

添加硝酸镁对硝酸钠储热热物性的影响

徐 鹏¹ 郭晓宇¹ 熊亚选^{1*} 吴玉庭² 马重芳²

(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.北京工业大学
传热强化与过程节能教育部重点实验室暨传热与能源利用北京市重点实验室,北京 100124)

摘 要 蓄热是提高可再生能源储热容量、实现低谷电高效利用的关键技术,而熔盐是一种高效传热储热材料。通过将不同比例 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 添加到 NaNO_3 中,配制了 9 种不同质量比的二元混合硝酸盐;采用差示扫描量热法和热重分析法分别对混合硝酸盐的初始熔化温度、初晶点及分解温度进行了实验研究,探索不同比例混合熔盐的共晶特性;同时对共晶熔盐不同温度下的比热变化规律进行了研究。结果表明:等质量比的混合熔盐能够达到较好的共晶,其初始熔化温度为 355.4°C ,熔化结束温度为 364.3°C ;初始结晶温度为 368.5°C ;分解温度为 33.1°C 。进一步测试了该配比二元混合硝酸盐在熔化前和熔化后的比热,发现其余可共熔二元混合硝酸盐的熔点温度基本维持在 340°C ,初晶点温度基本维持在 $240\sim 250^\circ\text{C}$,分解温度基本维持在 $430\sim 440^\circ\text{C}$ 。

关键词 硝酸盐,熔点,凝固点,分解温度,比热

Influence of magnesium nitrate on the thermophysical property of sodium nitrate

Xu Peng¹ Guo Xiaoyu¹ Xiong Yaxuan¹ Wu Yuting² Ma Chongfang²

(1.Beijing Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering,
Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044;
2.Key Laboratory of Heat Transfer Enhancement and Process Energy Conservation,
Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract Heat storage is one of the key technologies to improve the storage capacity of renewable energy and to realize the efficient utilization of off-peak power. Molten salt is an efficient heat transfer and storage material. By adding $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ to NaNO_3 at various mass ratios, nine binary nitrate specimens were prepared. The initial melting temperature, primary crystal point and decomposition temperature of mixed nitrates were experimentally studied with differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The eutectic properties of mixed salts with different mass ratios were investigated. The variation of specific heat of eutectic molten salts with temperature was experimentally studied. The results showed that within the nine mixed molten salts at different mass ratios, No. 05, i. e. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and NaNO_3 with the identical mass proportion, can reach the state of eutectic crystal, with the initial melting temperature at 355.4°C , the melting temperature at 364.3°C , the initial crystallization temperature at 368.5°C , and the decomposition temperature at 33.1°C . The remaining binary nitrate specimens which could reach eutectic showed the similar melting temperature at around 340°C , the initial crystal point temperature at $230\sim 250^\circ\text{C}$, and the decomposition temperature range was in the range of $430\sim 440^\circ\text{C}$.

Key words nitrate, melting point, crystallization point, decomposition temperature, specific heat

聚光太阳能(CSP)被认为是全球范围内可再生能源利用的关键技术之一^[1]。太阳能高温传热蓄热技术是太阳能热发电系统中的核心技术,因此,选择合适的高温传热蓄热介质尤为关键^[2]。熔盐通常具

有低熔点、低黏度、低蒸汽压和较好的导热性等优点,是最有潜力的储热传热材料^[3]。1984 年,第一代熔盐电力塔系统建成并开始运行,熔盐作为常用的传热流体被使用在该系统中^[4]。在美国加利福尼亚

基金项目:北京市自然科学基金重点项目(3151001)

