

# 尾矿制备相变材料研究进展

李柯<sup>1</sup>, 李健<sup>2</sup>, 邵艳秋<sup>1</sup>, 李静<sup>1</sup>, 张伟屹<sup>1</sup>, 邵莹莹<sup>3</sup>, 张涛<sup>1</sup>, 田超<sup>3</sup>, 马近伟<sup>3</sup>, 李书慧<sup>3</sup>, 朱英<sup>1</sup>

1. 齐鲁工业大学（山东省科学院），山东省科学院新材料研究所，山东省市政污泥处置工程技术研究中心，山东济南 250000；
2. 山东省固体废物和危险化学品污染防治中心，山东济南 250000；
3. 山东山科生态环境研究院有限公司，山东济南 250000

中图分类号: TD926.4·2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0061-11

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.007

**摘要** 我国尾矿年产量大, 目前尾矿的处理方式主要有矿山回填、有价金属回收等, 但难以实现尾矿的完全利用。尾矿中含有大量的石英、长石、碳酸盐矿物、硅酸盐矿物和黏土矿物等成分使其具有稳定性好、比面积大、孔隙结构丰富的特点。固-液相变材料(固-液 PCMs)潜热大, 但相变过程中转变为液相时易发生泄露。利用尾矿来负载固-液 PCMs, 既能解决其泄露问题, 又能为尾矿的资源化利用提供新的途径, 减轻生态环境的负担。针对尾矿资源化利用, 综述了尾矿的类型及理化特性, 尾矿基相变材料的封装制备、热性能提升以及应用。最后, 阐述了当前尾矿制备相变材料存在的不足以及对未来研究的展望, 以期为相关研究提供参考, 促进尾矿在相变储热领域资源化利用的研究。

**关键词** 尾矿; 相变材料; 封装制备; 潜热增强

## 引言

能源是影响全球经济发展的关键因素, 而社会的快速发展伴随着不可再生资源煤炭、石油和天然气等化石燃料的大量消耗, 进而会造成酸雨、雾霾以及温室效应等环境问题, 影响我国“碳达峰”和“碳中和”目标的实现。因此, 为了平衡能量输入与输出, 提高能源效率, 应对二氧化碳排放增加、化石燃料燃烧以及能源储备的不可逆转等问题, 储能技术的研究与开发已成为科学和工业中日益重要的课题<sup>[1,2]</sup>。相变材料(PCMs)是一种可以根据外界温度变化而改变其自身形态、在热的作用下发生可逆相变、能够在一定温度范围内实现储热或放热的特殊功能材料。此外, 经过多次相变循环后, PCMs 可以在不改变性能的情况下仍然保持良好的热性能<sup>[3]</sup>。由于 PCMs 具有低成本、无腐蚀性、毒性小、优越的储热性能和稳定的相变温度等特性, 因此在各种储能技术中, 基于 PCMs 的储热性能得到了广泛的研究。PCMs 已经在太阳能发电、交通运输、建筑行业节能及工业余热利用等领域得到

广泛应用<sup>[4]</sup>。

根据相变过程可以将 PCMs 分为三大类: 固-液相变材料、固-固相变材料和液-气相变材料。固-液相变材料相变温度较低, 在熔化和冻结过程中体积变化较小, 焓值较高, 并且无毒、无腐蚀性<sup>[5]</sup>。尽管固-液相变材料优点较多, 但在实际应用过程中, 当 PCMs 由固相转变为液相时, 大多数材料存在低导热性以及严重的泄漏问题, 限制了它们在许多领域的应用。利用多孔支撑基体来负载 PCMs, 能够解决固-液相变材料在反复熔融和凝固过程中的泄漏问题<sup>[6-7]</sup>。Wei 等人<sup>[8]</sup>以碳基多孔材料负载石蜡制备了形态稳定的 PCMs, 并且研究表明, 该材料能够负载 95% 的 PCMs。二氧化硅是一种高度多孔材料, 具有密度低, 内表面积大, 抗压、抗拉和抗弯强度高的特点, 其 3D 网络结构可防止相变过程中 PCM 的泄漏<sup>[9]</sup>。Liu 等人<sup>[10]</sup>利用二氧化硅为多孔载体制备了二氧化硅气凝胶复合相变材料, 且该材料具有良好的疏水性, 潜热能力达到 127.73 J/g。

尾矿作为矿山产生的工业固体废物, 通常将其置

收稿日期: 2023-11-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52204422); 济南市社会民生专项(202221015); 济南市“新高校 20 条”创业计划项目(2021GXRC124); 山东省科技型中小企业创新能力提升项目(2022TSGC1084); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程(2023TSGC0533)

作者简介: 李柯(1998—), 女, 山东滨州人, 硕士研究生, 研究方向为固体废物处理及资源化, E-mail: 10431221203@stu.qlu.edu.cn。

通信作者: 张伟屹(1993—), 男, 山东泰安人, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事非金属矿物资源及工业固体废弃物的高效利用研究, E-mail: zhangweiyi@sdas.org。

于地表堆积存放。既占用土地资源,又会对生态环境造成一定的破坏<sup>[11-12]</sup>。目前尾矿的处理方式主要有矿山回填、有价金属回收等,但对尾矿的利用率较低<sup>[13]</sup>。尾矿中含有大量的石英、长石、碳酸盐矿物、硅酸盐矿物和黏土矿物等,硅、铝含量高,因此具有吸附性高、比面积大、孔隙结构丰富的特点<sup>[14]</sup>。另外,PCMs 可以与尾矿中的黏土矿物成分发生相互作用,如毛细力、表面张力、氢键、范德华力等<sup>[15]</sup>。这种相互作用可以限制尾矿中 PCMs 的泄露。利用尾矿负载相变材料,一方面能够解决 PCMs 的泄露问题,另一方面可以为尾矿的资源化利用提供新的途径。利用尾矿制备形状稳定的复合相变材料(FSPCMs)时,为实现尾矿对 PCMs 的最大负载量,应根据不同尾矿的理化性质以及 PCMs 的实际应用,选择不同的封装技术对 PCMs 进行封装。本文主要评述了几种常见尾矿的类型及理化特性、尾矿基 FSPCMs 的封装制备、热性能的优化提升以及实际应用。最后,阐述了当前尾矿制备相变材料存在的不足以及对未来研究的展望,以期为相关研究和应用提供参考,促进尾矿在相变储热领域的资源化利用的研究,为尾矿的资源化利用提供一种新的途径。

## 1 尾矿的类型及理化特性

尾矿具有粒度细、成分复杂等特点,其主要成分为非金属矿物(石英、长石、云母、高岭石等)<sup>[16]</sup>。按照行业类别,尾矿通常分为 4 类,即黑色金属尾矿(如 Fe、Mn、Cr 等)、有色金属尾矿(如 Cu、Al、Pb、Zn 等)、稀贵金属尾矿(如 Au、Ag 等)和非金属尾矿(如石墨、磷、硫、萤石、重晶石等)<sup>[17]</sup>。按照尾矿的主要矿物成分,可以将尾矿划分为 5 类,即石英型、长石石英型、碳酸盐型、黏土岩型和复成分型尾矿<sup>[18]</sup>。

尾矿的物理化学性质对尾矿基 FSPCMs 的制备起着至关重要的作用。尾矿具有孔隙结构丰富、比表面积大、吸附能力强等特点。尾矿在经过高温煅烧后,其内部结构会发生明显变化,处于疏松状态<sup>[19]</sup>。它们具有与天然多孔矿物材料相同的孔隙结构,可以用于尾矿基 FSPCMs 的制备。典型尾矿的主要化学组分

