

# 利用提钒尾渣和石墨制备高温 显热蓄热材料的研究

朴荣勋<sup>1</sup> 李 轩<sup>2</sup>, 李国伟<sup>1</sup> 赵俊全<sup>1</sup> 罗卫东<sup>1</sup> 邓莉云<sup>1</sup> 郭安芬<sup>3</sup>

( 1.攀枝花学院 四川 攀枝花 617000; 2.过程装备与控制工程四川省高校重点实验室 四川 自贡 643000; 3.重庆理工大学 重庆 400054)

**摘 要:** 以提钒尾渣为初始原料 经碳热还原除铁处理后得到的提铁尾渣为主要原料 石墨材料为改性剂 采用粉末冶金方法进行了高温显热蓄热材料制备的试验研究。XRD 物相分析结果表明 蓄热材料的主要物相包括  $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$ 、多元素组成的铝硅酸盐、钛铁矿以及石墨。随着石墨含量的增加 蓄热材料密度和硬度均有下降趋势 而导热系数呈增长趋势。DSC 测试结果表明 在 500 °C 以上的中高温区域比热容数值较高。蓄热密度计算结果表明 在 500~750 °C 范围内 显热蓄热材料蓄热密度为 223 kJ/kg 蓄热量为 0.062 kWh/kg 1 000 kWh 所需质量为 16 000 kg。本研究制备的蓄热材料在 500 °C 以上的温度范围内具有良好的蓄热能力 适用于高温蓄热系统当中。

**关键词:** 提钒尾渣; 石墨; 显热蓄热材料; 比热容; 蓄热密度

中图分类号: X757 ,TU35.59

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)06-0052-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听  
语  
音  
聊  
科  
研  
与  
作  
者  
互  
动

## Preparation of High Temperature Sensible Heat Storage Material from Vanadium Extraction Tailings and Graphite

Piao Rongxun<sup>1</sup> ,Li Xuan<sup>2</sup> ,Li Guowei<sup>1</sup> ,Zhao Junquan<sup>1</sup> ,Luo Weidong<sup>1</sup> ,Deng Liyun<sup>1</sup> ,Guo Anfen<sup>3</sup>

( Panzhuhua University ,Panzhihua 617000 ,Sichuan ,China; 2.Sichuan Provincial Key Lab.of Process Equipment and Control ,Zigong 643000 ,Sichuan ,China; 3.Chongqing University of Technology ,Chongqing 400054 ,China)

**Abstract:** The high temperature sensible heat storage material was prepared via powder metallurgy method using the iron extraction tailing obtained by carbothermal reduction of the vanadium extraction tailing as the raw material and graphite as the modifier respectively.XRD results show that the main phases of the thermal storage material include  $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$  ,aluminosilicate ,ilmenite and graphite.With increase of the graphite content ,both of the density and hardness of the thermal storage material decrease ,while the thermal conductivity increases.The DSC results show that the specific heat capacity is higher in the medium and high temperature region above 500 °C.It is shown that the heat storage density of the sensible heat storage material is 223 kJ/kg at 500~750 °C ,with the heat storage capacity of 0.062 kWh/kg and the mass required for 1 000 kWh heat storage of 16 000 kg.The thermal storage material prepared in this study has good thermal storage capacity at temperatures above 500 °C ,which can be used in high temperature thermal storage system.

**Key words:** vanadium extraction tailings ,graphite ,sensible heat storage material ,specific heat capacity , heat storage density

收稿日期: 2020-10-06

基金项目: 攀枝花市科技局项目( 2017CY-G-17); 过程装备与控制工程四川省高校重点实验室开放基金科研项目( GK201919)。

作者简介: 朴荣勋( 1983—) ,男 ,吉林延吉人 ,工学博士 ,主要从事钒钛资源综合利用及钒钛新材料新技术研究 ,E-mail: 940310433@qq.com。

