

高温熔盐的制备及实验研究

吴玉庭, 朱建坤, 张丽娜, 马重芳

(北京工业大学 环境与能源工程学院 传热强化与过程节能教育部重点实验室与
传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 为满足太阳能高温传热、蓄热的要求, 分析了工业应用的高温热载体, 制备了 NaCl、KCl 和无水 MgCl₂ 形成的新型高温熔盐, 采用差示扫描量热法对混合熔盐热力学性质进行了测量, 实验结果表明, 高温熔盐具有较好的热稳定性, 是一种理想的高温热载体。

关键词: 熔盐; 热载体; 太阳能

中图分类号: TK 512

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2007)01-0062-05

目前, 聚光太阳能高温利用主要包括太阳能热发电和太阳能高温热解制氢 2 个方面。其中太阳能热发电被认为是除风力发电之外的最有前途的可再生能源发电技术。自 20 世纪 70 年代以来, 欧洲和美国一直从事这方面的研究, 目前已建成了 354 MW 的商业电站和一系列示范工程^[1]。在各种制氢技术中, 太阳能高温热解制氢被认为是最有可能实现太阳能规模制氢的技术之一^[2]。

高温吸热、蓄热技术是 2 种聚光太阳能高温利用技术的关键。由于该系统传热温度高达几百摄氏度, 热流密度很高, 是目前传热、传质领域面临的重大挑战。目前, 国外对太阳能高温吸热、蓄热技术进行了许多研究, 但国内对这方面的研究较少。高温热载体的熔点、溶解热和热稳定性是决定太阳能高温吸热、蓄热系统可靠、高效运行的 3 个重要方面。本文研究了高温热载体的选择、配比、制备及热力学性质。

1 高温热载体的选择

在太阳能热解制氢以及太阳能热发电系统中, 高温热载体具有传热和蓄热 2 种功能, 因此, 其选择应该符合以下几个条件: 1) 热力学条件: 低熔点、高沸点(熔点低则不容易凝固、保温简单; 沸点高则性能稳定、使用温度范围广)、导热性能好、比热容大(相同传热量情况下使用量少)以及黏度低(流动性好、易用泵输送)。2) 化学条件: 热稳定性好(可反复使用、能长期稳定工作)、腐蚀性小(与容器、管路材料相容性好)、无毒以及不易燃、不易爆。3) 经济性条件: 便宜易得、成本低。

目前, 用于工业的高温热载体主要有水、压力蒸汽、有机导热油、液态金属、热空气和高温熔盐等, 其适用温度和压力见表 1^[3]。

蒸汽、水和热空气在限定的温度内应用较为广泛, 蒸汽的上限温度为 237 ℃, 此时使用压力为 3 MPa。虽然可以获得高温, 但是同时也需要高压设备, 耗能极大。热空气也可以获得较高的温度, 但传热系数很

表 1 工业用热载体的使用条件

Table 1 Conditions of the heat transfer materials applied in industry

热载体	一般限定温度/℃	使用压力/MPa
蒸汽和水	0~238	0~3.0
导热油	0~288	0~1.0
液态金属	-38~800(或更高)	0~1.2
热空气	0~872	0~0.1
高温熔盐	143~538	0~0.1

收稿日期: 2006-03-10.

基金项目: 国家“九七三”计划资助项目(2003CB214505).

作者简介: 吴玉庭(1970-), 男, 河北井陘人, 副研究员.

小, 传递较少热量就需要较大的传热面积, 因而限制了它的应用. 液态金属能应用于较高的温度, 而且金属材料密度大、导热率高、整体温度分布均匀, 具有良好的吸热和放热性能, 但是金属的比热容小、热负荷高时温度波动大. 另外, 金属材料在高温下腐蚀率较高, 难以找到合适的容器材料, 因此, 金属热载体的使用还需要进一步的研究. 有机导热油的实际使用温度是 320 ℃ 左右, 当温度达到 370 ℃ 以上就开始炭化, 有时会严重阻塞循环系统管线^[4].

