DOI: 10.19666/j.rlfd.202507130

电石渣混合碳化玉米纤维复合相变储热材料制备与性能研究

李 萌[1]，熊亚选[1]，闫 京[2]，尹美超[1]，苏娅楠[1]，吴玉庭[3]，丁玉龙[4]
（1. 北京建筑大学供热供燃气通风及空调工程北京市重点实验室，北京 100044；
2. 北京天岳恒房屋经营管理有限公司，北京 100032；
3. 北京工业大学传热与能源利用北京市重点实验室，北京 100124；
4. 伯明翰大学伯明翰储能中心，英国 伯明翰 B15 2TT）

［摘 要］【目的】为充分挖掘电石渣和玉米芯在资源化利用方面的巨大潜力，以满足固废资源化与低碳储能需求。【方法】以工业固废电石渣与农业固废碳化玉米纤维为二元骨架材料，石蜡为相变介质，采用真空浸渍工艺制备复合相变储热材料并优化工艺参数。【结果】结果发现：该材料在电石渣/碳化玉米纤维质量比 5:5 时封装性能最佳，经 600 次热循环后仍保持结构稳定；样品 SC-5 的熔融与凝固潜热可达 34.90、36.35 J/g，导热系数 0.484 W/(m·K)，表明其兼具良好的热稳定性与化学相容性；微观分析发现骨架材料形成致密多孔结构，可有效抑制石蜡渗漏；循环后的材料无新化学键生成，元素分布均匀。【结论】该研究为工农固废协同资源化提供了新路径，在建筑节能、工业余热回收及电子温控领域具有应用潜力。

［关 键 词］电石渣；碳化玉米纤维；复合相变储热材料；热性能；化学相容性

［引用本文格式］李萌，熊亚选，闫京，等. 电石渣混合碳化玉米纤维复合相变储热材料制备与性能研究[J]. 热力发电，2026，55(2)：1-12. LI Meng, XIONG Yaxuan, YAN Jing, et al. Preparation and property analysis of carbide slag mixed with carbonized corn fiber composite phase change thermal storage materials[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(2): 1-12.

Preparation and property analysis of carbide slag mixed with carbonized corn fiber composite phase change thermal storage materials

LI Meng[1], XIONG Yaxuan[1], YAN Jing[2], YIN Meichao[1], SU Yanan[1], WU Yuting[3], DING Yulong[4]
(1. Beijing Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Beijing Tianyueheng Housing Management & Administration Co., Ltd., Beijing 100032, China;
3. Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;
4. Birmingham Center for Energy Storage, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK)

Abstract: [Objective] To fully dig the enormous potential of carbide slag and corn cob in resource utilization, thus to meet the demands of colid waste recycling and low-carbon energy storage. [Methods] A novel composite phase-change thermal energy storage material was prepared using industrial solid waste carbide slag and agricultural solid waste carbonized corn fiber as the binary skeleton material, and with paraffin as the phase-change medium. The composites were synthesized via vacuum impregnation, and process parameters were optimized. [Results] The results showed that the material exhibited optimal encapsulation performance at a carbide slag-to-carbonized corn fiber mass ratio of 5:5, maintaining structural stability after 600 thermal cycles. The optimal sample SC-5 achieved melting and solidification latent heats of 34.90 and 36.35 J/g, respectively, with a thermal conductivity of 0.484 W/(m·K), indicating good thermal stability and chemical compatibility. Microstructural analysis revealed that the skeleton materials formed a dense microporous structure, effectively mitigating paraffin leakage. Post-cycling material

收 稿 日 期：2025-07-09 修 回 日 期：2025-08-22 接 受 日 期：2025-09-01 网络首发日期：2025-11-06
基 金 项 目：国家重点研发计划项目（2022YFB2405202）；北京市教委科技一般项目（KM202210005016）
Supported by: National Key Research and Development Program (2022YFB2405202); Science and Technology General Project of Beijing Municipal Education Commission (KM202210005016)
第一作者简介：李萌（2001），女，硕士研究生，主要研究方向为固废储热利用，2108140423013@stu.bucea.edu.cn。
通信作者简介：熊亚选（1977），男，博士，教授，主要研究方向为低碳储用能研究，xiongyaxuan@bucea.edu.cn。

analysis indicated no new chemical bonds and maintained elemental homogeneity. [Conclusion] This work provides a novel pathway for synergistic valorization of industrial and agricultural solid wastes, demonstrating significant application potential in building energy conservation, industrial waste heat recovery, and thermal management of electronics.

Key words: carbide slag; carbonized corn fiber; composite phase change thermal storage material; thermal property; chemical compatibility

在全球能源格局演变与环境挑战加剧的背景下，可再生能源的高效利用及低碳化、多元化发展至关重要[1]。然而，能源生产与消费产生的大宗固废，不仅占用土地，更危害生态环境，成为可持续发展的瓶颈[2-4]。

相变储热材料（phase change materials，PCMs）凭借高储能密度和良好调控性能，在太阳能利用、余热回收、建筑节能等领域应用潜力巨大[5-7]。在众多相变材料中，石蜡作为一种典型的有机类 PCM，因相变温度适中（20~70 ℃可调）、潜热高、热/化学稳定性强、无腐蚀性、低毒、价格低廉等优点，在低温储热领域应用广泛，尤其适用于建筑、电子、工业余热等场景。此外，石蜡熔融过程可逆、无相分离，与多数骨架材料具备良好相容性，是复合型相变材料研究中最常用的参比材料之一。

传统 PCM 骨架材料如高岭石[8-9]、石墨[10-11]等成本高、资源受限[12]，近年来，国内外已有研究分别尝试将工业固废或农业固废作为骨架材料。固废资源化技术的进步促使学者探索利用兰炭灰[13-14]、污泥[15]、粉煤灰[16-18]、木材[19]和秸秆[20]等固废制备高性能储能材料。然而，工业固废与农业固废协同用于复合 PCMs 的研究仍显不足。

电石渣是乙炔生产的主要废弃物，富含 CaO 等成分，但利用率低，堆存造成资源浪费和环境二次污染[21-23]。电石渣具有高密度、高硬度等物理特性，是 PCMs 的理想骨架材料[24]，其含有的金属氧化物（如 CaO）在相变过程中可能起异质成核作用，影响晶体结构和热性能[25]。农业废弃物如玉米芯，同样利用率不高，常被遗弃或低值利用[26]。玉米芯经过碳化后形成多孔结构的玉米纤维，可提供大比表面积和孔隙[27]，增强与相变材料的接触面积、表面亲和性和吸附能力[28]，有效防止泄漏，提高 PCMs 的稳定性和耐用性[29]。

本研究聚焦于如何实现工农固废对石蜡等有机相变材料的高效封装与长效稳定性控制，避免渗漏，保证形状稳定，并兼顾储热性能与成本控制。鉴于电石渣和玉米芯在资源化利用方面的巨大潜力，提出一种创新的固废资源化利用策略——将工业废弃电石渣与农业废弃玉米芯经处理后混合作为二元固废骨架材料，用于制备复合 PCM。选用工业级石蜡作为相变介质，以验证所构建固废骨架对其封装与稳定性的调控能力。与已有文献[19, 25]中采用单一电石渣或生物炭骨架材料的研究不同，本文通过构建致密−多孔复合支撑体系，实现对 PCMs 更强的封装约束能力，同时提高形状稳定性。通过优化制备工艺和参数，深入探究不同比例下两者对复合 PCMs 性能的影响机制，并评估其热效率、循环稳定性和经济性。本研究旨在为低成本、高性能复合 PCMs 的制备提供新思路，推动固废资源化利用与能源技术创新，助力能源绿色转型及碳中和目标的达成。

