

双碳背景下提钒弃渣制备集热涂层及其性能

侯静, 徐众, 吴恩辉, 李军, 蒋燕, 黄平

(攀枝花学院 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 冶金矿产固废综合利用是构建绿色低碳循环经济体系的重要组成部分, 本文以提钒弃渣为原料, 经除铁、球磨、打浆、喷涂制备提钒弃渣太阳集热涂层, 以水为介质, 研究了不同倾角下的集热板的集热性能, 结果表明在倾角为 30°时, 提钒弃渣涂层集热板的集热效率最好, 可达到 84.69%, 同条件下仅比蓝钛膜涂层集热板集热效率低 6.81%。

关键词: 提钒弃渣; 集热涂层; 低碳; 冶金固废

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.007

中图分类号: TD989;X757 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0040-05

矿产资源综合利用是全面加强生态文明建设的重要环节, 随着我国生态文明建设的深入推进和环境保护要求的不断提高, 冶金矿产固废综合利用已是我国构建绿色低碳循环经济体系的重要组成部分, 既是全面提高矿产资源综合利用效率的本质要求, 也是助力实现国家双碳目标, 建设美丽中国的重要支撑^[1]。

提钒弃渣是钒渣经钠化焙烧和水浸提钒后的冶金固体废弃物, 近年来由于我国对钒的需求量越来越大, 提钒弃渣也越来越多, 仅鞍钢、承钢等企业每年排放的提钒弃渣就接近 50 万 t, 大量提钒弃渣被堆弃, 不仅占用场地, 并且其中可溶性 Cr^{6+} 、 V^{5+} 会严重污染周围的环境^[2-4]。提钒弃渣中含有大量铁、铬、锰、硅、钛的金属氧化物, 可用于制备远红外涂料和防脱碳涂料^[5], 而且由于

大量黑色氧化物的存在使其对太阳光吸收率超过 90%, 具有很好的光吸收性能, 是集热和蓄热功能材料^[6-8], 笔者采用提钒弃渣作为原料制备太阳集热涂层, 综合性能优异, 工艺技术可行, 而且具有价格优越性和冶金固废再利用意义, 可以推广应用到平板热水器和其它集热设备上, 在双碳目标背景下为提钒弃渣的综合利用提供了一条新的利用途径。

1 实验原料性能及研究方法

1.1 提钒弃渣的化学成分及粒度组成

本实验提钒弃渣由四川省攀枝花市某企业提供, 其化学成分见表 1。粒度组成见表 2, 由表 2 可以看出, 粒度-0.074 mm 93.54%, -0.023 mm 64.41%, 有助于涂层的制备。

表 1 提钒弃渣主要化学成分/%

Table 1 Main Chemical Components of vanadium extraction tailings

Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	MnO	Cr_2O_3	Na_2O	V_2O_5	其他
41.84	12.90	14.40	3.57	3.20	2.50	7.84	2.24	8.12	2.08	1.31

表 2 提钒弃渣的粒度组成/%

Table 2 Particle size composition of vanadium extraction tailings

粒径范围/mm	+0.154	-0.154+0.074	-0.074+0.038	-0.038+0.023	-0.023
比例/%	1.34	5.12	10.39	18.74	64.41

收稿日期: 2022-02-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51174122/E0413)

作者简介: 侯静 (1987-), 男, 助理研究员, 主要从事钒钛磁铁矿资源综合利用研究。

1.2 提钒弃渣的物相组成与形貌

提钒弃渣 X 射线衍射分析见图 1，由图 1 可知，提钒弃渣的主要物相组成为 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ 、 FeCr_2O_4 以及硅酸盐相。图 2 为提钒弃渣的 SEM 图，由图 2 可以看出，提钒弃渣颗粒形貌呈条状和黏合状，其中黏合状颗粒较大，直径约为 23~74 μm ，条状颗粒尺寸较小，横向尺寸小于 10 μm 。

