

DOI:10.11918/202101061

相变储能充填体强度与热学性能

金爱兵^{1,2}, 巨有^{1,2}, 孙浩^{1,2}, 赵怡晴^{1,2}, 李海^{1,2}, 陆通^{1,2}, 张舟^{1,2}

(1. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室(北京科技大学), 北京 100083;
2. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要:以硬脂酸丁酯为相变材料、膨胀珍珠岩为吸附介质制备复合相变材料,将其按一定质量分数替代尾砂后与水泥、尾砂混合制成相变储能充填体。为探究相变储能充填体强度和热学性能表现,分别制备不同灰砂比、质量分数和复合相变材料质量分数添加量的相变储能充填体,并采用DSC、SEM、单轴压缩试验、巴西劈裂试验和导热系数试验等测试方法得到不同配比相变储能充填体的强度特征、导热系数及微观特征。结果表明:相变储能充填体内存在3种孔隙结构,分别为微小气泡、胶结物质与复合相变材料黏结裂隙以及膨胀珍珠岩内部多孔结构。灰砂比1:6制备的充填体强度约为1:4充填体强度值的1/2;相同配比时质量分数由68%增加到72%,其强度近似线性增加;充填体强度随复合相变材料添加量的增大逐渐下降,但下降趋势随添加量继续增大而有所减缓。复合相变材料与硬脂酸丁酯相比相变温度下降1.1℃,相变焓值减少45.24 J/g,比热容不变,添加复合相变材料后相变储能充填体导热系数最大下降幅度为6.5%。

关键词:相变材料;充填体;单轴抗压强度;抗拉强度;导热系数

中图分类号:TD803 **文献标志码:**A **文章编号:**0367-6234(2022)02-0081-09

Strength and thermal performance of phase change energy storage backfill

JIN Aibing^{1,2}, JU You^{1,2}, SUN Hao^{1,2}, ZHAO Yiqing^{1,2}, LI Hai^{1,2}, LU Tong^{1,2}, ZHANG Zhou^{1,2}

(1. Key Laboratory for Efficient Mining and Safety of Metal Mine (University of Science and Technology Beijing), Ministry of Education, Beijing 100083, China; 2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A composite phase change material was prepared with butyl stearate as phase change material and expanded perlite as adsorption medium, and then it was mixed with cement and tailings to make phase change energy storage filling body. In order to explore the strength and thermal performance of the phase change energy storage fillings, phase change energy storage fillings with different ratios of ash to sand, mass fractions, and additive amounts of mass fractions of composite phase change materials were prepared, and the strength characteristics, thermal conductivity, and microscopic characteristics of phase change energy storage fillings with different ratios were obtained by DSC, SEM, uniaxial compression test, Brazilian splitting test, and thermal conductivity test. Research results show that there were three kinds of pore structures in the phase change energy storage filling body: tiny bubbles, bonding cracks between cementing materials and composite phase change materials, and porous structures in expanded perlite. The strength of the filling body prepared with the ratio of lime to sand of 1:6 was about 1/2 of that of the filling body of 1:4. When the mass fraction increased from 68% to 72% at the same ratio, its intensity increased approximately linearly. The strength of the backfill gradually decreased with the increase of the additive amount of composite phase change material, but the downward trend slowed down with the continuously increase of the amount of composite phase change material. Compared with butyl stearate, the phase change temperature of the composite phase change material decreased by 1.1℃, the enthalpy of phase change decreased by 45.24 J/g, and the specific heat capacity remained unchanged. After adding the composite phase change material, the thermal conductivity of the phase change energy storage filling body decreased by 6.5%.

Keywords: phase change materials; filling body; uniaxial compressive strength; tensile strength; thermal conductivity

随浅部资源的逐渐减少,深部开采受到广泛关

注,但其高应力高地温条件严重影响生产,相变材料(phase change material, PCM)因其改变物质状态提供潜热的良好热性能可应用于矿山充填改善深井高地温环境^[1-3]。将相变材料与充填材料均匀搅拌形成相变储能充填体后,通过充填输运系统进入采场,对临近采场以导热、对流和辐射的方式实现供冷,可

收稿日期:2021-01-16

基金项目:国家自然科学基金(52004017,52174106);中国博士后科学基金(2020M670138);中央高校基本科研业务费专项资金(FRF-TP-19-026A1)

作者简介:金爱兵(1974—),男,博士,教授

通信作者:孙浩, sunhao2019@ustb.edu.cn

大幅缩减并下降温设备与管线,减少中间换热环节,降低冷量损失^[4]。选择低温 PCM 作为充填体中添加材料,硬脂酸丁酯具有较合适的相变温度和较大的潜热^[5],但也存在有机相变储热材料低热导率和易泄漏的缺点。此类脂肪酸有机相变材料通常采用微胶囊结构和多孔介质材料^[6-9]等方式封装。多孔介质吸附法使得孔道中的 PCM 被锁定,不易泄露,保证了 PCM 的稳定性,同时,相对于微胶囊结构制备工艺简单,易于工业化,比较适用于充填体^[10]。充填体在实际矿区中主要受力除压应力外还有拉应力,而其抗拉强度往往只有抗压强度的 1/10 左右,更易受拉破坏^[11-12]。PCM 应用于充填体过程中,在确保其储热能力有效吸收采场热量的同时,充填体抗压强度和抗拉强度均需满足采场稳定性需求。因此,有必要研究配比、质量分数和相变材料添加量等对相变储能充填体的抗压强度和抗拉强度影响,同时需对 PCM 及相变储能充填体的热学特性进行研究,找到 PCM 应用于充填体的适用范围。

