

提钒尾渣对膨胀石墨/石蜡复合相变材料 导热性能的影响

徐 众^{1,2,3} 侯 静^{1,2} 李 军^{2,3} 吴恩辉^{2,3} 黄 平^{2,3}

(1.攀枝花学院钒钛学院,攀枝花 617000;2.四川省太阳能利用技术集成工程实验室,攀枝花 617000;
3.太阳能技术集成及应用推广四川省高校重点实验室,攀枝花 617000)

摘 要 以不同膨胀石墨(EG-300、EG-350 和 EG-400)为支撑材料,石蜡(PW)为相变主材,提钒尾渣(VT)为导热强化剂,采用熔融共混法制备复合相变材料,并对复合材料的导热性能进行测试分析。结果表明:在 PW 当中分别添加 9%、8%和 7%的 3 种膨胀石墨时,PW 不会泄漏;分别在 3 种复合相变材料中添加 1%~3%的微米级 VT,得到 9 种 VT/EG/PW 复合相变材料,在 4MPa 下压制成型,进行 60 次热循环;添加 VT 之后,复合材料在不同温度下热导率多数变大,而 60 次热循环之后的热导率损失率多数变小,添加微米级 VT 可以增强复合材料的导热性能,减缓热导率衰减。说明在 EG/PW 复合相变材料当中添加一定量的微米级 VT 可以增强材料的导热性能。

关键词 复合相变材料,膨胀石墨,提钒尾渣,热导率,热导率损失率

中图分类号 TK02

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0115-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.026

Influence of vanadium tailing on the thermal conductivity performance of EG/PW phase change composite material

Xu Zhong^{1,2,3} Hou Jing^{1,2} Li Jun^{2,3} Wu Enhui^{2,3} Huang Ping^{2,3}

(1.College of Vanadium and Titanium,Panzhihua University,Panzhihua 617000;
2.Sichuan Provincial Engineering Laboratory of Solar Technology Integration,Panzhihua 617000;
3.Application and Solar Technology Integration Sichuan Provincial Key Laboratory of University,
Panzhihua 617000)

Abstract Paraffin (PW) were used as the main phase change materials,different expanded graphites (EG-300, EG-350 and EG-400) for the framework,and vanadium tailings (VT) as thermal conductivity enhancing agents.All composite phase change materials were prepared by melt-blending method,and the thermal conductivity were tested and analyzed.The results shown that the PW,adding three expanded graphite with the mass fraction of 9%,8% and 7%,had no leakage occurred.Nine VT/EG/PW were prepared by adding 1% to 3% of micron-level VT into 3 types of composite phase change materials,respectively.All VT/EG/PW material was press-molded at 4MPa,and subjected to 60 thermal cycles.Addition of VT had little effect on the thermal stability of the material,the thermal conductivity of the composite at different temperatures mostly increased,and the thermal conductivity loss rate after 60 energy storage/release cycles mostly decreased.Adding micron-level VT can enhance the composite's thermal conductivity,and slowed down the thermal conductivity decay.It shown that adding a certain amount of micron-level VT to the EG/PW composite can enhance the thermal conductivity.

Key words composite phase change material, expanded graphite, vanadium tailing, thermal conductivity, loss rate of thermal conductivity

收稿日期:2019-12-30;修回日期:2021-02-17

基金项目:攀枝花大学科技园发展有限责任公司项种子基金“双创”项目(2019-07);国家级大学生创新项目(201911360002);四川省教育厅太阳能
高校重点实验室项目(2018TYNSYS-Y-04);2019 年度攀枝花市指导性科技计划项目(2019ZD-S-27)