## 0 引言

随着国家重工业水平的发展提高,能源需求不断增加,其消耗处于世界前列<sup>[1]</sup>,工业可持续发展与能源短缺的矛盾成为了国家急需解决的问题。寻找各种可再生能源已成为全世界特别是我国的一种战略决策,在可再生能源中,太阳能由于具有储量大、分布广等优点,已成为各国关注的焦点<sup>[1-2]</sup>。然而,太阳能受地域差异、季节交换、昼夜更替等因素的影响,存在着间歇性、不连续的缺点。热能蓄热技术作为重要的储能技术之一,是获得能源供应和调节能源生产、需求不匹配的有效办法<sup>[1]</sup>。目前,蓄热方式主要有显热蓄热、潜热蓄热或相变蓄热以及热化学蓄热<sup>[3]</sup>。显热蓄热是利用蓄热材料本身在温度升高和降低过程中热能的变化来进行热能的储存/释放;潜热蓄热是利用相变蓄热材料(熔盐类为主)发生相变时进行的吸热放热能量转化来储存/释放热量;热化学蓄热是通过化学反应的可逆反应实现化学能与热能的转换,从而达到吸热放热。在这些储热技术中,显热蓄热是目前应用最为广泛、安全性最高、成本最低、最简单的储热方式<sup>[4]</sup>。与显热蓄热相比,潜热蓄热具有更高的蓄热密度,然而潜热蓄热中所用的相变材料昂贵,需要复杂的几何结构,并且寿命短。此外,大部分相变材料的导热系数较低,使得储存/释放过程的换热速率降低,导致换热器系统复杂<sup>[2]</sup>。热化学储热是三者中储能密度最大的,但由于安全性、转化效率、经济性等问题目前难以突破,大多数热化学储热材料体系处于早期研发阶段,距离规模化商业化仍然有很长一段时间<sup>[3]</sup>。蓄热材料的优良性能是保证太阳能显热蓄热系统运行的关键因素<sup>[5]</sup>。高的蓄热能力对于减小显热蓄热系统的体积、提高蓄热能力至关重要,而衡量储热能力大小的参数为物体的密度与比热的乘积,这个量越大,表明单位物体的贮热能力越大。另外,良好的导热性能可提高热能蓄热/放热效率,而良好的抗热震性能可使蓄热材料在受热后避免机械退化。常用的显热蓄热材料有导热油、水泥、铸铁铸钢、氧化物陶瓷等<sup>[3,6]</sup>。

提钒尾渣是钒渣提钒后的残渣即提钒弃渣。随着我国钢铁行业对钒特种钢的需求,钒在钢中的使用量逐年升高,提钒尾渣的产生量也逐年升高。目前,我国钢铁行业每年产生提钒尾渣近100万t<sup>[7]</sup>,大量提钒尾渣被堆弃,不仅占用场地,也严重污染环境。提钒尾渣中除了含有大量的Fe外,还含有Ti、

V等金属元素,弃之不用,不仅造成了大量铁的流失,而且造成有色金属资源浪费<sup>[8-9]</sup>。目前,对提钒尾渣的资源化利用,主要分为两类<sup>[10]</sup>:一是提钒尾渣中有价金属的再回收,如回收铁、钒、镓等,其中利用提钒尾渣生产低钒铁和加压酸浸提钒,流程短,钒回收率较高,可针对钒含量较高的提钒尾渣,综合利用前景较好。二是利用提钒尾渣直接做建筑装饰、远红外涂料、钒钛黑瓷等材料,其中利用提钒尾渣制备钒钛黑瓷是一条高附加值利用途径,已产业化。由于提钒尾渣中含有大量的第四周期元素,使得提钒尾渣具有很强的黑色着色作用,很高的太阳光吸收率<sup>[11-14]</sup>,以及优良的理化性能和成瓷性能<sup>[11-12]</sup>。另外,根据Factsage热化学软件<sup>[15]</sup>计算可知,在950℃左右,提钒尾渣中开始生成液态渣相,而温度到1350℃附近,提钒尾渣完全熔化变成液相,这说明提钒尾渣在较高温度范围内都比较稳定,即热稳定性较好。基于上述特点,可考虑提钒尾渣在高温显热蓄热材料或复合蓄热材料中的应用。目前,利用提钒尾渣制备蓄热材料的研究尚未有报道。

石墨本身能耐近2000℃高温,导热性好,有一定的比热容,其结构稳定性也好,再因其在中高温区域内,不易与金属氧化物反应,很适合掺杂到蓄热材料中用于增加材料的导热性。石墨材料作为很好的导热改性剂,在含熔盐类复合相变蓄热材料制备中有相关研究<sup>[16]</sup>。

为了综合环保利用工业废弃物提钒尾渣,同时考虑到能源利用的紧张形势,故考虑将上述提钒尾渣应用于制备太阳能热发电的显热蓄热材料方面,以求达到既环保综合利用工业废渣又能开拓新的太阳能蓄热材料的目的。笔者采用粉末冶金方法,利用提钒尾渣工业废渣为主要原料,石墨材料作为导热储热改性剂,制备太阳能高温显热蓄热材料,研究不同石墨含量蓄热材料的物相组成、基本物性、导热性能、以及储热性能的变化规律,为后续的应用研究奠定基础。

## 1 试验

### 1.1 碳热还原提钒尾渣制备提铁尾渣

根据文献<sup>[17]</sup>可知,提铁后的提钒尾渣与原提钒尾渣相比太阳光吸收效果更好,因此本研究采用碳热还原法对提钒尾渣进行碳热还原预处理,得到提铁尾渣。再以提铁尾渣作为制备蓄热材料的初始原料,利用粉末冶金的方法进行蓄热材料的制备。

试验用提钒尾渣由四川攀枝花某企业提供,其主要化学成分见表 1。由表 1 可以看出,提钒尾渣中主要含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等氧化物,约占

77% 左右,另外还有少量的  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3$  等。提钒尾渣的主要物相组成有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  等<sup>[17-18]</sup>。

表 1 提钒尾渣主要化学成分  
Table 1 Main chemical composition of vanadium extraction tailings

| $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{MnO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 其他  |
|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|-----|
| 9.6                   | 40.1                    | 17.0           | 11.0           | 6.5          | 5.4                     | 3.1          | 2.4          | 1.6                    | 1.1                     | 2.2 |