PCM 对混合物强度的影响研究目前主要集中在建筑材料和混凝土方面。Hunger 等^[13-15]均研究了微胶囊 PCM 对混凝土力学性能的影响,根据 PCM 对充填体强度降低影响和扫描电子显微镜 (SEM) 等微观研究,认为微囊外壳材料和水泥水化反应延迟导致相变储能混凝土强度下降。Cui 等^[16]使用真空浸渍法制备了月桂酸和膨胀黏土复合相变材料,表面分别涂有环氧树脂和改性水泥,其混凝土强度与原混凝土相比分别降低 15.4% 和 9.1%,两种材料均可用于结构。Kastiukas 等^[17]将膨胀黏土浸渍石蜡加入硅酸盐与废玻璃组成的聚合物中,PCM 质量分数 20% 的样品抗压强度降低了 43%,由 SEM 图像推断膨胀黏土与周围聚合物之间孔隙为强度降低原因。Ma 等^[18]将硬脂酸丁酯浸渍到膨胀珍珠岩中并用石灰石粉包裹加入混凝土,结果显示,加入体积分数为 10%、20% 和 30% 的 PCM 时,混凝土抗压强度分别降低了 3.7%、20.1% 和 30.4%。由于工程背景不同,PCM 对混合物抗拉强度的影响研究较少,且目前未有 PCM 应用于充填体时的合适配比。

对于 PCM 在充填体中的应用和传热特征已有学者开展相关研究工作。Zhang 等^[19]以冰为相变材料与水泥尾砂混合制成含冰的充填料浆,通过对不同冰水比充填体进行电镜扫描、核磁共振、单轴抗压及电阻率测试等试验,研究了冰作为相变材料对充填体物理力学性能的影响及水泥水化作用的变化,确定冰水比 1.2 为最优配比。Wang 等^[20]通过数值模拟和实验测试研究了充填体在内部相变热源作用下的三维瞬态传热,结论为初始液相分数越低,熔化

时间越长,冷释时间也就越长。Zhang 等^[21]基于 Fluent 软件以水平 U 形埋管为研究对象,建立了充填体的传热模型,分析了埋管周围充填体在放热过程中的温度场变化。Feldman 等^[22]通过直接加入混合的方法将硬脂酸丁酯掺入到传统石膏板中制得相变储能石膏板,其蓄热能力是传统石膏板的 9 倍。PCM 的加入不仅可以有效改善热环境,还节省了矿井冷却和通风的成本,但 PCM 的加入对充填体的强度有一定程度的影响。在考虑将 PCM 加入充填体的过程中,要兼顾材料的热学性能和充填体强度。

加入相变材料后的混凝土会因其内部结构变化导致抗压强度降低,但 PCM 对充填体抗压和抗拉强度影响尚不明确,同时,其与灰砂比和质量分数对充填体强度的影响或有复合情况。因此,选用膨胀珍珠岩吸附硬脂酸丁酯制备复合相变材料,改变灰砂比、质量分数和复合相变材料质量分数添加量 3 种因素,制备标准试件分别进行单轴压缩和巴西劈裂试验,并对相变储能充填体进行 SEM 观测,得到 3 种因素对充填体强度影响规律和机制;同时对复合相变材料进行差示扫描量热仪 (DSC) 分析,利用导热系数仪测量相变材料及添加复合相变材料前后充填体导热系数变化,得到复合相变材料对相变储能充填体热学性能改善效果。本研究对复合相变材料影响充填体强度和热学性能探究有借鉴意义,对真空浸渍制备相变储能充填体及复合相变材料在充填体中实际应用有指导价值。

1 试 验

试验整体流程及研究方法如图 1 所示,其中虚线箭头为材料测试手段,直线箭头为主体流程,按顺序分为以下 4 部分:① 硬脂酸丁酯与膨胀珍珠岩制备复合相变材料;② 复合相变材料与水泥、尾砂加水混合搅拌得到充填浆体;③ 将充填浆体放入模具制备不同标准试样;④ 对标准试样分别进行不同性能测试试验。

1.1 试验材料

硬脂酸丁酯 (*n*-Butyl stearate, BS), 即十八酸正丁酯,质量分数 99%, 南京手牵手化工科技有限责任公司生产;膨胀珍珠岩 (expanded perlite, EP) 为河北灵寿县垚鑫矿产品加工厂生产,粒径为 3~5 mm;白乳胶为德国汉高公司百得 PXWG1SD;胶结料为 42.5 标准水泥,由北京海贝思公司生产;尾砂为山东金鼎矿业责任有限公司铁矿砂;水为普通自来水。

采用 LS-POP(9) 激光粒度分析仪对尾砂粒径进行测试,得到粒径分布曲线如图 2 所示。尾砂的 D10 为 0.219 μm , D50 为 0.405 μm , D90 为 88.692 μm ,

比表面积为 $13.43\text{ m}^2/\text{g}$, 尾砂的粒径分布相对不均匀。对尾砂进行 X 射线衍射分析(XRD), 根据寻峰

报告得到尾砂材料成分主要包含 CaCO_3 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 及 SiO_2 , 其中 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 为辉石。



图1 试验流程

Fig. 1 Experiment process

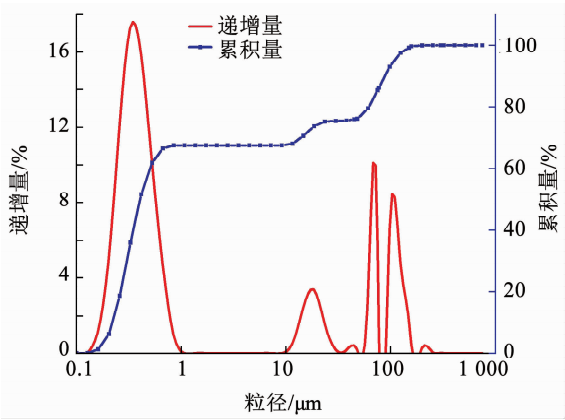


图2 尾砂粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curve of tailings

1.2 相变储能充填体制备

按以下步骤制备复合相变材料:①将膨胀珍珠岩置于干燥箱中高温烘烤 24 h, 去除水分;②取适量

预处理后膨胀珍珠岩装入 500 mL 抽滤瓶中, 将抽滤瓶置于 40 ℃ 恒温水域并倒入过量液态硬脂酸丁酯, 同时开启真空抽滤机进行反复抽滤, 使硬脂酸丁酯充分被膨胀珍珠岩吸收, 30 min 后将吸附硬脂酸丁酯的膨胀珍珠岩取出;③用白乳胶均匀涂抹膨胀珍珠岩表面, 静置 6 h, 待白乳胶干燥固实后即制备完成 BS/EP 复合相变材料(为方便说明, 下文均简称 BS/EP-CPCM)。