作者简介:徐鹏(1976-),男,博士,副教授,主要从事可再生能源储热材料方面的研究。

联系人:熊亚选。

亚的爱迪生公司,曾建立了一座“Andasol-1”发电站,利用聚焦的阳光把硝酸盐熔化。后经实验证实,这种熔融状态的硝酸盐在绝热罐中能把吸收的太阳能保持长达 13h^[5],证明硝酸盐是性能优良的储热流体。对于熔盐储热材料,商业化储热熔盐主要是二元混合硝酸盐(60% KNO_3 -40% NaNO_3 ,即 Solar Salt)和三元混合硝酸盐(53% KNO_3 -7% NaNO_3 -40% NaNO_2 ,即 Hitec)^[6]。其中, Solar Salt 是现代 CSP 系统中常用的一种商用熔融盐。其熔点为 220℃,分解温度为 565℃^[4,7]。Hitec 盐熔点为 142℃,分解温度为 535℃^[8]。这两种盐已经在太阳能热发电和商业化电站中得到了大规模应用^[9]。另外, Sandia 实验室^[10]研制出一种新型混合硝酸盐,其熔点在 100℃ 以下。汪洋等^[11]采用理论计算、腐蚀率及扫描电镜等技术对 LiF - NaF - KF 熔盐对 NbN 、 VC 、 WB 和 MoC 陶瓷的腐蚀行为进行了研究。Gomez 等^[12]开发出了一种新型五元混合硝酸盐,熔点为 65℃,但上限使用温度只有 500℃。Raade 等^[13]研制出了熔点为 65℃、最高使用温度为 500℃ 的新型五元混合硝酸盐。Olivares 等^[14-15]发现由 KNO_3 、 NaNO_2 和 LiNO_3 组成的三元混合硝酸盐的有效操作温度为 130~600℃。Takahashi 等^[16]测量了 LiNO_3 、 NaNO_3 和 KNO_3 混合盐的比热容和潜热,并且给出了比热容的多项式拟合方程。Fernández 等^[17]对 LiNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 组成的二元混合硝酸盐进行了研究,发现这种混合盐的工作温度范围介于 132~571℃ 之间。

为了寻找更适宜应用于高温传热蓄热技术的熔盐,本研究根据不同的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 比例配制了 9 种混合硝酸盐,对其相变热物性进行实验研究与分析,为熔盐的进一步研究提供依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

无水 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (熔点 129℃、分解温度 330℃)、 NaNO_3 (熔点 307℃、分解温度 380℃),均为分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

同步热分析仪(DSC/TG, STA 449F3 型),德国耐驰公司;电子分析天平(精度 0.0001g),瑞士梅特勒-托利多集团;真空干燥箱(控温范围:室温+10~250℃,温度波动 $\pm 1^\circ\text{C}$),天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 熔盐的配制方法

混合硝酸盐样品不同组分的混合物配比见表 1。

分别称量出每种配比所需两种熔盐的质量,并置于烧杯中,倒入去离子水进行搅拌,使熔盐完全溶解并混合均匀。将配制好的混合熔盐放于干燥箱中,程序设置为 160℃,加热干燥 24h,温度调至 70℃,冷却凝固,取出,在研钵中研磨成粉末,备用。

表 1 混合硝酸盐样品配方表

编号	比例	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{g}$	NaNO_3/g
1	9:1	3.913	0.249
2	8:2	3.478	0.498
3	7:3	3.044	0.747
4	6:4	2.609	0.996
5	5:5	2.174	1.245
6	4:6	1.739	1.494
7	3:7	1.304	1.743
8	2:8	0.870	1.992
9	1:9	0.435	2.241

1.3 实验方案

实验之前,对系统进行热标定。本次实验全部采用进口铝坩埚,升温速率 10℃/min;吹扫气及流量:高纯氮气,30mL/min;保护气及流量:高纯氮气,20mL/min。温度测量范围 35~560℃。

本次实验温度程序设置为:35℃-200℃-400℃-200℃-400℃-560℃/10℃/min,进行 DSC/TG 的测量。

由于测量误差的存在,被测量的真值难以确定,测量结果带有不确定性^[18]。因此,本次实验对所有样品均取样测试 3 次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 熔点测试

熔盐的熔点和分解点是判断熔盐工作温度范围的标准^[19],是研究熔盐的最基本参数。

1 号和 5 号的熔化曲线见图 1。其他可共熔盐的熔化数据见表 2。

由图表可知,05 号在 355.4℃ 开始熔化,吸收热量,在 357.8℃ 时出现了单一典型的熔融峰,熔化结束温度为 364.3℃。01—03 号未出现单一的熔融峰,即没有实现共熔。其余 6 种比例有单一熔融峰,可以实现共熔。在实验测试的 9 种混合硝酸盐中,有 8 种没有形成共晶,不存在共晶熔点。只有 05 号可以形成共晶,共晶熔点为 355.4℃,熔化温度范围约为 10℃,熔盐可以在该温度范围内完全熔化。其余 5 种比例熔点温度基本维持在 340℃ 左右,低于可共晶比例熔点温度约 15℃。可共晶熔盐比较适合应用于太阳能热发电系统中,因为熔盐可以完全熔化的温度范围较小,对系统的运行十分有利。