将提钒尾渣、还原剂碳粉、助熔剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合烘干后制球,并在设定的温度下进行高温还原反应。根据渣中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量为基准,理论计算确定所需碳含量。按配碳比 1.04,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  配比 4%,与提钒尾渣原料进行混料,在压力 240 MPa,时间 180 s 的条件下进行冷等静压成型,得到球形试样。将样品装入带有盖子的石墨坩锅中,在 1 200 °C 下保温 12 h,

随炉冷却。将烧结样品从坩锅中取出,进行表面处理和破碎,最后利用磁选管在磁场强度为 190 mT 的条件下进行磁选分选,得到磁选后的提钒尾渣和铁粉。将磁选分选出的尾渣在低温下烘干后,取试样进行化学分析,结果见表 2。从表 2 可以看出,提铁尾渣  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量降至 4.2%,铁的还原率达 93%,其他组成成分均有所增加。

表 2 提铁尾渣主要化学成分  
Table 2 Main chemical composition of iron extraction tailings

| $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{MnO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ |
|-----------------------|-------------------------|----------------|----------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| 12.8                  | 4.2                     | 21.3           | 22.7           | 15.2         | 5.3                     | 4.0          | 5.4          | 7.1                    | 2.0                     |

## 1.2 粉末冶金制备钒钛蓄热材料

以提铁尾渣为主要原料,石墨材料作为改性剂,利用粉末冶金方法进行钒钛蓄热材料的制备。以过 200 目(74  $\mu\text{m}$ ) 筛的提铁尾渣为主要原料,总量为 6 g,按石墨含量为 0%、5%、10%、15% 的比例进行混料,装入橡胶模具中,在压力 120 MPa、时间 6 s 的条件下进行冷等静压成型,得到直径为 20 mm,平均高度为 7.5 mm 的圆柱薄片试样。将成型的试样放入带有盖子的石墨坩锅中,在 1 000 °C 下烧结 1.5 h,随炉冷却。

## 1.3 物理参数测定及性能检测

将烧结样品取出,小心处理试样表面,进行研磨与抛光。利用直读密度仪 ZMD-1 测量体积密度,采用数显维氏硬度计 HVS-50 测量硬度,采用 X 射线衍射仪(XRD) 进行物相检测,利用稳态平板法 DRL-II 导热系数测试仪,在圆柱试样 Z 轴(或圆柱轴) 方向测定导热系数,利用综合热分析仪 STA499C 进行 DSC(差示扫描量热法) 测试。

# 2 结果与分析

## 2.1 蓄热材料的物相组成

图 1 为抛光后试样的宏观形貌,其中 S1、S2、

S3、S4 分别表示石墨含量为 0%、5%、10%、15% 的蓄热材料。由图 1 可知,试样表面都呈现黑色,说明材料具有太阳光吸收效果。图 2 为不同石墨含量蓄热材料的 XRD 图谱。从图 2 可知,未添加石墨的基础试样 S1 的主要物相包括  $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$  和多元素组成的铝硅酸盐,以及钛铁矿  $\text{Fe}(\text{Mn},\text{Mg})\text{TiO}_3$ 。随着石墨的加入,石墨相对应的峰值明显增高,同时  $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$  和钛铁矿相的峰值逐渐减弱,没有发现新物相的生成,石墨材料对蓄热材料内部物相具有较好的稳定性。另外,从 XRD 物相分析中没有发现含 Cr 和 V 元素的物相,由于 Cr、V 的原子半径与 Ti、Mn 的原子半径相近,因此这些元素有可能固溶于含 Ti 或 Mn 的物相中,具体分析有待后续研究。

## 2.2 蓄热材料的基本物性

### 2.2.1 密度

图 3 所示为不同石墨含量的蓄热材料密度。基础试样(S1) 的密度为 2.551  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,随着石墨的添加,密度呈递减趋势,在石墨含量 10% 时,密度最小,为 2.27  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。密度的下降是由于低密度石墨添加所引起的。从文献[19]可知,常温下纯石墨材料密度为 2.25  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,这比蓄热材料中的其他组分纯金属氧化物都要低,这就说明添加石墨会降低蓄

热材料的密度。本研究制备的显热蓄热材料密度与常见的同类显热蓄热材料<sup>[3]</sup>相比,例如比镁耐火砖密度( $3.0 \text{ g/cm}^3$ )小,但比钢筋混凝土( $2.22 \text{ g/}$

$\text{cm}^3$ )、硅耐火砖( $1.82 \text{ g/cm}^3$ )、固体氯化钠( $2.16 \text{ g/cm}^3$ )密度都要高,说明本研究制备的蓄热材料具有一定质量浓度,能保证一定的蓄热能力。