及其质量分数如表 1 所示,尾矿的主要组分为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(石英、长石、云母等),是制备多孔载体材料的主要成分,其成分与膨胀珍珠岩、硅藻土和膨润土等天然矿物相似,这种相似性为尾矿制备多孔陶瓷基体 FSPCMs 提供了可能性<sup>[20]</sup>。同时,铁尾矿、铜尾矿、石墨尾矿等具有丰富的孔隙结构,可以用于直接或改性后吸附 PCMs,制备尾矿基 FSPCMs。

表 1 典型尾矿的主要组分及其质量分数  
Table 1 Main components of typical tailings and their mass fractions /%

尾矿 <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
铁尾矿 <sup>[21]</sup>	58.87	17.46	7.49	5.21	9.72
铜尾矿 <sup>[22]</sup>	59.27	14.28	6.46	2.96	3.65
磷尾矿 <sup>[23]</sup>	3.21	0.15	0.20	33.02	16.97
石墨尾矿 <sup>[24]</sup>	62.50	10.21	5.07	15.55	2.33
黄金尾矿 <sup>[25]</sup>	68.21	10.92	2.09	2.17	3.20
高岭土尾矿 <sup>[26]</sup>	82.86	12.04	1.14	0.09	0.06

## 2 尾矿基多孔 FSPCMs

### 2.1 尾矿基 FSPCMs 的制备

尾矿基 FSPCMs 制备过程如图 1 所示。尾矿的孔隙结构丰富且比表面积大,但其孔隙空间通常被许多杂质所占据,从而降低对 PCMs 的吸附性<sup>[27]</sup>。因此,为提高尾矿对 PCMs 的负载量,可以选择对尾矿进行净化预处理。尾矿的预处理技术主要包括酸/碱处理和煅烧,以显著改善孔隙体积并提高对 PCMs 的吸附性<sup>[28]</sup>。酸/碱处理主要是利用石英、云母及长石等物质在酸/碱性溶液中溶解能力的不同,去除矿物微粒表面的氧化物薄膜,提高尾矿微粒的活性;高温煅烧不仅可以改善尾矿颗粒的晶体结构,还能去除结合水、二氧化碳以及氮氧化物等挥发性杂质<sup>[29]</sup>。另一方面,将 PCMs 加热至高于其相变温度,使其转化为液态,再通过不同的封装方法将选定的相变材料负载到尾矿中,以获得所需的尾矿-相变材料复合材料。在封装过程中,将制备一系列具有不同质量分数的复合相变材料。

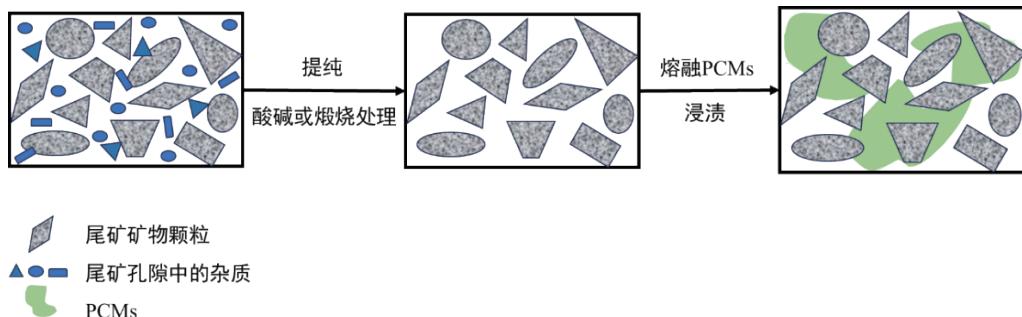


图 1 尾矿基 FSPCMs 的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of tailings-based FSPCMs

最后,通过加热熔化复合相变材料内部的PCMs来研究其泄漏情况。根据泄漏试验结果,将负载PCMs量最大且无泄漏的材料定义为尾矿基FSPCMs。此外,基于尾矿基多孔材料的固有特性,FSPCMs还可以被赋予其他特性,包括可调热导率、机械强度、多刺激响应性以及理想的热稳定性和化学稳定性<sup>[30]</sup>。

## 2.2 尾矿基FSPCMs封装技术

基于对尾矿的资源化利用以及其固有的大比表面积、低成本和易获得的特性,可以很好地实现对PCMs的封装。目前对PCMs的封装技术如表2所示,大概分为5类,即分层封装、多孔封装、管状封装、核壳封装、网状封装<sup>[31]</sup>。

分层封装主要是通过尾矿和PCMs上纳米层之间的微观作用力(如氢键力和范德华力)来对PCMs进行封装,以解决其泄露的问题<sup>[32]</sup>。但由于微观分子间的作用力相对较弱,所以会导致对PCMs的封装容量通常低于40%。管状封装除了可以利用分子间的作用力外,还可以凭借矿物管的内腔通过宏观封装负载

更多的PCMs(高于50%)。但值得注意的是,管状封装主要适用于分子尺寸小于矿物内腔尺寸的PCMs。THANAKKASARANEE等人<sup>[33]</sup>研究发现了PCMs能够负载到管状埃洛石的表面和内腔中,证明了管腔在提升对PCMs的负载方面具有积极作用,并且还可以通过改变矿物管腔的尺寸大小来调节对PCMs的负载量。MIAO等人<sup>[34]</sup>通过湿法研磨、热酸蚀刻和热膨胀三种方法协同增加矿物管腔的直径,矿物的内腔直径增加了10 nm,且矿物对PCMs的负载量提高了6百份点。多孔封装主要利用尾矿等矿物的多孔结构来负载PCMs,因此,孔径对其封装PCMs的能力有重要影响。研究表明,纳米级孔隙具有比宏观孔隙更大的封装潜力,纳米级孔隙能够吸附粒径较小的PCMs,对于宏观孔径负载的PCMs,由于其对PCMs的约束作用较弱,部分PCMs在发生相变时可能会发生泄露。YANG等人<sup>[35]</sup>对石墨进行高温处理,优化改善了石墨的孔隙结构,通过真空浸渍法将PCMs负载到石墨孔隙中,对PCMs的负载量达到了80%。

表2 尾矿基FSPCMs的封装技术

Table 2 Encapsulation technology for tailings-based FSPCMs

技术	封装原理
分层封装	矿物与PCMs纳米层间分子间微观作用力固定PCMs(如氢键力、范德华力等)
管状封装	矿物管状内腔以及微观作用力固定PCMs
多孔封装	多孔矿物丰富的孔隙以及微观作用力固定PCMs
核壳封装	矿物形成的核壳结构包裹固定PCMs
网络封装	由矿物构建的网状结构固定PCMs

核壳封装是通过矿物纳米颗粒原位自组装构建的矿物基外壳,利用矿物与PCMs之间的静电作用来实现对PCMs的封装<sup>[36]</sup>。核壳封装的核壳厚比较大,因此对PCMs的负载量能够达到80%及以上。SU等人<sup>[37]</sup>制备了一种基于核壳结构的蒙脱石基FSPCMs,将PCMs包裹于矿物外壳中。通过改变矿物外壳的厚度,FSPCMs对PCMs的负载量提升了24百分点。网状封装是指以有机聚合物为黏结剂,将矿物结构变为网状结构,利用网状结构丰富的间隙来实现对PCMs的封装,对PCMs负载量的大小可以通过调整黏结剂分子链的长度来实现<sup>[38]</sup>。YI等人<sup>[39]</sup>以蒙脱石为骨架、壳聚糖为黏结剂,制备了网状结构的FSPCMs。壳聚糖可以与矿物上的官能团形成化学键,从而将矿物黏结在一起形成网状结构,实现了对PCMs更大容量、更高效的封装。

