

二元混合熔盐的配制及储热性能研究

范青柱 闫全英* 王婧璇 刘超

(北京建筑大学,北京 100044)

摘要 以氯化钠、碳酸钠以及氯化锂为原料配制了18种混合熔盐,其中氯化钠与碳酸钠的二元混合熔盐9种,氯化钠与氯化锂的二元混合熔盐9种。使用差示扫描量热仪对二元混合熔盐的相变温度和相变潜热进行测试,以便从中选出最佳的太阳能相变蓄热材料。结果表明,虽然氯化钠和碳酸钠的价格低廉,但是其混合熔盐并不适用于太阳能发电技术。氯化钠与氯化锂质量比为5:5的二元混合熔盐,既没有过高的熔点,也没有太低的结晶温度,且相变潜热较高,适宜作为相变蓄热材料应用于太阳能热发电。

关键词 混合熔盐,氯化钠,碳酸钠,氯化锂

中图分类号 TB34

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0064-05

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.015

Study on the preparation and heat storage performance of binary mixed molten salt

Fan Qingzhu Yan Quanying Wang Jingxuan Liu Chao

(Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract Eighteen kinds of mixed molten salts were prepared by using NaCl, NaCO₃ and LiCl as raw materials. Among them, 9 kinds of binary mixed molten salt of NaCl and NaCO₃, 9 kinds of molten salt of NaCl and LiCl. The DSC instrument was used to experimentally test its phase transition temperature and latent heat of phase change in order to select the best solar phase change thermal storage material. The conclusions shown that although NaCl and NaCO₃ were inexpensive, their mixed molten salt was not suitable for solar power generation technology. The binary mixed molten salt of NaCl and LiCl was 5:5, because it had neither too high melting point nor too low crystallization temperature, and the latent heat of condensation was high, which was more suitable for phase change storage. Thermal materials were used in solar thermal power generation.

Key words mixed molten salt, sodium chloride, sodium carbonate, lithium chloride

可再生能源包括风能、潮汐能、地热能以及太阳能等在自然界中不断再生的能源。太阳能因具有普遍性、洁净性、含量多、技术可靠性强等优点成为首选可再生能源,得到更多的关注和研究。太阳能利用技术主要包括太阳能发电、太阳能制冷以及太阳能制热等。太阳能发电技术包括太阳能热发电和太阳能光伏发电。太阳能热发电技术是利用大规模的蝶形镜面和阵列抛面将太阳光聚集,然后利用换热装置提供蒸汽,再利用传统汽轮发电机进行发电。该技术的核心是如何将太阳能有效地储存起来,因此高效新型蓄热材料^[1]的开发迫在眉睫。

桑丽霞等^[2]以氧化镁为基体材料,以二元碳酸盐和三元碳酸盐为相变材料,通过混合烧结法制备出陶瓷基复合蓄热材料。毛前军等^[3]使用54% KNO₃-46% NaNO₃作为太阳能高温电站蓄热材料,并选择膨胀石墨作为添加剂,分别制备膨胀石墨质量分数为1%和2%的新型太阳能相变蓄热材料。华建设等^[4]以铝粉作为相变材料,采用单向模压成型的方法制备出新型高温复合相变蓄热材料,该相变材料的微观分布和宏观分布都比较均匀。史嘉乐^[5]使用七水硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)和十二水硫酸铝钾[KAl(SO₄)₂·12H₂O]制备了多组相变蓄热

基金项目 北京市教委科技计划重点项目(KZ201710016011)