1 实验材料及方法

1.1 实验原材料

实验采用相变温度为 30 ℃的石蜡（工业级）为相变材料，购自东莞市樟木头盛邦塑料原料经营部。实验所用石蜡的关键热物性参数如下：熔点为 26.92 ℃，凝固点为 29.66 ℃，熔融潜热为 169.49 J/g，凝固潜热为 138.71 J/g。上述参数均通过差示扫描量热仪（differential scanning calorimetry，DSC）测试获得。骨架原材料为电石渣和玉米芯，电石渣采自山东省乙炔气厂，玉米芯采自河南省庆华家农产品。为提高复合相变材料的成型效果，采用聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）溶液作为黏结剂，该溶液由 10.0%（质量分数）的 PVA（纯度≥99%）和 90%的去离子水制成。PVA 由山东优索化工科技有限公司提供，去离子水购自温州市迁周贸易有限公司。

1.2 电石渣-碳化玉米纤维/石蜡复合相变储热材料的制备

1.2.1 骨架材料预处理

处理前的电石渣主要成分为 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$，根据其分解特性，利用马弗炉将电石渣在 900 ℃下充分煅烧 8 h，自然冷却后研磨至 48 μm[21]。煅烧后电石渣的微观形貌如图 1 所示。由图 1 可见，煅烧后的电石渣颗粒表面较为致密，形貌规整，具备作为

相变材料骨架结构的基本条件。电石渣的主要成分通过 X 射线荧光光谱仪（X-ray fluorescence，XRF）测试获得。将粉碎至 48 μm 后的煅烧电石渣样品置于 XRF 设备中，采用标准程序进行分析，得出其主要氧化物成分及质量分数，如表 1 所示。煅烧后的电石渣主要成分是 CaO，质量分数为 94.42%，另外含有少量的 Al_2O_3、SiO_2、Fe_2O_3、MgO 和少量杂质等。

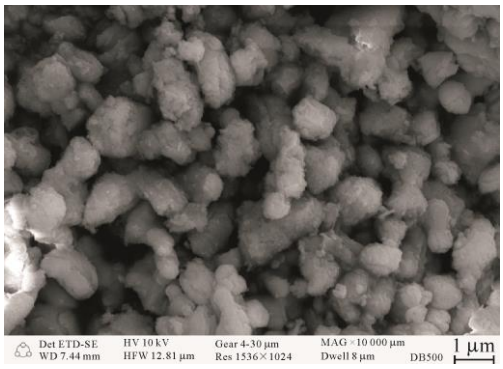


图 1 煅烧后电石渣的微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of the calcined carbide slag

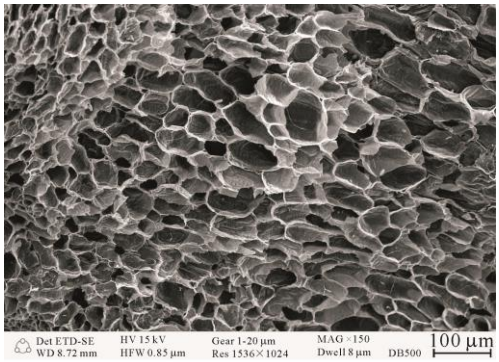
表 1 电石渣成分组成

Tab.1 Composition of the carbide slag

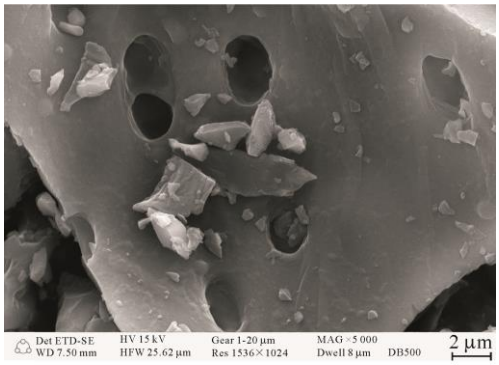
化合物	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	其他
质量分数/%	94.42	3.05	0.17	1.35	0.28	0.73

玉米芯含大量有机物，长期储存易分解失效；碳化可去除有机质并提升热稳定性[30]。将玉米芯切成 2~5 cm 的小块，干燥至恒重；随后在 Ar 气氛管式炉中进行碳化处理，10 ℃/min 升温至 500 ℃，保温 60 min，冷却后研磨至 48 μm 粉末。分析碳化玉米纤维的微观形貌（图 2）可知，碳化后玉米纤维为蜂窝状多孔结构（图 2a)），研磨后呈现松散颗粒形态（图 2b)），此结构具有丰富的微孔通道和较大的比表面积，有助于吸附和均匀分散石蜡，提高其填充效率并减少宏观渗漏。

按预设质量比（表 2）称取碳化玉米纤维和电石渣，混合研磨 20 min 使组分均匀分散，获得电石渣−碳化玉米纤维二元复合骨架材料。电石渣经 900 ℃高温煅烧后，其主要成分 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 分解为 CaO，同时排除了残余水分和其他挥发性杂质，显著提升了骨架材料的热稳定性，避免在热循环过程中释放气体造成结构扰动。此外，CaO 表面活性增强，在后续与石蜡结合中表现出良好的润湿性和物理吸附能力，封装均匀性提高。煅烧过程可减少易与石蜡发生副反应的杂质，提高骨架整体的惰性，有利于形成稳定界面。玉米纤维碳化后形成多孔蜂窝结构，进一步协同增强了封装能力与界面稳定性，二者结合构成热稳定与石蜡封装性能优良的复合骨架材料。碳化玉米纤维的多孔结构包覆于电石渣之间，形成复合孔隙网络，有效锁定熔融石蜡，且两者均表现出良好的化学惰性，协同保持复合材料的热稳定性与化学相容性。通过结构−界面双重协同机制，共同优化了复合骨架的封装性能与长期循环可靠性。



a) 未研磨



b) 研磨后

图 2 碳化玉米纤维的微观形貌

Fig.2 Microscopic morphology of the carbonized corn cobs

表 2 各材料预设质量配比

Tab.2 The preset quality ratio of each material

项目	SC-0	SC-4	SC-5	SC-6	SC-10
电石渣与碳化玉米纤维质量比	10: 0	6:4	5:5	4:6	0:10
石蜡质量分数/%	30	30	30	30	30
电石渣质量分数/%	70	42	35	28	0
碳化玉米芯质量分数/%	0	28	35	42	70

1.2.2 石蜡吸附量预实验

在探索骨架配比的前提下，探究不同石蜡负载量对封装性能、储热密度及长期稳定性的综合影响，是优化复合材料性能的关键步骤。

采用真空浸渍法分别制备电石渣/石蜡复合 PCM 和碳化玉米纤维/石蜡复合 PCM。石蜡质量分

数分别为40%、35%、30%。将样品置于设定的50 ℃环境中进行加热处理10 min，观察石蜡的泄漏情况，如图3所示。

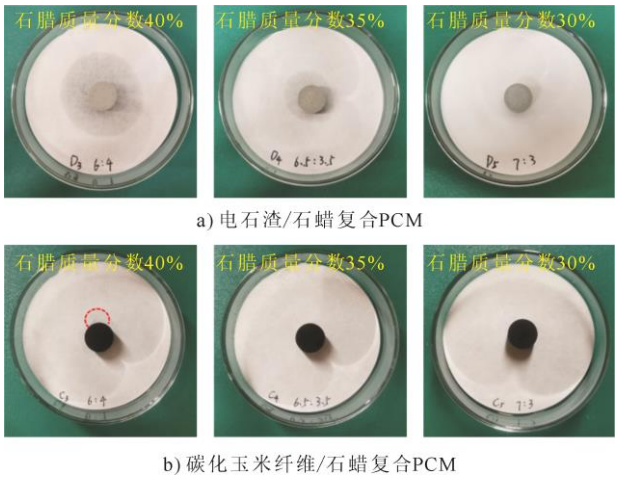


图3 不同石蜡负载量的PCMs液体泄漏

Fig.3 Liquid leakage of the PCMs with different paraffin loadings

由图3可见，当石蜡负载量为40%和35%时，电石渣样品出现明显的液体石蜡渗出（宏观可见泄漏），表明35%以上的石蜡负载量已超出了电石渣有效的物理封装能力极限。过量的石蜡无法被骨架完全吸附和束缚，导致在相变熔化时发生渗漏。30%的石蜡负载量在电石渣和碳化玉米纤维中均表现良好，因此，后续实验在确定30%石蜡负载量的前提下，主要探索电石渣和碳化玉米纤维的最优比。