## 2.3 尾矿基FSPCMs前驱体——多孔陶瓷材料

现阶段对于尾矿基FSPCMs前驱体材料的研究相对较少,目前对于尾矿基FSPCMs前驱体材料的研

究主要集中于多孔材料——陶瓷。同时尾矿的主要化学成分为SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,满足多孔陶瓷制备的成分要求,少量的MgO还可以起到烧结助剂的作用<sup>[40]</sup>。基于尾矿的多孔陶瓷材料具有优异的化学相容性、热稳定性和温和的吸收特性,并且由于多孔陶瓷材料具有微米级孔隙网络,使得PCMs能够均匀地分布其中,熔化后仍留在陶瓷载体中,不受毛细管力的影响而无泄漏。不仅可以解决相变材料相变过程中的泄漏问题,还可以通过陶瓷材料进一步提高FSPCMs的导热性。

已有大量研究表明,利用尾矿材料可以成功制备出多孔陶瓷载体,并具有良好的热稳定性。铁矿石尾矿是铁精矿生产过程中产生的一种工业废物<sup>[41]</sup>,有研究表明,铁矿尾矿中的SiO<sub>2</sub>含量可达60%以上,远远高于其他尾矿<sup>[42-44]</sup>。蒋骞等人<sup>[45]</sup>将熔融石蜡、石墨、石墨烯混合作为PCMs,然后通过熔融真空压注法负载到以铁尾矿和废石制备的复合相变储能材料上,成功制备出铁尾矿与采剥废石基多孔陶瓷CPCMs。结果表明,抗压强度性能可以稳定保持在13 MPa以上,并

且具有高导热性、储热性以及低的质量损失率(经过 100 次热循环后质量损失率仅为 0.62%)。LI<sup>[46]</sup> 使用铁尾矿为原料,采用发泡凝胶浇注法制备了用于负载 PCMs 的多孔尾矿陶瓷载体。由于该载体具有较高的孔隙率(70%~90%)和抗压强度(0.4~6 MPa),在渗透过程中,液态石蜡可以填充大部分孔隙,并不与铁尾矿发生反应,使得陶瓷基体保持良好的机械完整性。磷尾矿中含有磷、镁、钙、铁、铝、氟等成分,HUANG 等人<sup>[47]</sup>以磷尾矿为主要原料成功制备了耐高温、力学性能和保温性能优异的 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 基多孔陶瓷材料(MACPC),结果表明,60% 磷尾矿和 40% 氧化铝在 1 225 ℃ 下烧结后,材料的综合性能最优异,其表观孔隙率为 62.8%,冷抗压强度为 14.8 MPa,在 800 ℃ 时其导热系数仅为 0.106 W/(m·K),为磷尾矿的高值化利用提供了一种有效的方法。

### 3 尾矿基 FSPCMs 热性能的优化提升

#### 3.1 尾矿对 FSPCMs 热性能的影响

利用尾矿制备相变材料,一方面能够降低 PCMs 的制备成本,另一方面能够为尾矿的资源化利用提供一条新的途径。虽然尾矿中含有硅铝酸盐等黏土矿物及多孔结构,但其纯度相对于硅藻土、膨胀蛭石等黏土硅酸盐矿物较低,对 PCMs 的吸附能力也有所差异。尾矿虽然能够解决 PCMs 泄露的问题,但同时也降低了 PCMs 的潜热。基于尾矿的 FSPCMs 主要通

过 PCMs 发生的相变过程储存或释放的热量来产生潜热,因此,尾矿基 FSPCMs 的热性能与 PCMs 的质量分数成正相关<sup>[48]</sup>。当 PCMs 被尾矿中矿物所包裹时,FSPCMs 中 PCMs 的质量分数下降,且 PCMs 与矿物之间由于氢键相互作用产生的限制效应极大地阻碍了相变材料分子的自由运动,阻止了它们聚集在一起,进一步导致相变材料结晶度的降低,从而降低了整体潜热。FU 等人<sup>[49]</sup>制备了一种基于石墨(EG)的 FSPCMs,研究发现,随着 EG 含量的增加,FSPCMs 的伴生潜热逐渐降低。LI 等人<sup>[50]</sup>研究同样也发现,添加 10% EG 的 FSPCMs 与原始 PCMs 相比,其相变潜热降低了 14.58%。另一方面,尾矿等的添加会对 PCMs 的热导率产生不同的影响,大多数尾矿的导热系数低于 1.0 W/(m·K),因此基于尾矿的 FSPCMs,需对其进行一定的热性能优化提高,才能满足实际应用的需求<sup>[51]</sup>。目前国内外对于改性尾矿制备复合相变材料的研究较少,但鉴于尾矿具有与黏土等其他硅铝酸盐矿物相同的物理和化学特性,可以参考其他硅酸盐矿物改性技术,为后期尾矿基 FSPCMs 热性能优化技术的研究与发展提供理论支撑。

#### 3.2 尾矿基 FSPCMs 储热性能优化技术

对于以矿物为载体的 FSPCMs,提高 PCMs 的负载量可以显著提高复合材料的储热性能。目前常用的主要有三种处理方法,包括有机插层处理、亲水改性处理以及功能性材料的添加。常用于提高 FSPCMs 储热的技术及其主要特征如表 3 所示。

表 3 提高 FSPCMs 潜热的常用技术及其特征

Table 3 Commonly used techniques to enhance the latent heat of FSPCMs and their characteristics

技术	原理	优点	缺点
有机插层处理 <sup>[52]</sup>	增大尾矿矿物层间距	工艺较简单,具有长期稳定性	可能造成环境污染
亲水改性处理 <sup>[53]</sup>	引入新的官能团提高矿物对 PCMs 的负载力	工艺适中,稳定性好	可能造成环境污染
功能性材料添加 <sup>[54]</sup> (成孔剂)	调整改善尾矿孔隙结构	工艺简单,长期稳定性好	能耗高
功能性材料添加 <sup>[55]</sup> (纳米材料)	丰富尾矿内部结构	工艺简单	成本高;易团聚

有机插层处理主要是通过增加矿物的层间距来提高对 PCMs 的负载性。YANG 等人<sup>[56]</sup>以盐酸为酸改性剂,十二烷基三甲基铵离子(DTA)为插层剂对矿物材料蛭石进行了酸改性有机插层处理,如图 2a 所示,酸改性有机插层处理改善了复合 PCMs 的孔隙结构,其中孔径增加了 30%,但插层剂的添加略微降低了材料的孔体积和孔隙率,可能会增加层间电荷量与 PCMs 的亲和力,进而有效改善对 PCMs 的负载效果。对于大部分无机相变材料,往往通过亲水改性处理引入官能团提高矿物与 PCMs 的亲和力来增加材料的潜热性。CHEN 等人<sup>[57]</sup>在利用 SiO<sub>2</sub> 对膨胀石墨进行亲水改性处理时发现,当 SiO<sub>2</sub> 含量为 15% 时,CPCMs 的亲水性

能达到最佳。如图 2b 所示,改性后的膨胀石墨对 PCMs 的负载能力达到 82.9%,是未改性前的两倍。

在实际制备 FSPCMs 的过程中,由于功能性填料的添加工艺相对简单,因此往往向载体中添加成孔剂和纳米材料等功能性材料来达到增强相变材料储热性的目的。成孔剂加入矿物后,能与矿物反应形成新的矿物相,从而调节矿物的孔隙结构,增加 FSPCMs 的储热性和导热性。JIANG 等人<sup>[58]</sup>以碳酸钙为成孔剂改性硅藻土矿物,发现碳酸钙在煅烧过程中与硅藻土发生反应,当碳酸钙含量达到 50% 时。表观孔隙率从 61% 提高到 67% 以上,改性后的矿物可以负载更多的相变材料并且储热性显著增强。纳米材料具有

