

文章编号:0254-0096(2018)02-0435-06

二元混合硝酸盐相图的预测及热物性实验研究

李 英, 吴玉庭, 鹿院卫, 陈 夏, 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,
传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 采用实验法对2个二元系 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系的相图进行预测, 得到2个二元系混合硝酸盐的共晶点。并对该共晶点组成材料进行 DSC 测试、TG 测试和成本分析, 研究结果表明作为高温蓄热传热材料 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐比 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐更具有显著优势, 有可能作为高温热载体应用于太阳能热电厂及核电发电厂。

关键词: 混合硝酸盐; 差式量热扫描仪; 热重分析; 共晶点

中图分类号: TK31

文献标识码: A

0 引 言

随着世界各地能源短缺的加剧, 各种可再生能源的利用在可持续发展中的作用日益重要。太阳能因其广泛性、清洁性、永久性、经济性等优势正成为最有前景的可再生能源之一。在太阳能的各种技术中, 聚光式太阳能热发电是一种大规模、具有商业可行性的、最具潜力的发电模式^[1-3]。太阳能高温蓄热技术是太阳能热发电的关键技术也是核心竞争优势。近些年来, 熔融盐因其熔点低、导热性好、使用温度范围宽、低蒸气压、良好的稳定性等诸多特性而受到人们的广泛关注^[4]。

国内外对熔盐作为传热蓄热介质的研究主要集中在二元混合硝酸盐 (60% KNO_3 + 40% NaNO_3 , Solar Salts) 和三元混合硝酸盐 (53% KNO_3 + 7% NaNO_3 40% NaNO_2 , Hitec) 上。从 20 世纪 80 年代起, Solar Salts 由于具有较高的热稳定性, 较低的成本和较高的熔点已成为太阳能发电 (CSP) 中一个极具吸引力的太阳能热发电传热蓄热介质^[5-7]。意大利 Archimede 项目^[8]和西班牙的 Gemasolar 双罐式光热发电系统^[9]等均使用该熔盐作为蓄热介质。Hitec 熔盐已成功应用于 2 MW 级 THEMIS CSP 电站^[10], 其热稳定性可达 454 $^{\circ}\text{C}$ ^[11], 短时间可高达 535 $^{\circ}\text{C}$ ^[12], 但其亚硝酸盐不稳定, 逐渐转化为硝酸

盐时会生成氮气。

熔点是传热蓄热材料的重要参数之一, 低熔点的盐在使用过程中具有防止管道堵塞和降低能耗等优点, 从而有必要开发低熔点且低成本的新型混合熔盐蓄热材料。国内外利用实验与相图计算相结合对熔盐做了大量的研究。Benes 等^[13]采用一种创新的封装技术对 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 系的 DSC 特性进行了研究, 绘制了该系的相图。王军涛等^[14]对三元体系 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 进行了相图预测及其热性能研究, 表明预测与试验测定值非常一致。

硝酸钙由于含有二价钙离子, 给整个硝酸盐体系带来不对称的影响, 其相关研究和计算也诸多不便, 因此其相图和热力学参数十分匮乏。通过实验测定来预测熔盐体系的共晶点是个很好的方法, 本文通过热分析测定 2 个二元系 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系的相图, 并对实验测定得到的共晶点组成材料进行了热力学性能研究和成本分析。

1 实验设备

1.1 实验设备

本实验使用德国耐驰公司生产的同步热分析仪 (STA-409PC) 测量混合硝酸盐的熔点、熔化潜热、比热容和热重曲线。该仪器兼有差示扫描量热

收稿日期: 2015-12-16

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2015CB251303); 北京市自然科学基金(3151001)

通信作者: 吴玉庭(1969—), 男, 博士、教授, 主要从事节能与可再生能源利用技术方面的研究。wuyuting@bjut.edu.cn

(DSC)功能和热重(TG)分析功能,能够在同一温度程序下将热重分析与差热分析结合为一体,可同时得到热重及差热信号。此外,本文使用由瑞士梅特勒-托利多仪器公司生产的精度为 1 mg 的精密天平来配制混合熔盐,使用超微粉碎机将固态混合物粉碎的同时也保证了样品的均匀混合。然而粉碎后的样品由于表面积增大,非常容易再次吸水,因此粉碎后的样品需置于干燥箱中恒温保存,以备实验时使用。