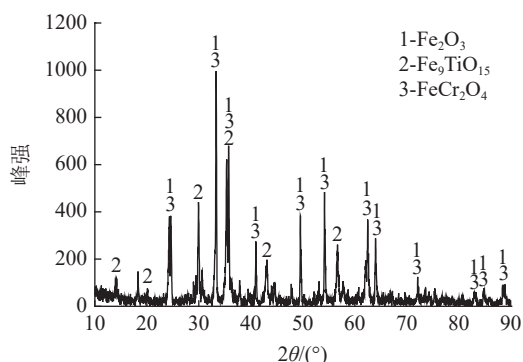


图 1 提钒弃渣的 X 射线衍射分析
Fig.1 XRD patterns of vanadium extraction tailings

1.3 提钒弃渣太阳集热涂层的制备

(1) 集热板预处理。先对集热板表面蓝钛膜

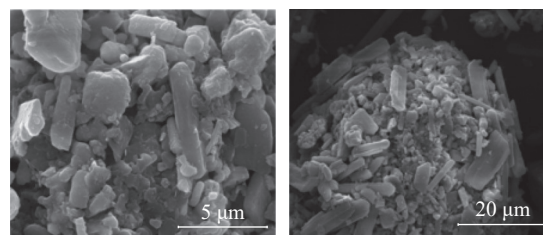


图 2 提钒弃渣的 SEM
Fig.2 SEM image of vanadium extraction tailings

用砂纸进行打磨，磨除原装蓝钛膜涂层，再用氢氟酸清洗集热板表面，然后用稀盐酸对集热板表面进行刻蚀，最后再用细砂纸进一步对集热板表面进行打磨，得到无集热涂层的集热空板。

(2) 提钒弃渣预处理。由于提钒弃渣中铁含量较高，密度较大，在制备提钒弃渣浆料时容易分层，分散性不好，所以先对提钒弃渣碳热还原除铁处理，得到除铁后的提钒弃渣。除铁处理后的提钒弃渣成分见表 3 所示，然后将其球磨得到粒度细小的细粉颗粒（-0.074 mm 的颗粒大于 90%）备用。

表 3 除铁后的提钒弃渣主要化学成分/%

Table 3 Main chemical composition of vanadium extraction tailings after removing iron

Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	MnO	Cr_2O_3	Na_2O	V_2O_5	其他
3.29	21.43	22.46	5.85	5.24	4.10	12.84	3.67	13.30	3.51	4.31

(3) 提钒弃渣浆料的制备。称取一定量的提钒弃渣细粉颗粒加入 8% 浓度的 PVA 溶剂中，加热的同时不断搅拌使提钒弃渣颗粒均匀分散在 PVA 溶剂中，分别制备浓度为 0.3 g/mL 和 0.35 g/mL 的提钒弃渣浆料，待用。

(4) 提钒弃渣太阳集热涂层的制备。将制备的提钒弃渣浆料在热态的时候均匀喷涂在集热空板上，自然晾干，得到提钒弃渣太阳集热涂层集热板。

1.4 提钒弃渣太阳集热涂层的集热效率测试

以水为介质，来计算集热板的集热效率，集热效率计算公式为： $\eta = Q_n / (AG)$ [9]。其中： η -集热效率，单位为 %； Q_n -集热板吸收的太阳辐射能，单位为 w； A -集热器的面积，单位为 m^2 ； G -辐照度，单位为 W/m^2 。

集热板吸收的太阳辐射能计算公式为： $Q_n = (W_1 + W_2)$ 。其中： Q_n -集热器吸收的太阳辐射能，单位为 W； W_1 -水升温的热量，单位为 kJ； W_2 -水的气化热量，单位为 kJ。

水升温的热量计算公式为： $W_1 = c \times m \times (T_1 - T_0)$ [10]。其中： W_1 -水升温的热量，单位为 kJ； c -水的比热容，单位为 $\text{KJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ ； m -水的质量，单位为 kg； T_1 -升温温度，单位为 $^\circ\text{C}$ ； T_0 -初始温度，单位为 $^\circ\text{C}$ 。

除升温以外，在集热板加热过程中，气化的水的热量计算公式为： $W_2 = \chi \times m$ 所示。其中： W_2 -水的气化热量，单位为 kJ； χ -水的汽化潜热，单位为 kJ/kg ； m -水的质量，单位为 kg。

2 结果与讨论

2.1 提钒弃渣光吸收率的理论计算

提钒弃渣中含有大量的金属氧化物，其主要金属氧化物的光吸收率见表 4，结合表 3 计算其光吸收率为 83.25%，计算公式为：

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{提钒弃渣}} = & W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + W_{\text{TiO}_2} \alpha_{\text{TiO}_2} + W_{\text{V}_2\text{O}_5} \alpha_{\text{V}_2\text{O}_5} + \\ & W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + W_{\text{MnO}} \alpha_{\text{MnO}} + W_{\text{SiO}_2} \alpha_{\text{SiO}_2} + W_{\text{CaO}} \alpha_{\text{CaO}} + \\ & W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} + W_{\text{MgO}} \alpha_{\text{MgO}} = 83.25 \end{aligned}$$

表 4 提钒弃渣中氧化物的吸收率

Table 4 Absorption rate of oxide in vanadium extraction tailings

成分	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
吸收率	0.88	0.83	0.85	0.90	0.89	0.86	0.87	0.92	0.82	0.87