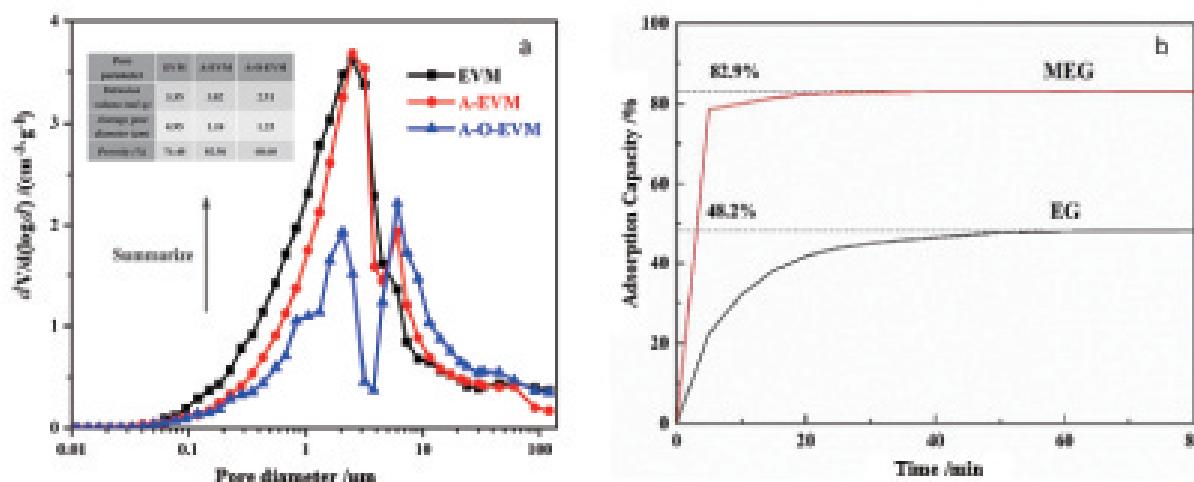


图2 (a) 通过压汞法得到膨胀蛭石(EVM)、酸改性EVA(A-EVM)和酸改性有机插层EVA(A-O-EVM)的孔隙参数<sup>[56]</sup>; (b) 膨胀石墨(EG)和改性膨胀石墨(MEG)对PCMs的静态吸附曲线<sup>[57]</sup>

**Fig. 2** (a) Pore parameters of expanded vermiculite (EVM), acid-modified EVA (A-EVM) and acid-modified organically intercalated EVA (A-O-EVM) obtained by mercuric pressure method; (b) Static adsorption profiles of PCMs by expanded graphite (EG) and modified expanded graphite (MEG)<sup>[57]</sup>

较大比表面积和多孔微观结构,能够增加矿物的比表面积并改善其微观结构,因此,纳米材料的添加能够提高FSPCMs对PCMs的负载量。REN等人<sup>[55]</sup>以石墨烯作为纳米材料用于增强FSPCMs的潜热,研究发现,具有纳米结构的石墨烯能够增加矿物的孔隙结构与储热性能,最高储热值能够达到126.6 J/g。

### 3.2 尾矿基FSPCMs导热性优化技术

尾矿虽然可以改善PCMs的热性能,但是其改善程度远远达不到实际应用的需求。在目前的研究中,由于导热材料的易用性,通常用于增强PCMs的导热性。但是大部分用于改善PCMs热性能的导热材料,尤其是纳米级导热材料,可能会出现结块的现象,因

此需要添加特定的表面活性剂来对其进行分散处理,以提高PCMs的导热性。常用的高导热材料优缺点如表4所示。

碳基材料具有密度低、孔隙率高、容量大、价格低廉、形状稳定等优点。碳基材料添加剂对导热系数的增强作用主要取决于碳纳米材料的比表面积和分散程度。碳纳米添加剂的比表面积越大,其导热性能越好<sup>[67]</sup>。其中最常用的碳基材料包括石墨、石墨烯和碳纳米管等。QIAN等人<sup>[68]</sup>利用碳纳米管和碳纳米颗粒对矿基FSPCMs进行改性对比如图3所示,由于碳纳米管独特的管状结构使其具有更紧密的结构和更快的导热路线,因此添加碳纳米管后导热性能显著增强,热导率提高了约424%。

表4 常用高导热材料优缺点

Table 4 Advantages and disadvantages of commonly used high thermal conductivity materials

类别	材料名称	导热系数/(W·m⁻¹·K⁻¹)	优点	缺点
碳基材料	碳纳米管 <sup>[57]</sup>	3 000~6 000	密度低; 大比表面积; 分子间作用力大; 结构稳定性好; 耐腐蚀性强; 易获得	易团聚; 分散稳定性较差; 制备工艺复杂; 相容性较差
	石墨 <sup>[58]</sup>	1 100		
	石墨烯 <sup>[59]</sup>	3 000~5 000		
金属材料	铜(Cu) <sup>[60]</sup>	400	较大的比表面积和体积比; 易于控制; 导热系数高	密度高; 耐腐蚀性低; 热稳定性差
	银(Ag) <sup>[61]</sup>	429		
	铝(Al) <sup>[62]</sup>	237		
金属氧化物	二氧化钛(TiO <sub>2</sub> ) <sup>[63]</sup>	8.4	生物相容性高; 较好的化学稳定性; 成本低, 制备工艺简单	与其他两种材料相比, 有较低的导热系数
	氧化铝(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>[64]</sup>	41.1		
	四氧化三铁(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>[65]</sup>	9.7		
	碳化硅(SiC) <sup>[66]</sup>	120		

金属材料对于提高FSPCMs的导热性能也起到重要作用。Ag和Cu具有良好的化学稳定性和高热

导性而被广泛应用。XU等人<sup>[69]</sup>选用Cu来对矿基FSPCMs的导热性进行优化处理,发现添加Cu后的材

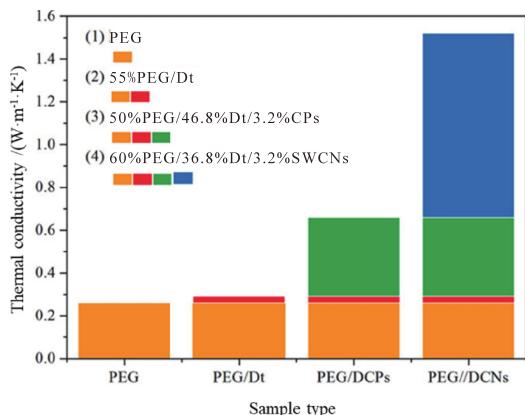


图 3 PEG(聚乙二醇)、PEG/Dt(聚乙二醇、硅藻土)、PEG/DCP(聚乙二醇、硅藻土、碳纳米颗粒)和 PEG/DCN(聚乙二醇、硅藻土、单壁碳纳米管)复合材料的导热系数<sup>[68]</sup>

**Fig. 3** Thermal conductivity of PEG (polyethylene glycol), PEG/Dt (polyethylene glycol, diatomaceous earth), PEG/DCP (polyethylene glycol, diatomaceous earth, carbon nanoparticles) and PEG/DCN (polyethylene glycol, diatomaceous earth, single-walled carbon nanotubes) composites<sup>[68]</sup>

