粉煤灰高温定型相变储热材料制备及性能表征

王铁营, 王凯晨, 张天影, 田紫芊, 叶锋, 徐超*

华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206

* E-mail: mechxu@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-24; 接受日期: 2020-05-28; 网络版发表日期: 2020-09-11

国家重点研发计划(编号: 2017YFB0903603)、国家自然科学基金(批准号: 51876061, 51706071)和中央高校基本科研业务费专项(编号: 2018ZD04)资助项目

摘要 按照不同混合比例配置了9种二元混合碳酸盐(碳酸钠-碳酸钾). 采用差示扫描量热法分析了9种混合盐的潜热及相变温度, 并选取一种混合碳酸盐(碳酸钠-碳酸锂, 1:1, 质量比)为相变材料, 以改性粉煤灰为基体材料, 通过混合烧结法制备了5种不同含盐量的定型相变储热材料. 定型相变储热材料的导热系数与储热密度都随相变材料含量的增加而增加. 当二元碳酸盐质量含量为50%(N1), 60%(N2)和70%(N3)时, 定型相变材料烧结后外观完好无裂纹, 且具有良好的储热能力及化学相容性. N3的相变温度为693.4°C, 潜热为73.85 J/g. 而且N3的导热系数(1.736 W/(m K))和储热密度(1067.825 J/g)在所制备的材料中性能最佳, 因此N3有望作为一种低成本的高温定型相变储热材料.

关键词 定型相变材料, 改性粉煤灰, 二元碳酸盐, 储热, 导热系数

1 引言

热能存储是解决可再生能源供需不匹配问题的有效技术手段^[1-3]. 根据储热机理, 储热方式可分为三种: 显热储热、潜热(相变)储热及热化学储热^[4]. 其中, 由于潜热储热具有储热密度高、运行温度恒定、设备体积小等优点, 在国内外得到了广泛的研究^[5,6]. 目前, 应用于高温领域的相变材料(phase-change material, PCM)主要包括熔盐、金属及其合金. 但金属及其合金因成本高、腐蚀性强, 阻碍了其大规模应用^[7-9]. 近年来, 碳酸盐及其共晶盐作为相变材料, 因其价格低廉、熔点高、腐蚀小和传热性能好等优点得到了广泛的研

究^[10-12].

在熔盐固液相变过程中, 需要将相变材料封装在容器中, 这无疑增加了传热流体与相变材料之间的热阻, 增加了储热设备的成本. 解决这些问题的一种方法是开发形状稳定的相变储热材料^[13-15]. 典型的定型相变储热材料通常由用于储热的相变材料和用于定型且化学和物理兼容性好的陶瓷骨架组成^[16,17]. 近几十年来, SiO₂、莫来石、硅藻土、MgO等多孔材料被广泛用作支撑框架, 以提高定型相变材料的可靠性^[18-23]. 而上述作为基体材料的多孔材料大多为矿物材料或由矿物材料制备而成. 这些多孔材料的工业应用必将导致环境污染问题和矿产资源的减少. 粉煤灰是一种固

引用格式: 王铁营, 王凯晨, 张天影, 等. 粉煤灰高温定型相变储热材料制备及性能表征. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1235-1242
Wang T Y, Wang K C, Zhang T Y, et al. High-temperature shape-stable phase-change material based on coal fly ash (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 1235-1242, doi: 10.1360/SST-2020-0168

体废物,在燃煤工业中含量巨大,其化学成分和多孔结构与一些矿物材料相似^[24,25]。利用粉煤灰作为陶瓷骨架制备定型相变储热材料不仅降低了储热材料的成本,而且提高了粉煤灰的利用率,保护了环境。

本研究将以二元碳酸盐为相变材料,经过预处理的粉煤灰为陶瓷骨架,采用混合-压制-烧结工艺制备一种新型高温定型相变材料。通过相关表征手段验证了粉煤灰与二元碳酸盐具有良好的化学相容性,研发的新型材料对高温储热领域有重要意义。

2 实验

2.1 实验材料

本文所用的相变材料碳酸钠(Na_2CO_3 , 分析级)和碳酸钾(K_2CO_3 , 分析级)均来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;粉煤灰(coal fly ash, CFA)来自石家庄市曲寨水泥有限公司,此CFA在使用之前需要被碳酸钾改性,以便使基体材料的化学性质更加稳定。改性后CFA(即MCFA)的主相为 KAlSiO_4 ,详细的改性过程可参照本团队之前的研究^[26]。去离子水由Milli-Q型号水净化器制备。