1.2 样品制备

实验所用样品均采用分析纯级别的试剂,按照摩尔比例配制,摩尔分数变化量为 5%,每种体系各制备 19 种样品,其具体的摩尔分数和质量分数见表 1。

表1 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系的配比
Table 1 Mass ratio of $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$

序号	$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 的摩尔分数	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔分数	$\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的质量比	$\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的质量比
1	0.95	0.05	0.91:0.09	0.92:0.08
2	0.90	0.10	0.82:0.18	0.85:0.15
3	0.85	0.15	0.75:0.25	0.78:0.22
4	0.80	0.20	0.67:0.33	0.71:0.29
5	0.75	0.25	0.61:0.39	0.65:0.35
6	0.70	0.30	0.55:0.45	0.59:0.41
7	0.65	0.35	0.49:0.51	0.53:0.47
8	0.60	0.40	0.44:0.56	0.48:0.52
9	0.55	0.45	0.39:0.61	0.43:0.57
10	0.50	0.50	0.34:0.66	0.38:0.62
11	0.45	0.55	0.30:0.70	0.34:0.66
12	0.40	0.60	0.26:0.74	0.29:0.71
13	0.35	0.65	0.22:0.78	0.25:0.75
14	0.30	0.70	0.18:0.82	0.21:0.79
15	0.25	0.75	0.15:0.85	0.17:0.83
16	0.20	0.80	0.11:0.89	0.13:0.87
17	0.15	0.85	0.08:0.92	0.10:0.90
18	0.10	0.90	0.05:0.95	0.06:0.94
19	0.05	0.95	0.03:0.97	0.03:0.97

按照表 1 比例制备混合熔盐样品,然后将配制后的熔盐放在马弗炉中加热至 300 °C,恒温时间为 24 h,以使混合物完全融化并混合均匀,待混合熔盐冷却后,对熔盐冷却形成的坚硬固态结晶盐进行超微粉碎,然后置于干燥箱中恒温保存,以备实验时使用。

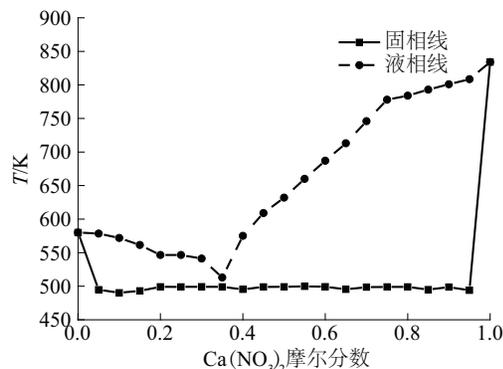
2 相图的测定

2.1 实验方案

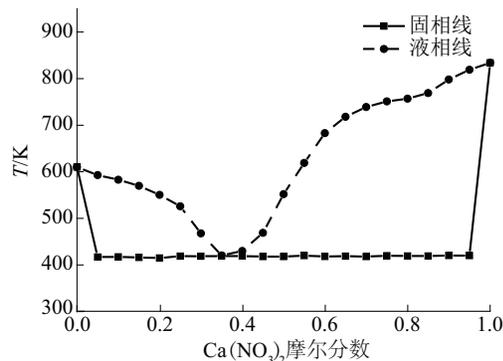
对处理好的样品,本实验采用同步热分析仪 STA-409PC,分别对其 DSC 曲线进行测试,测试采用铝坩埚,高纯氮气作为保护气,气流速率为 30 mL/min,温度程序设定为 30 °C—400 °C—30 °C,采用 3 次反复升降温。对得到的 DSC 曲线进行分析,将熔融峰的起始点作为固相点,熔融峰的终止点作为液相点,连接各组分比例的固相点和液相点,则分别得到该体系的固相线和液相线。

2.2 相图实验预测结果与讨论

图 1a 为 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系的实验相图,从图中



a. $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$



b. $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$

图1 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 相图

Fig. 1 The phase diagram of $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$