1.2.3 复合相变储热材料的制备

为评估电石渣和碳化玉米纤维制备骨架材料的最佳比例关系，以30%的石蜡吸附量为基础，调控电石渣和碳化玉米纤维的比例，采用真空浸渍法制备电石渣−碳化玉米纤维/石蜡复合PCM[12]，具体流程如图4所示。

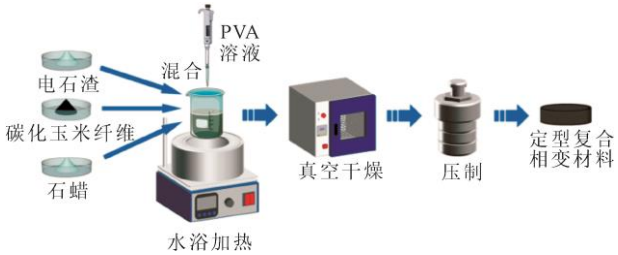


图4 复合相变储热材料的制备流程

Fig.4 Preparation process of composite phase change heat storage materials

工农固体废弃物结合的复合相变储热材料详细制备工艺如下：

1）将固体废弃物和石蜡按表2所示的质量配比称重放入烧杯中，总质量为1.0 g，并通过50 ℃水浴使用玻璃棒混合均匀。

2）石蜡完全熔化后，向烧杯中的混合物加入20 μL PVA溶液，然后使用玻璃棒均匀混合3 min。

3）将烧杯与相对均匀的混合物放入真空干燥箱中，在负压（0.1 MPa）下于50 ℃干燥1 h，使熔化的石蜡与骨架材料充分混合，冷却至室温，得到混合的定型复合相变材料粉末。

4）将约1.0 g定型复合相变材料粉末放入内径为13 mm的圆柱形模具中，使用压力机（MSY-50）以2 MPa压力压制3 min，制得圆柱形样品。

按照上述步骤制备电石渣-碳化玉米纤维/石蜡定型复合PCM，编号为SC-0~SC-10。

1.3 表征方法和不确定性分析

采用文献[15,31]所述方法，对复合PCM的热物性、热循环稳定性、化学相容性以及微观形貌进行表征。各项参数测量的不确定度依据文献[32]的方法计算，实验测量不确定度按照文献中的方法进行计算，得到熔点、潜热和导热系数的测量不确定度分别为0.144 ℃、0.638 J/g和0.035 W/(m Ⱪ)。

2 结果与讨论

2.1 泄漏测试及热循环测试

按照表2配比制备了5种电石渣−碳化玉米纤维/石蜡定型复合PCM，将样品置于设定的50 ℃环境中加热处理30 min，模拟实际相变储热过程中可能发生的工况。加热温度根据相变材料的熔点和实验要求设定，通常选取略高于相变温度的条件（如相变温度加10~20 ℃），以确保相变过程的完整性。

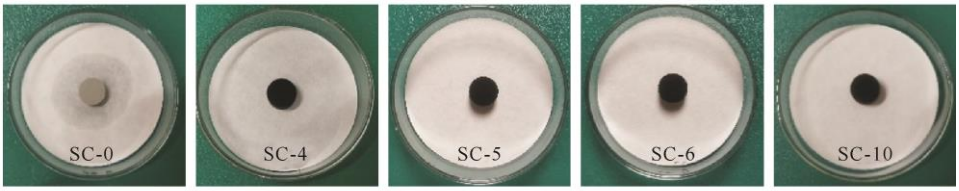
称量每个制备好的样品的初始质量，确保称量精度达到0.000 1 g。在完成加热处理后，待样品冷却至室温，再次进行精确称量，记录加热后样品的质量。通过式(1)计算加热前、后样品的质量损失率：

$$L=\frac{W_0-W_1}{W_0}\times 100\% \tag{1}$$

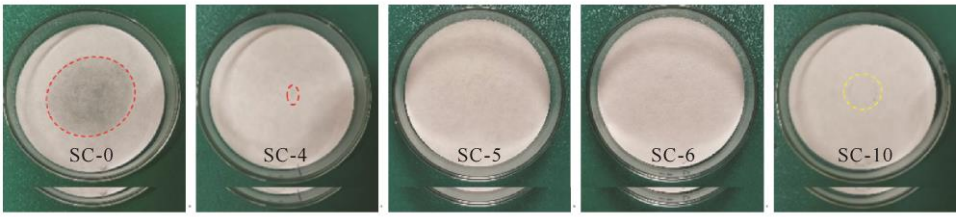
式中：L为质量损失率，%；W_0为样品加热前的初始质量，g；W_1为样品加热后的质量，g。

样品在50 ℃下的泄漏测试结果如图5所示。由图5可以看出：纯电石渣SC-0泄漏严重，在50 ℃下石蜡严重渗出，样品底部滤纸上有大量液态残留，无法形成稳定结构，严重偏离定型储热材料的基本要求；SC-4样品表面存在细微湿润痕迹（红色圆圈标注）；纯碳化玉米纤维SC-10虽能吸附部分

石蜡，但因颗粒疏松、强度差，在压片成型过程中即发生粉化现象（黄圈标注以示区别），无法维持压制形态，同样不具备结构完整性与封装能力；SC-10 粉化后的颗粒结构易破坏骨架对石蜡的吸附封装能力，长期使用中可能加剧石蜡渗漏风险，降低材料的结构稳定性和使用寿命。SC-0 和 SC-10 样品均无法满足相变储热材料结构定型与稳定封装的基本要求，不具备进行后续 DSC、导热率等热性能测试的前提条件。相比之下，SC-5 样品经压片后结构致密、石蜡保持良好，外观稳定无泄漏，质量损失率显著低于对照组，达到定型复合 PCM 应用的基本性能要求。



a) 样品的液体泄漏



红色圆圈标注湿润区域，黄色圆圈标注粉化区域

b) 加热后滤纸上的液体污渍

图 5　样品在 50 ℃下的泄漏测试结果

Fig.5 Leakage test results for samples at 50 ℃

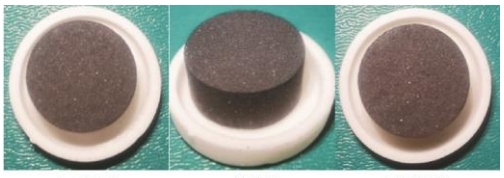
表 3 对比了 3 种比例样品的质量损失率。结合宏观泄漏测试和对质量损失率的分析，精确筛选出泄漏最小、质量损失率最低的样品 SC-5，作为复合相变储热材料的最优选择。

表 3　不同比例样品的质量损失情况

Tab.3 Loss of mass for different proportions of samples

样品		初始质量 W_0/g	加热后质量 W_1/g	质量损失率 L/%	宏观泄漏情况
SC-4	1	1.002 2	1.000 4	0.18	微量渗出
	2	1.003 8	1.002 0	0.18	
	3	0.998 4	0.996 7	0.17	
SC-5	1	1.003 2	1.001 4	0.18	无
	2	1.002 8	1.000 6	0.22	
	3	1.002 4	1.000 6	0.18	
SC-6	1	1.003 3	1.000 5	0.28	无
	2	1.002 8	0.999 5	0.33	
	3	1.001 2	0.997 8	0.34	