作者简介:徐众(1985-),男,硕士研究生,讲师,主要从事相变材料在太阳能热储存方面的应用研究,E-mail:418968604@qq.com。

相变材料分为有机和无机两大类,其中有机相变以储能密度大、价格低廉、过冷度较低、熔化后蒸汽压低、无相分离现象等优点被广泛应用于中低温热能储存,其中最常见的是有石蜡、脂肪酸类、脂肪醇类、聚乙二醇类和芳香烃类等^[1]。该类相变材料在储热过程中存在导热性能差、充-放热速率慢、易泄漏和易燃等缺点。为了提升导热性能,有研究者在有机相变材料中添加纳米或者微米金属单质(Cu、Ni、Al、Fe 等)、纳米金属氧化物(ZnO、CuO、SiO₂ 等)、石墨烯纳米片以及其他强导热的固体纳米材料来增强导热能力,研究表明在十四酸(MA)中添加 4% 纳米 Cu 或 3% 石墨烯纳米片时,放热时间比纯 MA 分别减少了 23.4% 和 38.7%^[2];在十八醇(OA)和硬脂酸(SA)混合物中添加 1%~3% 的纳米 ZnO 和微米 Cu 后,可有效地改善纳米粒子的团聚问题,使材料导热和蓄-放热速率提升^[3];正癸酸和十四醇混合物中添加 0.6% 的纳米石墨时,固态导热系数提升 35.22%,添加量大于 0.6% 时,纳米粒子出现团聚^[4];在石蜡(PW)中添加 4%~6% 的碳包覆铝材料时导热系数比纯 PW 增长 194.4%^[5];在 PW 中添加 0.5%、1% 和 3% 的 CuO、SiO₂ 和 ZnO 纳米颗粒时,充-放热速率得到很好的提升^[6];在 PW 中添加纳米 Cu、Ni、Al、Fe 和 Zn 等材料导热性能提升,添加 0.5% 纳米 Fe 导热系数提高最大^[7]。为了抑制有机相变材料易泄漏和易燃等缺点,可在有机相变材料中添加膨胀石墨(EG)、膨胀珍珠岩、泡沫金属、多孔碳纳米管和泡沫炭等材料^[8-13],同时在多孔材料/有机质复合材料中添加纳米金属或金属氧化物也可提升材料的热导率。在 PW/EG 中添加纳米 CuO 可降低材料的膨胀性,改善温敏性,提高热稳定性^[8],添加 3% 纳米 Al 比 PW/EG 复合材料提高了 13.7%^[9];添加 0.8% 改性碳纳米管(CNTs)^[10] 或 25% 碳纤维^[11] 时,导热性能都得到提升;而在碳纤维/PW 中添加 10% 纳米石墨片也可增强导热性能,同时渗漏率降低 10% 左右^[12]。

综上所述,在有机和复合相变材料中添加纳米金属或纳米金属氧化物均能有效地提高材料的导热性能。而攀枝花拥有丰富提钒尾渣(VT),其中存在大量 Fe、V、Ti 和 Al 的氧化物,将其球磨后添加到 PW/EG 中,探究其对复合材料导热性能的影响。本实验以不同膨胀容积的 EG 为支撑材料,PW 为相变主材料,VT 为导热强化剂,制备 VT/EG/PW 复合相变材料,并对材料的导热性能

进行分析。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

石蜡(PW, C_nH_{2n+2}, 精炼块状,熔点 59℃ 左右),昆仑抚顺有限公司;可膨胀石墨(EG-300、EG-350 和 EG-400, 粒径 32 目),灵寿县中鑫矿产品加工厂;提钒尾渣(VT),攀枝花市某公司;无水乙醇(分析纯),成都市科隆化学品有限公司。

箱式电阻炉(SX2-5-12A 型),绍兴市上虞道墟科析仪器厂;数显恒温水浴锅(DK-8D 型),金坛区西城新瑞仪器厂;分析天平(FA114 型,精度为 0.0001mg),上海海康电子仪器厂;导热系数测试仪(DRXL-II 型),湘潭市仪器仪表有限公司;微型行星式球磨机(F-P400 型),湖南弗斯卡实验仪器有限公司;台式电动压片机(FYD 型),天津市思创精实科技发展有限公司;电热鼓风干燥箱(101 型),北京市永光明医疗仪器有限公司;密封型制样粉碎机(GJ-3 型),杭州卓驰仪器有限公司。

1.2 VT 预处理

使用的 VT 的化学成分如下,TFe 为 32.8% (wt, 质量分数,下同),TiO₂ 为 12.90%,V₂O₅ 为 2.08%,MnO 为 7.84%,SiO₂ 为 14.40%,Al₂O₃ 为 3.20%,CaO 为 2.50%,MgO 为 3.57%,Cr₂O₃ 为 2.24%。VT 粒径分析,大于 40 目占 61.15%,40~325 目占 33.07%,小于 325 目占 5.77%。采用较大粒径的 VT 与 PW 混合会出现分层现象,见图 1(a),因此采用密封型制样粉碎机对 VT 进行处理,保证所有 VT 都能通过 120 目筛子,再使用微型行星式球磨机进行球磨,保证全部通过 320 目的筛子。球磨条件如下:称取 20g 小于 120 目的 VT 与 2~3mL 无水乙醇,放入转速为 350r/min 的微型行星式球磨机当中球磨 6h,得到 325 目的 VT,再使用其与 PW 混合,分散很均匀,结果见图 1(b)。

