

钢渣作为太阳能光热蓄热材料的研究

王一竹¹, 汪 洋¹, 李和平^{1,2}, 周俊虎¹, 岑可法¹

(1. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 杭州电子科技大学 能源研究所, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究了两种电弧炉钢渣(C 钢渣和 S 钢渣)的微观结构、热稳定性和抗磨损性能,探索钢渣作为太阳能光热发电蓄热材料的适应性。应用同步热分析仪(simultaneous thermal analyzer, STA)研究了钢渣的热稳定性,用 HT-4000 高温摩擦磨损试验机进行摩擦实验,使用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)查看微观结构和化学成分,认为 C 钢渣和 S 钢渣抗磨损性能良好。

关键词: 光热发电; 蓄热材料; 钢渣; 摩擦; 导热

中图分类号: TK124

文献标识码: A

文章编号: 1004-3950(2018)06-0030-04

DOI:10.16189/j.cnki.nygc.2018.06.007

Study on steel slag as solar energy photothermal storage material

WANG Yi-zhu¹, WANG Yang¹, LI He-ping^{1,2}, et al

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute of Energy, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The thermal properties, microstructures and wear behaviors of two electric arc furnace (EAF) slag samples (C slag and S slag) were studied. The thermal stability of slag samples were studied by thermogravimetric and differential thermal analyzer. The wear test and tribological behavior were conducted by pin-on-disc rotation tribometer. The microstructure and morphologies of worn surface before and after test were examined by a scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy.

Key words: photothermal power generation; thermal storage material; steel slag, friction; heat conduction

0 引言

由于化石能源储量有限和使用化石能源引起的环境问题,发展可持续发展的新能源成为大势所趋。太阳能有资源丰富、清洁环保的优点,成为大力发展的新能源。太阳能的利用主要有光伏发电和光热发电。光伏发电具有波动性、间歇性的特点,电网适应性较差;光热电站配备大容量储热装置,实现发电功率平稳、可控输出,具有电网友好性,应用广泛^[1-3]。光热发电站配备储热系统后,可以实现连续发电,提高太阳能光热发电效率。目前在用的储热材料有熔盐、合金等,熔盐使用成本较高且凝固温度很高;合金使用成本较高。发展储热材料的关键是提高储能材料的热容、工作温度和工质的化学及物理稳定性,增强工质容器及输运管路的防腐能力^[4-5]。

钢渣是炼钢过程中产生的固体废物,由冶炼反应物、侵蚀脱落的炉体和补炉材料、金属炉料带入的杂质和为调整钢渣性质而特意加入的造渣材料组成^[6]。钢铁冶炼过程中会产生大量钢渣,占产钢量的 10%~15%。2015 年我国粗钢产量是 8.04 亿 t,其钢渣产量为 0.80 亿~1.2 亿 t。我国对钢渣的利用主要集中在冶炼溶剂、建筑材料等,利用率只有 38.7%,与发达国家存在较大差距^[7-13]。积极开拓钢渣综合利用新途径,提高钢渣利用率,可以提高经济和环境效益。

开发钢渣作为太阳能光热发电蓄热材料,可以节约太阳能发电成本,实现钢渣资源化利用。吴建锋等^[14]利用石墨尾矿制备太阳能中温储热陶瓷材料,测量了储热材料的抗折强度、抗热震性能。吴建锋等^[15]利用铁尾矿和山东页岩为主要

收稿日期: 2017-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51776181)

作者简介: 王一竹(1993-)女,陕西延安人,硕士研究生,主要研究钢渣作为太阳能蓄热材料。

原料设计了蓄热陶瓷,研究了配方组成和烧结温度对材料性能的影响。GUTIERREZ 等^[16]研究了不同工业废渣,如飞灰、钢渣、铜渣的热物理性能,证明了工业废渣作为蓄热材料的可能性。ORTEGA-FERNÁNDEZ 等^[17]研究了两种工业钢渣的表观特征、导热率和热稳定性,提出钢渣可以作为太阳能光热发电蓄热材料。但钢渣作为固体蓄热材料,由于工作环境温度较高,可能造成钢渣膨胀、钢渣颗粒间磨损。目前国内外还没有钢渣磨损性能方面的研究的报道。本文中主要研究了样品钢渣的微观结构、热物理性能和磨损性能,以探索钢渣作为太阳能光热发电蓄热材料的适应性。

