

氯离子对 Solar Salt 熔盐热物性及腐蚀性的影响

杜宝强^{1,2}, 王怀有^{1,3}, 李锦丽^{1,3}, 赵有璟^{1,3}, 王 敏^{1,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院盐湖资源化学实验室, 西宁 810008)

摘 要: 为研究 Cl⁻ 对 Solar Salt (60% NaNO₃-40% KNO₃, 质量分数) 混合熔盐热物性及腐蚀性的影响, 以 Solar Salt 二元混合熔盐为基础, 向其中添加 Cl⁻, 对不同 Cl⁻ 含量的混合硝酸熔盐, 研究其热物性和腐蚀性。结果表明, 当 Solar Salt 熔盐内 Cl⁻ 含量小于 0.75% 时, 熔盐的熔点、相变潜热和分解温度变化较小; 当 Solar Salt 熔盐内 Cl⁻ 含量大于 0.25% 时, 熔盐的热稳定性变差; 当 Solar Salt 熔盐内 Cl⁻ 含量小于 0.75% 时, 熔盐对铁片的腐蚀性较小。

关键词: 混合硝酸盐; 热物性; 腐蚀性; 氯离子

中图分类号: TQ13

文献标识码: A

0 引 言

传蓄热技术是太阳能光热发电的重要技术, 常用的传蓄热介质主要有水、导热油、金属、空气、混合熔盐、混凝土等^[1-3]。水的蒸汽压力较高, 导热油上限温度低, 金属安全性能差, 空气储热性差, 混凝土储热成本高, 皆不适合作为储热材料。

硝酸熔盐有其优异的特性, 与其他熔盐相比导热性能好、无毒、腐蚀性低等优点, 并且, 与传统的导热油相比, 硝酸熔盐具有使用温度范围广、比热容高、粘度低等优点^[4], 特别是近年来随着石油价格的升高和世界各国对能源的需求的激增, 太阳能光热发电逐渐受到世界各国的关注, 高温硝酸熔盐作为传热蓄热介质应用极为广泛。目前, 最常用的硝酸熔盐体系有二元混合硝酸盐 Solar Salt (NaNO₃-KNO₃ 质量比 6:4) 和三元混合硝酸盐 Hitec (KNO₃-NaNO₃-NaNO₂ 质量比 53:7:40)^[5,6]。二元硝酸盐的熔点高, 使用过程中容易发生“冻管”。三元熔盐的熔点低, 但上限温度也低, 实际操作中, 由于所用原料的纯度不同, 原料中各种杂质离子的含量不同, 导致得出的结论相差较大。张宏韬等^[7]研究纯度对 Solar Salt 熔盐的热物性的影响; 倪海鸥等^[8]研究 SO₄²⁻ 对质量比为 1:1 的 NaNO₃-KNO₃ 熔盐结构的影响, 并进行分析, 但这些研究仅仅停留在总

体离子和结构上, 对单一离子对硝酸熔盐热物性和腐蚀性的研究极少。

本文研究 Cl⁻ 对 Solar Salt 熔盐热稳定性及腐蚀性能的影响, 以 6:4 (质量比) 的 NaNO₃/KNO₃ 的混合熔盐为基础, 向其中添加 Cl⁻, 通过 DSC-TG 分析、常温 XRD 等手段, 分析 Cl⁻ 对 Solar Salt 熔盐使用温度范围、相变潜热、热稳定性和腐蚀性的影响。

1 实 验

1.1 主要实验试件和试剂

KCl、NaNO₃、KNO₃ (皆为分析纯, 青海盐湖化工有限公司) 和 304 铁片。

1.2 主要实验仪器

真空马弗炉 (ZSX-6-14, 西尼特科技有限公司), 电子天平 (S201 型, 德国 Sartorius 公司), 恒温干燥箱 (DHG-9023, 济南海博仪器有限公司), X 射线衍射 (XRD) (X'pert Pro 塞默飞), 同步差示扫描量热-热重分析仪 (SDT) (SDT Q600, 美国热电公司), 等离子体发射光谱仪 (ICAP) (ICAP 6500 DUO, 美国热电公司)。

1.3 样品制备

1.3.1 原料的预处理

对分析纯的 NaNO₃、KNO₃ 和 KCl 进行重结晶,

收稿日期: 2016-07-04

基金项目: 中国青海省自然科学基金面上项目 (2014-ZJ-909); 国家自然科学基金青年项目 (21601197); 中国科学院青海盐湖研究所青年引导基金 (Y560291145)

通信作者: 王 敏 (1966—), 女, 学士、研究员、硕士生导师, 主要从事盐湖资源综合利用方面的研究。marliy002@163.com

以去除大部分杂质离子和水不溶物。将重结晶所得到的 NaNO_3 、 KNO_3 和 KCl 进行干燥处理,脱去硝酸盐和 KCl 因为在空气中受潮吸收的水分,一般自由水易去除,但 NaNO_3 吸水较为严重,易形成结晶,因此实验前要对 NaNO_3 、 KNO_3 和 KCl 进行脱水处理。将 NaNO_3 、 KNO_3 和 KCl 放在干燥的烘箱中干燥 24 h,一般调节烘箱温度约为 100 ℃。用密封袋将烘干的 NaNO_3 、 KNO_3 和 KCl 保存在干燥器中待用^[7]。