作者简介 范青柱(1996-),男,硕士研究生,从事相变材料储能研究工作。

联系人 闫全英(1970-),女,博士,副教授,主要从事相变材料储能研究工作。

材料。闫全英等^[6]以碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钾(K_2CO_3)为原料,按照不同比例配制三元混合碳酸盐,并对其在太阳能热发电中的应用进行了研究。程晓敏等^[7]在上述三元混合碳酸盐的基础上,通过添加碳酸钡(BaCO_3)和碳酸锶(SrCO_3)制备了四元混合熔盐,对其在储热领域的应用进行了研究。此外,闫全英等^[8]使用氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)和氯化锂(LiCl)这3种熔盐,采用静态熔融法配制了9种二元混合氯盐和36种三元混合氯盐,并对其相变温度和相变潜热进行了研究。桑丽霞等^[9]通过加入添加剂对6种应用于太阳能热发电的混合熔盐进行改良配制,并分析其性能。李鹏等^[10]使用硝酸锂(LiNO_3)和硝酸钾(KNO_3)制备二元混合熔盐,并对其热性能进行分析。尹辉斌等^[11]选取高潜热、高熔点的无机盐作为添加剂,成功对 Na_2CO_3 - K_2CO_3 二元熔盐进行改性。常龙娇等^[12]以癸酸-棕榈酸为相变主材料,活性炭或膨胀石墨为支撑材料,采用真空吸附法制备了脂肪酸定形相变材料并测试其性能。赵思颢等^[13]以石蜡为相变材料,膨胀珍珠岩为载体,采用直接吸附法制备出复合相变材料并测试其性能。李云涛等^[14]在石蜡中加入不同含量的膨胀石墨,制备了石蜡/膨胀石墨复合相变材料,研究了膨胀石墨对石蜡热加工性能的影响规律。张显勇等^[15]选用有机相变材料石蜡、硬脂酸作为主材料,吸附性良好的膨胀石墨、活性炭作为支撑材料制备复合相变材料。研究表明,支撑材料的加入使复合相变材料的储能值有所下降,而相变温度基本保持不变,膨胀石墨能够大幅度提高中低温有机相变材料的储热性能。

本研究以价格较低廉的 NaCl 、 Na_2CO_3 和 LiCl 为原料配制二元混合熔盐,对其热性能进行研究,筛选出适用于太阳能热发电的相变蓄热材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

NaCl (熔点 801°C 、沸点 1465°C 、相对密度 $2.165\text{g}/\text{cm}^3$ 、潜热 $517.1\text{J}/\text{g}$ 、纯度 $\geq 99.5\%$), Na_2CO_3 (熔点 851°C 、沸点 1600°C 、相对密度 $2.53\text{g}/\text{cm}^3$ 、潜热 $851\text{J}/\text{g}$ 、纯度 $\geq 99.8\%$), LiCl (熔点 614°C 、沸点 1357°C 、相对密度 $2.07\text{g}/\text{cm}^3$ 、纯度 $\geq 97.0\%$),均为分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司。

真空干燥箱、烧杯、铝制钳锅、镊子、瓷坩埚、马弗炉、干燥器、托盘、电子天平、研钵,差式扫描热量

仪(DSC,200PC型),德国耐驰公司。

1.2 二元混合熔盐的制备

称取一定量 Na_2CO_3 、 NaCl 和 LiCl ,分别放入真空干燥箱中于 120°C 干燥24h,取出倒入研钵,研磨之后待用。按一定比例称取上述3种粉末状原料,置于瓷坩埚之中,在马弗炉中于 600°C 持续加热3h,得到二元混合熔盐,实验配方见表1。

表1 二元混合熔盐的实验配方

样品编号	$m(\text{NaCl}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	样品编号	$m(\text{NaCl}):m(\text{LiCl})$
1	1:9	10	1:9
2	2:8	11	2:8
3	3:7	12	3:7
4	4:6	13	4:6
5	5:5	14	5:5
6	6:4	15	6:4
7	7:3	16	7:3
8	8:2	17	8:2
9	9:1	18	9:1

1.3 分析与测试

采用差示扫描量热仪测试样品的热稳定性能。测试温度 600°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,通氮气作为保护气和吹扫气,气流流速和吹扫气流速控制在 $60\text{mL}/\text{min}$,使用液氮进行冷却。

2 结果与讨论

2.1 NaCl - Na_2CO_3 二元混合熔盐性能分析

2.1.1 未熔化的二元混合熔盐外观形貌

将质量比不同的 NaCl - Na_2CO_3 二元混合熔盐样品放入马弗炉,于 600°C 加热3h,制备的9个样品中1号、2号、8号和9号样品完全没有融化。未融化的 NaCl - Na_2CO_3 二元混合熔盐1号样品的实物图见图1。由图可知,1号样品呈固体小颗粒状,最大颗粒直径约为2mm。2号、8号和9号样品经过加热后均未完全融化,其实物图与1号样品十分相似。