料热导率变为原来的 6 倍。ZHAN 等人<sup>[70]</sup>将 Ag 添加到 PCMs 组分和矿物组分中, 如图 4 所示, 添加 Ag 的样品比不添加 Ag 的样品具有更高的导热系数。因此, 在 PCMs 中加入导热性能好的金属材料, 对 PCMs 导热性的提升具有明显的改善作用。金属氧化物纳米颗粒在改善 PCMs 导热性方面具有良好的稳定性、成本低以及制备工艺简单等特性, 二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )由于其相对较高的导热性、优异的化学稳定性和稳健的力学性能, 被广泛应用于改善多孔基复合 PCMs 的热性能<sup>[71]</sup>。HASBI 等人<sup>[72]</sup>将  $\text{TiO}_2$  添加到 PCMs 中研究其对复合材料导热性能的影响。如图 4b 所示, PCMs 的热导率随着氧化钛浓度的增加而线性增加, 并且在石蜡中添加  $\text{TiO}_2$  可使导热系数提高 77.9%。

#### 4 尾矿基 PSPCMs 的应用

相变储能材料是相变储能技术的核心。它们在特定温度范围内高效利用潜热, 并在物质状态发生变

化时吸收或释放大量热量。其中, 相变温度是相变储能材料的核心特性之一。不同的相变温度决定了相变材料在不同领域的应用。

#### 4.1 建筑节能

矿物基 FSPCM 具有储热容量大、成本低等优点, 可以用于调节建筑物室内温度。WANG 等人<sup>[73]</sup>以蓝晶石尾矿为多孔载体, 加入发泡剂等添加剂制备了堇青石泡沫陶瓷保温材料, 并模拟了不同季节采用堇青石泡沫陶瓷保温材料的建筑外墙立面全天动态传热变化。研究发现, 在夏季, 墙内温度变化幅度明显小于墙外。并且保温材料中氟氯化碳的添加和材料厚度的增加能够减少墙内外之间的热传递, 使墙的内部在整个季节中保持更一致的温度。氟氯化碳的添加使得墙内温度冬季温暖, 夏季温度比室外温度低, 可以为节能减排做出相当大的贡献。GAO 等人<sup>[74]</sup>以珍珠岩尾矿为多孔载体, 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为相变材料, 制备了性能优异的新型隔热保温材料, 这些泡沫材料表现出低导热性(0.040~0.060  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )、低密度(0.1~0.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ )和相对较高的机械强度(0.09~0.6 MPa)。王鹏昕<sup>[75]</sup>以微纳铁尾矿砂为主要原料, 摆混  $\text{SiO}_2$  气凝胶等外加剂作为保温隔热复合材料, 制备了微纳铁尾矿砂/ $\text{SiO}_2$  气凝胶保温隔热建筑材料。且研究发现, 当平均粒径 0.2  $\mu\text{m}$  的铁尾矿砂与气凝胶的掺量为 20% 时, 材料的导热系数最小, 达 0.065  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , 抗压强度为 1.938 MPa。并且尾矿砂粒径越小, 导热系数越小, 复合材料的保温效果越好。

#### 4.2 沥青热调节

当环境温度极高或极低时, 沥青混合料容易受到车辙困扰和热裂纹的影响<sup>[76]</sup>。ZHANG 等人<sup>[77]</sup>以石墨尾矿中的石墨为载体, 负载聚乙二醇相变材料, 制备了一种用于调节沥青黏结剂温度的石墨/聚乙二醇复

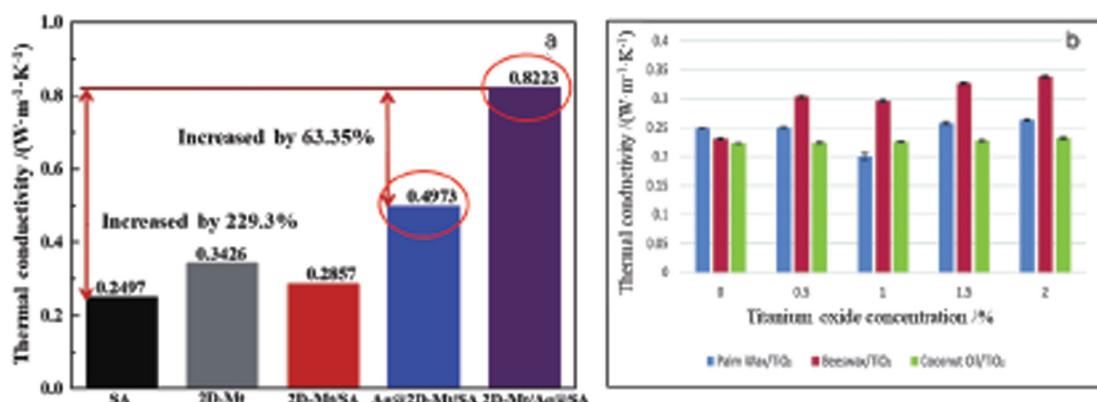


图 4 (a) 未添加和添加纳米 Ag 复合相变材料的热导率<sup>[70]</sup>, (b) 不同氧化钛复合相变材料热导率<sup>[72]</sup>

**Fig. 4** (a) Thermal conductivity of 2D-Mt (two-dimensional montmorillonite), SA and added nano-Ag composite phase change materials<sup>[70]</sup>; (b) Thermal conductivity of different titanium oxide composite phase change materials<sup>[72]</sup>

合相变材料,并研究了其调节沥青混合料温度的可行性。改性沥青的相容稳定性对于改性沥青至关重要,可以避免路面材料在储存、泵送和施工过程中的相分离。研究发现,随着聚乙二醇和石墨质量比的增加,导热系数间隙呈减小趋势,表明增加相变材料的含量有利于FSPCMs增强其在改性沥青黏结剂中的相容稳定性。通过比较每个试样达到给定温度(65 °C)所需的总时间,研究了FSPCMs改性沥青黏结剂的温度调节效果。结果表明,使用石墨基FSPCMs的样品需要更长的时间才能达到给定温度,提高了相关沥青混合料的性能。

#### 4.3 太阳能储热

太阳能是最直接和最清洁的能源之一。地球每天吸收大量的太阳能,以支持生态系统所需的能源供应。然而,大多数到达地球的太阳能都反射到外太空。收集和储存太阳能的实用方法对于太阳能利用至关重要。尾矿基FSPCMs具有较高的热能容量以及较低的制备成本,可以用于收集和储存太阳能。刘溢<sup>[78]</sup>以石墨尾矿为载体,制备了具有高导热性的石墨尾矿质储热陶瓷,并以KNO<sub>3</sub>为黏结剂将三元氯盐相变材料封装,制备了石墨尾矿质储热陶瓷基体。研究发现,当分析纯氯化钡、氯化钾、氯化钠的含量比为28% : 37% : 35%且在室温~700 °C温度范围时,材料的储热性能相对较好,可以用作太阳中温段潜热储热材料。吴建锋等人<sup>[79]</sup>以铁尾矿为载体,制备了铁尾矿基陶瓷蓄热材料。研究发现,经1120 °C烧成后所得材料的综合性能达到最优,并且经30次抗热震(400~800 °C)之后,强度损失率只有不到4%,可以用于太阳能储热。