称取吸附硬脂酸丁酯的膨胀珍珠岩质量, 平均每克膨胀珍珠岩可吸附 2.3 g 硬脂酸丁酯。分别按照灰砂比 1:4、1:6, 充填体质量分数 68%、70%、72% 和 BS/EP-CPCM 占尾砂质量分数 0.5%、10%、15% 几种因素组合制备充填体, 各情况配比如表 1 所示。按照配比分别称得水泥、尾砂、水和 BS/EP-CPCM 质量后, 放入容器中均匀搅拌 5 min, 同一配比搅拌均匀的浆体分别倒入标准圆柱模具

($\phi 50 \times 100$ mm) 制备 3 个圆柱试件和圆盘模具

匀涂抹润滑油以便脱模,静置 24 h 后脱模贴标签放

($\phi 50 \times 25$ mm)制备 3 个圆盘试件。模具内表面均

入恒温养护箱中,以 19 ℃ 恒温 and 97% 湿度养护 28 d。

表 1 充填体配比及质量
Tab. 1 Proportions and qualities of backfill

序号	灰砂比	充填体质量分数/%	BS/EP-CPCM 添加量/%	水泥质量/g	尾砂质量/g	水质量/g	BS/EP-CPCM 质量/g
A1	1:4	68	0	190	760	447.06	0
B1	1:4	70	0	190	760	407.14	0
C1	1:4	72	0	190	760	369.44	0
A2	1:4	68	5	190	722	447.06	38
A3	1:4	68	10	190	684	447.06	76
A4	1:4	68	15	190	646	447.06	114
B2	1:4	70	5	190	722	407.14	38
B3	1:4	70	10	190	684	407.14	76
B4	1:4	70	15	190	646	407.14	114
C2	1:4	72	5	190	722	369.44	38
C3	1:4	72	10	190	684	369.44	76
C4	1:4	72	15	190	646	369.44	114
D1	1:6	68	0	140	840	461.18	0
E1	1:6	70	0	140	840	420.00	0
F1	1:6	72	0	140	840	381.11	0
D2	1:6	68	5	140	798	461.18	42
D3	1:6	68	10	140	756	461.18	84
D4	1:6	68	15	140	714	461.18	126
E2	1:6	70	5	140	798	420.00	42
E3	1:6	70	10	140	756	420.00	84
E4	1:6	70	15	140	714	420.00	126
F2	1:6	72	5	140	798	381.11	42
F3	1:6	72	10	140	756	381.11	84
F4	1:6	72	15	140	714	381.11	126

1.3 单轴压缩和劈裂试验

相变储能充填体试件养护 28 d 后取出,将圆柱和圆盘试样的上下表面打磨平整,并分别用游标卡尺测量圆柱和圆盘试样的高度和直径,进行记录。分别对圆柱体试件和圆盘试件进行单轴抗压试验和巴西劈裂圆盘试验,采用仪器为北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室的 YAW-600 型岩石压力试验机。采用位移加载控制方式,加载速率为 0.001 mm/s,分别取 3 个样品的平均值作为抗压强度和劈裂强度结果。

1.4 SEM 微观结构测试

采用日立 TM4000Plus 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测相变材料与充填浆体结合特征。将强度测试后的试件取含充填料和 BS/EP-CPCM 的一部分表面喷金处理后,进行 SEM 电镜扫描观察。

1.5 DSC 测试

使用美国 TA 差示扫描量热仪和 DSC25 热分析仪分别对硬脂酸丁酯以及 BS/EP-CPCM 进行相变温度和焓值测试。起始温度为 0 ℃,0 ℃ 阶段保温 5 min 后以 5 ℃/min 温度变化速率升温至 40 ℃,同时 40 ℃ 阶段保温 5 min。之后通过差示扫描量热仪分别对硬脂酸丁酯以及 BS/EP-CPCM 进行三步法测试比热容,所选用标准样品为蓝宝石。在相同升温速率下,分别进行基线测试、蓝宝石标准样品测试和待测样品测试,得到硬脂酸丁酯和 BS/EP-CPCM 比热容。

1.6 导热系数测试

制备相变储能充填体试件过程中,将灰砂比 1:4,质量分数 70%,复合相变材料添加量分别为 0、5% 和 10% 的部分浆体装入 30 mm × 30 mm × 30 mm 的立方体模具中,每种配比制备两个立方体试件。

测量导热系数所用仪器为西安夏溪电子科技有限公司生产的 TC3200 导热系数仪, 测试温度为 22 ℃。将两个立方体试件分别放在测量元的上下两侧, 测量得到 3 种配比的导热系数, 同时, 将测试片放入液态硬脂酸丁酯中测得其导热系数。

2 结果与分析

2.1 相变储能充填体微观特征

采用电子扫描显微镜对相变储能充填体的微观特征进行分析, 所取样本为灰砂比 1: 4、质量分数 70%、BS/EP-CPCM 添加量 10% 相变储能充填体压缩后所得碎块, 其中包含 BS/EP 复合相变材料和充填体, 其不同位置的电镜扫描结果如图 3 所示。