采用高温熔盐作为热载体具有以下优点: 1) 熔盐传热系数高、热稳定性高和质量传递速度快. 2) 通过不同熔点和沸点无机盐的混合, 可以得到不同温度要求的复合盐. 3) 熔盐与金属材料的相容性也比较好. 当前工业中常用的高温熔盐主要是由 40% NaNO₂、7% NaNO₃ 和 53% KNO₃ 组成的混合物^[5-6], 其熔点是 142 ℃, 可在 150~540 ℃ 内安全使用, 不过当温度高于 540 ℃ 时, 熔盐开始不稳定, 会发生缓慢的反应, 并放出气体, 混合物的熔点升高甚至导致熔盐变质. 因此, 随着工业中加热需求温度的不断升高, 必须寻求一种使用温度更高、稳定性能更好的高温热载体.

氯化盐稳定性好、沸点高, 非常适合未来太阳能热发电的高温热载体. 实验采用氯化盐配制了几种不同比例、不同纯度的混合熔盐, 采用差示扫描量热仪对其热力学性质进行了测量.

2 高温热载体的配制

以 NaCl、KCl 和无水 MgCl₂ 为原料配制高温熔盐, 其各组分性质见表 2.

表 2 熔盐各组分的性质

Table 2 Properties of components of the molten salt

组分	外观	分子量	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$T_m / \text{℃}$	$T_b / \text{℃}$
NaCl	无色	58.44	2.165	801	1 465
KCl	无色/白色	74.55	2.325	770	1 500
无水 MgCl ₂	无色	95.21	1.988	707	1 412

实验用盐采用分析纯和工业级 2 种, 分析纯为天津市福辰化学试剂厂的产品, 其中 NaCl 及 KCl 质量分数不少于 99.5%, MgCl₂ 质量分数不少于 98%. 工业级盐采用北京市津同乐泰化工产品有限公司的产品, 其中 NaCl 质量分数不少于 95.5%, KCl 质量分数不少于 98%, MgCl₂ 质量分数不少于 95%.

所有样品按照不同的摩尔比例在室温下混合, 加热到一定温度(依不同配比而定)形成均一液体, 然后自然冷却到室温, 得到低温熔盐样品.

3 实验系统及原理

使用差示扫描量热仪(DSC 200PC)测量熔盐的熔点和相变潜热.

由于测量温度高且样品具有腐蚀性, 测量时使用氧化铝坩埚. 称量约 15 mg 样品装入坩埚内, 放置于样品室右边的热流传感器正中心, 以另一个空氧化铝坩埚放在左边的热流传感器的中心作为参比坩埚. 在通入 N₂(吹扫气流量为 20 mL/min、保护气流量为 60 mL/min)后开始程序升温, 升温速率为 10 ℃/min, 同时记录试样坩埚和参比坩埚下面 2 只电热补偿的热功率之差随时间的变化. 当体系温度升至高于样品熔点温度约 50 ℃ 左右(本实验定为 450 ℃)时, 开启液氮瓶阀门, 冷却系统到常温.

4 结果与讨论

4.1 熔盐纯度对熔点的影响

分别采用分析纯和工业用盐配制了 3 种不同摩尔比例的混合熔盐^[7], 并使用差示扫描量热仪对样品

进行了熔点测量. 图1为3种分析纯混合熔盐的DSC测量曲线图. 图1(a)为KCl、MgCl₂、NaCl摩尔配比为20:50:30时的DSC测量曲线图;图1(b)为KCl、MgCl₂、NaCl摩尔配比为22:51:27时的DSC测量曲线图;图1(c)为KCl、MgCl₂、NaCl摩尔配比为20.5:37:42.5时的DSC测量曲线图.

由图1可以看出,随着加热温度的升高,混合熔盐开始熔化,为补偿相变转化所吸收的热量,量热计开始加大对样品输入热量,在图中则表现为加热曲线出现峰值,峰的起始点为混合熔盐的熔点,峰面积则为熔盐的溶化潜热.