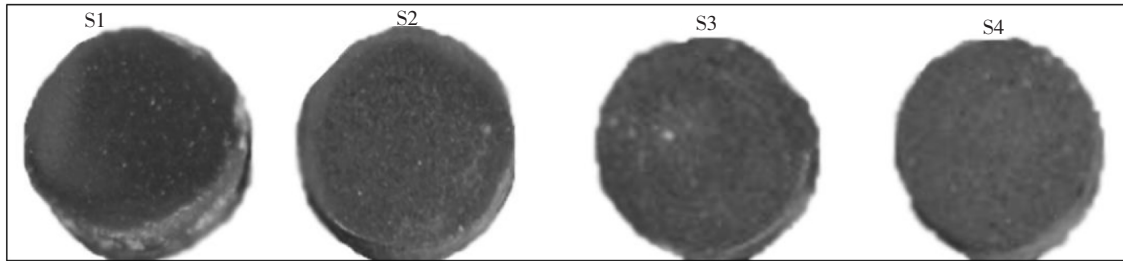


图 1 蓄热材料的典型宏观形貌

Fig.1 Typical macro-appearance of heat storage materials

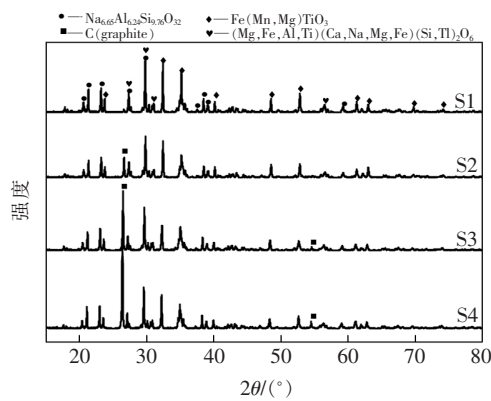


图 2 不同石墨含量蓄热材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of heat storage material with different graphite contents

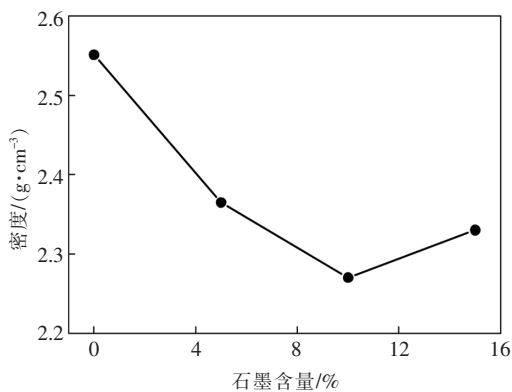


图 3 不同石墨含量的蓄热材料密度

Fig.3 Density of heat storage material with different graphite contents

### 2.2.2 硬度

硬度测试结果表明,随着石墨含量的增加,试样的硬度呈现下降趋势,如图 4 所示。硬度变化趋势

与密度变化趋势非常相似,添加石墨后,材料的硬度急剧下降。未添加石墨的蓄热材料的硬度(HV)最大,为 350,当石墨含量为 5%时,硬度为 220,而石墨含量大于 10%时,硬度降到 50 左右。这可能是因为石墨粉的加入会阻碍基体组成之间的粘附<sup>[20]</sup>,从而降低蓄热材料整体的硬度。

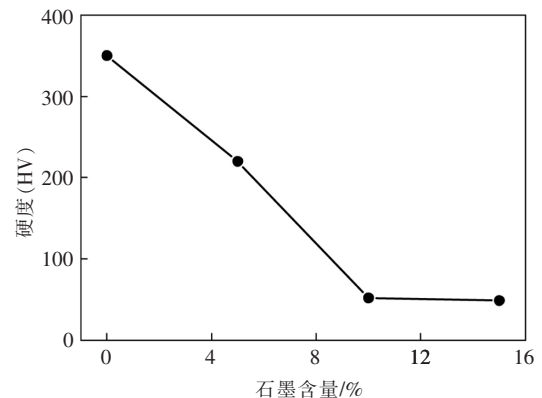


图 4 不同石墨含量的蓄热材料硬度

Fig.4 Hardness of heat storage material with different graphite contents

### 2.3 蓄热材料的导热性能

图 5 为不同石墨含量蓄热材料在平均温度  $45^\circ\text{C}$  下测定的导热系数。从图 5 可以看出,未添加石墨的 S1 试样导热系数为  $0.54 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ;随着石墨含量的增加,材料的导热系数呈增长趋势,当石墨含量为 5%、10%、15%时,材料的导热系数分别增至  $0.8484$ 、 $1.298$ 、 $1.54 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。

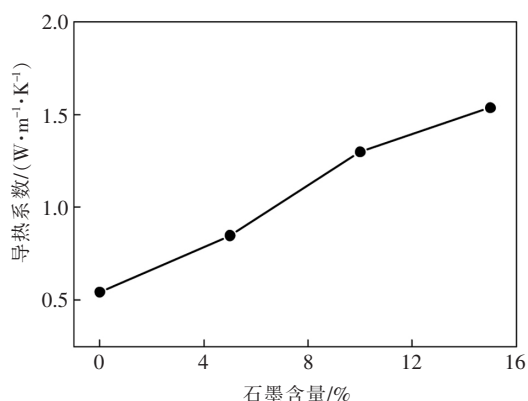


图5 不同石墨含量蓄热材料的导热系数

Fig.5 Thermal conductivity of heat storage material with different graphite contents