2.2 定型相变储热材料制备

本研究中采用 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 二元共晶盐为相变材料,MCFA为基体材料制备定型相变储热材料。如图1所示,制备定型相变储热材料包括共晶盐制备及成型

工艺。步骤1:共晶盐制备,先将 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 放入烧杯中,倒入去离子水进行溶解。接着将完全溶解的溶液放到磁力搅拌加热板(ZNCL-BS型)上进行搅拌蒸发直至水分蒸发完,磁力转子转速500 r/min,加热板温度 120°C 。之后把蒸发后剩余固体放入坩埚中移入马弗炉中加热到 1000°C 并保温30 min至盐熔化,后冷却到室温取出以备之后的研究使用。共制备了9种不同质量比的混合盐,如表1所示。步骤2:成型工艺,将共晶碳酸盐粉末与适量的MCFA粉末在球磨机中混合(无球),混合物以200 r/min的速度混合5 h。然后将混合粉体转移到圆形模具中,用单轴压力机将压力升到20 MPa并保压80 s,得到圆盘状样品。接着将样品移入马弗炉中进行烧结,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温升温到 800°C 并保温2 h,最后自然冷却到室温取出样品。

2.3 表征与性能分析

样品制备完成后,采用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)和傅里叶变换光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)对样品进行化学相容性分析。同时采用同步热分析仪测试了熔盐及定型相变储热材料的储热和放热性能。

采用型号为MXP21 VAHF的XRD,该设备以Cu靶作为X射线源,波长为 $1.5406 \text{ \AA}$,管电压为40 kV,电流为40 mA,扫描角度是 $5^\circ\sim 90^\circ(2\theta)$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。FT-IR是PerkinElmer生产的Spectrum Two型光谱仪,扫描范围为 $450\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,采用ATR附

图1 (网络版彩图)定型相变储热材料制备流程图。(a) 二元共晶盐制备;(b) 成型工艺

Figure 1 (Color online) Schematic of preparation of shape-stable PCMs. (a) Preparation of binary eutectic salt; (b) molding process.

表 1 9种混合盐的物质组成**Table 1** Compositions of the shape-stable PCMs

样品	Na ₂ CO ₃ 质量分数 (%)	K ₂ CO ₃ 质量分数 (%)
1#	10	90
2#	20	80
3#	30	70
4#	40	60
5#	50	50
6#	60	40
7#	70	30
8#	80	20
9#	90	10

件进行测量. 同步热分析仪为Netzsch公司生产的STA449F5型, 测试条件为Ar气氛, 升温速率和降温速率均为10°C/min. 为保证测量准确性, 同步热分析仪在测试样品前, 先用Netzsch公司提供的5种标准样品(In, Sn, Bi, Zn和Al)在Ar气氛下以10°C/min的升温速率对仪器进行矫正.

3 结果与分析

3.1 同步热分析仪矫正

表2列出了5种标准样品熔点及熔化焓在Ar气氛中测量值与理论值的比较结果. 校准后, Ar中5个标准样品的熔点和焓的相对误差范围分别是0~0.08%和0~0.17%. 因此, 可证明同步热分析仪的测量在这项工作中是可靠的.

3.2 共晶盐及定型相变储热材料的选取

图2给出了表1配出的9种混合碳酸盐的差示扫描

表 2 同步热分析仪在Ar气氛中矫正结果**Table 2** Calibration of STA with standard substances in Ar

标准样品	理论熔点 (°C)	实验熔点 (°C)	相对误差 (%)	理论焓值 (J/g)	实验焓值 (J/g)	相对误差 (%)
In	156.6	156.7	0.06	28.6	28.6	0.00
Sn	231.9	231.7	0.08	60.5	60.6	0.17
Zn	419.5	419.5	0.00	107.5	107.6	0.09
Al	660.3	660.1	0.03	397.0	397.3	0.07
Au	1064.2	1064.4	0.02	63.7	63.6	0.15

量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测试曲线. 从图2可以看出只有1#~5#的熔融盐出现了典型的单一熔融峰, 这5种混合盐的相变温区关系为: 1#(798.2°C~872.9°C) > 2#(743.7°C~814.8°C) > 3#(689.1°C~757.6°C) > 4#(701.1°C~713.1°C) > 5#(700.0°C~709.3°C). 通过王立娟^[12]的研究可知, 熔盐熔化温度范围大会增加系统运行成本, 同时更容易使部分组分析出, 对设备和系统不利. 因此本文选择5#混合碳酸盐作为定型相变储热材料的相变材料进行后续的研究.