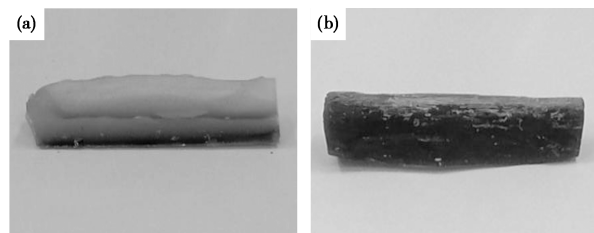


图 1 提钒尾渣处理及与石蜡混合情况实物图
[(a)球磨前与石蜡混合;(b)球磨后与石蜡混合]

1.3 VT/EG/PW 复合相变材料的制备

可膨胀石墨膨化:膨化工艺及条件见图 2。膨

化后按照国标 GB/T 10698—1989 中的方法测试膨胀容积,测试 10 组平行样,去除最大和最小值,求取

平均值^[13],得到 EG-300、EG-350 和 EG-400 的膨胀容积分别为 140mL/g、238mL/g 和 262mL/g。

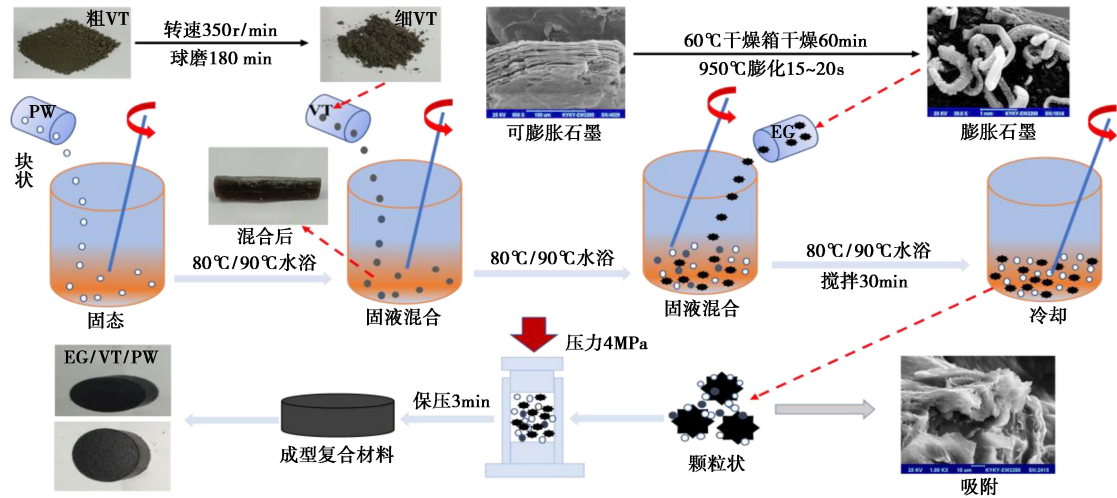


图 2 提钒尾渣/膨胀石墨/石蜡复合相变材料的制备工艺

EG/PW 复合材料的制备:取 9.8g PW 放入 250mL 烧杯中,在 80℃ 水浴锅中融化,边搅拌边加入 0.2g EG-300,添加结束之后,搅拌吸附 30min 制备得到质量分数为 2% 的 EG-300/PW 复合相变材料,标记为 A1,采用相同的方法制备 4%、6%、8%

和 10% 复合相变材料,标记为 A2—A5,采用同法制备相同比例的 EG-350/PW、EG-400/PW 复合相变材料,标记为 B1—B5、C1—C5,使用压片机压制成型(压力 4MPa),采用试漏法确定最佳配比的复合相变材料标记为 A6、B4 和 C6,具体质量含量见表 1。