考虑到材料的密度与硬度随石墨含量的增加而减小的问题,石墨含量不宜过多。石墨含量为5%~10%时的材料导热系数远大于大部分的相变蓄热材料和化学蓄热材料的导热系数,与最常用的显热蓄热材料相比<sup>[2]</sup>大于矿物油(0.1 W/(m·K))、水(0.6 W/(m·K))、干土壤(0.3 W/(m·K))、含砾土壤(0.5 W/(m·K))、水泥矿浆(0.6~0.7 W/(m·K))、高铝混凝土(0.2 W/(m·K))接近于高温混凝土(1 W/(m·K))略小于浇注陶瓷(1.35 W/(m·K))、钢筋混凝土(1.5 W/(m·K))、硅耐火砖(1.5 W/(m·K))小于镁耐火砖的导热系数(5.0 W/(m·K))。

## 2.4 蓄热材料的储热性能

### 2.4.1 比热容

比热容是表征材料蓄热能力的一个重要参数,比热容越大,表明蓄热能力越大。图6为从DSC测试结果中导出的蓄热材料比热容随温度的变化。图中符号点为试验结果,直线为利用指数函数拟合的结果,拟合结果较好。从图6可以看出,在温度200~1200℃范围内,材料比热容呈渐进变化趋势,没有明显的突峰值或谷峰值,说明材料内部没有出现相变。随着温度的升高,比热容变大,这与晶格振动有关。材料吸收的热能以声子或光子动能的形式储存起来,随着温度的升高,晶格振动的总动能随着声子(或光子)数量的增加和声子(或光子)振动的增强而增大。因此,随温度的升高,材料所持有的热能更多,比热容增加<sup>[21]</sup>。

在500℃以下的低温区域,材料比热容普遍显示较小的值,而在500℃以上的中高温区域,比热容值普遍较高,材料在高温区域的储热效果明显比低温区

域的储热效果好,可适用于高温储热领域的应用。未添加石墨时材料比热容最大,具体在133~7064 J/(kg·K);当石墨含量为5%时,比热容略有减小,但变化不大;当石墨含量大于10%时,比热容值明显减小。一般来讲,固体材料比热容与材料的组织结构关系不大,而与材料致密度有关<sup>[22]</sup>。从图3可以看出,石墨的加入导致材料密度的降低,进而导致比热容的降低。另外,石墨的添加可增大比热容对温度的变化梯度,石墨含量越多,变化梯度越大。

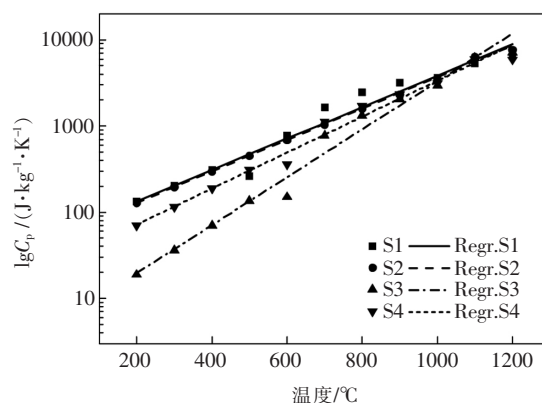


图6 蓄热材料比热容随温度的变化

Fig.6 Specific heat capacity of thermal storage material at different temperatures

### 2.4.2 蓄热密度

如果把蓄热材料视为由尾渣和石墨两相组成的复合材料,显热蓄热材料的蓄热密度表示如下<sup>[23-24]</sup>:

$$Q = (1 - M_g) \int_{T_0}^{T_1} C_s dT + M_g \int_{T_0}^{T_s} C_g dT \quad (1)$$

式中  $Q$  为显热蓄热材料的单位质量蓄热密度, kJ/kg;  $C_s$  为固体显热蓄热材料的比热容, kJ/(K·kg);  $C_g$  为石墨材料的比热容, kJ/(K·kg);  $M_g$  为石墨材料在蓄热材料中的质量分数, %;  $T_0$  为指定起始温度;  $T_s$  为最终指定温度。计算中,假设固体显热蓄热材料的比热容  $C_s$  等于未添加石墨的蓄热材料比热容。另外,石墨材料的比热容  $C_g$  是从美国国家标准与技术研究院发行的 NIST-JANF 表<sup>[25]</sup>中导出数据并以下列拟合公式给出:

$$C_g = 3176.191446 - 2.68416 \times 10^{-5} T^{-2} - 43085.65465 T^{-0.5} \quad (25.15 \sim 1300^\circ\text{C}) \quad (2)$$

利用式(1)和(2),在500~900℃进行计算,计算所得不同石墨含量试样的蓄热密度如图7所示。由图7可知,随着石墨含量的增加,蓄热密度呈直线

上升趋势。当  $\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,材料蓄热密度低于  $100\text{ kJ/kg}$ ; 当  $\Delta T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,试样的蓄热密度较高,在  $487\sim 521\text{ kJ/kg}$  内变动。