采用5#混合碳酸盐作为相变材料, MCFA为基体材料, 按照第2.2节的制备方法制备出5种(N1~N5)不同质量比例的定型相变材料, 具体配比如表3所示. 由表3可知烧结成型后只有N1~N3三种比例的样品外观完好, 其余两种都出现了缺陷, 因此选择N1~N3样品进行后续研究.

3.3 定型相变储热材料的化学相容性分析

通过XRD和FT-IR分析5#二元碳酸盐与MCFA的化学相容性. 图3(a)为5#二元碳酸盐、MCFA和定型相变储热材料(N1~N3)的XRD图谱. 可以看出, MCFA的主要衍射峰集中在 $2\theta=19.967^\circ$, 21.026° , 28.979° , 31.896° , 34.654° , 40.729° 和 42.407° , 这与Li等人^[27]报道的结果一致, 说明MCFA的主相是KAlSiO₄. 5#二元碳酸盐的标准峰为 $2\theta=29.678^\circ$, 33.215° , 40.349° ,

图 2 (网络版彩图)9种混合碳酸盐的DSC曲线

Figure 2 (Color online) The DSC curves of 9 kinds of mixed carbonates.

表 3 定型相变储热材料的物质组成及烧结后的外观

Table 3 Compositions of the SSPCMs and the visual observations after sintering

样品	MCFA质量含量(%)	5#质量含量(%)	外观(烧结后)
N1	50	50	无变形
N2	40	60	无变形
N3	30	70	无变形
N4	20	80	局部严重变形
N5	10	90	整体严重变形

47.343°, 61.072°和69.045°。对于N1~N3, 其XRD图谱仅与MCFA和5#二元碳酸盐的晶体结构有关。结果表明, N1~N3三种样品的XRD峰仅包含5#二元碳酸盐和MCFA的峰, 这意味着5#二元碳酸盐与MCFA没有化学反应或没有形成新的化合物。这表明MCFA和5#二元碳酸盐在高温下具有良好的化学相容性。

图3(b)给出了450~4000 cm⁻¹波数范围内5#二元碳酸盐、MCFA和定型相变材料(N1~N3)的红外光谱图。在5#二元碳酸盐的红外光谱中, 可以看到碳酸根在687和886 cm⁻¹的弯曲振动峰以及1405 cm⁻¹的拉伸振动峰, 这与文献[28~31]得到的结果一致。对于MCFA, 以550, 610, 690和950 cm⁻¹为中心的谱带与KAlSiO₄的光谱规格一致, 与其他铝硅酸盐的红外光谱类似。600~1200 cm⁻¹范围内的吸收可归属于Si-O和Al-O拉伸振动峰, 而400~600 cm⁻¹范围内则含有相关的弯曲

振动峰^[28,32~34]。在定型相变储热材料N1~N3的红外光谱中只发现5#二元碳酸盐与MCFA的吸收峰, 并未观察到新的化学键生成。综上可知, 5#二元碳酸盐与MCFA的合成过程只是物理作用, 没有化学反应。

3.4 定型相变储热材料的相变行为

利用DSC技术可以测定储热材料的相变温度以及相变潜热。N1~N3及5#二元碳酸盐的DSC吸/放热曲线如图4所示, 详细的DSC数据列于表4。可以看出, N1~N3的DSC曲线与纯盐的DSC曲线相似。DSC结果表明, N1~N3在熔融/凝固过程中只出现单峰, 分别符合固-液相变和液-固相变规律。N1~N3的DSC吸/放热曲线峰值温度高于纯盐。可能的原因是由于基体材料阻碍了传热, 影响了相变材料的相变过程。相变焓作为相变材料的一个关键因素, 一直被认为是评价复合相变材料蓄热能力的最可靠指标。由于作为支撑的基体材料MCFA不经历相变过程, 只有熔盐相变材料是潜热的来源, 因此N1~N3三种定型相变储热材料的潜热均低于5#二元碳酸盐的潜热, 同时, 复合材料的潜热值随着含盐量的增加而增加, 如表4所示。