图1 未融化的 NaCl - Na_2CO_3 二元混合熔盐1号样品的实物图

对未融化的 4 个样品的实验配比进行分析,发现相同点是混合熔盐中 2 种组分的含量相差较大。1 号样品中 NaCl 质量分数为 10%, Na_2CO_3 质量分数为 90%; 2 号样品中 NaCl 质量分数为 20%, Na_2CO_3 质量分数为 80%; 8 号样品中 NaCl 质量分数为 80%, Na_2CO_3 质量分数为 20%; 9 号样品中, NaCl 质量分数为 90%, Na_2CO_3 质量分数为 10%。2 种组分含量相差较大会导致物质之间的相互作用减小。 Na_2CO_3 的熔点为 851°C , NaCl 的熔点为 801°C , 所以当二元混合熔盐中只有一种物质作用时, 在 600°C 的马弗炉中是无法融化的。

2.1.2 未共融的二元混合熔盐的热物性分析

以时间为横坐标得到的 3 号样品 [$m(\text{NaCl}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=3:7$] 的时间-DSC 曲线图见图 2。从图可以得出:升温过程中, 3 号样品在 9.9min 时相变温度达到 583.5°C ; 降温过程中, 样品在 12.3min 时结晶温度达到 565.0°C 。

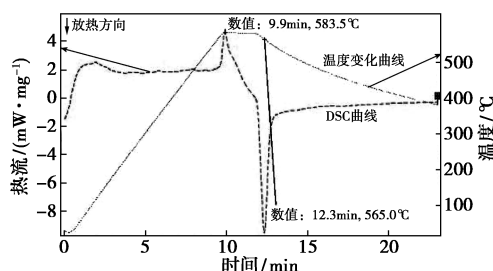


图 2 3 号样品的时间-DSC 曲线图

由于差示扫描量热仪的最高测试温度只能达到 600°C , 而 3 号样品的相变温度为 583.5°C , 因此不能在积分条件下求得 DSC 曲线的面积, 即相变潜热。但是把时间-DSC 曲线转化为以温度为横坐标的温度-DSC 曲线时, 因为样品的结晶温度低于相变温度, 所以可以在积分条件下求得 DSC 曲线面积。

以温度为横坐标得到 3 号样品 [$m(\text{NaCl}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=3:7$] 的温度-DSC 曲线图见图 3。从图看出, 熔融曲线不能形成规则的熔融峰, 表明二元混合熔盐不存在共熔温度点。由于结晶温度低于相

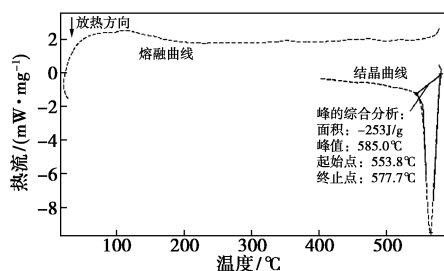


图 3 3 号样品的温度-DSC 曲线图

变温度, 因此结晶曲线形成完整峰形。3 号样品结晶放出的热量与熔融吸收的热量(即相变潜热)相等, 而结晶放出的热量是通过对结晶曲线峰进行积分计算得出的面积, 这个面积就是结晶过程所放出的热量, 即相变潜热。因此得出 3 号样品的相变潜热为 253J/g , 结晶起始温度为 553.8°C , 结晶终止温度为 577.7°C 。

对 4 号、5 号、6 号、7 号样品进行分析, 发现这 4 个样品的温度-DSC 曲线图趋势同同 3 号样品一样, 并且都没有达到共熔状态, 说明无论使用何种配比, Na_2CO_3 和 NaCl 的二元混合熔盐都不适合作为太阳能的相变蓄热材料。

2.2 NaCl-LiCl 二元混合熔盐热性能研究

2.2.1 未融化的混合熔盐

将质量比不同的 NaCl-LiCl 二元混合熔盐样品放入马弗炉, 于 600°C 加热 3h, 制备的 9 个样品中 16 号、17 号和 18 号样品没有融化。原因是 NaCl 含量较高时, 由于其熔点过高, 导致混合熔盐的熔点较高, 超过了马弗炉的加热温度 600°C , 因此不能融化。为此后续实验不再对这 3 个样品进行研究。