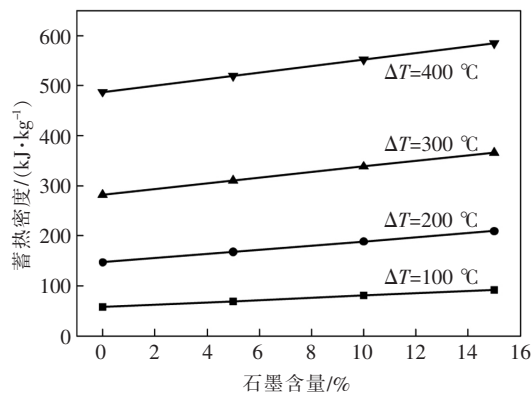


图 7 不同石墨含量试样的蓄热密度

Fig.7 Heat storage density of sample with different graphite contents

表 3 列出了  $500\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  几类显热蓄热材料蓄热密度、蓄热量以及  $1\ 000\text{ kWh}$  所需质量。

表 3  $500\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内各种显热蓄热材料蓄热密度比较  
Table 3 Comparison of heat storage density of sensible heat storage materials at  $500\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

| 材料        | $\Delta T = 250\text{ K}$ 蓄热<br>密度/( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 蓄热量/<br>( $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | $1\ 000\text{ kWh}$ 所<br>需质量/kg |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|
| 氧化铝       | 200                                                                   | 0.056                                       | 18 000                          |
| 铸铁        | 135                                                                   | 0.038                                       | 26 700                          |
| 高铝混凝土     | 245                                                                   | 0.068                                       | 14 700                          |
| 地质聚合物     | 298                                                                   | 0.083                                       | 12 100                          |
| 石墨        | 178                                                                   | 0.049                                       | 20 300                          |
| 氧化镁       | 235                                                                   | 0.065                                       | 15 300                          |
| 碳化硅       | 260                                                                   | 0.072                                       | 13 800                          |
| 本研究 S1 试样 | 207                                                                   | 0.058                                       | 17 300                          |
| 本研究 S2 试样 | 223                                                                   | 0.062                                       | 16 100                          |
| 本研究 S3 试样 | 239                                                                   | 0.066                                       | 15 000                          |
| 本研究 S4 试样 | 255                                                                   | 0.071                                       | 14 100                          |

由表 3 可知,本研究制备的蓄热材料的蓄热密度在几类常见蓄热材料<sup>[26]</sup>中具有可比性,所有试样的蓄热密度及蓄热量均高于氧化铝、铸铁、石墨材料,而得出  $1\ 000\text{ kWh}$  蓄热能所需质量均小于氧化铝、铸铁、石墨材料。未添加石墨的 S1 试样的蓄热密度和蓄热量分别为  $207\text{ kJ/kg}$  和  $0.058\text{ kWh/kg}$ ,其储热性能略高于氧化铝;添加 5% 石墨的 S2 试样的蓄热密度和蓄热量分别为  $223\text{ kJ/kg}$  和  $0.062\text{ kWh/kg}$ ,其储热性能高于氧化铝,但略小于氧化镁。虽然石墨的加入能明显提高材料的蓄热密度和蓄热

量,降低储热能所需质量,但过量的石墨含量导致密度、硬度和比热容下降,因此石墨含量不宜过高,应控制在 5% 以内。

综上所述,本研究制备的显热蓄热材料在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的温度范围内具有良好的蓄热能力,可以考虑应用在高温蓄热系统中,如太阳能发电、工业余热回收等方面<sup>[4]</sup>。

### 3 结论

以提钼尾渣为初始原料,经碳热还原除铁处理后得到的提钼尾渣为主要原料,以石墨为改性剂,采用粉末冶金方法进行了高温显热蓄热材料制备的试验研究。得出的结论如下:

1) XRD 物相分析结果表明,蓄热材料的主要物相包括  $\text{Na}_{6.65}\text{Al}_{6.24}\text{Si}_{9.76}\text{O}_{32}$ 、多元素组成的铝硅酸盐、钛铁矿  $\text{Fe}(\text{Mn},\text{Mg})\text{TiO}_3$ 、以及石墨。添加石墨对蓄热材料内部物相没有明显的变化,石墨材料对蓄热材料内部物相具有较好的稳定性。

2) 所制备的蓄热材料密度在  $2.27\sim 2.551\text{ g/cm}^3$  范围内,密度值均比钢筋混凝土和硅耐火砖密度高。未添加石墨的蓄热材料硬度(HV)为 350,石墨添加会引起材料硬度的急剧下降。

3) 导热系数测试结果表明,随着石墨含量的增加,材料的导热系数呈线性增长趋势。未添加石墨的试样导热系数为  $0.54\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ,当石墨含量为 5%、10%、15% 时,材料的导热系数分别增至  $0.8484$ 、 $1.298$ 、 $1.54\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。石墨含量为 5%~10% 时,导热系数接近于高温混凝土。