由电镜扫描观测结果可知, 由于尾砂与水泥粒径均较小, 水泥尾砂胶结物质致密性较好, 图 3(a) 中白色圈出部分为粒径较大尾砂, 搅拌过程中有空

气混入的影响, 导致胶结物中存在少量微小气泡^[23]。由图 3(b)、3(c) 可知, BS/EP-CPCM 主体物质为膨胀珍珠岩, 为多孔介质材料, 其内存在大量孔隙结构, 且由于物质差异性, 胶结材料与 BS/EP-CPCM 黏结处存在较大连接孔隙。由图 3(d)、3(e)、3(f) 扫描结果可知, 温度较低时, 硬脂酸丁酯被吸附到膨胀珍珠岩孔隙中后主要以絮状形式存在, 整体来看, 絮状硬脂酸丁酯填充了大部分的膨胀珍珠岩孔隙, 但由于多孔介质的性质, 相变储能充填体内仍存在大量孔隙结构。

总体来说, 相变储能充填体内既存在少量微小气泡, 也存在胶结物质与 BS/EP-CPCM 黏结不紧密导致的微裂隙, 同时, 由于多孔介质的孔隙率较高, 相变储能充填体内还存在大量多孔结构, 相变储能充填体强度降低主要受孔隙结构影响^[24]。

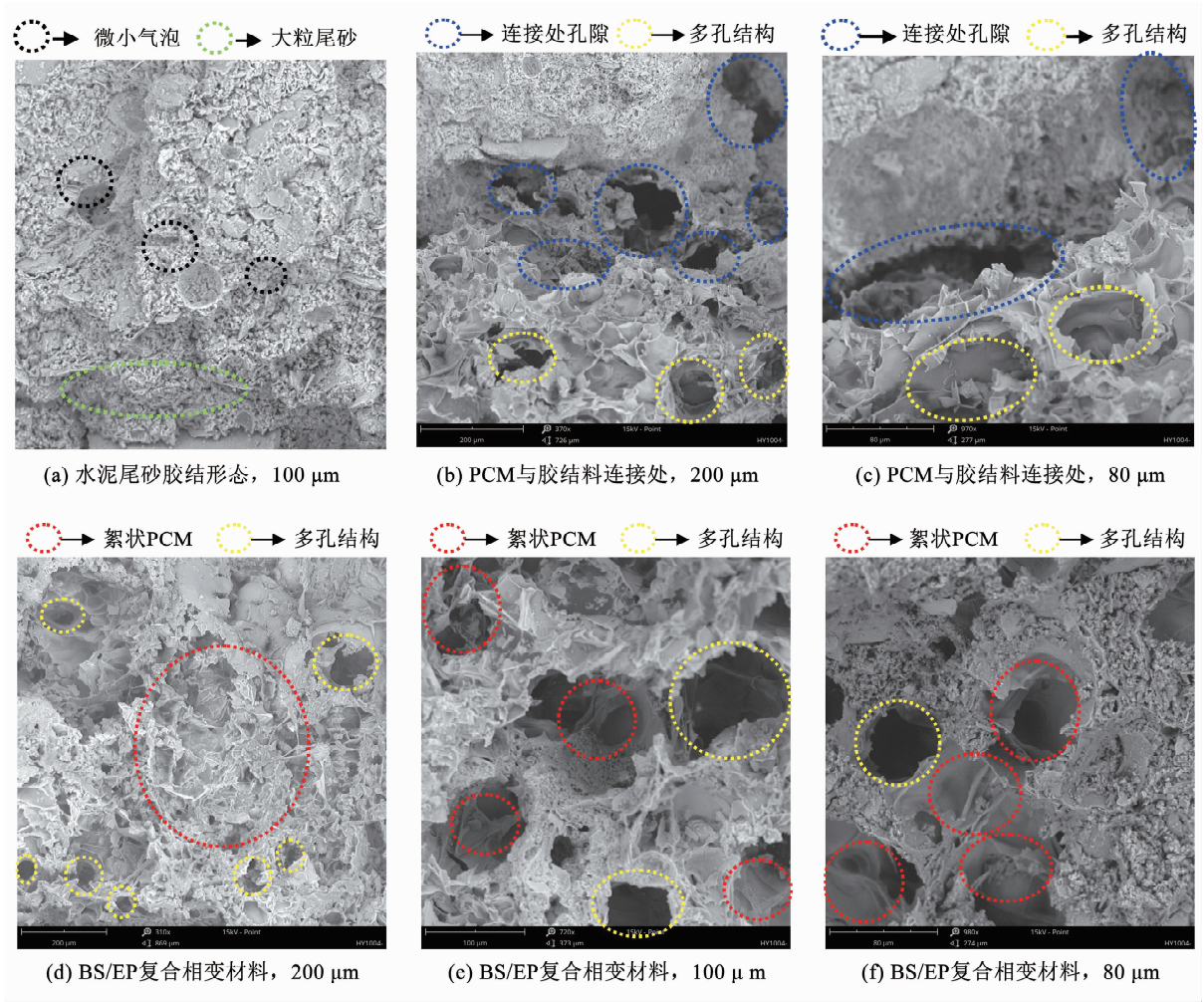


图 3 SEM 电镜扫描结果
Fig. 3 SEM scanning results

2.2 相变储能充填体抗压和抗拉强度

不同配比、质量分数及 BS/EP-CPCM 质量分数添加量条件下制备的充填体试件养护 28 d 后, 采用

压力试验机分别对圆柱形试件和圆盘试件进行单轴压缩试验和巴西劈裂试验, 得到充填体单轴抗压强度和抗拉强度, 结果如表 2 所示。

表 2 相变储能充填体单轴抗压强度及抗拉强度结果

Tab. 2 Uniaxial compressive strength and tensile strength of phase change energy storage backfill

灰砂比	充填体质量 分数/%	PCM 质量分数 添加量/%	单轴抗压强度/ MPa	抗拉强度/ MPa
1:4	68	0	2.64	1.14
1:4	68	5	2.03	0.81
1:4	68	10	1.70	0.56
1:4	68	15	1.31	0.42
1:4	70	0	3.49	1.28
1:4	70	5	2.25	0.94
1:4	70	10	1.91	0.59
1:4	70	15	1.51	0.50
1:4	72	0	4.04	1.34
1:4	72	5	2.89	1.01
1:4	72	10	2.37	0.66
1:4	72	15	1.98	0.61
1:6	68	0	1.23	0.61
1:6	68	5	0.92	0.42
1:6	68	10	0.76	0.38
1:6	68	15	0.64	0.39
1:6	70	0	1.53	0.63
1:6	70	5	1.11	0.49
1:6	70	10	0.87	0.43
1:6	70	15	0.71	0.40
1:6	72	0	1.79	0.72
1:6	72	5	1.30	0.61
1:6	72	10	0.99	0.55
1:6	72	15	0.82	0.50