2.2.2 发生共融的二元混合熔盐

10 号样品 [$m(\text{NaCl}):m(\text{LiCl})=1:9$] 的时间-DSC 曲线图见图 4, 其温度-DSC 曲线图见图 5。从图 4 可知, 10 号样品的 DSC 曲线只有 1 个峰值点, 说明样品中的 2 种组分发生了共融。升温过程中, 10 号样品在 11.4min 时相变温度达到 582.4°C ; 降温过程中, 样品在 13.9min 时结晶温度达到 566.2°C 。从图 5 可以看出熔融曲线并未形成完整峰形, 由于结晶温度低于相变温度, 因此结晶曲线形成完整峰形。10 号样品结晶放出的热量与熔融吸收的热量(即相变潜热)相等, 对结晶曲线峰进行积分计算得出的面积就是结晶过程所放出的热量, 即相变潜热。因此得出 10 号样品相变潜热为 370.6J/g , 结晶起始温度为 542.0°C , 结晶终止温度为 576.2°C 。

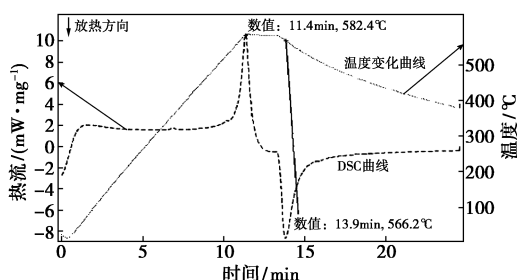


图 4 10 号样品的时间-DSC 曲线图

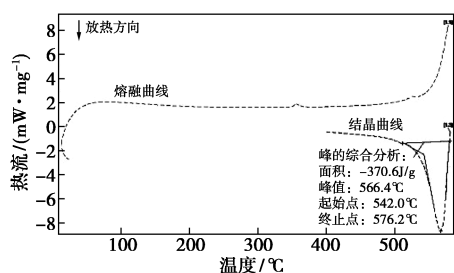


图5 10号样品的温度-DSC曲线图

11号样品 $[m(\text{NaCl}):m(\text{LiCl})=2:8]$ 的时间-DSC曲线图见图6,其温度-DSC曲线图见图7。从图6可知:11号样品中的2种组分也发生了共融;升温过程中,11号样品在9.7min时相变温度为577.3°C;降温过程中,样品在12.9min时结晶温度为545.1°C。从图7可以看出,熔融曲线并未形成完整峰形,由于结晶温度低于相变温度,因此结晶曲线形成了完整峰形。11号样品结晶放出的热量与熔融吸收的热量(即相变潜热)相等,对结晶曲线峰进行积分计算得出的面积就是结晶过程所放出的热量,即相变潜热。因此得出11号样品相变潜热为205.7J/g,结晶起始温度为524.3°C,结晶终止温度为560.6°C。

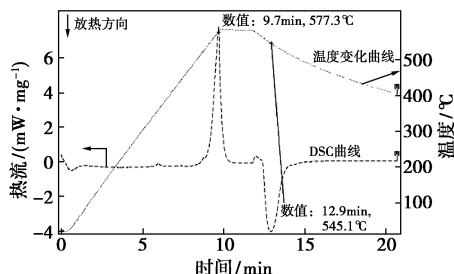


图6 11号样品的时间-DSC曲线图

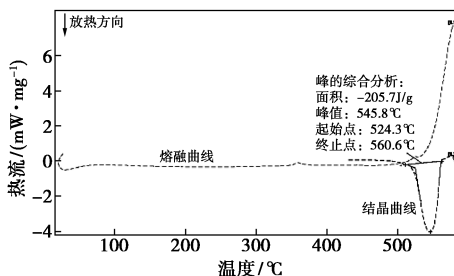


图7 11号样品的温度-DSC曲线图

13号样品 $[m(\text{NaCl}):m(\text{LiCl})=4:6]$ 的时间-DSC曲线图见图8,其温度-DSC曲线图见图9。从图8可以看出:13号样品DSC曲线中只有1个峰值点,样品中的2种组分发生了共融;升温过程中,13号样品在9.6min时相变温度为583.4°C;降温过程中,样品在13.2min时结晶温度为534.8°C。从图9

看出,熔融曲线并未形成完整的峰形,由于结晶温度低于相变温度,因此结晶曲线形成了完整峰形。13号样品结晶放出的热量与熔融吸收的热量(即相变潜热)相等,对结晶曲线峰进行积分计算得出的面积就是结晶过程所放出的热量,即相变潜热。因此得出13号样品相变潜热为277.1J/g,结晶起始温度为523.5°C,结晶终止温度为554.1°C。

