

三元混合熔盐的制备与实验研究

张 静 闫全英 刘 莎

(北京建筑大学环境与能源工程学院,北京市供热供燃气通风及空调工程重点实验室,北京 100044)

摘 要 制备了由氯化钾、碳酸钠、碳酸钾组成的 36 种不同比例的混合熔盐,利用差式扫描量热仪对试样的熔点及凝固点进行了实验研究,并对优选出的试样进行了稳定性实验。结果表明:氯化钾成分越小,熔盐熔点越小,三元混合熔盐中可以发生共融的配比试样的熔点为 570~580℃,凝固点主要集中在 550~570℃之间。实验优选出的试样配比为 2:3:5(氯化钾:碳酸钠:碳酸钾),具有 568.9℃的较低熔点和 545.3℃的较低凝固点,能够有效避免管路系统的堵塞问题。期望对三元混合熔盐在太阳能领域的应用提供参考和依据。

关键词 三元混合熔盐,相变材料,熔点,凝固点,稳定性

Preparation and experimental study of ternary mixed molten salt

Zhang Jing Yan Quanying Liu Sha

(School of Environmental and Energy Engineering, Beijing Municipality Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract 36 kinds of mixed salts made of KCl, Na₂CO₃ and K₂CO₃ were prepared. The melting point and solidification point of the samples were studied by DSC, and the stability of the selected samples were also tested. The results showed that the smaller component of KCl, the smaller melting point of molten salt. The melting point of the samples which melted together was 570~580℃, and the freezing point was mainly between 550 and 570℃. The test ratio of the samples were selected from experiments was 2:3:5(KCl:Na₂CO₃:K₂CO₃). The samples had a low melting point at 568.9℃ and a low freezing point at 545.3℃, which can effectively avoid the blockage of piping system. The research results will provide reference and basis for the application of ternary mixed molten salt in solar energy field.

Key words ternary mixed molten salt, phase change material, melting point, solidification point, stability

太阳能热发电技术可以对太阳能进行很好地利用,传热蓄热技术是太阳能热发电技术的核心,选择合适的蓄热材料至关重要。熔盐具有使用温度高、黏度小、比热容高和成本低等优点,常被作为首选的蓄热材料。单独的氯化盐或碳酸盐进行混合时,其相变温度及相变潜热较低,而使用氯化盐和碳酸盐两种盐类进行混合时,可以制备出相变温度和相变潜热相对较高的蓄热材料,更有利于应用在太阳能蓄热技术中。

郭茶秀等^[1]通过大量的实验数据得出了硝酸盐混合熔盐的熔点、导热率、体积膨胀系数以及潜热值。彭强等^[2]利用静态熔融法制备了三元混合硝酸盐并向其中加入质量分数为 7% 的添加剂,可使混合熔盐在高温环境下更稳定。胡宝华等^[3]制备出无

水 CaCl₂ 和 NaCl 的混合氯化盐,熔点为 497.67℃,相变潜热 86.85J/g,最高可操作温度为 800℃。孙李平等^[4]利用 KCl、MgCl₂ 和 NaCl 3 种氯化盐作为原料,制备出 36 种不同配比的混合氯化盐,当 3 种物质的质量比为依次为 1:2:7 时,该混合氯化盐的熔点可以达到 400℃,且蓄热成本最低。贺万玉^[5]制备了由 NaCl、KCl、LiCl 组成的 36 种三元混合氯化盐。通过分析得出 NaCl-KCl-LiCl (10%-50%-40%) 试样具有较低的熔点和较高的相变潜热,能够降低系统的费用以及提高系统的经济性。张寅平等^[6]按照物质的量比为 30.6:26.8:42.5 将 Na₂CO₃、Li₂CO₃、K₂CO₃ 这 3 种物质进行混合配制碳酸盐,混合后熔盐的熔点降低到 393℃。廖敏等^[7]通过静态熔融法制备了质量比为 1:1 的 Na₂CO₃、

基金项目:北京市教委科技计划重点项目(KZ201710016011)

作者简介:张静(1993-),女,硕士研究生,主要从事相变材料储能研究。

K_2CO_3 混合熔盐,当 NaCl 含量达到为 22.81% (wt,质量分数,下同)时,得到改良性熔盐,其相变潜热为二元碳酸熔盐的 2 倍,熔点比二元碳酸熔盐降低了 133℃。王立娟^[8]制备了由 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 组成的 36 种三元混合碳酸盐,得出性价比最高的三元混合碳酸盐配比。Ren 等^[9]配制了 36 种混合碳酸盐,大多数三元碳酸盐的熔点为 400℃,13 种成本较低的三元碳酸盐被推荐应用于相变蓄热器。Peng 等^[10]致力于研究由硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸钾和增加某种添加剂等组成熔盐的热稳定性。本研究考察了不同种类熔盐混合物的储热性能,旨在寻找适合用于太阳能储能领域的相变材料。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