4) DSC 测试结果表明,在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的中高温区域,比热容值普遍较高。蓄热性能分析结果表明,添加 5% 石墨的试样,在  $500\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  蓄热密度为  $223\text{ kJ/kg}$ ,蓄热量为  $0.062\text{ kWh/kg}$ , $1\ 000\text{ kWh}$  所需质量为  $16\ 000\text{ kg}$ 。本研究制备的蓄热材料在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的温度范围内具有良好的蓄热能力,可适用于高温蓄热系统中。

### 致谢

感谢所有参与本研究的学生。本课题得到攀枝花市科技局项目(编号: 2017CY-G-17)的资助,还得到了过程装备与控制工程四川省高校重点实验室开放基金(编号: GK201919)的支持,一并感谢。

## 参考文献

- [1] Lao Xinbin. Utilization study of coal series kaolin in in-situ synthesis of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}_w$  composite ceramics for solar thermal storage [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology 2016.  
(劳新斌. 利用煤系高岭土原位合成  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}_w$  系太阳能储热复相陶瓷材料的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.)
- [2] Tiskatine R, Oaddi R, Cadi R A E *et al.* Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells 2017, 169: 245–257. doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.033.
- [3] Leng Guanghui, Cao Hui, Peng Hao *et al.* The new research progress of thermal energy storage materials [J]. Energy Storage Science and Technology 2017, 6(5): 1058–1075.  
(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.)
- [4] Kuravi S, Trahan J, Yogi Goswami D *et al.* Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants [J]. Prog. Energ. Combust. 2013, 39: 285–319.
- [5] Ge Haipeng. Study on the preparation of solar energy thermal storage materials from industrial waste residue [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology 2012.  
(葛海鹏. 利用工业废渣制备太阳能蓄热材料的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学 2012.)
- [6] Xu X, Lao X, Wu J *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /SiC composite ceramics via carbothermal reduction of aluminosilicate precursor for solar sensible thermal storage [J]. Journal of Alloys and Compounds 2016, 662: 126–137.
- [7] Li Lanjie, Zhao Beibei, Wang Haixu *et al.* The process of high efficiency dealkalization and ore blending in ironmaking of the extracted vanadium residue [J]. The Chinese Journal of Process Engineering 2017, 17(1): 138–143.  
(李兰杰, 赵备备, 王海旭, 等. 提钒尾渣高效脱碱及配矿炼铁工艺 [J]. 过程工程学报 2017, 17(1): 138–143.)
- [8] Yu Xiong, Sun Lifeng, Wang Hesong *et al.* Analysis on transfer and enrichment of metal elements during reduction roasting of vanadium tailings [J]. Journal of Chongqing University 2015, 38(2): 123–129.  
(喻雄, 孙丽枫, 王鹤松, 等. 提钒尾渣碳热还原过程实验 [J]. 重庆大学学报 2015, 38(2): 123–129.)
- [9] Hao Jianzhang, Liu Anqiang. Utilization of wastes produced in the production process of vanadium [J]. China Resources Comprehensive Utilization 2009, 27(10): 7–9.  
(郝建璋, 刘安强. 钒产品生产废渣的综合利用 [J]. 中国资源综合利用 2009, 27(10): 7–9.)
- [10] Hou Jing, Wu Enhui, Li Jun. Current situation and progress of comprehensive utilization of vanadium extraction tailings [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources 2017, 6: 103–108.  
(侯静, 吴恩辉, 李军. 提钒尾渣的综合利用研究现状及进展 [J]. 矿产保护与利用 2017, 6: 103–108.)
- [11] Xiu Dapeng, Wang Qichun, Yang Yuguo *et al.* Techniques of making vanadium and titanium black porcelain and its application in modern industry [J]. China Ceramics 2008, 44(4): 41–43.  
(修大鹏, 王启春, 杨玉国, 等. 钒钛黑瓷的制造工艺及其在现代工业中的应用 [J]. 中国陶瓷 2008, 44(4): 41–43.)
- [12] Xiu Dapeng, Cao Shuliang, Xu Jianhua *et al.* Application of ceramic solar plate heating system [J]. Shandong Science 2013, 26(2): 72–77.  
(修大鹏, 曹树梁, 许建华, 等. 黑瓷复合陶瓷太阳板集热系统的应用研究 [J]. 山东科学 2013, 26(2): 72–77.)
- [13] Xu Jianhua, Cao Shuliang. Preparation of hollow solar panel from vanadium titanium black porcelain [J]. Shandong Ceramics, 2005, 28(4): 44–45.  
(许建华, 曹树梁. 钒钛黑瓷制作中空太阳板 [J]. 山东陶瓷 2005, 28(4): 44–45.)
- [14] Sun J, Zhang R, Liu Z *et al.* Thermal reliability test of Al-34%Mg-6%Zn alloy as latent heat storage material and corrosion of metal with respect to thermal cycling [J]. Energy Conversion and Management 2007, 48: 619–624.
- [15] Bale C W, Bélisle E, Chartrand P *et al.* Factsage thermochemical software and databases: Recent developments [J]. Calphad, 2009, 33(2): 295–311.
- [16] Mao Qianjun, Liu Ning, Peng Li. Preparation and characterization of a new type of composite phase change heat storage material [J]. Renewable Energy Resources 2018, 36(10): 1574–1580.  
(毛前军, 刘宁, 彭丽. 一种新型复合相变蓄热材料的制备与表征 [J]. 可再生能源 2018, 36(10): 1574–1580.)
- [17] Wu Enhui, Liu Qianshu, Huang Ping *et al.* Experimental study on preparation of solar energy collection functional materials from