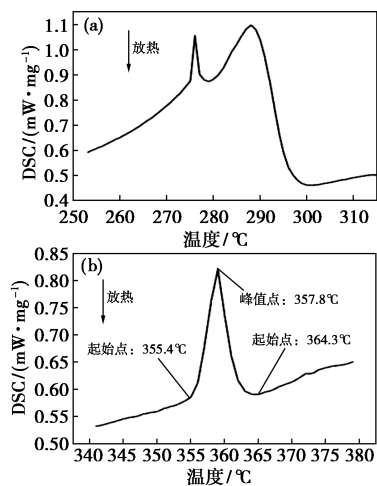


图 1 1 号(a)和 5 号(b)的熔化曲线图

表 2 混合熔盐样品的熔化温度范围

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
起始点/℃	—	—	—	338.0	355.4	343.8	342.3	341.5	341.6
峰值点/℃	—	—	—	343.2	357.8	345.7	345.4	343.6	343.5
终止点/℃	—	—	—	350.2	364.3	349.1	348.0	347.7	350.3

2.2 初晶点测试

初晶点是指熔盐在常压下,由液态开始析出固态组分时的温度。

1 号和 5 号的冷却 DSC 曲线见图 2。表 3 列出了混合熔盐样品的初晶温度点。

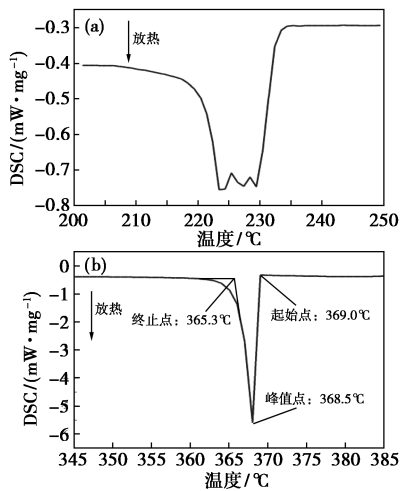


图 2 1 号(a)和 5 号(b)的冷却 DSC 曲线图

表 3 混合熔盐样品的初晶温度点

编号	1	2	3	4	5
初晶点/℃	—	—	—	242.3	368.5
编号	6	7	8	9	
初晶点/℃	252.4	242.4	242.8	239.3	

由图表可知,5 号具有一个典型的放热峰,初始结晶温度点为 369.0℃,此后熔盐开始结晶,吸收热量,368.5℃时达到峰值,形成了单一典型的结晶峰,在 365.3℃时完全结晶。而 1 号则没有形成典型的单一结晶峰,不存在结晶点。熔盐结晶温度越低,熔盐在管路系统中发生冻堵的风险越低,系统的安全性越高^[20]。在本实验测试的 9 种混合硝酸盐中,1、2 和 3 号没有结晶点。其余 6 种混合硝酸盐存在初晶点。其中 5 号初晶点为 368.5℃,其余 5 种比例初晶点基本维持在 240~250℃。一般来说凝固点低于熔点是熔盐降温过程中过冷现象造成的^[21]。然而此次实验结果表明,可以达到共晶的混合熔盐的初晶点比熔点低 50~100℃,这对熔盐应用在蓄热系统的影响很大。以 9 号为例,初晶点为 239.3℃,熔点为 341.6℃,熔点高出凝固点近 100℃,如果不注意此现象,而将熔盐的下限使用温度设定在 300℃,会对太阳能热发电系统产生非常不利的影响。

2.3 分解温度测试

熔盐的分解温度是熔盐热稳定性的重要指标。5 号的 TG 曲线见图 3。由图可见,该盐的分解温度为 433.1℃。在 433.1℃左右该盐开始分解,质量开始减少,在此之前质量基本没有发生改变,热稳定性良好。表 4 列出了混合熔盐样品的分解温度。

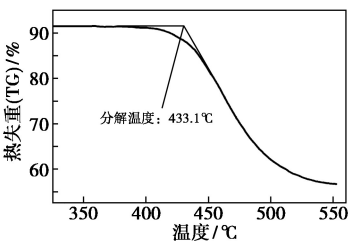


图 3 5 号的 TG 曲线图

表 4 混合熔盐样品的分解温度

编号	1	2	3	4	5
分解温度/℃	492.7	499.4	492.8	442.6	433.1
编号	6	7	8	9	
分解温度/℃	432.7	432.3	433.8	434.4	

由表可知,1—3 号的分解温度介于 490~500℃之间,明显高于其余 6 种样品。这说明增加 Mg(NO₃)₂ 含量对混合熔盐分解温度降低效果明显。同时,1—3 号分解温度基本维持在 495℃左右,4—6 号分解温度基本维持在 430~440℃左右,变化范围约为 10℃,这说明 Mg(NO₃)₂ 质量比例在一定