KCl(熔点 770℃,相变热 359.6J/g)、 Na_2CO_3 (熔点 851℃,相变热 290J/g)、 K_2CO_3 (熔点 891℃,相变热 235J/g),均为分析纯,市售。

差式扫描量热仪(DSC,200PC 型),德国耐驰公司;真空干燥箱;烧杯;铝制坩埚;瓷坩埚;镊子;干燥器;马弗炉;托盘;研钵;电子天平。

1.2 试样制备

表 1 三元混合熔盐试样质量比组成 ($KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3$)

编号	KCl/ %	Na_2CO_3 / %	K_2CO_3 / %	编号	KCl/ %	Na_2CO_3 / %	K_2CO_3 / %
1	10	10	80	19	30	40	30
2	10	20	70	20	30	50	20
3	10	30	60	21	30	60	10
4	10	40	50	22	40	10	50
5	10	50	40	23	40	20	40
6	10	60	30	24	40	30	30
7	10	70	20	25	40	40	20
8	10	80	10	26	40	50	10
9	20	10	70	27	50	10	40
10	20	20	60	28	50	20	30
11	20	30	50	29	50	30	20
12	20	40	40	30	50	40	10
13	20	50	30	31	60	10	30
14	20	60	20	32	60	20	20
15	20	70	10	33	60	30	10
16	30	10	60	34	70	10	20
17	30	20	50	35	70	20	10
18	30	30	40	36	80	10	10

按表 1 所设定的质量比配制混合相变材料。 KCl 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 这 3 种盐在配制试样之前先放入真空干燥箱中干燥 24h 以上,干燥箱的温度设置为 120℃。混合熔盐放入马弗炉中进行加热,马弗炉的温度设置为 600℃,加热时间为 3h。熔化后取出,在空气中凝固。凝固后的混合熔盐在研钵中进行研磨,将研磨好的粉末用电子天平称取 7~15mg 的试样,放入 DSC 中进行测量。

2 结果与讨论

2.1 三元混合熔盐试样的熔点测定

采用 DSC 测定 36 种混合熔盐的熔点,部分数据见表 2。

表 2 三元混合熔盐试样的熔点 ($KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3$)

$KCl:Na_2CO_3:$ K_2CO_3	熔点/ ℃	凝固点/ ℃	$KCl:Na_2CO_3:$ K_2CO_3	熔点/ ℃	凝固点/ ℃
1:2:7	579.2	560.1	3:4:3	580.8	553.8
1:5:4	576.5	554.3	3:5:2	583.4	560.2
1:6:3	580.8	559.2	3:6:1	583.4	572.4
1:8:1	—	—	4:1:5	—	—
2:1:7	—	—	4:2:4	582.3	560.3
2:2:6	—	—	4:3:3	—	—
2:3:5	568.9	545.0	4:4:2	583.2	555.0
2:4:4	571.2	552.3	4:5:1	583.6	567.9
2:5:3	578.3	550.2	5:2:3	581.5	553.8
2:6:2	582.9	561.6	5:3:2	—	—
2:7:1	—	—	5:4:1	583.2	566.8
3:1:6	580.8	571.0	6:1:3	582.6	564.2
3:2:5	—	—	6:2:2	582.8	553.1
3:3:4	581.6	551.9			

由表 2 可知,大部分试样的熔点都集中在 570~580℃,凝固点都集中在 550~570℃。也有一部分试样由于没有达到共融状态而没有固定的熔点和凝固点,用 DSC 无法测量。还有一部分是由于在 600℃马弗炉中,这些试样无法融化导致无法测量,其配比分别为: $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=1:1:8$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=1:3:6$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=1:4:5$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=1:7:2$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=5:1:4$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=6:3:1$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=7:1:2$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=7:2:1$ 、 $KCl:Na_2CO_3:K_2CO_3=8:1:1$ 。从这些无法融化试样的配比中不难发现,每一种试样中总有一种组分比例为 1。