为了验证N1~N3的潜热值低于纯相变材料与基体材料不提供潜热有关。本文把N1~N3复合材料的潜热的实验值与理论值进行了比较。材料潜热的理论值由下面的方程计算得到^[26]:

$$\Delta H = \eta \Delta H_{\text{PCM}}, \quad (1)$$

式中, ΔH , η 和 ΔH_{PCM} 分别代表定型相变储热材料的潜热值、复合材料中相变材料的质量分数以及纯相变材料的潜热值。

图 3 (网络版彩图)MCFA, 5#二元碳酸盐和N1~N3的XRD图谱(a)和红外光谱图(b)
Figure 3 (Color online) The XRD curves (a) and infrared spectra (b) of MCFA, 5# binary carbonate and N1~N3.

图 4 (网络版彩图)5#二元碳酸盐和N1~N3的DSC曲线. (a) 熔化过程; (b) 凝固过程

Figure 4 (Color online) The DSC curves of 5# binary carbonate and N1~N3. (a) The melting process; (b) the freezing process.

表 4 5#二元碳酸盐与N1~N3的DSC数据

Table 4 The phase change properties of 5# binary carbonate and N1~N3

样品	熔化/凝固过程		
	起始温度 T_s (°C)	终止温度 T_e (°C)	潜热 ΔH (J/g)
5#二元碳酸盐	700.0/696.2	709.3/688.1	110.2/108.2
N1	701.5/726.8	734.8/720.8	51.09/49.84
N2	694.7/719.5	728.4/714.2	61.35/60.36
N3	693.4/711.3	720.5/703.3	73.85/73.48

理论焓值和实际焓值如图5所示. 可以发现, N1~N3三种材料的实际焓值略低于相应的理论值. 碳酸盐的晶格缺陷可能是复合材料潜热测量值略低于理论值的原因之一^[13,35]. 总的来说, 图5清楚地表明, N1~N3三

图 5 (网络版彩图)MCFA, 5#二元碳酸盐和N1~N3的红外光谱图

Figure 5 (Color online) The calculated and experimental values of latent heat for 5# binary carbonate and N1~N3.

种材料的蓄热能力可以与理论值一样好.

3.5 定型相变材料导热系数及储热密度

导热系数与储热密度都是评价储热材料的重要指标. 接下来采用2500S型热常数分析仪测量了N1~N3三种材料常温(25°C)下的导热系数, 并计算了三种材料的储热密度(温度范围: 25°C~750°C). 图6给出了三种材料的导热系数与储热密度(N1: 1.29 W/(m K), 1001.565 J/g; N2: 1.438 W/(m K), 1035.025 J/g; N3: 1.736 W/(m K), 1067.825 J/g). 从图6可以看出, 储热材料的导热系数与储热密度都随着材料中二元碳酸盐质量含量的增多而增多. 储热密度随含盐量的增加而增加, 这是因为随着相变材料增多潜热就会随着增多, 所以N3的储热密度要高于N1和N2. 本团队在之前的研究中得出由于MCFA的导热系数低(0.24 W/(m K))^[26], 它

图 6 (网络版彩图)N1~N3的导热系数与储热密度

Figure 6 (Color online) The thermal conductivity and heat storage density of N1~N3.

的含量越多, 复合材料的导热系数就会越低. 因此就会得到图6所示的结果, 材料的导热系数随MCFA的含量减少而增大. 本研究所制备的复合材料的导热系数相对其他陶瓷基体的复合材料的导热系数有很大优势. 例如, Ye等人^[22]制备的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ 定型储热材料的导热系数为 $0.750 \text{ W}/(\text{m K})$. Xu等人^[36]研发的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{硅藻土}$ 定型储热材料的最高导热系数也仅为 $0.5 \text{ W}/(\text{m K})$. 通过对比可以看出本研究所制备的材料具有较高的导热系数.

4 结论

本文以碳酸钠和碳酸钾共晶盐为相变材料, 改性

粉煤灰为陶瓷骨架, 制备了定型复合相变材料, 并实验研究了复合材料的热导率、化学相容性和潜热. 本文的主要结论总结如下.