范围内不会对混合熔盐的分解温度造成明显影响。

2.4 比热测试

在太阳能热发电系统中,比热是十分重要的物性参数。如果载热体具有较大的比热容,那么在给定的蓄热容量和温度变化范围下可以降低所需蓄热熔盐的质量,从而降低传热蓄热系统的成本。利用同步热分析仪,对本次实验中可以达到共晶的 5 号进行比热测试。比热的计算公式见式(1)^[22]。

$$C_p = \frac{m_{\text{std}}}{m_s} \times \frac{\text{DSC}_s - \text{DSC}_{\text{bl}}}{\text{DSC}_{\text{std}} - \text{DSC}_{\text{bl}}} \times C_{p,\text{std}} \quad (1)$$

式中, C_p 为样品在温度 T 时的比热, $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$; $C_{p,\text{std}}$ 为标准样品在温度 T 时的比热, $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$; m_{std} 为标准样品的质量, mg ; m_s 为样品的质量, mg ; DSC_s 为样品曲线在温度 T 时的 DSC 信号值, μV ; DSC_{std} 为标准样品曲线在温度 T 时的 DSC 信号值, μV ; DSC_{bl} 为基线在温度 T 时的 DSC 信号值, μV 。

比热测试程序设置: $35 \sim 450^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。同时,对 0.25mm 蓝宝石标样在相同温度程序下进行 DSC 测量,运用比热容对比法分析得到所测混合熔盐的比热容曲线。5 号熔化前后比热变化曲线见图 4。表 5 列出了 $290 \sim 350^\circ\text{C}$ 和 $370 \sim 430^\circ\text{C}$ 范围内每隔 10°C 混合盐的比热。

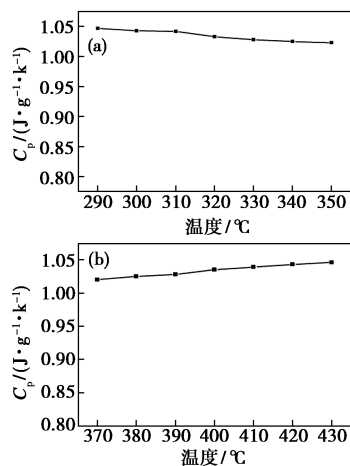


图 4 5 号熔化前(a)和熔化后(b)比热的变化曲线图

表 5 5 号的比热值(每隔 10°C)

温度/ $^\circ\text{C}$	比热值/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	温度/ $^\circ\text{C}$	比热值/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
290	1.047	370	1.020
300	1.043	380	1.025
310	1.042	390	1.028
320	1.033	400	1.035
330	1.028	410	1.039
340	1.025	420	1.043
350	1.023	430	1.046

由图可知,05 号从 355.4°C 开始熔化, 364.3°C 以后混合熔盐完全变为熔融态,其在熔化之前,比热值逐渐减小,而熔化结束后,分解温度之前,其比热值逐渐增大,总体比热值变化范围较小。就实际应用而言,比热值随温度变化越小越有利。温度超过 440.0°C ,熔盐开始分解,其比热值已无实际应用意义,不在研究范围内。

3 结论

(1)由 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaNO_3 组成的二元混合硝酸盐,其质量比在 1:9、2:8、3:7 时没有共熔。质量比在 4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1 时可以共熔,二元混合硝酸盐的熔点在 $340 \sim 350^\circ\text{C}$ 左右,熔盐可以在该温度范围内完全熔化。

(2)由 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaNO_3 组成的二元混合硝酸盐,其质量比在 1:9、2:8、3:7 时没有结晶点,质量比在 4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1 时有结晶点,且部分混合熔盐的初晶点比熔点低 $50 \sim 100^\circ\text{C}$,如果实际应用中对此现象不加注意,会对太阳能热发电系统产生不利影响。

(3)在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaNO_3 组成的二元混合硝酸盐中,可共熔混合盐分解温度均在 $430 \sim 440^\circ\text{C}$ 左右,温度变化范围不大。分解温度表示熔盐的上限使用温度,较高的分解温度可以拓宽熔盐的使用温度范围。

(4)可以达到共晶的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaNO_3 质量比 5:5 混合熔盐在熔化前后分解温度的比热随温度变化程度不大,这对于熔盐的实际应用十分有利。

参考文献

- [1] 张正敏,王革华,高虎.中国可再生能源发展战略与政策研究[J].经济研究参考,2004(84):26-32.
- [2] 闫全英,孙相宇,王立娟,等.三元碳酸盐混合物的制备及热物性研究[J].化工新型材料,2017,45(9):190-192.
- [3] 徐芳,陈秋燕,王军涛.低熔点多元混合熔盐的制备及其性能研究[J].可再生能源,2017,35(11):1605-1610.
- [4] Dunn R I, Hearps P J, Wright M N. Molten-salt power towers: newly commercial concentrating solar storage[J]. Proceedings of the IEEE, 2012, 100(2): 504-515.
- [5] 刘先曙.利用硝酸盐储存太阳能[J].科技导报,1994,12(9): 53-53.
- [6] Herrmann U, Kelly B, Price H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants[J]. Energy, 2004, 29(5-6): 883-893.