表 1 样品中各物质质量百分含量

样品编号	PW	A6	B4	C6	D1	D2	D3	E1	E2	E3	F1	F2	F3
PW 质量百分含量/%	100	91	92	93	90	89	88	91	90	89	92	91	90
EG-300 质量百分含量/%	0	9	0	0	9	9	9	0	0	0	0	0	0
EG-350 质量百分含量/%	0	0	8	0	0	0	0	8	8	8	0	0	0
EG-400 质量百分含量/%	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	7	7	7
VT 质量百分含量/%	0	0	0	0	1	2	3	1	2	3	1	2	3

VT/EG/PW 复合材料的制备:在 A6、B4 和 C6 中分别添加 1%、2% 和 3% 的 VT,制备得到 12 种 VT/EG/PW 复合相变材料,分别标记为 D1—D3、E1—E3 和 F1—F3,具体质量含量见表 1。以 D1 制备为例,取 9g 石蜡放入 250mL 烧杯中,在 80℃ 水浴锅中融化后,边搅拌边加入 0.1g VT,搅拌吸附 30min,加入 0.9g EG-300 制备得到 VT 质量分数为 1% 的 VT/EG-300/PW 复合相变材料,压制成型,制备工艺见图 2。

1.4 复合相变材料的导热性能测试

取 10g 复合相变材料制备成型,置于 65℃ 的鼓风干燥箱中充热 30min,再置于室温放热,为 1 次热循环,重复 60 次循环,采用热导率测试仪测试材料循环前后的热导率,测试温度为 55℃、60℃ 和 65℃。根据文献[14]的计算方法计算热导率损失率,具体

计算见式(1)。

$$\mu = \frac{\lambda_0 - \lambda_{60}}{\lambda_0} \times 100\%$$

(1)

式中, μ 为热导率损失率,%; λ_0 为热循环前的热导率,W/(m·K); λ_{60} 为热循环 60 次后的热导率,W/(m·K)。

2 结果与讨论

2.1 15 种 EG/PW 复合相变材料对石蜡吸附情况的影响

制备 15 种 EG/PW 复合相变材料,置于滤纸上,放入 65℃ 鼓风干燥箱充热 30min,取出试样,观察泄漏情况,结果见图 3,图中从上到下依次是 A1—A5、B1—B5 和 C1—C5。由图可见,A1、A2、A3、B1、B2、C1 和 C2 都有明显得泄露,A4、B3 和 C3

有微弱泄漏,A5、B4、B5、C4 和 C5 未泄漏,分别制备 3 个 A6(EG-300 含量 9%)、B6(EG-350 含量 7%)和 C6(EG-400 含量 7%)再次进行试漏,结果只有 B6 泄漏,因此确定 EG-300、EG-350 和 EG-400 与 PW 的最佳吸附质量比分别为 9:91、8:92 和 7:93,即 A6、B4 和 C6。分析结果表明,EG 对 PW 的吸附能力随膨胀石墨膨胀容积的增加而增大,因为膨胀容积增加,石墨层与层之间的间隙增大,可吸附的 PW 也随之增加。

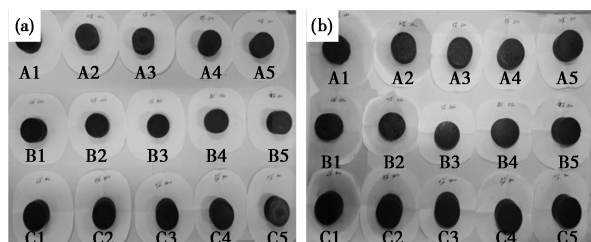


图 3 15 种 EG/PW 复合相变材料对石蜡吸附情况的影响
[(a)泄漏后;(b)泄漏前]