选取 SC-5 进行加热/冷却循环测试，以探究其热稳定性。加热/冷却循环测试使用实验室自制的自控电加热炉装置进行。在空气气氛中，样品在室温和电加热炉内温度之间循环，滑行间隔时间设定为 272 s，在室温至 50 ℃范围内，确保样品充分受热完成熔化过程，达到目标次数，停止程序并记录加热/冷却循环次数。SC-5-600 为样品 SC-5 经历 600 次熔化/凝固过程后的样品，其循环前、后的宏观形貌如图 6 所示。很明显，600 次加热/冷却循环后，样品 SC-5-600 具有完整的外观形貌，循环前、后无明显差异。在连续的加热/冷却循环过程中，样品的质量变化是一个重要指标。表 4 对比了 3 个 SC-5 样品循环前、后的质量变化情况，其质量损失率均小于 0.15%。因此，在宏观层面分析中，600 次的连续加热/冷却循环不会对样品 SC-5 产生明显影响。



上表面　　侧面　　下表面

a) 循环前



上表面　　侧面　　下表面

b) 600次循环后

图 6 600 次加热/冷却循环前、后的 SC-5 样品

Fig.6 The SC-5 samples before and after 600 heating/cooling cycles

表 4 SC-5 样品经加热/冷却循环前、后的质量变化情况
Tab.4 Mass changes of the SC-5 samples before and after multiple heating/cooling cycles

样品		循环前质量 W_0/g	循环后质量 W_1/g	质量损失率 L/%
SC-5	1	1.002 4	1.001 1	0.13
	2	1.002 9	1.002 2	0.07
	3	1.026 0	1.001 4	0.12

2.2 微观形貌分析

为了从微观角度观察复合 PCMs，将样品 SC-5 和 SC-5-600 沿中部剪开，拍摄内部横截面的扫描电子显微镜（scanning electron microscopy，SEM）图像，如图 7 所示。由图 7 可以看出，样品 SC-5 呈较致密结构，石蜡与骨架材料结合紧密，分布均匀。在样品 SC-5 表面可明显观察到局部电石渣聚集于大孔隙中，增加了材料间的紧密性。经 600 次加热/冷却循环后，样品 SC-5-600 的微观形貌相比 SC-5 变化不大，骨架材料颗粒和相变材料发生正常的微流动现象。

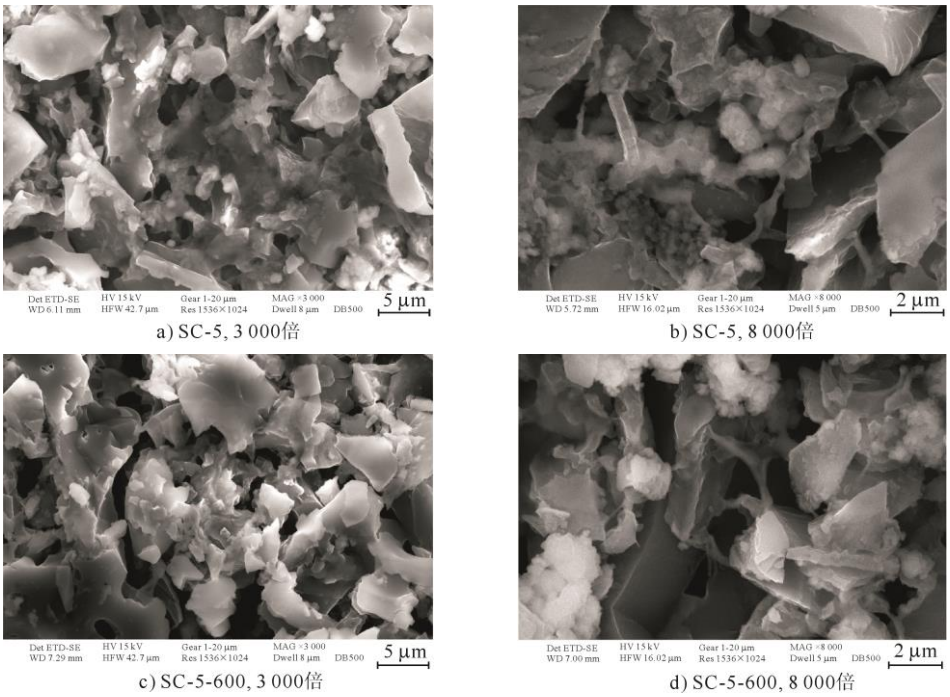


图 7 样品的微观结构
Fig.7 Microstructure of the samples

采用能量色散谱（energy dispersive spectrometer，EDS）分析材料中元素的分布规律，样品 SC-5 经 600 次加热/冷却循环前、后的元素分布如图 8 所示。图 8a)和图 8b)的 C 元素代表碳化玉米纤维和石蜡 2 种物质。忽略横向和纵向裂纹产生的凹坑，循环前、后样品 SC-5 和 SC-5-600 的元素分布均较为均匀。连续加热/冷却循环不会对相变材料产生明显的影响。

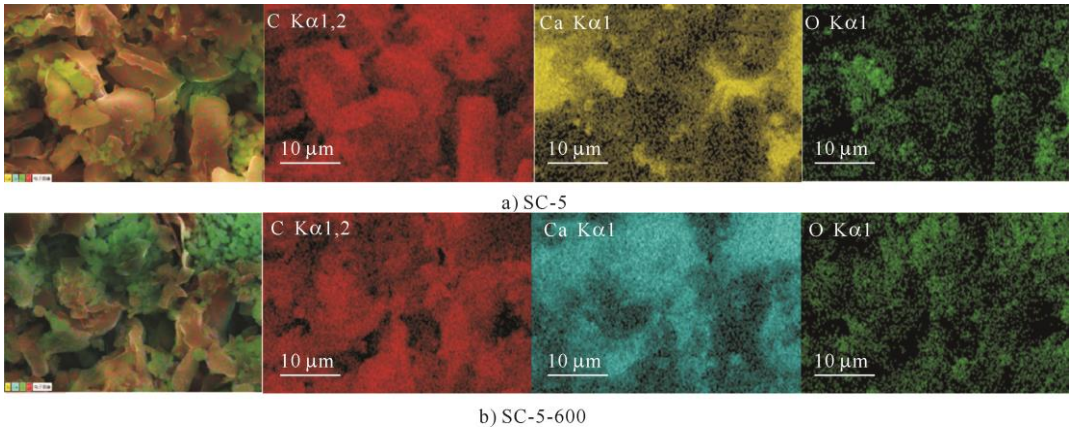
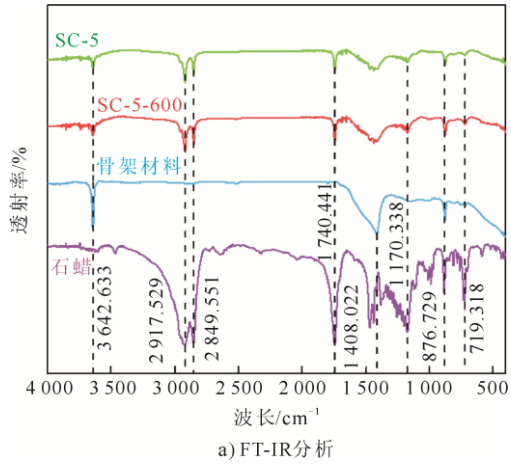


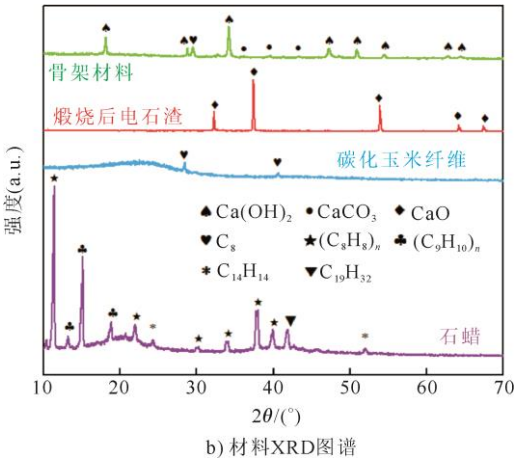
图 8 样品 SC-5 经 600 次加热/冷却循环前、后的元素分布
Fig.8 Elemental distribution of sample SC-5 before and after 600 heating/cooling cycles