(1) 按不同比例配置的9种混合碳酸盐, 只有碳酸钾含量大约等于50%时的5种配比(1#~5#)熔融时具有单峰. 其中碳酸钾与碳酸钠比例为1:1时, 即5#混合盐的温区最窄, 更适合作为复合材料的相变材料.

(2) 该定型相变储热材料具有良好的物理化学稳定性和导热性, 且潜热、热导率及储热密度都随相变材料含量的增加而增加.

(3) 与N1和N2相比, N3具有更高的导热系数和储热密度, 有望成为一种低成本的高温定型相变储热材料.

参考文献

- 1 Ju X, Xu C, Liao Z, et al. A review of concentrated photovoltaic-thermal (CPVT) hybrid solar systems with waste heat recovery (WHR). *Sci Bull*, 2017, 62: 1388–1426
- 2 Liu M, Steven Tay N H, Bell S, et al. Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies. *Renew Sust Energy Rev*, 2016, 53: 1411–1432
- 3 Cao C, Luo W, Feng Y Y, et al. Advanced research in molecular solar thermal storage materials (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 674–683 [曹晨, 罗文, 冯奕钰, 等. 分子级光储热材料的研究进展. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 674–683]
- 4 Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sust Energy Rev*, 2009, 13: 318–345
- 5 Ye Q X, Tao P, Chang C, et al. Form-stable solar thermal heat packs prepared by impregnating phase-changing materials within carbon-coated copper foams. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 3417–3427
- 6 Warzoha R J, Fleischer A S. Effect of graphene layer thickness and mechanical compliance on interfacial heat flow and thermal conduction in solid-liquid phase change materials. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 12868–12876
- 7 Liu M, Saman W, Bruno F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renew Sust Energy Rev*, 2012, 16: 2118–2132
- 8 Gasanaliyev A M, Gamataeva B Y. Heat-accumulating properties of melts. *Russ Chem Rev*, 2000, 69: 179–186
- 9 Fukahori R, Nomura T, Zhu C, et al. Macro-encapsulation of metallic phase change material using cylindrical-type ceramic containers for high-temperature thermal energy storage. *Appl Energy*, 2016, 170: 324–328
- 10 Wang T, Mantha D, Reddy R G. Novel high thermal stability $\text{LiF-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ eutectic ternary system for thermal energy storage applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 140: 366–375
- 11 Gokon N, Nakamura S, Hatamachi T, et al. Steam reforming of methane using double-walled reformer tubes containing high-temperature thermal storage $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ composites for solar fuel production. *Energy*, 2014, 68: 773–782
- 12 Wang L J. Experimental study on thermal physical properties and corrosion resistance of high temperature mixed carbonate (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2016 [王立娟. 高温混合碳酸盐的热物性及腐蚀性实验研究. 硕士学位论文. 北京: 北京建筑大学, 2016]
- 13 Ren Y X, Xu C, Yuan M D, et al. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3/\text{expanded graphite}$ composite as a novel shape-stable phase change material for mid- to high-temperature thermal energy storage. *Energy Convers Manage*, 2018, 163: 50–58
- 14 Lv P, Liu C, Rao Z. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 68: 707–726