2.2 提钒弃渣涂层集热板的集热性能

提钒弃渣涂层集热板的集热性能实验（实验地点攀枝花市东区，时间在 2022 年 1 月 7 日 11:00-13:20，集热板为平铺，倾角 0°），对比环境温度，同时考察蓝钛膜涂层集热板、0.3 g/mL 提钒弃渣涂层集热板和 0.35 g/mL 提钒弃渣涂层集热板内腔的空气温度升温情况，实验结果见图 3，图 4 为当日 11:00~12:20 时间段的太阳辐照强度记录。由图 3 可知，当日 11:00~12:20 时间段，室外阳光下空气温度维持在 21.5~23.2℃，三块集热板内空气温度随着集热时间的延长，温度逐渐上升，其中蓝钛膜涂层集热板内空气的升温速率最快，在经过 20 min 集热后，蓝钛膜涂层集热板空气温度达到 51℃，0.3 g/mL 提钒弃渣涂层集热板内空气温度 46.1℃，0.35

g/mL 提钒弃渣涂层集热板内空气温度 47.8℃，相较于环境温度 22.2℃，三块集热板内空气温度都有明显提高，且前 20 min 的温度上升最为迅速，20 min 后温度上升趋于平缓。空气温度与辐照强度的变化有关，实验过程中有云层遮挡（11:33~11:55），辐照强度变低后，集热板内空气温度有略微的波动。实验结果可以看出提钒弃渣涂层集热板内空气温度上升略低于蓝钛膜涂层集热板，但相差较小，表明提钒弃渣涂层的集热性能与蓝钛膜涂层接近，80 min 后蓝钛膜涂层集热板内空气温度为 59.5℃，0.3 g/mL 提钒弃渣涂层集热板内空气温度 53.7℃，0.35 g/mL 提钒弃渣涂层集热板内空气温度 55.4℃，温度差小于 10%，表明提钒弃渣集热板具有良好的集热性能。

2.3 提钒弃渣涂层集热板的集热效率分析

为进一步验证提钒弃渣涂层集热板的集热性能和集热效率，以水为集热介质，考察三块集热板的集热效率（实验地点攀枝花，时间在 2022 年 1 月 7 日 14:00~16:00 进行提钒弃渣涂层集热板的集热性能测试，集热板的面积均 A 为 2 m²；集热板内水添加量为 1 kg；集热板平铺，倾角 0°；该时段的平均辐照度 G 为 1289.9 W/m²）。经过 2 h 的实验，根据上述公式分别计算不同集热板中水汽化情况见表 5，集热效率见图 5。0.3 g/mL 和 0.35 g/mL 提钒弃渣涂层集热板的集热效率分别可达到 61.66% 和 70.11%，0.35 g/mL 提钒弃渣涂层集热板的集热效率能够达到蓝钛膜集热板的 83.01%。

2.4 倾角对提钒弃渣涂层集热板集热效率的影响

集热板的安装倾角是直接影响太阳辐照在集热板上的热量总量的重要因素^[11-12]，攀枝花市地处北纬 26°05′~27°21′，理论安装倾角是地里纬度值±10°，所以为进一步探究集热板的集热性能，分别对 0°、10°、20°、30°和 40°倾角进行了集热板的集热性能分析，实验时间 2 h，加水量均为 1 kg，由于不同时间段的太阳辐照强度不同，所以进行辐照强度的均值计算。实验结果见表 6，不同安装倾角下的集热板集热效率见图 6。由图 6 可知，在相同辐照强度下，随着安装倾角的变化，