2.3 化学相容性分析

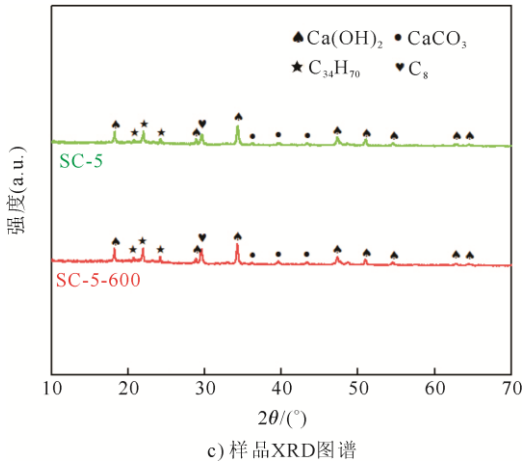
材料间的化学相容性是影响复合相变储热材料稳定性的关键因素，若组分混合时生成新物质，可能对相变温度及潜热产生不利影响。本研究通过傅里叶变换红外光谱（fourier transform infrared spectroscopy，FT-IR）和 X 射线衍射分析（X-ray diffractometer，XRD），对骨架材料、石蜡及 SC-5 的化学相容性进行分析，结果如图 9 所示。从图 9a) FT-IR 光谱分析来看，石蜡在红外光谱的官能团区和指纹区（1 300~ 400 cm^{-1}）呈现 1 740 cm^{-1}、1 170 cm^{-1}、876 cm^{-1} 和 719 cm^{-1} 4 个吸收峰，反映石蜡的不同长度的碳链及支链结构等精细结构特征。样品 SC-5 和 SC-5-600 出现了与石蜡相匹配的特征峰。同时，骨架材料的红外光谱在 3 642 cm^{-1} 处有 OH^-键的吸收峰，在 1 408 cm^{-1} 处存在 CO_3^{2-}键伸缩振动的吸收峰，这些吸收峰在 SC-5 和 SC-5-600 的光谱中也均有体现。这表明，经 600 次加热/冷却循环后，样品并未形成新的化学键和官能团，各组分间保持了良好的化学稳定性。



a) FT-IR分析



b) 材料XRD图谱



c) 样品XRD图谱

图 9　骨架材料与石蜡的化学相容性分析

Fig.9 Chemical compatibility analysis of skeleton materials with paraffins

为了进一步证实材料的化学相容性，还进行了 X 射线衍射分析，结果如图 9b)和图 9c)所示。电石渣和碳化玉米纤维的主要成分为 CaO 和 C_8，当二者按比例混合后，骨架材料的 XRD 图谱中出现新物质 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 的衍射峰。这是由于电石渣中的 CaO 在混合及存储过程中与空气中的水蒸气反应生成 $Ca(OH)_2$，部分 $Ca(OH)_2$ 又与空气中的 CO_2 反应生成 $CaCO_3$。反应过程可以用以下化学方程式表示：

$$CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Ca(OH)_2+CO_2+CaCO_3^- +H_2O \quad (3)$$

对于样品 SC-5 和 SC-5-600，其 XRD 图谱中出现了 $C_{34}H_{70}$ 的特征峰，这可能是由于石蜡中存在未被完全识别的微量杂质，在混合过程中这些杂质的存在状态发生变化，或与其他成分相互作用，从而在 XRD 图谱中表现出来。值得注意的是，SC-5-600 与 SC-5 的 XRD 图谱完全一致，充分说明经过 600 次热循环后，材料的晶体结构未发生明显变化，各组分间没有发生化学反应。

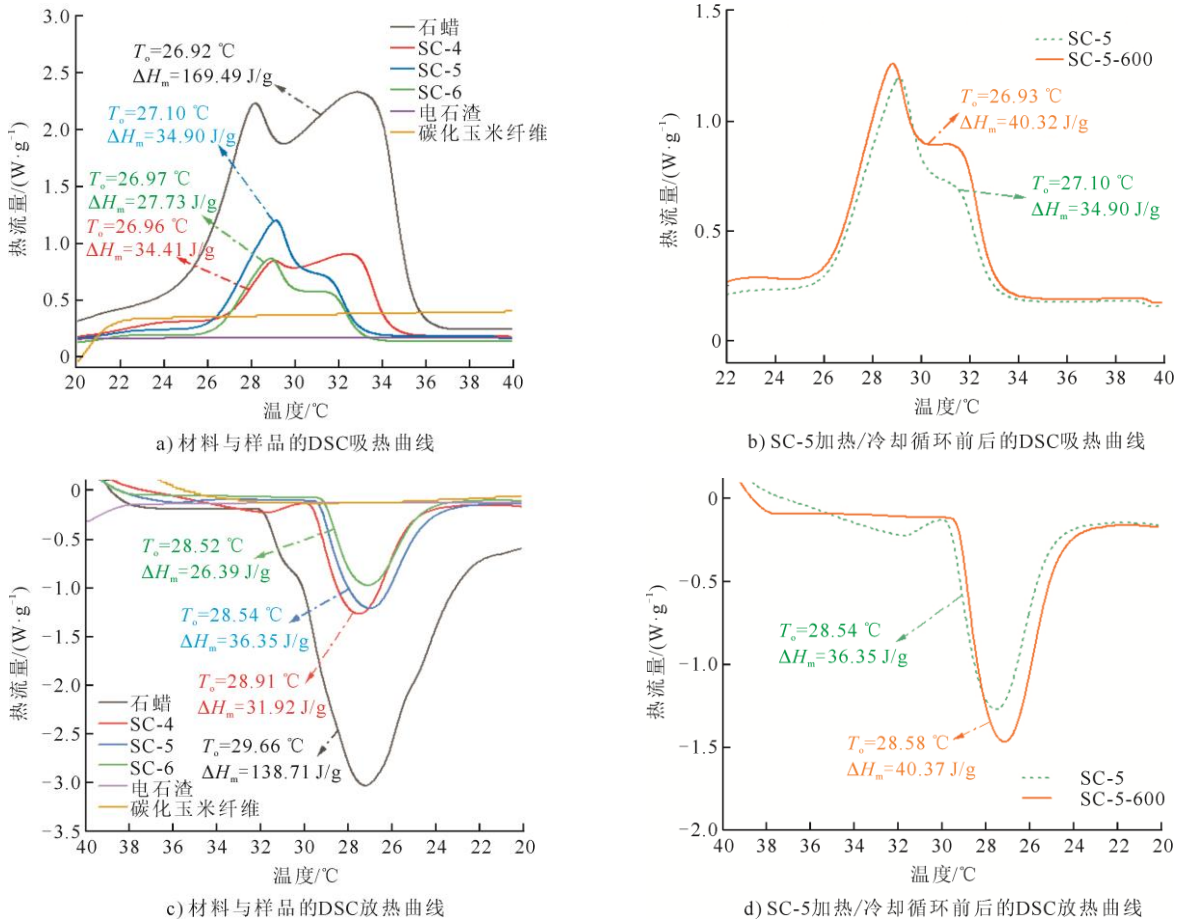
FT-IR 和 XRD 分析结果均表明，骨架材料各组分与石蜡之间未发生化学反应，且经连续加热/冷却循环后，仍具有良好的组分兼容性。这种出色的化学相容性确保了复合 PCM 在制备及后续应用过程中的稳定性与可靠性，为储热材料的高效性能和长期耐用性奠定了坚实基础。

2.4 储热性能分析

采用 DSC 对石蜡、不同配比样品（SC-4、SC-5、SC-6）及热循环后样品（SC-5-600）的储热

性能进行测试，探究其在 20~40 ℃内的相变温度及潜热特性，其中升温速率设定为 5 ℃/min，为材料的实际应用提供数据支撑。3 次重复实验测试计算得到熔点和潜热的标准差以确定其测量不确定度分别为±0.144 ℃和±0.638 J/g。实验结果如图 10、表 5 所示。