2.2.1 抗压强度结果

分别对灰砂比为 1:4 和 1:6, 充填体不同质量分数和不同 BS/EP-CPCM 质量分数添加量所得单轴抗压强度测试结果进行对比分析, 结果如图 4、5 所示。

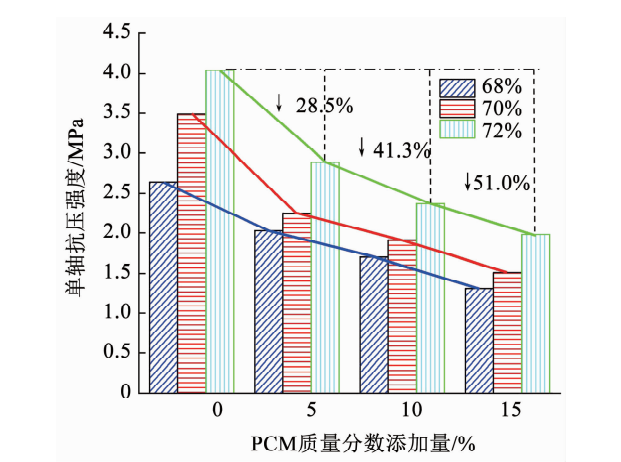


图 4 1:4 配比相变储能充填体单轴抗压强度

Fig. 4 Uniaxial compressive strength of phase change energy storage backfill (1:4)

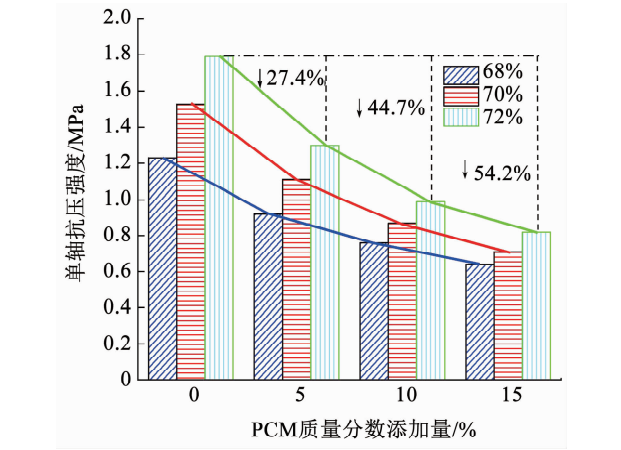


图 5 1:6 配比相变储能充填体单轴抗压强度

Fig. 5 Uniaxial compressive strength of phase change energy storage backfill (1:6)

灰砂比为 1:4 时, 充填体最大单轴抗压强度为 72% 质量分数且不添加相变材料时的 4.04 MPa, 最小强度为 68% 质量分数且添加 15% 质量分数 BS/EP-CPCM 时的 1.31 MPa。随质量分数逐渐增加, 充填浆体逐渐黏稠, 流动性明显降低。当 BS/EP-CPCM 添加量为 0, 即不添加相变材料时, 3 种不同质量分数的充填体强度整体趋势为随质量分数升高逐渐增大, 增大比率先大后小; 添加 BS/EP-CPCM 后, 相变储能充填体强度虽然仍随质量分数升高逐渐增大, 但其增大比率变为由小到大, 质量分数 70% 到 72% 强度增大程度强于 68% 到 70% 增大程度。

相同质量分数下, 相变储能充填体强度随 BS/EP-CPCM 质量分数添加量增加逐渐减小, 以 72% 质量分数为例, 当分别添加 5%、10%、15% 质量分数 BS/EP-CPCM 时, 相变储能充填体强度与不添加 BS/EP-CPCM 充填体相比, 下降幅度分别为 28.5%、41.3% 和 51.0%, 强度随添加量增大而减小。比较相邻添加量强度下降幅度差值, 添加量 5% 与 0 相比强度下降 28.5%, 添加量 10% 与 5% 强度下降差值为 12.8%, 添加量 15% 与 10% 强度下降差值为 9.7%, 即加入 BS/EP-CPCM 后与无添加充填体强度相比有较大幅度下降, 但随添加量的继续增大, 相变储能充填体强度下降趋势有所减弱。

灰砂比为 1:6 时, 整体充填体强度约为 1:4 灰砂比时的 1/2, 添加 BS/EP-CPCM 前后充填体强度均随质量分数的逐渐升高而近似线性增大, 即 BS/EP-CPCM 的添加对充填体强度随质量分数的变化规律无明显影响。相同质量分数下, 相变储能充填体强度随 BS/EP-CPCM 质量分数添加量增加逐渐减小, 以 72% 质量分数为例, 当分别添加 5%、10%、15% 质量分数 BS/EP-CPCM 时, 相变储能充填体强

度与不添加 BS/EP-CPCM 充填体相比,下降幅度分别为 27.4%、44.7% 和 54.2%,强度随添加量增大而减小,但添加量对强度的减小程度逐渐减弱,即加入 BS/EP-CPCM 后与无添加充填体强度有较大幅度下降,但随添加量的继续增大,相变储能充填体强度下降趋势逐渐减弱。