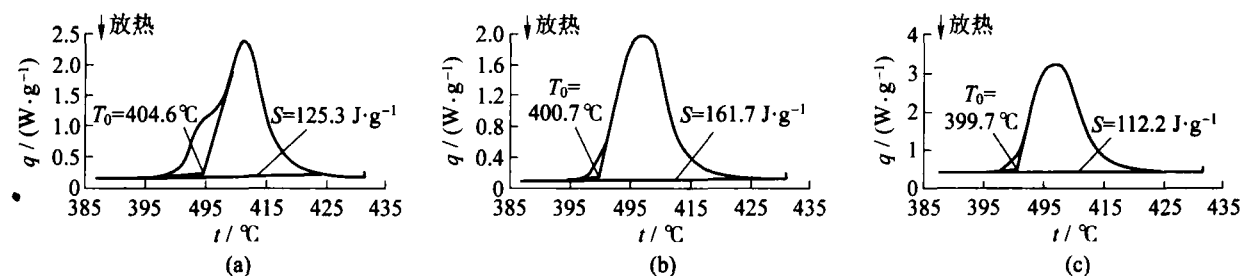


图1 不同摩尔配比混合熔盐的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of the molten salt with different ratio

将3组分析纯混合熔盐和3组工业级混合熔盐的测量结果进行整理,如表3所示.

表3 混合熔盐熔点测量结果

Table 3 Melting points of the mixed molten salts

KCl、MgCl ₂ 、NaCl 摩尔配比	分析纯混合盐		工业级混合盐	
	T _m /°C	实验误差/%	T _m /°C	实验误差/%
20:50:30	404.6	2.2	405.5	2.4
22:51:27	400.7	1.2	406.6	2.7
20.5:37:42.5	399.7	1.7	401.6	2.2

从表3中可以看出,在3组数据中,工业级混合熔盐的熔点较高,分析纯混合盐较低,分析认为这是由于工业级组分存在较多的杂质,而杂质的含量影响了各组分共熔体系的形成.

4.2 热稳定性分析

熔盐的热稳定性是指其在反复加热、冷却后保持主要热物性参数不变的能力,其性能的好坏影响着熔盐本身的传热效果和系统的安全、经济运行. 目前工业中应用的高温熔盐,由于其中的NaNO₂很不稳定,容易在高温下发生分解,导致组分发生变化,熔盐熔点升高、黏度变大、能耗升高,影响了设备的正常运行,因此需要经常更换熔盐,生产成本增加^[8-10].

本实验以KCl、MgCl₂和NaCl摩尔配比为20.5:37:42.5的工业级混合熔盐为测试样品,使其在350~600℃反复加热、冷却35次,并测量其熔点及相变潜热值,结果见图2和图3.

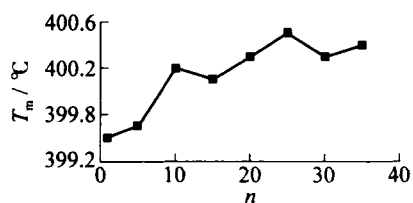


图2 加热次数 n 对熔点 T_m 的影响

Fig.2 Influences of heat times on melting point

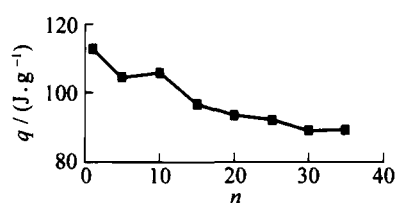


图3 加热次数 n 对相变潜热 q 的影响

Fig.3 Influences of heat times on latent heat of fusion

从图 2 可以看出,随着加热次数的增加,熔盐的熔点在 399.6~401 ℃ 之间发生少许变化,但是变化幅度很小,说明反复使用对混合熔盐的熔点影响不大;由图 3 可见,随着加热次数的增加,混合熔盐的相变潜热值开始时下降较快并逐渐变低,从 113 J/g 降低到 95 J/g,后面曲线变化较为平缓,说明在反复加热过程中,混合熔盐发生晶体共熔作用,熔盐的成分发生变化,不过随着加热次数的增加,熔盐性能逐渐稳定。

5 结论

1) 采用熔融盐法配制混合熔盐,可以得到比各组分的各自熔点更低的混合熔盐。由于共晶系统中组分的晶体结构不同、原子大小不同,会导致其在混合熔化过程中晶体离子键发生变化,使混合熔盐的熔点低于纯组分物质的熔点。