DSC 测试结果显示，纯石蜡的熔融温度为 26.92 ℃，凝固温度为 29.66 ℃，熔融潜热与凝固潜热分别达到 169.49、138.71 J/g，展现出优异的低温储热潜力。当与电石渣-碳化玉米纤维骨架复合后，SC-4、SC-5、SC-6 的熔融温度略有升高，而熔融潜热显著下降；凝固温度略有下降，凝固潜热显著下降。这是由于骨架材料中的电石渣与碳化玉米纤维具有高热稳定性和晶体结构，与石蜡复合时产生异质成核作用，石蜡分子加热时需克服骨架颗粒表面能垒及分子间作用力，导致熔融温度微升[33-35]；而骨架提供的成核位点加速了石蜡凝固过程，使其在更低温度下完成相变[36]。此外，复合样品中石蜡含量仅 25%，参与相变的物质量减少，直接导致潜热量大幅下降[37]。



a) 材料与样品的DSC吸热曲线　b) SC-5加热/冷却循环前后的DSC吸热曲线

c) 材料与样品的DSC放热曲线　d) SC-5加热/冷却循环前后的DSC放热曲线

图 10 材料与样品的 DSC 吸热和放热曲线

Fig.10 DSC absorption and exothermic curves of materials and samples

表 5 材料与样品的相变特征

Tab.5 Phase change characteristics of the materials and samples

样品	熔融起始温度 T_0/℃	熔融终止温度 T_m/℃	凝固起始温度 T_0'/℃	凝固终止温度 T_s'/℃	测量熔融潜热 ΔH_m/(J g^{-1})	测量凝固潜热 ΔH_s/(J g^{-1})
石蜡	26. 92	35. 45	29. 66	23. 70	169. 49	138. 71
SC-4	26. 96	33. 29	28. 91	25. 23	34. 41	31. 92
SC-5	27. 10	30. 98	28. 54	24. 40	34. 90	36. 35
SC-6	26. 97	30. 75	28. 52	24. 78	27. 73	26. 39
SC-5-600	26. 93	32. 67	28. 58	24. 67	40. 32	40. 37

经过 600 次加热/冷却循环后，样品 SC-5-600 的熔融潜热与凝固潜热分别升至 40.32、40.37 J/g，较循环前提升约 15.5%，而相变温度仅略有波动，显示出优异的热稳定性。该现象源于循环过程中石蜡与骨架材料的相互作用强化，石蜡分子逐渐均匀浸润骨架表面，减少团聚并增加有效接触面积[38]。局部区域的晶体结构趋于有序，使相变过程中吸热/放热过程更稳定，从而提高了潜热性能[39]。复合 PCM 虽因石蜡含量降低导致潜热下降，但其通过骨架材料的异质成核作用优化了相变温度稳定性，且经热循环后储热性能进一步提升。本研究选择质量分数 30%石蜡负载量是基于当前骨架材料特性，在保证卓越封装稳定性（600 次循环无泄漏）前提下取得的平衡结果，相较于纯石蜡，其熔化潜热有所降低，但经过 600 次热循环后，熔融潜热和凝固潜热均保持稳定，符合固废基复合 PCM 领域的普遍实践，并在特定的大规模、长寿命、低成本应用中具有可行性。

20~40 ℃是低温储热关键区间，在建筑节能领域，该区间覆盖了冬季供暖（18~25 ℃）与夏季制冷（26~30 ℃）的舒适温度范围，材料可通过相变吸收或释放热量，平抑室温波动；在电子设备热管理中，适配核心部件 30~40 ℃的工作温度，能有效吸收热量以控制设备温度。此区间可精准表征核心相变特性，覆盖相变全过程，确保相变温度和潜热数据的准确性，避免非相变区间的无效信息干扰。实际工作区间扩展至 25~50 ℃，为验证极端工况稳定性、加速老化测试及化学相容性，二者协同保障评估全面性。

2.5 导热性能分析

导热系数可以描述复合 PCM 传递热量的能力。测量加热/冷却循环前、后样品 SC-5 的热扩散系数，其密度计算结果为 2.05 g/cm³，利用式(4)计算 SC-5 和 SC-5-600 的导热系数[40]。

$$\lambda = \alpha(T)\rho(T)c_p(T) \tag{4}$$

式中：λ为样品的导热系数，W/(m·K)；α为样品的热扩散系数，mm²/s；ρ为样品的密度，g/cm³；c_p为样品的比热容，J/(g·K)；T为采点温度，℃。

经过 600 次加热/冷却循环前、后的 SC-5 样品在 25 ℃时的热扩散系数和导热系数如图 11 所示。由图 11 可以看出，未经循环 SC-5 样品的热扩散系数和导热系数分别为 0.063 mm²/s 和 0.484 W/(m·K)，而 SC-5-600 的热扩散系数和导热系数分别为 0.055 mm²/s 和 0.329 W/(m·K)，比 SC-5 均略有降低。这是因为经过 600 次连续的加热/冷却循环后，材料内分子连续的振动阻碍了热量传递，这种振动运动改变了原有的热传导通道，使导热效率降低[41]。此外，相变材料与骨架之间界面热阻的累积也会影响导热性能[42-43]。

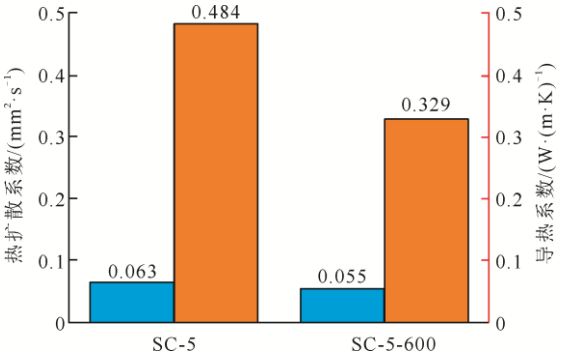


图 11　样品 SC-5 加热/冷却循环前、后的热扩散系数和导热系数

Fig.11 Thermal diffusivity and thermal conductivity of sample SC-5 before and after heating/cooling cycles

2.6 经济性分析

除上述物性外，复合 PCM 生产过程中的经济效益也对其推广具有非常重要的影响[44]。本文使用由 Jose Torre Nieto 编写的成本模型估算了复合 PCM 的产出成本[45]。在工业生产中，复合 PCM 将被制成砖块形状，模型及制备工艺简单，材料成本占复合 PCM 生产成本的比例最高，本文按材料成本占生产成本的 84%来估算生产成本（图 12）。

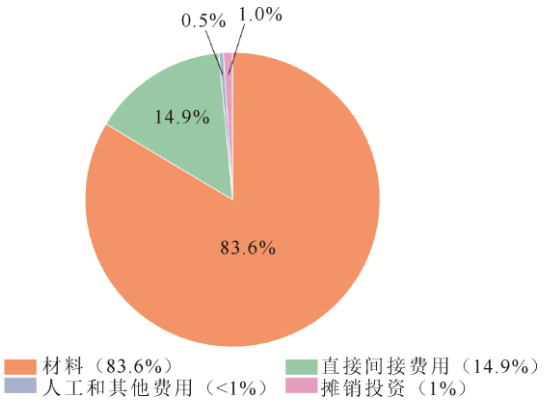


图 12　材料制备的成本模型

Fig.12 Cost model for material preparation

电石渣和玉米纤维作为固体废弃物来源广，价格可忽略不计。石蜡价格为 778 美元/t。根据材料成本及其比例，通过计算得到 SC-5 的材料成本和制造成本分别为 233.40、277.86 美元/t。已有研究[46]中，膨胀石墨/PE-HDPE 复合 PCM 的最低成本为

307.02 美元/t，对比之下，本实验利用固体废弃物作为骨架材料的成本降低了 78.74%，在工程应用中更经济。对于未来的研究，如果使用更复杂的模型过程，应考虑最低的材料比例（76%），计算后样品 SC-5 的总成本为 307.11 美元/t。