#### 4.4 工业余热回收

工业生产过程中,各操作装置以及反应过程会产生大量的废热,有效利用这种热能可以减少对燃料的消耗和污染物的排放。相变材料在相变过程中可以吸收或释放大量的热量,平衡能源供需的矛盾,对工业产生的余热进行资源化回收利用<sup>[80]</sup>。SUN等人<sup>[81]</sup>以膨胀石墨为多孔载体,以醋酸钠三水合物和尿素组成的无机-有机共晶混合物为PCMs,并添加碳纳米管以增强材料的导热性能,成功制备了一种热性能优异且成本低的CPCMs。研究发现,当尿素的质量分数为4%时,材料的相变温度为56.2 °C,潜热达到250.5 kJ/kg,在工业余热回收中有一定的储热潜力。CHAI等人<sup>[82]</sup>以铝土矿尾矿和磁铁矿等低成本原料制备高蓄热式热氧化器(RTO)陶瓷,研究发现,当磁铁矿含量为25%、烧结温度为1050 °C时,材料的综合性能达到最优,材料的抗压强度能达到134.96 MPa,表观孔隙率仅为0.06%,且比热容能够达到1.486 kJ/(kg·K),

满足高蓄热陶瓷的要求,可以广泛用于工业领域。

### 5 总结与展望

相变材料(PCMs)被认为是一种理想的储能材料,但固-液相变材料的泄漏问题限制了其实际应用。尾矿堆存时易流动和渗漏,从而对生态环境造成严重的破坏。尾矿中包含黏土矿物在内的硅酸盐等矿物成分使其具有表面积大、孔隙结构丰富等特性,并且由于其成本低、易于获得而被广泛用于解决相变材料的泄漏问题。因此,基于尾矿的新型环保功能材料被认为是一种高效利用尾矿资源的高效处理手段。在尾矿陶瓷基多孔载体的制备、尾矿基的FSPCMs热性能增强和应用方面,已经进行了较多的研究,可以得出以下结论:

(1) 基于尾矿的FSPCMs的研究仍处于起步阶段。目前在相变储能领域,仅有少数研究将尾矿用于制备多孔陶瓷基体FSPCMs。未来应根据不同尾矿以及PCMs的物理化学性质,对尾矿基FSPCMs的制备工艺进行不同的优化改善,开发制备更多种性能优异、低成本、稳定性高的尾矿,提升尾矿对PCMs的负载力。

(2) 尾矿可以用于负载PCMs,防止其泄露。但FSPCMs中尾矿的添加会降低提供潜热PCMs的质量分数,并且对内部PCMs的自由运动造成了强烈的限制,从而降低FSPCMs整体的潜热。因此,为了降低尾矿孔隙中的杂质对PCMs潜热的影响,已经提出了包括有机插层处理、亲水改性处理、功能填料添加等方法,通过提高尾矿基对PCMs的负载量,来改善尾矿基FSPCMs材料的潜热性能。未来应根据尾矿以及PCMs的不同性质,有针对性地对其结构性能优化处理进行研究,使材料满足实际应用的需求。

(3) 改善提高PCMs的导热性也是当前研究的热点。尾矿作为PCMs的负载体能够在一定程度上提高PCMs的导热系数,但是作用并不明显,提高的导热系数远远达不到使用要求。目前,添加导热材料是改善PCMs导热性能最受欢迎的一种方法,包括添加碳基材料(如石墨、石墨烯和碳纳米管等)以及添加导热性能良好的金属材料(如金属Ag、金属Cu等)。未来应根据不同尾矿的理化性质以及应用范围,选择合适的导热材料对其导热性能进行优化,促进尾矿的再利用。

(4) 通过解决尾矿基FSPCMs的泄露问题以及改善热性能,可以将其应用于建筑物调节室内温度,减轻沥青路面的热困扰、太阳能的储热以及工业余热回收等领域,减少对化石能源等不可再生资源的依赖。未来应更加系统地分析其成本竞争力、材料可用性、长期稳定性和环境可持续性等因素,研究开发不同尾矿基FSPCMs,促进不同尾矿基FSPCMs在更多领域的实际应用。

(5) 对于尾矿基 FSPCMs 使用后的回收方法尚不清楚。这些 FSPCMs 具有无污染、无腐蚀性、无毒等特点, 在节能、环保等方面具有广阔的应用前景。基于尾矿 FSPCMs 在使用后回收利用的研究具有相当大的社会意义。

## 参考文献:

- [1] ZHANG Y, LIU J, SU Z, et al. Preparation of low-temperature composite phase change materials (C-PCMs) from modified blast furnace slag (MBFS)[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 238: 117717.
- [2] TANG B, WEI H, ZHAO D, et al. Light-heat conversion and thermal conductivity enhancement of PEG/SiO<sub>2</sub> composite PCM by in situ Ti<sub>4</sub>O<sub>3</sub> doping[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 161: 183–189.
- [3] TAO Y B, HE Y L. A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 93: 245–59.
- [4] 黄港, 邱玮, 黄伟颖, 等. 相变储能材料的研究与发展[J]. 材料科学与工艺, 2022, 30(3): 80–96.
- HUANG G, QIU W, HUANG W Y, et al. Research and development of phase change energy storage materials[J]. *Materials Science and Technology*, 2022, 30(3): 80–96.
- [5] ZHANG Z, ZHANG Z, CHANG T, et al. Phase change material microcapsules with melamine resin shell via cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion in-situ polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131164.
- [6] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 65: 67–123.
- [7] AFTAB W, HUANG X, WU W, et al. Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications[J]. *Energy and Environmental Science*, 2018, 11(6): 1392–1424.
- [8] WEI Y, LI J, SUN F, et al. Leakage-proof phase change composites supported by biomass carbon aerogels from succulents[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(8): 1858–1865.
- [9] RATHORE P K S, SHUKLA S K. Enhanced thermophysical properties of organic PCM through shape stabilization for thermal energy storage in buildings: A state of the art review[J]. *Energy and Buildings*, 2021, 236: 110799.
- [10] LIU P, GAO H, CHEN X, et al. In situ one-step construction of monolithic silica aerogel-based composite phase change materials for thermal protection[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 195: 108072.
- [11] 阎贊, 王想, 徐名特, 等. 尾矿资源化研究在铅锌尾矿中的应用[J]. *矿产综合利用*, 2017(1): 1–5.
- YAN Z, WANG X, XV M T, et al. Utilization situation and development trend of lead and zinc tailing resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(1): 1–5.
- [12] BORTNIKOVA S B, YURKEVICH N V, GASKOVA O L, et al. Arsenic and metal quantities in abandoned arsenide tailings in dissolved, soluble, and volatile forms during 20 years of storage[J]. *Chemical Geology*, 2021, 586: 120623.
- [13] HU S, XIONG X, LI X, et al. Spatial distribution characteristics, risk assessment and management strategies of tailings ponds in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 912: 169069.
- [14] LV P, LIU C, RAO Z. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: preparation, characterization and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 68: 707–726.
- [15] SARI A. Thermal energy storage characteristics of bentonite-based composite PCMs with enhanced thermal conductivity as novel thermal storage building materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 117: 132–141.
- [16] 张长青, 李其在, 李德先, 等. 尾矿资源化综合利用应用研究: 以京津冀崇礼矿产资源集中区为例[J]. *中国矿业*, 2022, 31(7): 49–60.
- ZHANG C Q, LI Q Z, LI D X, et al. Study on application technology of comprehensive utilization of tailings: taking Chongli Mineral Resources Concentration Area as an example[J]. *China Mining Magazine*, 2022, 31(7): 49–60.
- [17] 杜艳强, 段文峰, 赵艳. 金属尾矿处置及资源化利用技术研究[J]. *中国矿业*, 2021, 30(8): 57–61.
- DU Y Q, DUAN W F, ZHAO Y. Study on metal mine tailings disposal and resource utilization technology[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(8): 57–61.
- [18] 刘玉林, 刘长森, 刘红召, 等. 我国矿山尾矿利用技术及开发利用建议[J]. *矿产保护与利用*, 2018(6): 140–144.
- LIU Y L, LIU C M, LIU H Z, et al. Utilization technology of mine tailings in China and exploitation suggestions[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(6): 140–144.
- [19] PEREIRA M J, LIMA M M F, LIMA R M F. Calcination and characterisation studies of a Brazilian manganese ore tailing[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 131: 26–30.
- [20] ZENG L, SUN H, PENG T, et al. Preparation of porous glass-ceramics from coal fly ash and asbestos tailings by high-temperature pore-forming[J]. *Waste Management*, 2020, 106: 184–192.
- [21] 耿真真, 李宏岩, 赵飞. 掺铁尾矿蒸压混凝土的性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(7): 1–5.
- GENG Z Z, LI H Y, ZHAO F, et al. Study on the performance of autoclaved concrete with iron tailings admixture[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(7): 1–5.
- [22] 余海燕, 王梦伟, 石译文. 铜尾矿泡沫陶瓷的组成对坯体性能的影响研究[J]. *天津城建大学学报*, 2023, 29(5): 335–340.
- YU H Y, WANG M W, SHI Z W, et al. Influence of composition of copper tailings foam ceramics on body properties[J]. *Journal of Tianjin Chengjian University*, 2023, 29(5): 335–340.
- [23] 周雪娜, 关洪亮, 何东升, 等. 磷尾矿综合利用研究进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(5): 24–27.
- ZHOU X N, GUAN H L, HE D S, et al. Research progress on comprehensive utilization by phosphate tailings[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(5): 24–27.
- [24] 李思瑶, 王福彤, 王冠宇, 等. 水泥稳定石墨尾矿的无侧限抗压强度试验[J]. *低温建筑技术*, 2023, 45(7): 38–45.
- LI S Y, WANG F T, WANG G Y, et al. Road performance studies of cement stabilized graphite tailings[J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2023, 45(7): 38–45.
- [25] 杨会康. 固废基中高温复合相变储热材料的制备及其性能优化研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.
- YANG H K. Preparation and performance optimization of medium and high temperature composite phase change heat storage materials based on solid waste[D]. Ji'nan: Qilu University of Technology, 2023.
- [26] 王前, 彭少伟, 卢昊, 等. 高岭土尾矿综合回收选矿试验研究[J]. *陶瓷*, 2021(8): 59–62.
- WANG Q, PENG S W, LU H, et al. Experimental study on