1 原材料和实验方法

1.1 原材料

实验使用两种钢渣,C 钢渣来自中国钢铁集团有限公司,S 钢渣来自西班牙 CIC energiGUNE 研究中心。C 钢渣和 S 钢渣均在空气中冷却。如图 1 所示,C 钢渣颜色为暗沉灰色,表面多孔;S 钢渣颜色为光泽灰褐色,表面较平整。

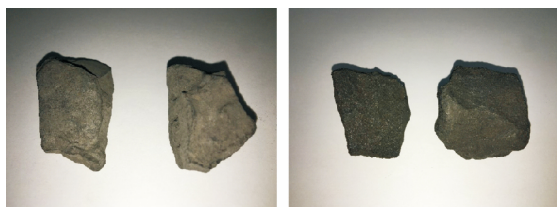


图 1 中国(左边)和西班牙(右边)钢渣原材料

将原材料钢渣切割加工,用于高温摩擦实验。高温摩擦实验的摩擦副如图 2 所示。销子为接触面,盘为目标面。

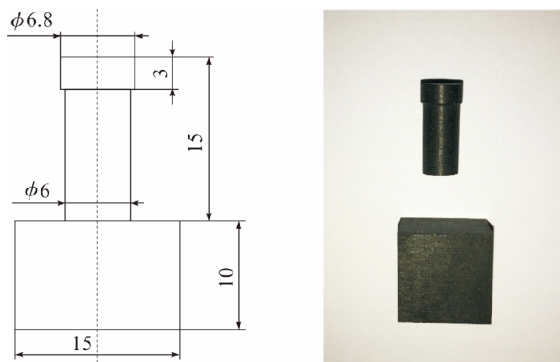


图 2 销盘实验钢渣样品尺寸和实物

1.2 实验方法

(1) 热稳定性

使用 SAT 499 F3 测量确定蓄热材料热稳定

性。实验气氛为氮气,吹气速率 10 mL/min,从 100 °C 升温到 1000 °C,升温速率为 10 °C/min,得到样品钢渣的热重-示差扫描量热(thermogravimetric analysis and differential scanning calorimeter, TG-DSC) 曲线,探究样品在高温下的稳定性。

(2) 高温摩擦实验

使用 HT-1000 高温摩擦仪器对样品钢渣在干燥空气环境中进行摩擦实验。实验温度为 800 °C,试验载荷为 1500 g,实验时间为 120 min,旋转速度为 588 r/min,旋转半径为 4 mm。测量 800 °C 时样品钢渣的摩擦系数,探究样品钢渣的摩擦性能。

(3) 微观结构和化学组成

选择销子的下表面为研究面,在摩擦实验前后,使用 SEM S3700 进行电镜扫描,观察销子下表面的微观结构的变化。使用 EDX 对销子下表面的化学组成进行测量,对比摩擦实验前后化学组成的变化。探究高温摩擦实验对样品钢渣表面和化学组成的影响。

2 实验结果与分析

2.1 热重分析实验

氮气气氛下,C 钢渣和 S 钢渣的 TG-DSC 曲线见图 3。由 TG 曲线可以得出,在 100 ~ 1000 °C 温度范围内,C 钢渣和 S 钢渣没有明显的重量变化,C 钢渣最大增重为 0.27%,S 钢渣最大增重为 1.14%。C 钢渣和 S 钢渣的 DSC 曲线平滑,没有明显的放热峰和吸热倒峰,可以判断在加热过程中,没有发生吸热和放热反应。综合 TG-DSC 曲线分析,C 钢渣和 S 钢渣在 100 ~ 1000 °C 温度范围内具有很好的热稳定性。CALVET 等^[18]也得到了相似的结论。