由于膨胀珍珠岩密度极低仅有 220 kg/m^3 ,吸附硬脂酸丁酯且用白乳胶包裹后其密度达到 730 kg/m^3 ,仍远低于尾砂密度,因此,BS/EP-CPCM 质量分数添加量约为对应体积分数添加量的 $1/3$ 。由于膨胀珍珠岩属于多孔材料,其中含有大量孔隙结构,吸附硬脂酸丁酯后部分孔隙被硬脂酸丁酯填充,但仍存在较多孔结构,导致充填体孔隙率大幅增加,单轴压缩过程中孔隙结构不断被压密,进而引起强度大幅度下降;之后随添加量的进一步增大,充填体内孔隙率也随之增大,强度随之下降,但当膨胀珍珠岩占充填体体积比较大后,充填胶结料与膨胀珍珠岩之间的孔隙会有所减小,使相变储能充填体强度下降幅度逐渐减小。

2.2.2 抗拉强度结果

对两种灰砂比,不同质量分数和不同 BS/EP-CPCM 质量分数添加量充填体抗拉强度进行分析,灰砂比为 1:4 和 1:6 时充填体抗拉强度分别如图 6、7 所示。

抗拉强度与单轴抗压强度类似,灰砂比为 1:6 时,充填体抗拉强度约为 1:4 灰砂比时的 $1/2$ 。灰砂比为 1:4 时,充填体抗拉强度随质量分数增加逐渐增大,其增大比率在 BS/EP-CPCM 质量分数添加量为 0 和 5% 时先大后小,在 BS/EP-CPCM 质量分数添加量为 10% 和 15% 时先小后大。相同质量分数下其抗拉强度在 BS/EP-CPCM 质量分数添加量小于 10% 时近似直线下降,添加量增加到 15% 时,下降速度明显减缓。

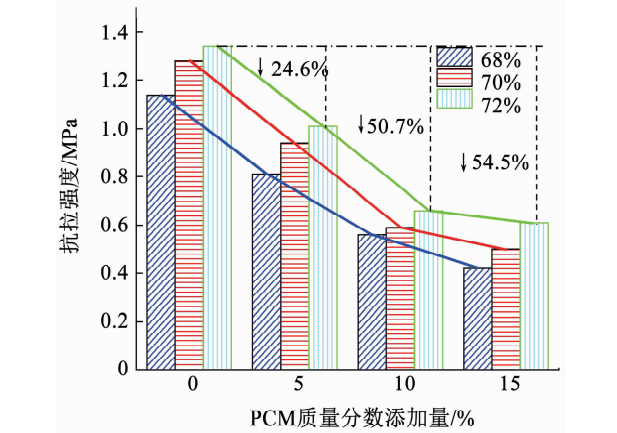


图 6 1:4 配比相变储能充填体抗拉强度
Fig. 6 Tensile strength of phase change energy storage backfill (1:4)

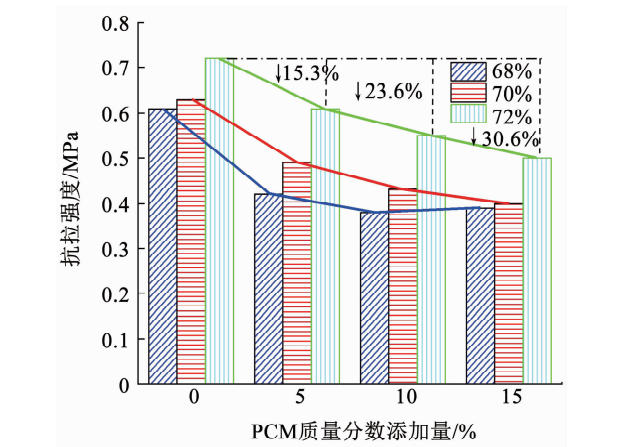


图 7 1:6 配比相变储能充填体抗拉强度
Fig. 7 Tensile strength of phase change energy storage backfill (1:6)

灰砂比为 1:6 时,充填体抗拉强度随质量分数增加逐渐增大,且增大比率均为先小后大。当质量分数为 72% 时,抗拉强度随 BS/EP-CPCM 质量分数添加量增大近似直线下降;当质量分数为 70% 和 68% 时,加入 5% BS/EP-CPCM 会导致抗拉强度大幅下降,但随添加量逐渐增大其强度降低趋势大幅减缓甚至不再降低。原因为尾砂占比较大时,随 BS/EP-CPCM 添加量继续增大,水泥分布更均匀,与 BS/EP-CPCM 表面结合更紧密,进而使其黏结性能增强,导致抗拉强度降低的幅度逐渐减小。

2.3 相变材料热学性能

对硬脂酸丁酯以及 BS/EP-CPCM 进行 DSC 测试,得到如图 8 的相变温度和焓值。由 DSC 结果可知,硬脂酸丁酯(BS)的相变起始温度为 $15.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 $19.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,焓值为 98.88 J/g ;BS/EP-CPCM 的相变起始温度为 $14.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 $18.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,焓值为 53.64 J/g 。其中相变起始温度之前有小幅吸热,即在主体材料相变之前有部分于低温发生了相变,此相变吸热特性由其自身物化特性所决定^[25]。采用膨胀珍珠岩吸附及白乳胶封装后 BS/EP-CPCM 相比硬脂酸丁酯(BS)相变起始温度由 $15.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至 $14.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变焓值减小了 45.24 J/g ,相变焓值受封装材料影响下降明显。

比热容测试结果为:硬脂酸丁酯(BS)相变之后状态稳定阶段比热容为 $1.61\text{ J/(g}\cdot^{\circ}\text{C)}$,BS/EP-CPCM 相变阶段后比热容为 $1.60\text{ J/(g}\cdot^{\circ}\text{C)}$,BS/EP-CPCM 与硬脂酸丁酯比热容基本相同。

采用膨胀珍珠岩吸附及白乳胶封装处理后 BS/EP-CPCM 相变温度和比热容与硬脂酸丁酯接近,相变焓值虽下降较多但仍有较好储热性能,因此,加入 BS/EP-CPCM 可以有效改善充填体储热性能。