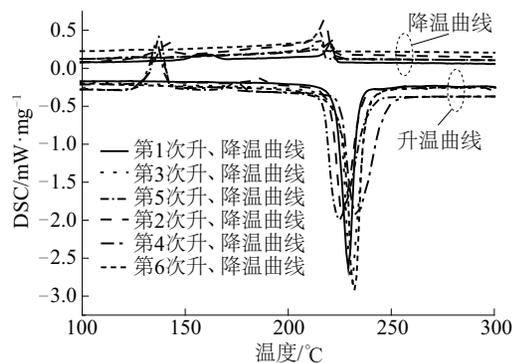
可看到,随着硝酸钙摩尔分数的升高, $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系熔盐的固相点呈先降低后升高的趋势,当硝酸钙的摩尔分数约为 35%时,混合物达到了共晶点,固相线则恒定在此温度线上,该二元系形成了简单的低共熔系。

图 1b 为 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系的实验相图,从图中可以看到,随着硝酸钙摩尔分数的升高, $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系熔盐的固相点呈先降低后升高的趋势,当硝酸钙的摩尔分数约为 35%时,混合物达到了共晶点,且明显低于图 1a 二元系共晶点,同样该体系也形成了简单的低共熔体。

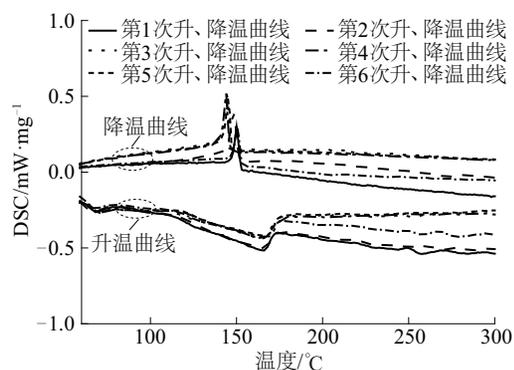
3 共晶点的热物性研究和成本分析

3.1 熔点测试

实验采用图 1 所述的 2 种共晶点熔盐方案进行混合硝酸盐的配制,每种方案配制的熔盐采用铝坩埚进行 6 次升降温 DSC 测试,如图 2 所示。对 6 条 DSC 曲线使用同步热分析仪进行分析后,可得相应熔融峰的起始点温度、峰值点温度、终止点温度、初晶点、潜热,峰的分析结果见表 2。



a. $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$



b. $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$

图 2 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curve of $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ molten salt with eutectic point

表 2 2 种共晶点熔盐 6 份随机样本的熔融峰分析

Table 2 Melting peak analysis of 6 random samples of 2 kinds of molten salt with eutectic point

质量比	样品	熔点/°C	峰值点/°C	终止点/°C	初晶点/°C	熔化潜热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	分解温度/°C
$\text{NaNO}_3\text{:Ca}(\text{NO}_3)_2$ =0.49:0.51	1	216.6	229.4	242.5	223.4	119.9	580.2
	2	215.6	228.9	243.2	221.5	118.9	565.7
	3	216.0	230.3	243.0	222.6	123.0	587.4
	4	213.1	230.0	240.5	223.5	120.3	576.1
	5	215.4	229.4	242.7	220.2	128.3	576.3
	6	217.8	229.7	244.3	220.6	128.0	550.7
	平均	215.8	229.6	242.7	222.0	123.1	572.7
$\text{KNO}_3\text{:Ca}(\text{NO}_3)_2$ =0.53:0.47	1	113.0	164.3	171.5	153.2	28.8	551.5
	2	118.8	163.5	174.6	152.2	28.4	569.7
	3	111.7	164.2	173.1	146.3	32.8	552.7
	4	122.4	165.0	174.9	146.1	30.0	569.1
	5	119.5	165.1	173.7	147.3	31.3	559.5
	6	116.0	162.9	173.4	151.2	28.4	563.9
	平均	116.9	164.2	173.5	149.4	30.0	561.1

从表 2 分析可知, $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的熔点约为 $216\text{ }^\circ\text{C}$, 初晶点为 $222.4\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融峰值点为 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 熔化终止点为 $240\text{ }^\circ\text{C}$, 潜热约为 123.1 J/g , 其熔点相对于 Solar Salt 而言无很大差距。 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的熔点为 $116.9\text{ }^\circ\text{C}$, 熔融峰值点为 $164.2\text{ }^\circ\text{C}$, 熔化终止点为 $173.5\text{ }^\circ\text{C}$, 初晶点为 $149.4\text{ }^\circ\text{C}$, 潜热约为 29.95 J/g , 熔化温度范围宽于 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系, 熔化潜热低于 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 体系, 相对于 Solar Salt 和 Hitec, 其熔点较低。

