化学储热性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020: 1. SUN Hao. Study on thermochemical heat storage properties of CaCO<sub>3</sub>/CaO based materials under pressure carbonation[D]. Jinan: Shandong University, 2020: 1.
- [24] ARMUTLULU A, NAEEM M A, LIU H J, et al. Multishelled CaO microspheres stabilized by atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Enhanced CO<sub>2</sub> capture performance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1702896.
- [25] GUO Q, WANG T. Study on preparation and thermal properties of sodium nitrate/silica composite as shape-stabilized phase change material[J]. *Thermochemica Acta*, 2015, 613: 66-70.
- [26] BAUER T, LAING D, TAMME R. Characterization of sodium nitrate as phase change material[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2012, 33: 91-104.

(责任编辑 邓玲惠)