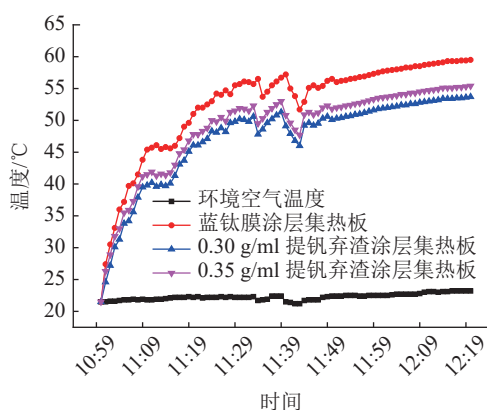


图 3 空气温度变化情况

Fig.3 Air temperature variation

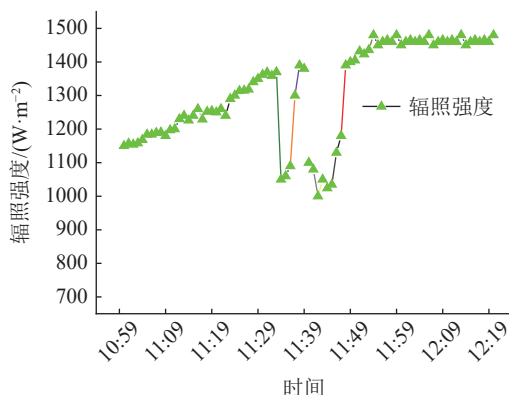


图 4 辐照强度变化情况

Fig.4 Variation of irradiation intensity

表5 实验数据结果计算
Table 5 Calculation of experimental data results

集热板	水减少量/kg	水升温的热量 W_1 /kJ	汽化的水的热量 W_2 /kJ	集热器吸收的太阳辐射能 Q_n /W	集热器集热效率/%
蓝钛膜	0.86	42.75	2136.24	2178.99	84.46
0.3 g/mL提钒弃渣	0.59	125.19	1465.56	1590.75	61.66
0.35 g/mL提钒弃渣	0.69	94.66	1713.96	1808.62	70.11

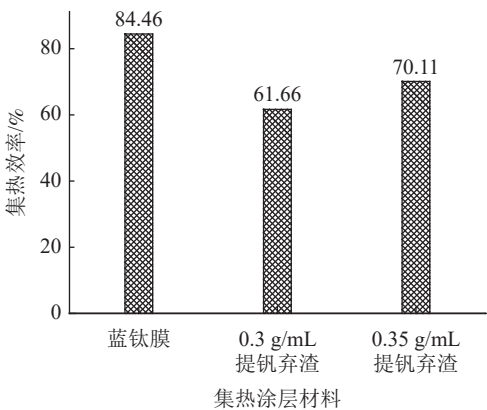


图5 不同集热涂层集热板的集热效率

Fig.5 Heat collection efficiency of collector plates with different heat collection coatings

表6 不同倾角下提钒弃渣涂层集热板的集热性能
Table 6 Heat collection performance of vanadium extraction slag discarding coating heat collector plate at different dip angles

倾角 度数	蓝钛膜	0.3 g/mL 提钒弃渣	0.35 g/mL 提钒弃渣	辐照 强度
0°	84.46	61.66	70.11	1289.9 w/m ²
10°	85.95	63.35	72.58	1217.5 w/m ²
20°	89.45	67.87	75.94	1257.4 w/m ²
30°	91.50	73.68	84.69	1189.5 w/m ²
40°	83.54	65.89	79.56	1276.8 w/m ²

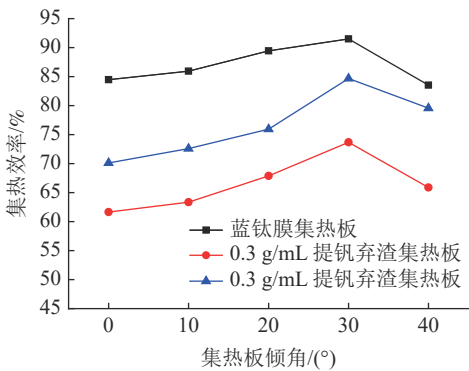


图6 不同倾角下集热板的集热效率

Fig.6 Collecting efficiency of heat collecting plate at different inclination angles

集热板的集热效率呈先上升后降低的趋势，在倾角为30°时，集热板的集热效率达到最大值，其中

0.3 g/mL和0.35 g/mL提钒弃渣涂层集热板的集热效率分别达到73.68%和84.69%，同条件下比蓝钛膜涂层集热板集热效率低6.81%，接近蓝钛膜涂层集热板集热效率。

3 结论

(1) 提钒弃渣中主要物相为铁、铬、锰、硅、钛、钠、镁的金属氧化物，具有很好地光吸收性能，理论光吸收率为83.25%。

(2) 以提钒弃渣为原料，经除铁、球磨、打浆和喷涂工艺制备了提钒弃渣涂层集热板，具有工艺技术可行、成本低、集热效果好等优势，是冶金固废提钒弃渣利用新途径。

(3) 以空气为介质，对比分析了三块不同涂层集热板的集热效率，研究表明提钒弃渣涂层集热板经过15 min左右的集热，集热板内腔空气可达到50℃左右，继续加热可维持在55℃。

(4) 以水为加热介质，对比分析了不同安装倾角下集热板的集热效率，研究表明在倾角为30°时，提钒弃渣涂层集热板的集热效率最好，达到84.69%，同条件下仅比蓝钛膜涂层集热板集热效率低6.81%，表现出良好的集热性能。

参考文献：

- [1] 吕晓冯. 加快推动产业园区绿色低碳循环发展, 助力“双碳”目标早日实现[J]. 资源再生, 2021(11):1.
- LV X F. Accelerate the promotion of the green and low-carbon circular development of industrial parks to help achieve the "dual-carbon" goal as soon as possible[J]. Resource Recycling, 2021(11):1.
- [2] 丁满堂. 含钒钢渣提钒利用研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):69-72.
- DING M T. Research on utilization of vanadium extraction from vanadium-bearing steel slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):69-72.
- [3] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2020(0):8-13.

- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(0):8-13.
- [4] 时亮, 魏昶, 樊刚, 等. 石煤提钒浸出渣制取建筑用砖的研究[J]. *矿产综合利用*, 2009(6):35-37.
- SHI L, WEI C, FAN G, et al. Preparation of building brick using the leaching residue of extracting vanadium from stone coal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2009(6):35-37.
- [5] 刘金生, 丁学勇, 薛向欣, 等. 提钒尾渣资源化综合利用的研究进展[J]. *钢铁*, 2021, 56(7):152-160.
- LIU J S, DING X Y, XUE X X, et al. Research progress of comprehensive utilization of vanadium extraction tailings[J]. *Iron and Steel*, 2021, 56(7):152-160.
- [6] 徐众, 侯静, 李军, 等. 提钒尾渣对膨胀石墨/石蜡复合相变材料导热性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(5):115-119.
- XU Z, HOU J, LI J, et al. Influence of vanadium tailing on the thermal conductivity performance of EG/PW phase change composite material[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(5):115-119.
- [7] 修大鹏, 曹树梁, 许建华, 等. 黑瓷复合陶瓷太阳能集热系统的应用研究[J]. *山东科学*, 2013, 26(2):72-77.
- XIU D P, CAO S L, XU J H, et al. Application of ceramic solar plate heating system[J]. *Shandong Science*, 2013, 26(2):72-77.
- [8] 朴荣勋, 李轩, 李国伟, 等. 利用提钒尾渣和石墨制备高温显热蓄热材料的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(6):52-59.
- PU R X, LI X, LI G W, et al. Preparation of high temperature sensible heat storage material from vanadium extraction tailings and graphite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(6):52-59.
- [9] 戴松元, 古丽米娜, 王景甫, 等. 太阳能转换原理与技术[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2018.
- DAI S Y, GU L M N, WANG J F, et al. The principle and technology of solar energy conversion [M]. Beijing: China Water Resources and Hydropower Press, 2018.
- [10] 柴诚敬, 贾绍义. 化工原理 (第三版) 上册 [M]. 天津: 高等教育出版社, 2017.
- CHAI C J, JIA S Y. Principles of chemical engineering (third edition) volume 1 [M]. Tianjin: Higher Education Press, 2017.
- [11] 杨先亮, 刘新雨, 田胜楠, 等. 平板型太阳能集热器性能影响因素模拟分析[J]. *煤气与热力*, 2016, 8(12):10-14.
- YANG X L, LIU X Y, TIAN S N, et al. Simulation and analysis of performance influence factors of flat plate solar collector[J]. *Gas & Heat*, 2016, 8(12):10-14.
- [12] 陈洁. 平板型太阳能集热器热性能影响因素分析[J]. *中国农机化学报*, 2014, 35(6):226-229.
- CHEN J. Influencing factors analysis of the thermal performance of flat plate solar collector[J]. *Journal of Chinese Agricultural Mechanization*, 2014, 35(6):226-229.

Preparation and Properties of Heat-Collecting Coating from Vanadium Extraction Slag under Double Carbon Background

Hou Jing, Xu Zhong, Wu Enhui, Li Jun, Jiang Yan, Huang Ping

(Panzhihua University, Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: The comprehensive utilization of metallurgical mineral solid waste is an important part of building a green and low-carbon circular economy system. In this paper, the vanadium-extracted and discarded slag is used as raw material, and the vanadium-extracted and discarded slag solar thermal collector coating is prepared by iron removal, ball milling, beating, and spraying. As the medium, the heat collection performance at different inclination angles was studied. The results show that when the inclination angle is 30°, the heat collection efficiency of the vanadium-extracted spoil coated heat collector plate is the best, which can reach 84.69%. The heat collection efficiency of the titanium film-coated collector plate is 6.81% lower. It shows that the vanadium-extracted waste slag used as a solar collector coating has a feasible technology, low price and important significance for solid waste reuse.

Keywords: Vanadium extraction slag; Heat collector coating; Low carbon; Metallurgical solid waste