3.2 共晶点熔盐比热的测定与分析

本文采用同步热分析仪对蓝宝石标样在相同温度程序下进行测量, 运用比热比较法分析得到低熔点熔盐的比热容曲线, 如图 3 所示。

经拟合得到, $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐和 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的比热容与温度具有以下关系:

$$c_p = 36.76 - 0.402T + 0.0017T^2 - 3.146 \times 10^{-6} T^3 + 2.141 \times 10^{-9} T^4, 260\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 550\text{ }^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$c_p = 0.93534 + 2.38 \times 10^{-3} \times T, 180\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 500\text{ }^\circ\text{C} \quad (2)$$

由式(1)、式(2)可看出, $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的平均比热容为 $1.750\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 和常用的 Solar Salt (平均比热容为 $1.50\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$)^[15] 和 Hitec (平均比热容为 $1.34\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$)^[15] 盐相比, 其具有相

对较高的比热容, 而 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的平均比热容为 $1.484\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 其比热容相对于常用的 Solar Salt 较低, 但高于 Hitec (平均比热容为 $1.400\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$) 盐^[16]。

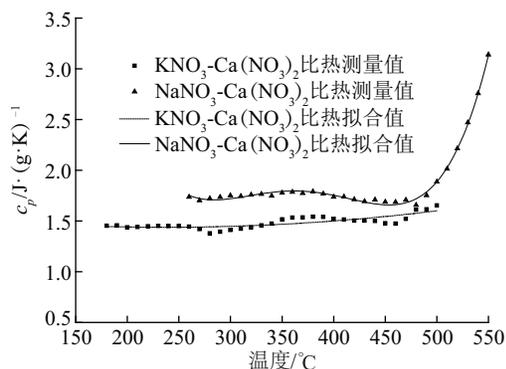


图 3 共晶点熔盐的比热容

Fig. 3 Specific heat curve of molten salt with eutectic point

3.3 共晶点熔盐蓄热成本的估算

熔盐的蓄热成本可分为显热蓄热成本和潜热蓄热成本, 对比表 3 可发现, 2 种共晶点熔盐的显热蓄热成本明显低于其潜热蓄热成本。由于市场上所售的硝酸钾的价格 ($4.5\text{ }¥/\text{kg}$) 高于硝酸钠 ($2.8\text{ }¥/\text{kg}$), $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的显热蓄热成本高于 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。相比于常见蓄热材料 (Solar salt 蓄热成本为 $5.8\text{ }¥/\text{kWh}$ ($37.113\text{ }¥/\text{kWh}$) 和 Hitec 蓄热成本为 $10.7\text{ }¥/\text{kWh}$ ($68.464\text{ }¥/\text{kWh}$)^[17], 2 种共晶点熔盐的成本较低。

表 3 共晶点熔盐蓄热成本

Table 3 Cost of heat storage for molten salt with eutectic point

蓄热类型	混合熔盐	价格/ $¥\cdot\text{kg}^{-1}$	蓄热密度/ $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$	蓄热成本/ $¥\cdot(\text{kWh})^{-1}$
潜热蓄热	$\text{NaNO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=0.49:0.51$	2.87	0.034	84.4
	$\text{KNO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=0.53:0.47$	4.72	0.008	590.0
显热蓄热	$\text{NaNO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=0.49:0.51$	2.87	0.141	20.35
	$\text{KNO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2=0.53:0.47$	4.72	0.157	30.06

4 结 论

1) 2 个二元系 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系的相图可通过实验得到。经过实验和分析可看出, 不同的混合比例配制出的混合硝酸盐达到的共晶效果不一致, 达到一定的混合共晶态需要一定的配制比例。

2) $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的熔点相对于

Solar Salt 而言, 无很大差距。 $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点熔盐的熔点较低 ($116.9\text{ }^\circ\text{C}$), 相对于 Solar Salt 和 Hitec 盐, 具有较宽的液态温度范围。