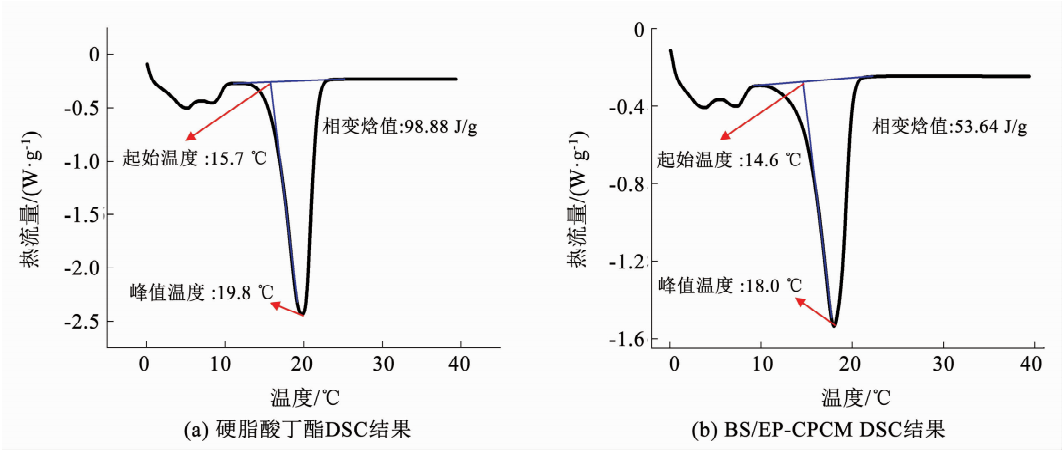


图 8 硬脂酸丁酯及 BS/EP-CPCM DSC 结果

Fig. 8 DSC results of butyl stearate and BS/EP composite phase change materials

2.4 相变储能充填体导热系数

对硬脂酸丁酯进行导热系数测试,得到硬脂酸丁酯在 22 °C 条件下导热系数为 0.186 3 W/(m·K)。对灰砂比 1:4,质量分数 70%,复合相变材料质量分数添加量分别为 0、5% 和 10% 的立方体相变储能充填体试件进行导热系数测试,所得 3 种不同添加量相变储能充填体导热系数如图 9 所示。

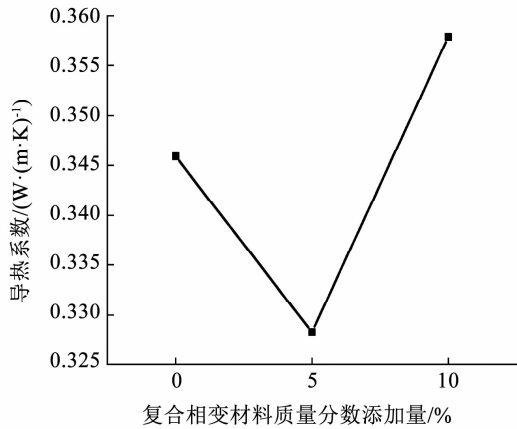


图 9 不同添加量相变储能充填体导热系数

Fig. 9 Thermal conductivity of phase change energy storage backfill with different additive amounts

由图 9 可知,不添加复合相变材料时,原充填体常温下的导热系数为 0.345 9 W/(m·K),其中主要是水泥的导热效果较好;加入 5% 质量分数 BS/EP-CPCM 后相变储能充填体的导热系数下降为 0.328 3 W/(m·K),相比原充填体下降了 6.5%;加入 10% 质量分数 BS/EP-CPCM 后相变储能充填体的导热系数为 0.357 9 W/(m·K),相比原充填体增加了 3.5%。其先减小后增大变化的原因为:加入少量 BS/EP-CPCM 后由于复合相变材料导热系数远低于充填体,相变储能充填体导热系数相比原充填体有所下降;但随 BS/EP-CPCM 添加量增

大,相变储能充填体内气孔数量和孔隙结构大幅增多,气体分子运动受到的限制变小,分子热运动加快,导致相变储能充填体导热系数上升。总体来说,添加少量复合相变材料时,由于相变材料导热系数与充填体相差不大,相变储能充填体导热系数受复合相变材料影响较小。

3 结 论

1) 相变储能充填体内主要存在 3 种孔隙结构,分别为微小气泡、胶结物质与 BS/EP 复合相变材料黏结裂隙以及膨胀珍珠岩内的大量多孔结构。

2) 灰砂比 1:6 制备的充填体强度约为 1:4 充填体强度值的 1/2;相同配比时质量分数由 68% 增加到 72%,充填浆体流动性明显降低,充填体强度近似线性增加;相同灰砂比和质量分数条件下,充填体强度随 BS/EP 复合相变材料添加量的增大逐渐下降,主要原因为充填体内孔隙率逐渐增大,但下降趋势有所减缓。

3) BS/EP 复合相变材料相变温度相比硬脂酸丁酯由 15.7 °C 降至 14.6 °C,相变焓值减小了 45.24 J/g,比热容 1.60 J/(g·°C) 与 BS 基本相同,添加 BS/EP 复合相变材料对充填体导热系数影响较小。

4) 加入 BS/EP 复合相变材料会使充填体强度劣化,当添加量较少时强度下降幅度较小,但其储热性能有明显改善,因此,相变材料可少量应用于矿山充填改善深井高温环境。其强度劣化主要影响因素为孔隙率,后续将对相变储能充填体内孔隙率对其强度影响机制进行深入研究。