- comprehensive recovery and beneficiation of kaolin tailings[J]. *Ceramics*, 2021(8): 59–62.
- [27] LIU T, TANG Y, HAN L, et al. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6): 4910–4918.
- [28] ZHANG Y, ZHANG J, WU L, et al. Extraction of lithium and aluminum from bauxite mine tailings by mixed acid treatment without roasting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124044.
- [29] XIE M, LIU F, ZHAO H, et al. Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2281–2288.
- [30] ZHANG X, ZHANG H, LIANG Q, et al. Resource utilization of solid waste in the field of phase change thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58: 106362.
- [31] WEI H, XIE X, LI X, et al. Preparation and characterization of capric-myristic-stearic acid eutectic mixture/modified expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material[J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 616–623.
- [32] ZHANG M, CHENG H, WANG C, et al. Kaolinite nanotube-stearic acid composite as a form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 201: 105930.
- [33] THANAKKASARANEE S, SEO J. Effect of halloysite nanotubes on shape stabilities of polyethylene glycol-based composite phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 132: 154–161.
- [34] MIAO W, GAN S, LI X, et al. A triply synergistic method for palygorskite activation to effectively impregnate phase change materials (PCMs) for thermal energy storage[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 189: 105530.
- [35] YANG Y, PANG Y, LIU Y, et al. Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving[J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 220–223.
- [36] SARİ A, BİCER A, AL-SULAIMAN F A, et al. Diatomite/CNTs/PEG composite PCMs with shape-stabilized and improved thermal conductivity: Preparation and thermal energy storage properties[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 164: 166–175.
- [37] SU W, DARKWA J, KOKOGIANNAKIS G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48: 373–391.
- [38] WANG Y, SONG Y, LI S, et al. Thermophysical properties of three-dimensional palygorskite based composite phase change materials[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 184: 105367.
- [39] YI H, AI Z, ZHAO Y, et al. Design of 3D-network montmorillonite nanosheet/stearic acid shape-stabilized phase change materials for solar energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 204: 110233.
- [40] AZIZ A, STOCKER O, EL AMRANI EL HASSANI I E, et al. Effect of blast-furnace slag on physicochemical properties of pozzolan-based geopolymers[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 258: 123880.
- [41] EDRAKI M, BAUMGARTL T, MANLAPIG E, et al. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: A review of alternative approaches[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84(1): 411–420.
- [42] CHEN Y, ZHANG Y, CHEN T, et al. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings[J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(4): 2107–2111.
- [43] DAS S K, KUMAR S, RAMACHANDRARAO P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles[J]. *Waste Management*, 2000, 20(8): 725–729.
- [44] AHMARI S, ZHANG L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 29: 323–331.
- [45] 蒋塞,潘大伟,艾天,等.铁尾矿与采剥废石基多孔陶瓷复合相变储能材料的制备与表征[J].化工矿物与加工,2023,52(5):24–31.
- JIANG Q, PAN D W, AI T, et al. Reparation and characterization of porous ceramic matrix for composite phase change energy storage materials using iron tailings and mining–stripping waste rock[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2023, 52(5): 24–31.
- [46] LI R, ZHOU Y, DUAN X. A novel composite phase change material with paraffin wax in tailings porous ceramics[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 151: 115–123.
- [47] HUANG Y, HU N, YE Y, et al. Preparation and pore-forming mechanism of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-based porous ceramics using phosphorus tailings[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(20): 29882–29891.
- [48] ZHANG J, ZHANG X, WAN Y, et al. Preparation and thermal energy properties of paraffin/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material[J]. *Solar Energy*, 2012, 86(5): 1142–1148.
- [49] FU W, ZOU T, LIANG X, et al. Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change material using sodium acetate trihydrate–urea/expanded graphite for radiant floor heating system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 138: 618–626.
- [50] LI D, CHENG X, LI Y, et al. Effect of MOF derived hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/expanded graphite on thermal performance of stearic acid phase change material[J]. *Solar Energy*, 2018, 171: 142–149.
- [51] DONG K, GU X, PENG L, et al. Recent advancements in typical mineral-encapsulated form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104931.
- [52] LIU S, YANG H. Composite of coal-series kaolinite and capric-lauric acid as form-stable phase-change material[J]. *Energy Technology*, 2015, 3(1): 77–83.
- [53] ZHOU Y, SUN W, LING Z, et al. Hydrophilic modification of expanded graphite to prepare a high-performance composite phase change block containing a hydrate salt[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(50): 14799–14806.
- [54] JIANG F, GE Z, LING X, et al. Improved thermophysical properties of shape-stabilized NaNO<sub>3</sub> using a modified diatomite-based porous ceramic for solar thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2021, 179: 327–338.
- [55] REN S, LI J, HUANG K, et al. Effect of composite orders of graphene oxide on thermal properties of Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•12H<sub>2</sub>O/expanded vermiculite composite phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: 102980.
- [56] YANG Z, LI J, LUAN X, et al. Effects of acid leaching and organic intercalation on the thermophysical properties of paraffin/expanded vermiculite composite phase change materials[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 196: 105754.
- [57] CHENG J, NIU S, KANG M, et al. The thermal behavior and flame-retardant performance of phase change material microcapsules with modified carbon nanotubes[J]. *Energy*, 2022, 240: 122821.
- [58] 胡勇,杨浩坤,邓君,等.高导热低热膨胀Al-20%Si/石墨片复合材料的制备与性能研究[J].东莞理工学院学报,2021,28(1):118–122.
- HU Y, YANG H K, DENG J, et al. Preparation and properties of