2.2 DSC 分析

9 号、11 号、17 号、20 号、21 号和 22 号试样的 DSC 曲线见图 1。

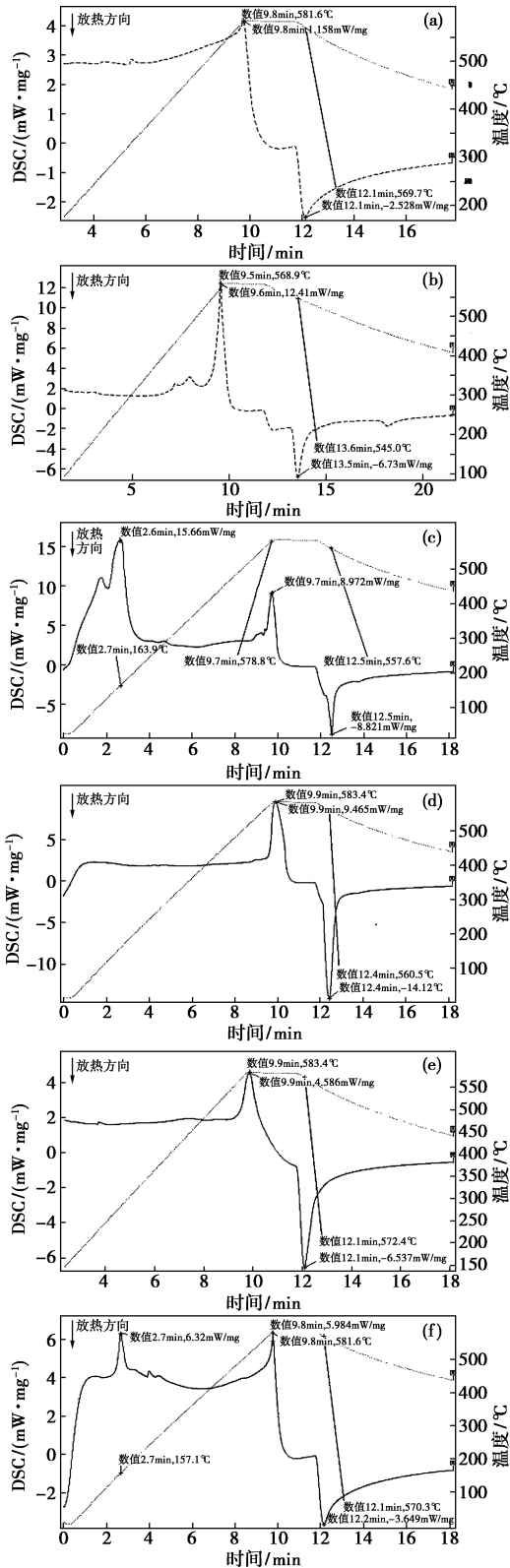


图 1 9 号(a)、11 号(b)、17 号(c)、20 号(d)、21 号(e)和 22 号(f)试样的 DSC 曲线图

由图可知,9 号、17 号和 22 号试样并未达到共熔状态,其中 9 号试样的 DSC 曲线极其不规律,因此图中所显示的熔点不准确。而 17 号和 22 号试样有着走势相同的 DSC 曲线,都具有两个熔值高峰,因此并未达到共熔状态,没有确定的熔点。

11 号、20 号和 21 号熔盐具有相似走势的 DSC 曲线,都具有稳定的熔点和凝固点;相比其他试样,21 号试样具有较低的熔点(568.9℃)和较高的凝固点(545.3℃),因此比较符合太阳能热发电技术中蓄热材料的特质,有望应用于太阳能热发电技术中。

2.3 三元混合熔盐的稳定性实验

选取 21 号试样($\text{KCl}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=3:5:2$)进行连续 5 次 DSC 测试,将所得的图形进行对比,结果发现 5 次图形重合度极高,都具有图 1(e)的走势,并且所测的熔点和凝固点相差极小,5 次测试的结果见表 3。

表 3 21 号试样($\text{KCl}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=3:5:2$)的测试结果

实验次序	熔点/℃	凝固点/℃
1	568.9	545.3
2	567.6	545.2
3	567.8	545.2
4	567.8	544.9
5	567.8	545.1
平均值	567.9	545.0

由表 3 可知,对于 21 号试样,第 1 次测试的熔点和凝固点都偏高,而后 4 次所测数据稍小,但是相差甚小。因此可以推断出,当进行无限次循环时,试样的熔点和凝固点将逐渐趋于相同。这表明该种熔盐在经过反复的 DSC 测试之后,熔点和凝固点将近似变为常数,具有良好的稳定性,对于系统的安全运行有着极大帮助,可以发展成为太阳能相变蓄热材料。

2.4 三元混合熔盐之间的对比

选择 $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 与 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 两种混合熔盐进行对比。表 4 列出了三元混合熔盐 $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 熔点值以及潜热值,与表 3 进行对比。