- [7] Fernández A G, Rey A, Lasanta I, et al. Corrosion of alumina-forming austenitic steel in molten nitrate salts by gravimetric analysis and impedance spectroscopy[J]. *Materials & Corrosion*, 2014, 65(3): 267-275.
- [8] Wu Y T, Li Y, Ren N, et al. Improving the thermal properties of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, for concentrating solar power by adding additives[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, 160: 263-268.
- [9] Medrano M, Gil A, Martorell I, et al. State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. part 2-case studies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 56-72.
- [10] Bradshaw R W, Cordaro J G, Siegel N P. Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power systems[C]. San Francisco, California, USA: ASME 2009, International Conference on Energy Sustainability Collocated with the Heat Transfer and Interpack09 Conferences, 2009.
- [11] 汪洋, 黄师荣, 唐忠锋, 等. 陶瓷材料在 LiF-NaF-KF 熔盐中的腐蚀行为研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(3): 111-113.
- [12] Gomez J C, Calvet N, Starace A K, et al. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ molten salt mixtures for direct thermal energy storage systems in parabolic trough plants[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2013, 135(135): 420-431.
- [13] Raade J W, Padowitz D. Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2011, 133(3): 91-96.
- [14] Olivares R I, Edwards W. $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$, salt for thermal energy storage; thermal stability evaluation in different atmospheres[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 560(15): 34-42.
- [15] Fernández A G, Ushak S, Galleguillos H, et al. Development of new molten salts with LiNO_3 , and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, for energy storage in CSP plants[J]. *Applied Energy*, 2014, 119(15): 131-140.
- [16] Takahashi Y, Sakamoto R, Kamimoto M. Heat capacities and latent heats of LiNO_3 , NaNO_3 , and KNO_3 [J]. *International Journal of Thermophysics*, 1988, 9(6): 1081-1090.
- [17] Fernández A G, Ushak S, Galleguillos H, et al. Development of new molten salts with LiNO_3 , and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, for energy storage in CSP plants[J]. *Applied Energy*, 2014, 119(15): 131-140.
- [18] 熊亚选, 栗博, 吴玉庭, 等. 添加纳米 SiO_2 对四元溴化盐相变热物性的影响[J]. *化工学报*, 2017, 68(4): 1299-1305.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 任楠, 王涛, 吴玉庭, 等. 混合碳酸盐的 DSC 测量与比热容分析[J]. *化工学报*, 2011, 62(s1): 197-202.
- [22] 孙李平, 吴玉庭, 马重芳. 太阳能高温蓄热熔融盐优选的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(9): 1092-1095.

收稿日期: 2018-04-03

(上接第 152 页)

参考文献

- [1] Thomas W, Ebbesen. Self-preservation of rough-wall turbulent boundary layers[J]. *Phys Today*, 1996, 49(6): 26-31.
- [2] 姜鹏, 姚可夫. 碳纳米管作为润滑油添加剂的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(5): 394-397.
- [3] Liu Lina, Fang Zhengping, Gu Aijuan. Lubrication effect of the paraffin oil filled with functionalized multiwalled carbon nanotubes for bismaleimide resin[J]. *Tribol Lett*, 2011, 42: 59-65.
- [4] Ajayan P M, Iijima S. Capillarity induced filling of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1993, 361: 333-335.
- [5] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, et al. A simple chemical-method of opening and filling carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1994, 372: 159-162.
- [6] 苏卜顺, 王丰. 碳纳米管载体的优化方法[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(11): 224-226.
- [7] Bazilevsky A V, Sun K, Yarin A L, et al. Selective intercalation of polymers in carbon nanotubes[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2007, 23(14): 7451-5.
- [8] Loi M A, Gao J, Cordella F, et al. Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes; towards nano-hybrids for photonic devices[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(14): 1635-1639.
- [9] Briggs D. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS[M]. London: Cambridge University Press, 1998.
- [10] 刘中良, 马重芳, 孙旋. 相变潜热随温度变化对固-液相变过程的影响[J]. *太阳能学报*, 2003, 24(1): 53-57.
- [11] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. Capillarity of carbon nanotubes[J]. *Science*, 1994, 265: 1850-1852.
- [12] 王治宇, 赵宗彬, 邱介山. 碳纳米管填充技术研究[J]. *化学进展*, 2006, 18(5): 563-572.

收稿日期: 2018-10-22