- Al–20% Si/Graphite flake with high thermal conductivity and low thermal expansion[J]. *Journal of Dongguan University of Technology*, 2021, 28(1): 118–122.
- [59] PARK S S, KIM N J. Influence of the oxidation treatment and the average particle diameter of graphene for thermal conductivity enhancement[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1911–1915.
- [60] LV P, DING M, LIU C, et al. Experimental investigation on thermal properties and thermal performance enhancement of octadecanol/expanded perlite form stable phase change materials for efficient thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2019, 131: 911–922.
- [61] LU Z, XU B, ZHANG J, et al. Preparation and characterization of expanded perlite/paraffin composite as form-stable phase change material[J]. *Solar Energy*, 2014, 108: 460–466.
- [62] WANG H, DENG Y, WU F, et al. Effect of dopamine-modified expanded vermiculite on phase change behavior and heat storage characteristic of polyethylene glycol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128992.
- [63] CHIU C W, HUANG T K, WANG Y C, et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(3): 443–485.
- [64] BABAPOOR A, KARIMI G. Thermal properties measurement and heat storage analysis of paraffinnanoparticles composites phase change material: Comparison and optimization[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 90: 945–951.
- [65] SAHAN N, FOIS M, PAKSOY H. Improving thermal conductivity phase change materials – A study of paraffin nanomagnetite composites[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 137: 61–67.
- [66] ZHU Y, SHEN X, BAO D, et al. Nano SiC enhancement in the BN micro structure for high thermal conductivity epoxy composite[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28: 1–10.
- [67] HAN L, ZHANG X, JI J, et al. Research progress on the influence of nano-additives on phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105807.
- [68] QIAN T, ZHU S, WANG H, et al. Comparative study of carbon nanoparticles and single-walled carbon nanotube for light–heat conversion and thermal conductivity enhancement of the multifunctional PEG/Diatomite composite phase change material[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(33): 29698–29707.
- [69] XU S, ZHANG X, HUANG Z, et al. Thermal conductivity enhanced polyethylene glycol/expanded perlite shape-stabilized composite phase change materials with Cu powder for thermal energy storage[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(9): 095503.
- [70] ZHAN W, ZHAO Y, YUAN Y, et al. Development of 2D-Mt/SA/AgNPs microencapsulation phase change materials for solar energy storage with enhancement of thermal conductivity and latent heat capacity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 201: 110090.
- [71] DENG Y, LI J, NIAN H, et al. Design and preparation of shape-stabilized composite phase change material with high thermal reliability via encapsulating polyethylene glycol into flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructure for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 114: 328–336.
- [72] HASBI S, NORAZMAN N, SAHARUDIN M S. Effects of titanium oxide and graphene as nano-fillers on the thermal conductivity of biobased phase change materials as latent thermal heat storage[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2023, 75: 181–187.
- [73] WANG H, LI Y, YIN B, et al. Synthesis of cordierite foam ceramics from kyanite tailings and simulated application effects[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104510.
- [74] GAO H, LIU H, LIAO L, et al. A novel inorganic thermal insulation material utilizing perlite tailings[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 190: 25–33.
- [75] 王鹏昕. 微纳铁尾矿砂/SiO<sub>2</sub>气凝胶保温隔热建筑新材料的制备及其参数影响规律[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
- WANG P X. Preparation of new material for micro–nano iron tailing Sand/SiO<sub>2</sub> aerogel thermal insulation building and laws of parameter influence[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2022.
- [76] DU Y, CHEN J, HAN Z, et al. A review on solutions for improving rutting resistance of asphalt pavement and test methods[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 168: 893–905.
- [77] ZHANG D, CHEN M, WU S, et al. Preparation of expanded graphite/polyethylene glycol composite phase change material for thermoregulation of asphalt binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 169: 513–521.
- [78] 刘溢. 利用石墨尾矿制备太阳能储热陶瓷的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- LIU Y. Study of the thermal storage ceramic from graphite tailings[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [79] 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, 山东省淄博市科技局, 山东硅元新型材料有限责任公司, 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 2015.
- WU J F, GE H P, XV X H, et al. Study and preparation of ceramic thermal storage material from iron tailings for solar thermal power generation[C]//Advanced ceramics branch of the chinese ceramic society, Zibo Science and Technology Bureau, Shandong Province, Shandong Guiyuan Advanced Ceramics Co., Ltd, State Key Laboratory of Silicate Building Materials, Wuhan University of Technology, 2015.
- [80] GUELPA E, VERDA V. Thermal energy storage in district heating and cooling systems: a review[J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 113474.
- [81] SUN W, LIANG G, FENG F, et al. Study on sodium acetate trihydrate-expand graphite–carbon nanotubes composite phase change materials with enhanced thermal conductivity for waste heat recovery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105857.
- [82] CHAI Z, CHEN X, FANG M, et al. Fabrication and properties of high-thermal-storage RTO ceramics using bauxite tailings and red mud[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(19): 31342–31350.

## Research Progress on Tailings-based Composite Phase Change Materials

LI Ke<sup>1</sup>, LI Jian<sup>2</sup>, SHAO Yanqiu<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, ZHANG Weiyi<sup>1</sup>, SHAO Yingying<sup>3</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, TIAN Chao<sup>3</sup>, MA Jinwei<sup>3</sup>, LI Shuhui<sup>3</sup>, ZHU Ying<sup>1</sup>

1. Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Advanced Materials Institute, Shandong Engineering Research Centre of Municipal Sludge Disposal, Jinan 250000, China;

2. Shandong Solid Waste and Hazardous Chemicals Pollution Prevention Center, Jinan 250000, China;

3. Shandong Shanke Institute of Ecological Environment Co. LTD, Jinan 250000, China

**Abstract:** Mining industry produces a large amount of tailings annually in China. Currently, the treatment of tailings mainly includes mine backfill and valuable metal recovery. Which is difficult to realize the full utilization of tailings. The tailings contain quartz, feldspar, carbonate, silicate, and clay minerals, bestows them with good stability, a large specific area and rich pore structure. Solid–liquid phase change materials (solid–liquid PCMs) exhibit significant latent heat. However, they are prone to leakage during solid–liquid phase transition process. Utilizing tailings as carriers to load solid–liquid PCMs not only addresses the issue of leakage but also provides a valorization method for the resource utilization of tailings and reduces the burden on the ecological environment. Aiming at the resource utilization of tailings, this paper reviewed the types and physicochemical properties of tailings, the encapsulation, and preparation of tailings–based phase change materials, thermal property enhancement, and practical applications. Finally, the shortcomings of the current preparation of phase change materials from tailings and the outlook for future research were described. This information can serve as a useful reference for researchers and help advance the progress of utilizing tailings as a resource for phase change heat storage.

**Keywords:** tailings; phase change materials; encapsulation preparation; latent heat enhancement

引用格式:李柯,李健,邵艳秋,李静,张伟屹,邵莹莹,张涛,田超,马近伟,李书慧,朱英.尾矿制备相变材料研究进展[J].矿产保护与利用,2023,43(6):61–71.

LI Ke, LI Jian, SHAO Yanqiu, LI Jing, ZHANG Weiyi, SHAO Yingying, ZHANG Tao, TIAN Chao, MA Jinwei, LI Shuhui, ZHU Ying. Research progress on tailings–based composite phase change materials[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 61–71.