对比两表不难看出, $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 混合熔盐的熔点普遍低于 $\text{KCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 混合熔盐的熔点,前者的熔点主要集中在 580℃左右,而后者的熔点主要集中在 400℃左右。可能是由于 KCl 的熔点较 Li_2CO_3 的熔点高的缘故,前者的熔

表 4 三元混合熔盐的熔点值和潜热值
($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$)

Li_2CO_3 : Na_2CO_3 : K_2CO_3	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	相变 潜热/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	KCl : Na_2CO_3 : K_2CO_3	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	相变 潜热/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1:1:8	444.6	—	3:4:3	397.0	250.2
1:2:7	428.5	—	3:5:2	393.9	—
1:3:6	428.2	—	3:6:1	未共熔	—
1:4:5	408.8	—	4:1:5	未共熔	—
1:5:4	403.1	93.96	4:2:4	399.6	—
1:6:3	未熔化	—	4:3:3	401.6	257.4
1:7:2	未熔化	—	4:4:2	399.7	134.1
1:8:1	未熔化	—	4:5:1	394.4	—
2:1:7	428.9	—	5:1:4	未共熔	—
2:2:6	424.6	—	5:2:3	398.4	157.4
2:3:5	403.1	—	5:3:2	396.8	120.6
2:4:4	未共熔	—	5:4:1	未共熔	—
2:5:3	398.8	178.10	6:1:3	未共熔	—
2:6:2	未共熔	—	6:2:2	402.4	173.3
2:7:1	未熔化	—	6:3:1	390.8	—
3:1:6	未共熔	—	7:1:2	400.9	—
3:2:5	未共熔	—	7:2:1	未熔化	—
3:3:4	398.6	263.70	8:1:1	未熔化	—

点为 770°C , 后者的熔点为 720°C 。由于 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 三元混合熔盐的凝固点也大多集中在 400°C 左右, 而 $\text{KCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 混合物的凝固点却集中于 550°C 左右, 所以后者更适用于高温相变材料, 前者适合用于温度相对低一些的相变材料。

3 结语

(1) 36 种混合熔盐中, 其中有 9 种在 600°C 的马弗炉中不能够熔化, 是由于某一组分的含量较少, 只有 10%。

(2) 有 8 种熔盐虽然在 600°C 的马弗炉中熔化,

但是这 8 种熔盐不存在稳定的峰值, 说明此物质并未达到共熔状态, 因此没有固定的熔点和凝固点, 从组分中可以看出, 同样是由于某一组分的含量较少, 仅有 10% 或者 20%。

(3) 在所有发生共熔的混合熔盐中, 它们的熔点大概都集中于 $570\sim 580^{\circ}\text{C}$; 凝固点主要集中在 $550\sim 570^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 优选出 21 号 ($\text{KCl}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=2:3:5$) 的试样为最佳试样, 具有较低的熔点 568.9°C 和较低的凝固点 545.3°C , 稳定性好, 能够有效避免管路系统的堵塞问题, 提高系统的安全性能, 比较符合作为太阳能热发电技术中传热蓄热介质的要求。

参考文献

- [1] 郭茶秀, 张务军, 熊辉东, 等. 共晶盐蓄冷球凝固过程的数值模拟研究[J]. 暖通空调, 2006, 36(3): 17-21.
- [2] 彭强, 杨晓西, 丁静, 等. 三元硝酸熔盐高温热稳定性实验研究与机理分析[J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1507-1512.
- [3] 胡宝华, 丁静, 魏小兰, 等. 高温熔盐的热物性测试及热稳定性分析[J]. 无机盐工业, 2010, 42(1): 22-24.
- [4] 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.
- [5] 贺王玉. 混合氯化熔盐的热物性及腐蚀性实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2016.
- [6] 张寅平, 刘真泉, 王馨, 等. 低温相变蓄冷材料蓄冷特性实验研究[J]. 暖通空调, 2005, 35(10): 114-117.
- [7] 廖敏, 丁静, 魏小兰, 等. 高温碳酸熔盐的制备及传热蓄热性质[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 15-17.
- [8] 王立娟. 高温混合碳酸盐热物性及腐蚀性实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2016.
- [9] Ren N, Wu Y T, Wang T, et al. Experimental study on optimized composition of mixed carbonate for phase change thermal storage in solar thermal power plant[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2011, 104(3): 1201-1208.
- [10] Peng Q, Wei X, Ding J, et al. High-temperature thermal stability of molten salt materials[J]. International Journal of Energy Research, 2008, 32(12): 1164-1174.

收稿日期: 2018-04-12

修稿日期: 2018-06-22

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org