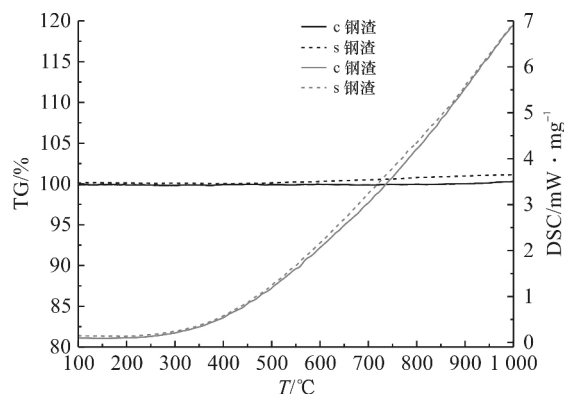


图 3 C 钢渣和 S 钢渣的 TG-DSC 曲线

2.2 高温摩擦实验

图4是800℃下,C钢渣和S钢渣摩擦系数随时间变化的曲线。从曲线可以看出,C钢渣的摩擦系数为0.26~0.43,平均摩擦系数为0.343,具有较低的摩擦系数;S钢渣的摩擦系数为0.22~0.47,平均摩擦系数为0.312。从曲线来看,C钢渣的摩擦系数较为稳定,在0.35附近浮动,S钢渣的摩擦系数波动较大。C钢渣和S钢渣均呈现出良好的抗磨损性能,是因为钢渣硬度高、含铁量多^[19]。

2.3 摩擦实验前后微观结构和化学成分

摩擦实验前后C钢渣和S钢渣SEM和EDS图像见图5和图6。从图5看出,在进行高温摩擦实验前,C钢渣表面较为平坦致密,有少许孔隙,呈颗粒分布。放大后可以发现孔隙为10~

40 μm,表面颗粒粒径为5~50 μm。从图6看出,S钢渣表面不平坦,有许多凹陷,孔隙,呈纤维状形貌。放大后,可以发现孔隙为5~50 μm,表面有粒径为5~10 μm的颗粒分布。

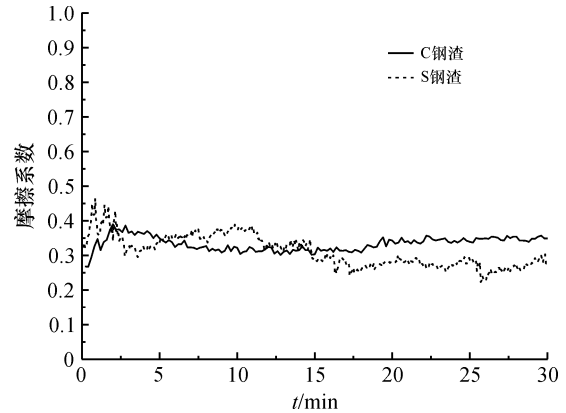


图4 800℃下钢渣摩擦系数随时间的变化曲线

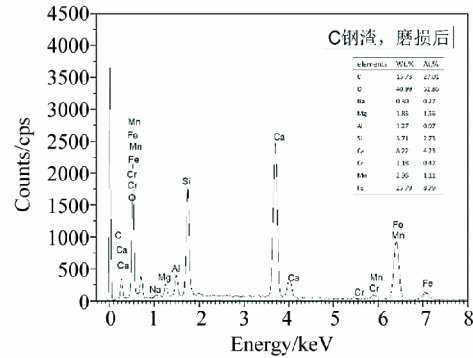
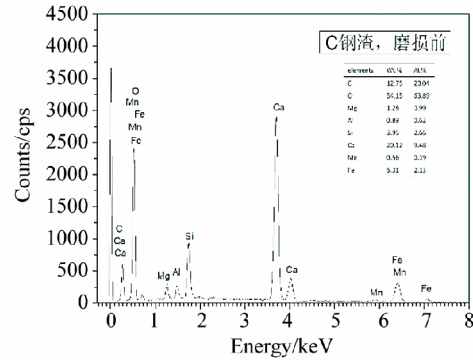
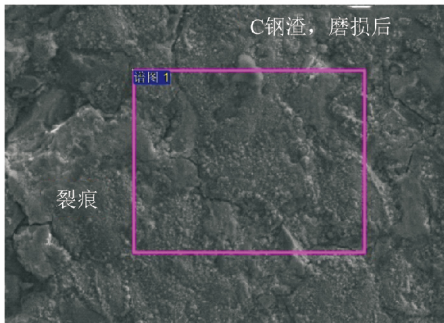
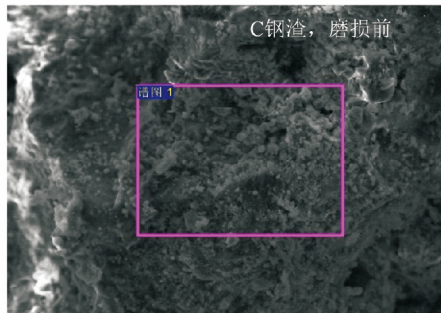
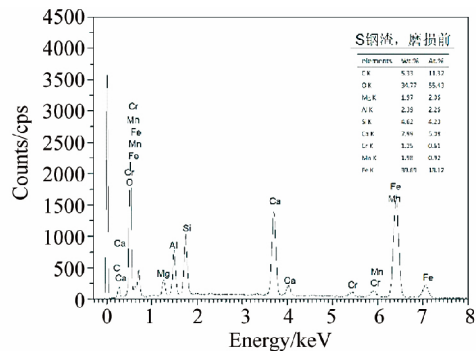
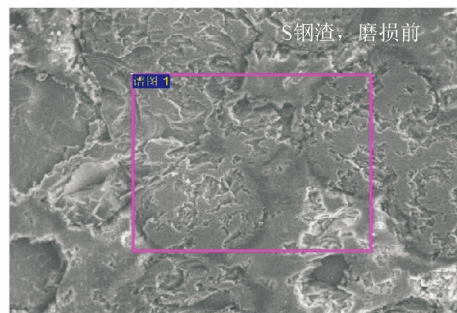