表 2 复合相变材料 60 次循环前后不同温度下的热导率变化

	温度/℃	A6	B4	C6	D1	D2	D3	E1	E2	E3	F1	F2	F3
循环前/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	55	2.1809	2.0868	2.9136	3.1875	2.8966	2.9687	2.7538	2.5381	2.5899	2.7625	1.8493	2.2171
	60	2.2313	1.9890	2.6264	3.1875	2.8966	2.9687	2.7538	2.5381	2.5899	2.7625	1.8493	2.2171
	65	2.6073	1.7942	2.8743	3.0533	2.8910	3.3827	2.1070	3.3150	2.2399	3.1392	2.5199	3.4738
损失率 $\mu/\%$	55	31.35	19.42	47.54	9.57	21.42	16.25	9.19	1.90	3.03	22.79	39.85	29.91
	60	25.29	6.06	39.65	9.57	21.42	16.25	9.19	1.90	3.03	22.79	39.85	29.91
	65	27.84	3.19	47.98	18.98	11.80	26.50	28.26	29.49	4.22	5.71	18.23	61.72
石蜡 0.26/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ^[15]	55	8.4	8.0	11.2	12.3	11.1	11.4	10.6	9.8	10.0	10.6	7.1	8.5
	60	8.6	7.7	10.1	12.3	11.1	11.4	10.6	9.8	10.0	10.6	7.1	8.5
	65	10.0	6.9	11.1	11.7	11.1	13.0	8.1	12.8	8.6	12.1	9.7	13.4

循环前复合材料 A6、B4 和 C6 的热导率分别比纯 PW 提高 8—10 倍、6—8 倍和 10—11 倍,D1—D3 则分别比纯 PW 提高 11—12 倍、11 倍和 11—13 倍,E1—E3 则提高 8—11 倍、9—13 倍和 8—10 倍,F1—F3 则提高 10—12 倍、7—10 倍和 8—13 倍。其中在 A6 当中添加 1%~3% 的 VT 后,热导率均增加,50℃ 分别提高了 46.2%、32.8% 和 36.1%,60℃ 时分别提高了 42.9%、29.8% 和 33.0%,65℃ 时分别提高了 17.1%、10.9% 和 29.0%,D1 效果最好。

3 结论

EG-300、EG-350 和 EG-400 这 3 种可膨胀石墨在 950℃ 下膨化 10—15s,膨胀容积分别为 140mL/g、

2.2 复合相变材料的热导性能分析

根据热导率测试方法对 12 种复合相变材料经过 60 次循环前后,在 55℃、60℃ 和 65℃ 下的 λ 热导率进行测试,再根据式(1)对循环前后的 μ 进行计算,结果见表 2。由表 2 可见,在同一温度下,添加 1%~3% VT 的材料经过 60 次热循环后,大多数 μ 比未添的小,说明添加 VT 可在一定程度上提升材料的导热稳定性,A6 在 60℃ 下的 μ 最小,为 25.29%,而添加 1%~3% 的 VT 后,材料的 μ 分别为 9.57%、21.42% 和 16.25%,D1 的 μ 最小,在 55℃ 下 μ 最小的依然是 D1,在 65℃ 下 μ 最小是 D2;B4 在 3 种温度下的 μ 在 3%~20% 之间变化,而添加 1%~3% VT 后, μ 分别在 9%~29%、1%~30%、3%~4% 之间变化,稳定性最好的是 E3;C6 在 3 种温度下的 μ 在 39%~48% 之间变化,而添加 1%~3% VT 后, μ 分别在 5%~23%、18%~40%、29%~62% 之间变化,稳定性最好的是 F1。

238mL/g 和 262mL/g,采用熔融共混法制备得到 EG-300/PW、EG-350/PW 和 EG-400/PW 这 3 种复合相变材料,并对材料的吸附性能进行分析,结果显示在 PW 当中添加 3 种 EG 质量比分别为 9%(A6)、8%(B4)和 7%(C6)时,PW 不会从 EG 当中泄漏,EG-400 的膨胀容积最大,对 PW 的吸附能力最强。

材料导热性能分析结果显示,循环前 A6、B4 和 C6 分别比纯 PW 提高 8—10 倍、6—8 倍和 10—11 倍,添加 VT 后提高最大的分别是 D3 的 13 倍、E2 的 12.8 倍和 F3 的 13.4 倍,说明添加 VT 会增强复合材料的导热性能;经过 60 次循环之后,添加 VT 的材料热导率损失率大多数变小,说明添加 VT 可以减缓复合材料热导率下降。