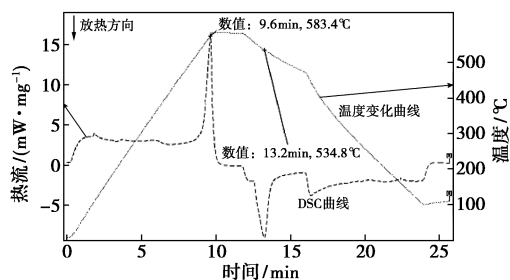


图8 13号样品的时间-DSC曲线图

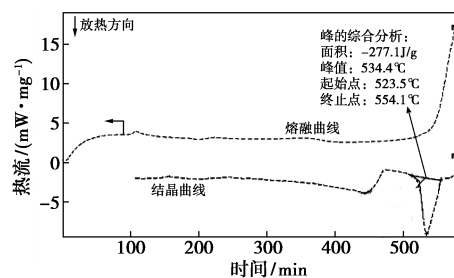


图9 13号样品的温度-DSC曲线图

14号样品 $[m(\text{NaCl}):m(\text{LiCl})=5:5]$ 的时间-DSC曲线图见图10,其温度-DSC曲线图见图11。从图10可知:14号样品的DSC曲线只有1个峰值点,样品中的2种组分发生了共融;升温过程中,样品在9.7min时相变温度为578.7°C;降温过程中,样品在13.0min时结晶温度为544.4°C。从图11看出,熔融曲线并未形成完整峰形,由于结晶温度低于相变温度,因此结晶曲线形成了完整峰形。14号样品结晶放出的热量与熔融吸收的热量(即相变潜热)相等,对结晶曲线峰进行积分计算得出的面积就是结晶过程所放出的热量,即相变潜热。因此得出14号样品相变潜热为320.2J/g,结晶起始温度为523.5°C,结晶终止温度为575.9°C。

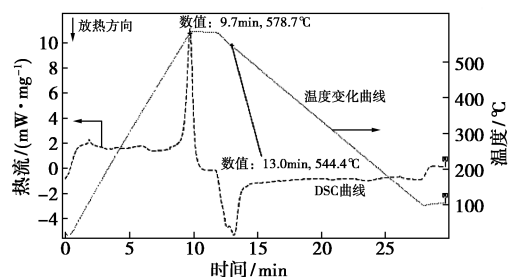


图10 14号样品的时间-DSC曲线图

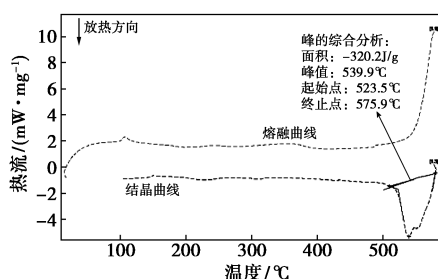


图 11 14 号样品的温度-DSC 曲线图

3 结论

(1) NaCl 与 Na_2CO_3 没有发生共熔, NaCl- Na_2CO_3 二元混合熔盐没有固定的相变温度和相变潜热,因此不适宜作为太阳能蓄热材料。

(2) NaCl-LiCl 二元混合熔盐 10 号、11 号、13 号、14 号样品发生共融,这 4 种二元混合熔盐可用作太阳能蓄热材料。4 个样品的相变温度均在 577℃左右浮动,结晶温度总体波动在 30℃左右,样品的结晶温度均低于相变温度。

(3) $m(\text{NaCl}):m(\text{LiCl})=5:5$ 的 NaCl-LiCl 二元混合熔盐既没有过高的相变温度(578.7℃),也没有太低的结晶温度(544.4℃),且相变潜热偏高(320.2J/g),因此是最佳的太阳能相变蓄热材料。

参考文献

- [1] 王婧璇.太阳能高温蓄热多元混合熔盐的制备和热性能的研究[D].北京:北京建筑大学,2017.