结合样品 SC-5 的制备成本和潜热（图 10），通过式(5)计算样品 SC-5 的储热成本。

$$Y=\frac{P}{Q} \tag{5}$$

式中：Y 是复合 PCM 的蓄热成本，美元/MJ；P 是每吨复合 PCM 的制备成本，美元/t；Q 是单位质量复合 PCM 的相变潜热，MJ/t。

经过计算获得样品 SC-5 的储热成本为 7.96 美元/MJ（28.66 美元/(kW·h)），远低于 Business，Energy & Industrial Strategy（BEIS，UK）部署的 PCM 储热成本（58.8 美元/(kW·h)）。因此，本文制备的复合 PCM 在能量存储的成本方面具有很高的竞争力。

2.7 应用前景与展望

本实验制备的复合 PCM 以其卓越的形状稳定性、出众的潜热存储能力以及高效的光热转换特性，在工业余热回收、建筑节能优化以及电子设备温度精准调控等领域展现了极为广阔的应用前景。基于材料的相变温度及各项性能测试条件，所制复合 PCM 适用于 25~50 ℃的低温热能存储工况。

将复合 PCM 融入电子设备温度控制装置[47]（图 13），该材料凭借其在相变过程中的独特热力学行为（能够有效吸收或释放大量热量），可实现对电子设备温度的精确调控，有效避免电子元件因过热而引发的潜在损害。传统散热手段，如金属翅片散热器，虽然导热性能优异，但在热能储存方面差强人意；而多孔材料虽然在导电性能上表现良好，但同样在热能存储上存在明显短板。为解决这一技术难题，该装置创造性地将多孔材料与 PCM 进行了深度融合。多孔材料以其优异的导热性能有效提升了热量的传递效率，而 PCM 则凭借其巨大的潜热储存能力，显著增强了系统的热能储备与释放能力。这一巧妙的设计，不仅确保了装置在高效散热方面的出色表现，更实现了对多余热量的有效储存与利用，从而在整体上实现了更高效、智能的温度管理策略。

后续研究将致力于提高骨架材料对石蜡的封装能力，以进一步提升储热密度。一方面考虑通过表面活化改性（如碱处理、表面能调节等）增强电石渣与碳化玉米纤维的比表面积与亲和性；另一方面将结合多尺度结构调控与石蜡种类选择，实现更高含蜡量下的封装稳定性与热性能协同提升。该方向将有助于拓展本材料在中高密度储热系统中的应用边界。

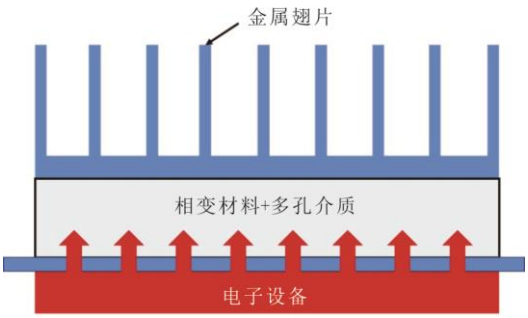


图 13 电子设备相变复合材料温度控制装置[47]
Fig.13 Temperature control device coupling phase change material for electronic devices[47]

3 结 论

本研究通过创新性地结合工业废弃电石渣与农业废弃玉米芯，制备电石渣-碳化玉米纤维/石蜡复合 PCM，并对其性能进行全面研究。实验结果表明，这种复合 PCM 不仅实现固废资源的有效利用，还展现出良好的储热性能。

1）电石渣与碳化玉米纤维质量比为 5:5 制备的复合 PCM 展现出最佳封装效果，在 600 次热循环后仍能保持良好的宏观形貌与微观结构，表现出优异的结构稳定性和化学相容性。电石渣的掺杂赋予材料致密的骨架结构，显著提高了封装能力和循环稳定性。

2）最优样品 SC-5 的熔融和凝固潜热值分别为 34.90、36.35 J/g，导热率为 0.484 W/(m·K)。相较于纯石蜡，其熔化潜热降低，但经过多次热循环后，熔化潜热和凝固潜热均有所增加，表明热性能逐渐优化。基于其相变特性和在 50 ℃热循环下的优异稳定性，该材料适用于 25~50 ℃低温储热环境。

3）复合 PCM 材料生产成本为 277.86 美元/t，储热成本仅为 7.96 美元/MJ。得益于固废原料的低成本与稳定供应，特别是电石渣的大宗规模和工业副产属性，所制材料在成本敏感型的建筑节能和工业储热领域具备显著的经济竞争优势，具备良好的工程应用前景。

[参 考 文 献]

[1] 章姝, 马堉博, 郑馨竺, 等. 绿色低碳转型背景下能源

安全评估体系重构与启示[J]. 中国工程科学, 2024, 26(4): 28-39.
ZHANG Shu, MA Yubo, ZHENG Xinzhu, et al. Reconstruction and implications of energy security assessment system in the context of green and low-carbon transition[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(4): 28-39.

[2] DING Y, ZHAO J, LIU J W, et al. A review of China's municipal solid waste (MSW) and comparison with international regions: management and technologies in treatment and resource utilization[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 293: 126144.

[3] 李飞, 王福宁, 金涛, 等. 大宗煤基固废利用研究现状与展望[J]. 山东化工, 2025, 54(1): 75-78.
LI Fei, WANG Funing, JIN Tao, et al. Research status and prospect on utilization of bulk coal-based solid waste[J]. Shandong Chemical Industry, 2025, 54(1): 75-78.

[4] 叶锦明, 张伟杰, 陈伟锦. 大宗工业固体废物资源化利用处置研究——以钢铁行业为例[J]. 生态与资源, 2025(2): 84-86.
YE Jinming, ZHANG Weijie, CHEN Weijin. Research on the resource utilization and disposal of bulk industrial solid waste: taking the steel industry as an example[J]. Ecology and Resources, 2025(2): 84-86.

[5] 黄喆, 于志明, 卿召进, 等. 旋转热边界下球形蓄热单元内 PW/SEBS/EG 复合相变材料的传热特性[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(4): 1413-1423.
HUANG Zhe, YU Zhiming, QING Zhaojin, et al. Heat transfer characteristics of spherical thermal storage units based on PW/SEBS/EG composite phase change materials in a rotating fluid medium[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(4): 1413-1423.

[6] 刘伟, 李振明, 刘铭扬, 等. 高温相变储热材料制备与应用研究进展[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(2): 398-430.
LIU Wei, LI Zhenming, LIU Mingyang, et al. Review of high-temperature phase change heat storage material preparation and applications[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(2): 398-430.

[7] 张新宇, 罗声豪, 吴颖欣, 等. 复合相变材料用于锂离子电池热管理和热失控防护研究进展[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(3): 1040-1053.
ZHANG Xinyu, LUO Shenghao, WU Yingxin, et al. Research progress of composite phase change materials for thermal management and thermal runaway protection of lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(3): 1040-1053.

[8] LIU S, YANG H. Composite of coal-series kaolinite and Capric-Lauric acid as form-stable phasechange material[J]. Energy Technology, 2014, 3(1): 77-83.

[9] SARI A. Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings[J]. Energy and Buildings, 2015, 96: 193-200.

[10] 倪明龙, 乐小龙, 陈振乾, 等. 新型有机脂肪酸复合相变储能材料及应用前景[J]. 电力科技与环保, 2025, 41(3): 477-487.
NI Minglong, YUE Xiaolong, CHEN Zhenqian, et al. Novel organic fatty acid composite phase change energy storage materials and application prospects[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2025, 41(3): 477-487.

[11] 王琴, 孙浩焱, 王元元, 等. 石墨烯/正十八烷复合相变材料制备及导热性能研究[J]. 计量学报, 2025, 46(4): 511-517.
WANG Qin, SUN Haoyan, WANG Yuanyuan, et al. Preparation and thermal conductivity of graphene/N-octadecane composite phase change materials[J]. Acta Metrologica Sinica, 2025, 46(4): 511-517.