参考文献

- [1] 王鑫,方建华,刘坪,等.相变材料的研究进展[J].功能材料,2019,50(2):2070-2075.
- [2] 何媚质,杨鲁伟,张振涛,等.纳米材料/十四酸混合相变蓄热材料的制备与特性[J].化工学报,2018,69(9):4097-4105.
- [3] 王俊霞,王军,黄崇杏,等.导热增强型纳米/微米复合相变蓄热材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2019,47(9):82-85.
- [4] 王博,朱孝钦,胡劲,等.利用纳米石墨强化正癸酸-十四醇复合相变材料的导热性能[J].材料导报,2019,33(22):3815-3819.
- [5] 黄志锬,张海燕,陈易明,等.碳包铝纳米颗粒/石蜡复合相变导热材料的制备及其热学性能研究[J].材料研究与应用,2016,10(2):100-105.
- [6] 高丽媛,杨宾,郝梦琳,等.石蜡基纳米金属复合相变材料热性能的实验研究[J].河北工业大学学报,2019,48(1):51-56.
- [7] 华维三,章学来,罗孝学,等.纳米金属/石蜡复合相变蓄热材料的实验研究[J].太阳能学报,2017,38(6):1723-1728.
- [8] 徐斌,楼白杨,刘春雷,等.新型纳米铜/石蜡/膨胀石墨温敏复合材料的制备及性能[J].材料研究学报,2012,26(1):101-106.
- [9] 陆威,吴永卫.纳米铝粉/石蜡/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究[J].热能动力工程,2017,32(2):101-105,140-141.
- [10] 任学明,沈鸿烈,杨艳.膨胀石墨/石蜡复合相变材料的碳纳米管掺杂改性研究[J].功能材料,2019,50(6):6008-6012.
- [11] 王大伟,余荣升,晏华,等.碳纤维/石蜡/膨胀石墨复合相变材料的制备及强化传热研究[J].材料导报,2014,28(24):70-73.
- [12] 李果,欧阳婷,蒋朝,等.碳纤维-纳米石墨片网络体导热增强石蜡相变储能复合材料的制备及表征[J].复合材料学报,2020,37(5):1130-1137.
- [13] 徐众,万书权,韩洪波,等.天然鳞片石墨制备可膨胀石墨的工艺研究[J].无机盐工业,2016,48(5):30-34.
- [14] 汪南,朱冬生,肖松.纳米铜/石蜡复合相变蓄热材料的导热性能研究[J].化工新型材料,2012,40(5):104-106,112.
- [15] 朱教群,宋铁,周卫兵,等.基于碳材料的有机复合相变材料导热增强研究进展[J].储能科学与技术,2017,6(2):213-222.

(上接第 110 页)

- [8] Kaveevivitchai W, Manthiram A. High-capacity zinc-ion storage in an open-tunnel oxide for aqueous and nonaqueous Zn-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(48):18737-18741.
- [9] Fang G, Zhou J, Pan A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10):2480-2501.
- [10] Xu C, Li B, Du H, et al. Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(4):933-935.
- [11] Song M, Tan H, Chao D, et al. Recent advances in Zn-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(41):1802564.
- [12] Alfaruqi M H, Gim J, Kim S, et al. Enhanced reversible divalent zinc storage in a structurally stable α -MnO₂ nanorod electrode[J]. Journal of Power Sources, 2015, 288:320-327.
- [13] Alfaruqi M H, Mathew V, Gim J, et al. Electrochemically induced structural transformation in a γ -MnO₂ cathode of a high capacity zinc-ion battery system[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(10):3609-3620.
- [14] Kang Z, Wu C, Dong L, et al. 3D porous copper skeleton supported zinc anode toward high capacity and long cycle life zinc ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7:3364-3371.

(上接第 114 页)

- [7] Yan C X, Zhang Z L, Wang W J, et al. Synthesis and characterization of polyaniline-modified BiOI: a visiblelight-response photocatalyst[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29:18343-18351.
- [8] Ma M G, Zhu Y J, Cheng G F, et al. Microwave synthesis and characterization of ZnO with various morphologies[J]. Materials Letters, 2008, 62(3):507-510.
- [9] 王鹏.环境微波化学技术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [10] Wan Q, Wang T H, Zhao J C. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(7):0831051-0831053.
- [11] Sugraez R, Alvarez J I, Cruz-Yusta M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide[J]. Building & Environment, 2013, 69(11):55-63.
- [12] Xu H, Yan J, Xu Y G, et al. Novel visible-light-driven Ag X/graphite-like C₃N₄ (X=Br, I) hybrid materials with synergistic photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129(17):182-193.