图5 高温摩擦实验前后C钢渣SEM和EDS图像



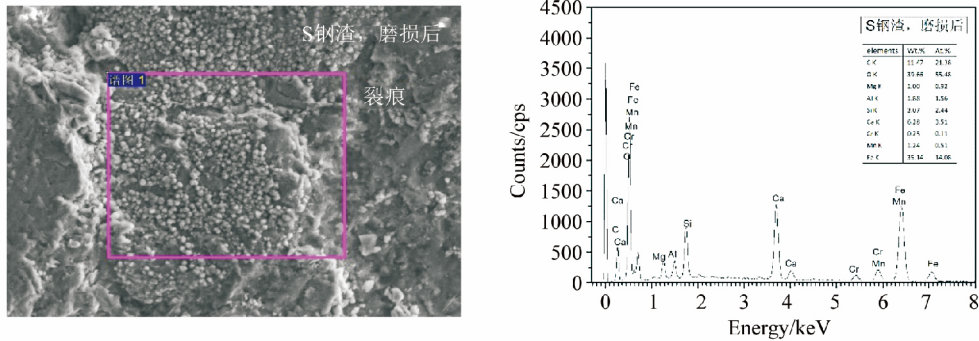


图6 高温摩擦实验前后 S 钢渣 SEM 和 EDS 图像

高温摩擦试验后,C 钢渣表面有明显颗粒物凸起。放大后,观察到表面有材料剥落现象,泡状颗粒聚集在表面凹陷处,其粒径为 2~40 μm。S 钢渣表面呈台阶状形貌,放大后观察到表面有明显凹陷,大量泡状颗粒聚集在凹陷处,粒径大约为 2~30 μm;有明显磨损破坏现象,可以看到明显裂痕、犁沟。钢渣的磨损是由疲劳磨损、粘着磨损、磨粒磨损等多种磨损机制综合作用的结果。在干燥高温空气环境中,销子和盘产生相对运动。在压力作用下,销子和盘的接触面受到剪切力和摩擦力作用,销子表面产生塑性变形。根据材料的疲劳理论可以认为:疲劳裂痕形成的核心位置主要是孔洞、杂质和擦伤等处^[20]。钢渣样品由于存在大量孔隙,受到剪切力和摩擦力后,在孔隙附近应力集中,产生裂痕。由于高温的影响,销子表面软化,此时接触点发生粘着,由于材料粘着胶合,相对运动后会形成撕裂裂纹。在疲劳摩擦和粘着摩擦的双重作用下,销子表面材料发生剥落,形成磨屑和剥落坑。磨屑可以充当磨粒,在两摩擦表面间移动,在表面进行微量切削^[21-22]。

3 结 论

C 钢渣和 S 钢渣在 100~1000 °C 有较好的热稳定性,钢渣的主要构成元素有氧、碳、铁、钙、硅等元素。在 800 °C 空气环境中,试验载荷为 1500 g,旋转速度为 588 r/min,旋转半径为 4 mm,进行 120 min 摩擦试验,C 钢渣的摩擦系数为 0.26~0.43,平均为 0.343,具有较低的摩擦系数;S 钢渣的摩擦系数为 0.22~0.47,平均为 0.312。C 钢渣和 S 钢渣在摩擦试验中,几乎没有质量损失,抗磨损性能良好。钢渣的磨损是由疲劳磨损、粘着磨损、磨粒磨损等多种磨损机制综合作用的结果。

参考文献:

- [1] 李石栋,张仁元,李 风,等. 储热材料在聚光太阳能热发电中的研究进展[J]. 材料导报,2010,24(21):51-55.
- [2] 陈 昕,范海涛. 太阳能光热发电技术发展现状[J]. 能源与环境,2012(1):90-92.
- [3] 国家能源局. 太阳能发电发展“十二五”规划[J]. 太阳能,2012,18:6-13.
- [4] PELAY U. Thermal energy storage systems for concentrated solar power plants[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2017,79:82-100.
- [5] International Energy Agency. Technology roadmap: concentrating solar power[EB/OL]. <http://doi.org/10.1787/9789264088139-en>.
- [6] 李 婕. 浅谈钢渣的综合利用与资源化[J]. 山西冶金,2005,28(3):32-34.
- [7] 程绪想,杨全兵. 钢渣的综合利用[J]. 粉煤灰综合利用,2010(5):45-49.
- [8] 张庆欢. 工业固体废物综合利用“十二五”规划发布[J]. 混凝土世界,2012(1):110-110.
- [9] 张朝晖,廖杰龙,巨建涛,等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术[J]. 钢铁研究学报,2013,25(7):1-4.
- [10] 吴 龙,郝以党,岳昌盛,等. 钢渣资源化利用技术现状和探讨[J]. 工业安全与环保,2016,42(9):99-102.
- [11] 郭倩倩,任景明. 环境保护应对钢铁行业供给侧改革探析[J]. 环境影响评价,2016,38(5):5-7.
- [12] 荣冬梅. 关于新常态下矿业发展的思考[J]. 当代经济,2016,26:38-39.
- [13] 刘 瑛,方宏辉,韩 斌,等. 钢渣复合料的推广应用研究[J]. 化学工程与装备,2016(10):268-270.
- [14] 吴建锋,刘 溢,徐晓虹,等. 利用石墨尾矿研制太阳能中温储热陶瓷及抗热震性[J]. 武汉理工大学学报,2015,37(8):12-17.

(下转第 38 页)

- from a cavity receiver for a parabolic concentrating solar collector [D]. USA: Sandia National Laboratory, 1993.
- [7] INCROPERA F P, DAVID P D. Fundamentals of Heat and mass transfer[M]. New York: John Wiley & Sons Inc: 2002.
- [8] BEJAN A. Advanced engineering thermodynamics [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1988.
- [9] SELCHUK M K, FUJITA T. A monographic methodology for use in performance trade-off studies of parabolic dish solar power modules [D]. California: Jet Propulsion Laboratory, 1984.

(责任编辑 丁丽霞)



(上接第 33 页)

- [15] 吴建锋, 葛海鹏, 徐晓虹, 等. 用铁尾矿制备太阳能陶瓷蓄热材料的研究 [C]. 中国硅酸盐学会陶瓷分会 2015 学术年会论文集 2015.
- [16] GUTIERREZ A, MIRÓ L, GIL A, *et al.* Advances in the valorization of waste and by-product materials as thermal energy storage (TES) materials [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 59: 763 – 783.
- [17] ORTEGA-FERNÁNDEZ I, CALVET N, GIL A, *et al.* Thermophysical characterization of a by-product from the steel industry to be used as a sustainable and low-cost thermal energy storage material [J]. Energy, 2015, 89: 601 – 609.
- [18] CALVET N, DEJEAN G, UNAMUNZAGA L, *et al.* Waste from metallurgic industry: a sustainable high-temperature thermal energy storage material for concentrated solar power [C]. International Conference on Energy Sustainability Collocated with the ASME 2013 Heat Transfer Summer Conference and the ASME 2013, International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology 2013: V001T03A012.
- [19] 罗帆. 钢渣的粉磨试验及其影响因素分析 [J]. 水泥 2015(5): 19 – 21.
- [20] 李惠, 程晓农, 谢春生, 等. CuCo₂Be 表面热喷涂制 Cr₃C₂-NiCr 涂层的微观结构及高温摩擦磨损行为 [J]. 稀有金属材料与工程 2014, 43(8): 2011 – 2016.
- [21] 姜从盛, 彭波, 李春, 等. 钢渣作耐磨集料的研究 [J]. 武汉理工大学学报 2001, 23(4): 14 – 17.
- [22] 熊静, 张薇, 王占红, 等. 钢渣粉含量对树脂基摩擦材料摩擦学性能的影响 [J]. 润滑与密封, 2016, 41(9): 102 – 107.

(责任编辑 杨启岳)