3) 从蓄热成本来看, 2 种共晶点熔盐的显热蓄热成本均低于常用的 Solar salts 和 Hitec 盐, 主要是由于它具有相对较高的比热和较宽的液态温度范围导致的。可见, 增大比热容及液态温度范围可有效降低蓄热成本。

4) 2种熔盐尽管熔点、初晶点等存在较大差距, 但热分解温度、比热容、成本相差不大, 均具有良好的热稳定性。

5) 作为高温蓄热传热材料, 综合考虑熔点、初晶点、比热容及显热蓄热成本等因素, $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点盐比 $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 共晶点盐更具有显著优势, 有可能作为高温热载体应用于太阳能热电厂及核电发电厂。

[参考文献]

- [1] Badcock J, Lenzen M. Subsidies for electricity generating technologies: A review [J]. *Energy Policy*, 2010, 38(9): 5038—5047.
- [2] Thirugnanasambandam M, Iniyan S, Goic R. A review of solar thermal technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 312—322.
- [3] Solangi K H, Islam M R. A review on global solar energy policy [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(4): 2149—2163.
- [4] 谢刚, 谭学余. 熔融盐理论与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998, 6—7.
- [4] Xie Gang, Tan Xueyu. Molten salt theory and application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998, 6—7.
- [5] Kearney D. Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field [J]. *Energy*, 2004, 29(5-6): 861—870.
- [6] Mar R W, Kramer C M. Pressure-temperature-composition relationships for heated draw salt systems [J]. *Solar Energy Materials*, 1981, 5(1): 71—79.
- [7] 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.
- [8] Italy Archimede project [EB/OL]. http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=19S, 2015-12-11.
- [9] Gemasolar dual tank solar thermal power generation system in Spain [EB/OL]. http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=40S, 2015-12-11.
- [10] Drouot L P, Hillairet M J. The themis program and the 2500 kW themis solar power station at Targasonne [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1984, 106(1): 83—89.
- [11] Alexander J, Hindin S G. Phase relations in heat transfer salt systems [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1947, 39(8): 1044—1049.
- [12] Kearney D, Kelly B. Assessment of a molten heat transfer fluid in a parabolic trough solar field [J]. *Solar Energy Engineering*, 2003, 125(1): 170—176.
- [13] Benes O, Konings R J M, Wurzer S, et al. ASC study of the $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ system using an innovative encapsulation technique [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 509: 62—66.
- [14] 王军涛, 王文磊. 三元体系 $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 相图预测及其热性能研究 [J]. *功能材料*, 2014, 45(15): 15036—15040.
- [14] Wang Juntao, Wang Wenlei. Phase diagram prediction of $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ternary system and its thermodynamic performance [J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(15): 15036—15040.
- [15] Zavoico A B. Solar power tower design basis document [R]. Sandia: Sandia National Laboratories, 2001.
- [16] Coastal Chemical Co., L. L. C. HITEC heat transfer salt [M]. Houston: Brenntag Company, 1—10.
- [17] 沈向阳, 丁静, 彭强, 等. 高温熔盐在太阳能热发电中的应用 [J]. *广东化工*, 2008, 34(11): 49—52.
- [17] Shen Xiangyang, Ding Jing, Peng Qiang, et al. Application of high temperature molten salt to solar thermal power [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2008, 34(11): 49—52.

PHASE DIAGRAM PREDICTION OF BINARY MIXED NITRATE AND EXPERIMENTAL STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTY

Li Ying, Wu Yuting, Lu Yuanwei, Chen Xia, Ma Chongfang

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education, Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing Municipality, Beijing 100124, China)

Abstract: The phase diagrams of two binary system of $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ were predicted by using experimental method, and the eutectic points of two binary mixed nitrates were obtained. The differential scanning calorimetry (DSC) test, thermal gravimetric (TG) analysis and cost analysis of the eutectic point materials were carried out. The research results showed that as high-temperature heat storage materials, $\text{KNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ eutectic point molten salt has more significant advantages than $\text{NaNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ eutectic point molten salt, which is possible to be used as high temperature heat carrier for solar thermal power plant and nuclear power plant.

Keywords: mixed nitrate; differential scanning calorimetry; thermal gravimetric analysis; eutectic point