- 15 Kenisarin M M, Kenisarina K M. Form-stable phase change materials for thermal energy storage. [Renew Sustain Energy Rev](#), 2012, 16: 1999–2040
- 16 Li C, Li Q, Ding Y L. Investigation on the effective thermal conductivity of carbonate salt based composite phase change materials for medium and high temperature thermal energy storage. [Energy](#), 2019, 176: 728–741
- 17 Huang X, Lin Y X, Alva G, et al. Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials using myristyl alcohol/metal foam for solar thermal storage. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2017, 170: 68–76
- 18 Liu R P, Zhang F, Su W M, et al. Impregnation of porous mullite with Na_2SO_4 phase change material for thermal energy storage. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2015, 134: 268–274
- 19 Qian T T, Li J H, Min X, et al. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material. [Energy Convers Manage](#), 2015, 98: 34–45
- 20 Qin Y, Leng G H, Yu X, et al. Sodium sulfate-diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage. [Powder Tech](#), 2015, 282: 37–42
- 21 Leng G H, Qiao G, Jiang Z, et al. Micro encapsulated & form-stable phase change materials for high temperature thermal energy storage. [Appl Energy](#), 2018, 217: 212–220
- 22 Ye F, Ge Z W, Ding Y L, et al. Multi-walled carbon nanotubes added to $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ composites for thermal energy storage. [Particuology](#), 2014, 15: 56–60
- 23 Ge Z W, Ye F, Cao H, et al. Carbonate-salt-based composite materials for medium- and high-temperature thermal energy storage. [Particuology](#), 2014, 15: 77–81
- 24 Blissett R S, Rowson N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. [Fuel](#), 2012, 97: 1–23
- 25 Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. [Prog Energy Combust Sci](#), 2010, 36: 327–363
- 26 Wang T Y, Zhang T Y, Xu G Z, et al. A new low-cost high-temperature shape-stable phase change material based on coal fly ash and K_2CO_3 . [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2020, 206: 110328
- 27 Li W, Fan B B, Wang B B, et al. Effect of potassium carbonate addition on the sintered properties of coal fly ash. [Key Eng Mater](#), 2014, 602-603: 230–233
- 28 Mahloujifar M, Mansournia M. Kaolinite fusion in carbonate media: KAlSiO_4 - NaAlSiO_4 phase transformations and morphological study. [Mater Res Express](#), 2019, 6: 025040
- 29 Gunasekaran S, Anbalagan G, Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. [J Raman Spectrosc](#), 2006, 37: 892–899
- 30 Joshi S, Kalyanasundaram S, Balasubramanian V. Quantitative analysis of sodium carbonate and sodium bicarbonate in solid mixtures using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). [Appl Spectrosc](#), 2013, 67: 841–845
- 31 Brooker M H, Bates J B. Raman and infrared spectral studies of anhydrous potassium and rubidium carbonate. [Spectrochim Acta Part A-Mol Spectr](#), 1974, 30: 2211–2220
- 32 Carpenter M A, Cellai D. Microstructures and high-temperature phase transitions in kalsilite. [Am Miner](#), 1996, 81: 561–584
- 33 Dowty E. Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals. II. Calculations on melities, pyroxenes, silica polymorphs and feldspars. [Phys Chem Miner](#), 1987, 14: 122–138
- 34 Novembre D, Gimeno D. The solid-state conversion of kaolin to KAlSiO_4 minerals: The effects of time and temperature. [Clays Clay Miner](#), 2017, 65: 355–366
- 35 Feng L L, Zhao W, Zheng J, et al. The shape-stabilized phase change materials composed of polyethylene glycol and various mesoporous matrices (AC, SBA-15 and MCM-41). [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2011, 95: 3550–3556
- 36 Xu G Z, Leng G H, Yang C Y, et al. Sodium nitrate—Diatomite composite materials for thermal energy storage. [Sol Energy](#), 2017, 146: 494–502

High-temperature shape-stable phase-change material based on coal fly ash

WANG TieYing, WANG KaiChen, ZHANG TianYing, TIAN ZiQian, YE Feng & XU Chao

School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

In this work, nine types of mixed carbonate molten salts were prepared by mixing sodium carbonate and potassium carbonate in different proportions. The melting point and latent heat of the salts were measured by differential scanning calorimetry (DSC). Subsequently, No. 5 salt (50 wt% Na_2CO_3 , 50 wt% K_2CO_3) as a phase-change material (PCM) and modified coal fly ash as a matrix material were selected to prepare five types of shape-stable PCMs. The thermal conductivity and heat storage density of shape-stable PCMs increased with the content of PCMs. The shape-stable PCMs with binary carbonate contents of 50 wt% (N1), 60 wt% (N2), and 70 wt% (N3) maintained good shape without cracks after the sintering processes. They showed good heat storage capacity and chemical compatibility. The phase-change temperature of N3 is 693.4°C, and the latent heat is 73.85 J/g. Furthermore, the thermal conductivity (1.736 W/(m K)) and heat storage density (1067.825 J/g) of N3 are the best among the prepared materials. Therefore, N3 has potential to be used as a low-cost high-temperature stereotypical phase-change heat-storage material.

shape stable PCM, modified coal fly ash, binary carbonate, thermal energy storage, thermal conductivity

doi: [10.1360/SST-2020-0168](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0168)