- [2] 桑丽霞,李锋.碳酸盐复合蓄热材料的制备及热物性研究[J].化工学报,2018,69(S1):129-135.
 [3] 毛前军,刘宁,彭丽.一种新型复合相变蓄热材料的制备和表征[J].可再生能源,2018,36(10):1574-1580.
 [4] 华建设,袁超,杜金星.高温复合相变蓄热材料压制工艺及性能研究[J].粉末冶金技术,2018,36(4):308-315.
 [5] 史嘉乐.相变复合材料 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 性能及其在太阳能干燥中的应用[D].西安:西北大学,2018.
 [6] 闫全英,孙相宇,王立娟,等.三元碳酸混合物的制备及热物性研究[J].化工新型材料,2017,45(9):196-198.
 [7] 程晓敏,陶冰梅,朱闯,等.四元碳酸盐相变储热材料的制备及热物性研究[J].化工新型材料,2014,42(6):49-51.
 [8] 闫全英,王婧璇,贺万玉.氯化盐混合物的配制及热物性研究[J].化工新型材料,2017,45(1):205-207.
 [9] 桑丽霞,蔡萌,任楠,等.混合碳酸盐的改良配制及其热物性分析[J].工程热物理学报,2015,36(3):615-618.
 [10] 李鹏,李彦,朱群志.二元混合熔盐的制备及热物性研究[J].上海电力学院学报,2016,32(2):125-128.
 [11] 尹辉斌,丁静,杨晓西,等.碳酸熔盐传热蓄热材料的制备与热性能[J].工程热物理学报,2013,34(5):952-956.
 [12] 常龙娇,卢立新,丘晓琳.脂肪酸定形相变材料的制备及性能表征[J].化工新型材料,2017,45(4):82-84.
 [13] 赵思颢,晏华,李云涛,等.石蜡/膨胀珍珠岩复合相变材料的性能研究[J].化工新型材料,2017,45(9):95-97.
 [14] 李云涛,晏华,王群,等.膨胀石墨对石蜡膨胀石墨复合相变材料热工性能的影响[J].化工新型材料,2017,45(5):221-223.
 [15] 张显勇,王忠,付蕾,等.支撑材料对低温有机相变储能材料储热性能的影响研究[J].化工新型材料,2017,45(5):60-62;66.

收稿日期:2019-02-26

修回日期:2020-03-27

(上接第 63 页)

- [3] Wang Y, Tao Z Q, Chen J S. High thermal conductive insulation composite materials[C]. Materials Science Forum, 2016.
 [4] 周文英,王子君,董丽娜,等.聚合物/BN 导热复合材料研究进展[J].合成树脂及塑料,2015,32(2):80-84.
 [5] Ruh R, Donaldson K Y, Hasselman D P H. Thermal conductivity of boron carbide-boron nitride composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 75(10):2887-2890.
 [6] Chen J, Huang X, Sun B, et al. Vertically aligned and interconnected boron nitride nanosheets for advanced flexible nanocomposite thermal interface materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(36):30909-30917.
 [7] Lee H M, Bharathi K, Kim D K, et al. Processing and characterization of aluminum nitride ceramics for high thermal conductivity[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(6):655-669.
 [8] Im H, Kim J. The effect of Al_2O_3 doped multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of Al_2O_3 /epoxy terminated poly (dimethylsiloxane) composites[J]. Carbon, 2011, 49(11):3503-3511.
 [9] Zhou T, Wang X, Liu X, et al. Improved thermal conductivity of epoxy composites using a hybrid multi-walled carbon nano-

tube/micro-SiC filler[J]. Carbon, 2010, 48(4):1171-1176.

- [10] 张娜.双连续相导热复合材料的制备工艺研究[D].北京:北京化工大学,2015.
 [11] Monemian S, Jafari S H, Khonakdar H A, et al. MWNT-filled PC/ABS blends: correlation of morphology with rheological and electrical response[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):739-748.
 [12] Poyekar A V, Bhattacharyya A R, Panwar A S, et al. Evolution of phase morphology and 'network-like' structure of multiwall carbon nanotubes in binary polymer blends during melt-mixing[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(2):429-442.
 [13] Liu Z, Philippe Maréchal, Robert Jérôme. Melting and crystallization of poly (vinylidene fluoride) blended with polyamide 6[J]. Polymer, 1997, 38(20):5149-5153.
 [14] Li Y, Shi Y, Cai F, et al. Graphene sheets segregated by barium titanate for polyvinylidene fluoride composites with high dielectric constant and ultralow loss tangent[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2015, 78:318-326.

收稿日期:2019-03-19

修回日期:2020-03-11