[12] LIU P, ZHANG Z, GU X, et al. Fabrication of a novel shape-stabilized composite phase change material based on multivariate supporting materials by using typical solid wastes[J]. Construction and Building Materials, 2020, 240: 118156.

[13] 熊亚选, 药晨华, 宋超宇, 等. 低成本兰炭灰骨架定型相变储热材料的制备及性能研究[J]. 华电技术, 2021, 43(7): 62-67.
XIONG Yaxuan, YAO Chenhua, SONG Chaoyu, et al. Preparation and properties of low-cost phase-change heat storage materials based on semi-coke ash[J]. Huadian Technology, 2021, 43(7): 62-67.

[14] 药晨华, 熊亚选, 任静, 等. 硝酸钠/兰炭灰复合相变储热材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 300-309.
YAO Chenhua, XIONG Yaxuan, REN Jing, et al. Preparation and properties of sodium nitrate/semi-coke ash shape-stable phase change composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 300-309.

[15] 宋超宇, 熊亚选, 张金花, 等. 污泥焚烧炉渣基定型复合相变储热材料的制备和性能[J]. 化工学报, 2022, 73(5): 2279-2287.
SONG Chaoyu, XIONG Yaxuan, ZHANG Jinhua, et al. Preparation and performance study of incinerated slag based shape-stable phase change composites[J]. CIESC Journal, 2022, 73(5): 2279-2287.

[16] 王晓宇, 李健, 张伟屹, 等. 黄金尾矿/粉煤灰制备相变储能材料及其性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 72-78.
WANG Xiaoyu, LI Jian, ZHANG Weiyi, et al. Preparation and properties of phase change energy storage materials with gold tailings/fly ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 72-78.

[17] 闫贞玮, 高建明, 马舒佳, 等. 聚乙二醇/粉煤灰定形相变材料的制备与性能[J]. 功能材料, 2025, 56(1): 1184-1192.
YAN Zhenwei, GAO Jianming, MA Shujia, et al. Preparation and properties of polyethylene glycol/fly ash shaped composite phase change materials[J]. Journal of Functional Materials, 2025, 56(1): 1184-1192.

[18] 张越, 蒋达华, 黄世林, 等. 粉煤灰基相变储热调湿材料的研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(10): 2439-2443.
ZHANG Yue, JIANG Dahua, HUANG Shilin, et al. Research progress of phase change materials for heat storage and humidity control based on fly ash[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(10): 2439-2443.

[19] HANIF F, IMRAN M, ZHANG Y, et al. Form-stable phase change material with wood-based materials as support[J]. Polymers, 2023, 15(4): 942.

[20] ZHOU X M, LIU Y F. Study on the preparation of high adsorption activated carbon material and its application as phase change energy storage carrier material[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 147(15): 8169-8176.

[21] XIONG Y X, WANG H X, REN J, et al. Carbide slag recycling to fabricate shape-stable phase change composites for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60: 106694.

[22] YANG J, ZHANG Y, HE X, et al. Heat-cured cement-based composites with wet-grinded fly ash and carbide

slag slurry: hydration, compressive strength and carbonation[J]. Construction and Building Materials, 2021, 307: 124916.
[23] XIONG Y X, WANG H X, WU Y T, et al. Carbide slag based shape-stable phase change materials for waste recycling and thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 50: 104256.
[24] 熊亚选, 王辉祥, 胡子亮, 等. 电石渣骨架定型相变材料储热性能研究[J]. 综合智慧能源, 2022, 44(4): 71-75.
XIONG Yaxuan, WANG Huixiang, HU Ziliang, et al. Study on heat storage performance of shape-stable carbide slag skeleton phase change material[J]. Integrated Intelligent Energy, 2022, 44(4): 71-75.
[25] LIU K, ZHAO H, YUAN Z, et al. Preparation and characterization of steel slag-based low, medium, and high-temperature composite phase change energy storage materials[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 57: 106309.
[26] ZHAO Y, ZHANG K, WANG C, et al. Study on the hydration reaction and pore structure of ecologically recycled mortar with corn cob aggregates[J]. Cement and Concrete Composites, 2024, 149: 105493.
[27] ABOU-HADID A F, EL-BEHAIRY U A, ELMALIH M M, et al. Conversion of corn shell as biomass solid waste into carbon species for efficient decontamination of wastewater via heavy metals adsorption[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 14(14): 16435-16449.
[28] LI H, HU C, HE Y, et al. Emerging surface strategies for porous materials-based phase change composites[J]. Matter, 2022, 5(10): 3225-3259.
[29] SUN M, WANG Q, DI H. A review of lignocellulosic biomass-based shape-stable composite phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 73: 109114.
[30] YUWITA P E, MAS'UDAH K W, SUNARYONO, et al. Investigation of carbon phase structure of corncob charcoal powder[C]//Proceedings of the 3rd International Seminar on Metallurgy and Materials (ISMM2019): Exploring New Innovation in Metallurgy and Materials. 2020.
[31] 王辉祥, 熊亚选, 任静, 等. Na_2CO_3/电石渣复合相变储热材料制备与性能[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(12): 3819-3827.
WANG Huixiang, XIONG Yaxuan, REN Jing, et al. Fabrication and performance investigation of Na_2CO_3/carbide slag shape-stable phase change composites[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(12): 3819-3827.
[32] XIONG Y X, SUN M Y, WU Y T, et al. Effects of synthesis methods on thermal performance of nitrate salt nanofluids for concentrating solar power[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(9): 11606-11619.
[33] 田云峰, 李珍, 王洋, 等. 石蜡/不同粒径膨胀石墨复合相变储热材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(4): 262-268.
TIAN Yunfeng, LI Zhen, WANG Yang, et al. Preparation and performance of a phase change heat storage composite of paraffin/different particle sized expanded graphite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(4): 262-268.
[34] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2014, 65: 67-123.
[35] WANG J, XIE H, GUO Z, et al. Improved thermal properties of paraffin wax by the addition of TiO_2 nanoparticles[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 73(2): 1541-1547.
[36] JOGHATAEI M, OSTOVARI F, ATABAKHSH S, et al. Heterogeneous ice nucleation by graphene nanoparticles[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 9723.
[37] 汪向磊, 郭全贵, 王立勇, 等. 高导热定形聚乙烯/石蜡/膨胀石墨相变复合材料的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(23): 3401-3404.
WANG Xianglei, GUO Quangui, WANG Liyong, et al. Thermal conductivity enhancement of form-stable HDPE/paraffin by expanded graphite addition[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(23): 3401-3404.
[38] ZHANG F, ZHANG H, SU Z. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7393-7397.
[39] ZHAO Y, ZHANG X, XU X, et al. Research progress in nucleation and supercooling induced by phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101156.
[40] XIONG Y X, SONG C Y, REN J, et al. Sludge-incinerated ash based shape-stable phase change composites for heavy metal fixation and building thermal energy storage[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 162: 346-356.
[41] ZOU H, FENG Y, QIU L, et al. Thermal conductance control of non-bonded interaction between loaded halogen molecules and carbon nanotubes: a molecular dynamics study[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 183: 122216.
[42] ZHAO M, PAN W, WAN C, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: a review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(1): 1-13.
[43] ZHOU W X, CHENG Y, CHEN K Q, et al. Thermal Conductivity of Amorphous Materials[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 30(8): 1903829.
[44] XIONG Y X, LI S, REN J, et al. Effect of ratio of desulfurization gypsum to carbide slag on low-carbon phase change composites for energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 91: 112086.
[45] NIETO J T. Feature based costing of extruded parts[D]. Chicago: University of Illinois, 2010: 12-19.
[46] JIANG Z, NAVARRO RIVERO M E, LIU X, et al. A novel composite phase change material for medium temperature thermal energy storage manufactured with a scalable continuous hot-melt extrusion method[J]. Applied Energy, 2021, 303: 117591.
[47] BIANCO V, DE ROSA M, VAFAI K. Phase-change materials for thermal management of electronic devices[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 214: 118839.

（责任编辑　李园）