- vanadium tailings [C]//2015 Annual Meeting of China's Solar Thermal Utilization Industry and "13th Five Year Plan" Solar Thermal Utilization Development Forum ,Suzhou: 2015.
- ( 吴恩辉 ,刘黔蜀 ,黄平 ,等.提钽尾渣制备太阳能集热功能材料探索实验研究 [C]// 中国太阳能热利用行业年会暨“十三五”太阳能热利用发展论坛.苏州: 2015.)
- [18] Li Guowei.Preparation of black porcelain from vanadium titanium tailings and its application in solar energy collection [D]. Chengdu: Xihua University ,2015.
- ( 李国伟.利用钽钛尾渣制备黑瓷及其太阳能集热应用 [D].成都: 西华大学 ,2015.)
- [19] Schön Jürgen H.Physical properties of rocks: Fundamentals and principles of petrophysics ,Chapter 9—thermal properties [J].Developments in Petroleum Science ,2015 ,65: 369–414.
- [20] Zhu Jiaoqun Zhang Bing Zhou Weibing.Study on preparation and properties of sensible heat storage materials [J].Energy Conservation ,2007( 4) : 32–34.
- ( 朱教群 张炳 周卫兵.显热储热材料的制备及性能研究 [J].节能 ,2007( 4) : 32–34.)
- [21] Deng J ,Li Q W ,Xiao Y *et al*.Predictive models for thermal diffusivity and specific heat capacity of coals in Huainan mining area China [J].Thermochimica Acta ,2017: S0040603117302265.
- [22] Fu Hua Zhang Guanglei.Properties of materials [M].Beijing: Beijing University Press ,2017.
- ( 付华 张光磊.材料性能学 [M].北京: 北京大学出版社 ,2017.)
- [23] Liang Yingjiao ,Che Yingchang.Handbook of thermodynamic data of inorganic compounds [M].Shenyang: Northeastern University Press ,1993.
- ( 梁英教 车荫昌.无机物热力学数据手册 [M].沈阳: 东北大学出版社 ,1993.)
- [24] Han Chunhui ,Wang Zhoufu ,Wang Xitang *et al*.Molten salt/forsterite-based composite phase change heat storage materials prepared by in-situ reaction [J].Rare Metal Materials and Engineering ,2015 ,44( suppl.1) : 155–159.
- ( 韩春晖 王周福 王玺堂 等.熔盐/镁橄榄石复合相变蓄热材料的制备 [J].稀有金属材料与工程 ,2015( S1) : 155–159.)
- [25] Chase M W.NIST-JANAF thermochemical tables [J].Journal of Physical and Chemical Reference Data ,1998 ,9.
- [26] Khare S ,Dell' Amico M ,Knight C *et al*.Selection of materials for high temperature latent heat energy storage [J].Solar Energy Materials & Solar Cells ,2012 ,107( Complete) : 20–27.

编辑 杨冬梅

## 国产航天级耐高温 3D 打印钛合金粉问世

我国工业级 3D 打印设备领航企业华曙高科宣布 其合作用户航天海鹰( 哈尔滨) 钛业有限公司( 航天海鹰哈钛 ,AHTI) 开发出一种航天级耐高温合金钛粉 ,可用于替代铁或镍基高温合金部件的制备 ,工作温度高达 550 ℃。

早在 2018 年 ,AHTI 就与华曙建立了合作伙伴关系 ,并投资了华曙高科的金属激光烧结系统。此次开发的钛合金粉包含钛、铝、锆、锡、钼、铌和硅组分 ,被命名为 TA32 合金。

据悉 ,AHTI 是采用冷坩埚真空感应熔炼和空气雾化技术( VIGA-CC) 制备这种粉体的。经过测试 ,这样制备的粉体具备高纯度、高球形度 ,流动性和体积密度都非常适合金属 3D 打印 ,而 TA32 在高温下仍表现出优异的拉伸强度、韧性和塑性。华曙高科的金属激光烧结设备的“参数编辑器”软件在材料开发中可对加工参数进行定制 ,并通过调整激光能量密度进行大量的烧结试验 ,从而大大缩短了材料开发周期。TA32 的烧结部件金相分析显示 ,晶粒细小 ,没有裂纹、孔洞等其他缺陷。

摘自: [https://www.sohu.com/a/438174890\\_422403](https://www.sohu.com/a/438174890_422403)