参考文献

[1] 古德生, 周科平. 现代金属矿业的发展主题[J]. 金属矿山, 2012(7): 1

- GU Desheng, ZHOU Keping. Development theme of modern metal mining[J]. Metal Mine, 2012(7): 1. DOI:10.3969/j.issn.1001-1250.2012.07.001
- [2] 蔡美峰, 薛鼎龙, 任奋华. 金属矿深部开采现状与发展战略[J]. 工程科学学报, 2019, 41(4): 417
CAI Meifeng, XUE Dinglong, REN Fenhua. Present situation and development strategy of deep mining of metal mine[J]. Journal of Engineering Science, 2019, 41(4): 417. DOI: 10.13374/j.issn2095-9389.2019.04.001
- [3] ZHANG Xiaoyan, XU Muyan, LIU Lang, et al. Experimental study on thermal and mechanical properties of cemented paste backfill with phase change material[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 9(2): 2164. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.12.047.
- [4] 刘浪, 辛杰, 张波, 等. 矿山功能性充填基础理论与应用探索[J]. 煤炭学报, 2018, 43(7): 1811
LIU Lang, XIN Jie, ZHANG Bo, et al. Fundamental theory and application exploration of mine functional filling[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(7): 1811. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2017.1626.
- [5] 郭泰秀, 刘树兰. 固-液相变传热强化过程研究进展[J]. 广州化工, 2011, 3(12): 32
GUO Chaxiu, LIU Shulan. Research progress of solid-liquid phase variable heat transfer enhancement process[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 3(12): 32. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2011.12.010.
- [6] LIU Fengjuan, WANG Jialai, QIAN Xin. Integrating phase change materials into concrete through microencapsulation using cenospheres[J]. Cement and Concrete Composites, 2017, 80: 317. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.04.001.
- [7] SNOECK D, PRIEM B, DUBRUEL P, et al. Encapsulated phase-change materials as additives in cementitious materials to promote thermal comfort in concrete constructions[J]. Materials and Structures, 2016, 49(1/2): 225. DOI: 10.1617/s11527-014-0490-5.
- [8] ZHANG Dong, ZHOU Jianming, WU Keru, et al. Granular phase changing composites for thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2004, 78(3): 471. DOI: 10.1016/j.solener.2004.04.022.
- [9] WANG Rui, REN Miao, GAO Xiaojian, et al. Preparation and properties of fatty acids based thermal energy storage aggregate concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 165: 1. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.034.
- [10] 张焕芝, 崔伟唯, 夏永鹏, 等. 复合相变材料的制备及热性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 35
ZHANG Huanzhi, CUI Weiwei, XIA Yongpeng, et al. Preparation and thermal properties of phase change composite materials[J]. New Materials for Chemical Engineering, 2019, 47(6): 35
- [11] 赵康, 朱胜唐, 周科平, 等. 不同配比及浓度条件下钽铌矿尾砂胶结充填体力学性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2020, 28(4): 833
ZHAO Kang, ZHU Shengtang, ZHOU Keping, et al. Study on the physical properties of cemented filling of tantalum-niobium tailings under different ratios and concentrations[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2020, 28(4): 833. DOI: 10.16058/j.issn.1005-0930.2020.04.007.
- [12] 叶义成, 施耀斌, 王其虎, 等. 缓倾斜多层矿床充填法开采围岩变形及回采顺序试验研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2015, 32(3): 407
YE Yicheng, SHI Yaobin, WANG Qihu, et al. Experimental study on surrounding rock deformation and mining sequence of filling method in gently inclined multilayer ore deposit[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2015, 32(3): 407. DOI: 10.13545/j.cnki.jmse.2015.03.010.
- [13] HUNGER M, ENTROP A G, MANDILARAS I, et al. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(10): 731. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.08.002.
- [14] CELLAT K, TEZCAN F, BEYHAN B, et al. A comparative study on corrosion behavior of rebar in concrete with fatty acid additive as phase change material[J]. Construction and Building Materials, 2017, 143: 490. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.165.
- [15] ANISSA E O, SARRA D, JOHAN C, et al. Experimental and multi-scale analysis of the thermal properties of Portland cement concretes embedded with microencapsulated phase change materials (PCMs)[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 64(1/2): 32. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.11.050.
- [16] CUI Hongzhi, MEMON S A, LIU Ran. Development, mechanical properties and numerical simulation of macro encapsulated thermal energy storage concrete[J]. Energy and Buildings, 2015, 96: 162. DOI: 10.1016/j.enbuild.2015.03.014
- [17] KASTIUKAS G, ZHOU Xiangming, GOMES J C. Development and optimisation of phase change material-impregnated lightweight aggregates for geopolymer composites made from aluminosilicate rich mud and milled glass powder[J]. Construction and Building Materials, 2016, 10: 201. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.029
- [18] MA Qinyong, BAI Mei. Mechanical behavior, energy-storing properties and thermal reliability of phase-changing energy-storing concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 176: 43. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.226
- [19] ZHANG Xiaoyan, JIA Yuhang, WANG Mei, et al. Experimental research on heat transfer and strength analysis of backfill with ice grains in deep mines[J]. Sustainability, 2019, 11(9): 2486. DOI: 10.3390/su11092486
- [20] WANG Mei, LIU Lang, ZHANG Xiaoyan, et al. Experimental and numerical investigations of heat transfer and phase change characteristics of cemented paste backfill with PCM[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 150: 121. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.12.103
- [21] ZHANG Xiaoyan, LIU Li, LIU Lang. Numerical simulation of heat release performance of filling body under condition of heat extracted by fluid flowing in buried tube[J]. Journal of Central South University, 2019, 26(8): 2160. DOI: 10.1007/s11771-019-4163-y
- [22] FELDMAN D, BANU D, HAWES D. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard[J]. Solar Energy Materials, 1991, 22(2/3): 231. DOI: 10.1016/0165-1633(91)90021-C
- [23] YIN Shenghua, SHAO Yajian, WU Aixiang, et al. Assessment of expansion and strength properties of sulfidic cemented paste backfill cored from deep underground stopes[J]. Construction and Building Materials, 2020, 230(10): 1. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116983
- [24] YIN Shenghua, WANG Leiming, CHEN Xun, et al. Response of agglomeration and leaching behavior of copper oxides to chemical binders[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28: 1127. DOI: 10.1007/s12613-020-2081-5
- [25] 倪卓, 石开勇, 黄志斌, 等. 微胶囊相变材料的储能特性分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(6): 64
NI Zhuo, SHI Kaiyong, HUANG Zhibin, et al. Analysis of energy storage characteristics of microencapsulated phase change materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(6): 64. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2011.06.018