2) 杂质的存在影响共晶体系的形成,杂质含量越高,则混合熔盐熔点越高。

3) 随着加热次数的增加,混合熔盐的熔点及相变潜热值发生少许变化,但是从变化幅度来看,混合熔盐具有较好的热稳定性,并且氯化盐具有较大的比热容、导热系数和低黏度^[11],因此其在高温传热和蓄热方面有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 剑乔力, 葛新石. 太阳能热发电技术[J]. 自然杂志, 1996, 18(6): 344-348.
JIAN Qiao-li, GE Xin-shi. Solar thermal electric generating technology[J]. Chinese Journal of Nature, 1996, 18(6): 344-348. (in Chinese)
- [2] 郑宏飞, 王义春. 太阳能制氢技术[J]. 太阳能, 2002(3): 16-18.
ZHENG Hong-fei, WANG Yi-chun. Hydrogen production from solar energy[J]. Solar Energy, 2002(3): 16-18. (in Chinese)
- [3] 张建忠. HTS 高温载热体及其在化工生产中的应用[J]. 化工科技, 2000, 8(4): 52-54.
ZHANG Jian-zhong. High temperature molten salt and its application in chemical production[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2000, 8(4): 52-54. (in Chinese)
- [4] 梁红. 热传导液标准制定及实施的相关问题[J]. 林产工业, 2005, 32(4): 42-45.
LIANG Hong. The issue on formulation and implementation of heat transfer fluids standard[J]. China Forest Products Industry, 2005, 32(4): 42-45. (in Chinese)
- [5] 吴耀明, 苏明忠, 杜森林. 熔融盐研究进展[J]. 化工进展, 1995, 8(5): 5-7.
WU Yao-ming, SU Ming-zhong, DU Sen-lin. Status and development of molten salts[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1995, 8(5): 5-7. (in Chinese)
- [6] KEARNEY D, KELLY B, HERRMANN U, et al. Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field[J]. Energy, 2004, 29: 861-870.
- [7] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东, 等. 相变贮能——理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 410.
- [8] 高秀学. 三聚氰胺工艺中熔盐的再生和更换[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(3): 46-48.
GAO Xiu-xue. Regeneration and replacement of molten salt in production process of melamine[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2004, 2(3): 46-48. (in Chinese)
- [9] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 228-243.
- [10] 郭茶秀, 魏新利. 热能存储技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 234-289.
- [11] 陈则韶, 葛新石, 顾毓沁. 量热技术和热物性测定[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990: 168-169.

Preparation and Experimental Study on High Temperature Molten Salt

WU Yu-ting, ZHU Jian-kun, ZHANG Li-na, MA Chong-fang

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education and Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing Education Commission, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: To meet the requirement of high temperature of solar heat transfer and thermal storage, the industrial applications of the high temperature heat transfer materials were introduced and a new kind of high temperature molten salt based on sodium chloride, potassium chloride and magnesium chloride anhydrous was prepared. Thermal properties of the molten salt had been measured by differential scanning calorimeter and the experimental results showed that it was applicable to high temperature storage. DSC analysis showed that the high temperature molten salt had preferable thermal stability and it was one kind of perfect high temperature heat transfer materials.

Key words: molten salt; heat transfer material; solar energy

(上接第 56 页)

Preparation of Nanosized Photocatalyst InVO₄ and Its Photocatalytic Activity for Water Decomposition

XU Li-xian, LI Qun-wei, SANG Li-xia, MENG Sheng, DAI Hong-xing, MA Chong-fang

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: To improve the efficiency of photocatalytic water decomposition, nanosized photocatalyst InVO₄ was synthesized by template-directing self-assembling method. The crystal structures, morphologies, surface areas, and photon absorption of the synthesized InVO₄ were characterized by means of XRD, TEM, SEM, BET, and UV-vis techniques, respectively. The effects of precursor-to-template mol ratio, pH value, crystallization temperature, extraction, and calcination temperature have been investigated. And the abilities of visible light response of nano-InVO₄ and anatase TiO₂ have been compared. Results show that nano-InVO₄ with different crystal structures can be selectively obtained by changing the precursor-to-template ratio in the starting materials or by changing the calcination temperature. The ability of visible light response of nano-InVO₄ is greatly improved than that of anatase TiO₂, and it can evolve hydrogen from water in a rate of 16.6 mmol/(g·h) under UV light irradiation, which is far better than InVO₄ synthesized by solid-state method.

Key words: nanostructured materials; synthesis; photocatalysis; H₂O; decomposition; H₂