1.3.2 熔盐制备

将预处理过的 NaNO_3 、 KNO_3 和 KCl 按比例取适量混合,搅拌均匀,然后在研钵内充分研磨,待混合均匀后,倒入刚玉坩埚,放入马弗炉中 300 ℃ 加热 4 h^[8],取出样品放入干燥器中冷却到室温后进行粉碎研磨,最终得到粉末状熔盐产品^[9]。

未添加 Cl^- 的 Solar Salt 熔盐为 NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 6:4 的二元混合物,记为 1 号样品。保持 Na^+/K^+ 质量比不变(恒定为 6:4),分别向混合物中添加 0.25%、0.50%、0.75% 和 1.0% 的 Cl^- ,记为 2,3,4,5 号样品。实验各试样的组分配比,如表 1 所示。

表1 熔盐配制表

Table 1 Material compositions in the experiment			
序号	$m_{\text{NaNO}_3}/\text{g}$	$m_{\text{KNO}_3}/\text{g}$	m_{KCl}/g
1	18.0000	12.0000	0
2	18.0336	11.8086	0.1577
3	18.0674	11.6167	0.3159
4	18.1013	11.4238	0.4748
5	18.1354	11.2303	0.6343

1.3.3 研究方法

采用等离子体发射光谱仪和化学分析法,测定样品中的各种离子的含量。研究研究 Solar Salt 氯离子含量为 0%、0.25%、0.50%、0.75% 和 1.00% 的热物性及腐蚀性能,热稳定循环和腐蚀时间为 24 h×24,循环温度为 500 ℃。

2 实验结果与讨论

2.1 样品成分分析

利用重结晶法对分析纯 NaNO_3 、 KNO_3 提纯,并对重结晶前后的 NaNO_3 、 KNO_3 样品进行成分分析,结果如表 2 所示。由表 2,观察得出,提纯后的

NaNO_3 、 KNO_3 杂质离子和水不溶物含量明显减少,提纯前,样品中杂质离子尤以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 含量最高,其次为 Mg^{2+} ; 计算得出,未提纯 NaNO_3 样品中, Cl^- 含量为 SO_4^{2-} 含量的 9.45 倍,为 Mg^{2+} 含量的 1228.6 倍;未提纯 KNO_3 样品中, Cl^- 含量为 SO_4^{2-} 含量的 0.78 倍,为 Mg^{2+} 含量的 7.14 倍。提纯后, NaNO_3 样品中 Cl^- 含量为 SO_4^{2-} 含量的 6.25 倍, Mg^{2+} 含量测定不出,但 NaNO_3 提纯后 Cl^- 含量为提纯前的 0.0145 倍;提纯后, KNO_3 样品中 Cl^- 含量为 SO_4^{2-} 含量的 12 倍, Cl^- 含量为 Mg^{2+} 含量的 17.1 倍,但为 KNO_3 提纯前 Cl^- 含量的 0.6 倍,故提纯后 NaNO_3 和 KNO_3 样品中,杂质离子 Cl^- 的量急剧减少,关于 Cl^- 含量对 Solar Salt 熔盐的热稳定性及腐蚀性的影响,值得研究。

表2 样品组成成分分析

Table 2 Compositions of raw material				
离子	组成/%			
	NaNO_3 (分析纯)	KNO_3 (分析纯)	NaNO_3 (提纯后)	KNO_3 (提纯后)
Cl^-	8.6×10^{-1}	2×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.2×10^{-2}
SO_4^{2-}	9.1×10^{-2}	2.6×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}
Mg^{2+}	7.0×10^{-4}	2.8×10^{-3}	—	7.0×10^{-4}
K^+	1.2×10^{-3}	—	—	—
NH_4^+	1.0×10^{-1}	6.3×10^{-3}	3.7×10^{-2}	3.6×10^{-2}
水不溶物	2.7×10^{-1}	2.4×10^{-1}	6.7×10^{-2}	—

注: DSC-TG 测试,升温速率为 5 ℃/min。

2.2 DSC-TG 分析

由图 1 和图 2 可看出,随着 Solar Salt 熔盐中 Cl^- 含量的升高,熔盐的熔点有所升高,由 217.2 ℃ 升高到 228.4 ℃ (Solar Salt+1% Cl^-), 升高 11.2 ℃; 其相变潜热有轻微变动,基本稳定在 118 J/g; 随着 Solar Salt 熔盐内 Cl^- 含量的升高,其分解温度会有轻微增大,但基本稳定维持在 595 ℃。

2.3 XRD 分析

图 3 是不同 Cl^- 含量 Solar Salt 熔盐的 XRD 衍射谱图。可看出,即使在添加 1% Cl^- 的 Solar Salt 二元混合熔盐 XRD 谱图中也未找到 NaCl 或 KCl 的谱峰。由于熔盐中 Cl^- 含量较少,且均匀地散布在 $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ 晶体中,形成固溶体,自身未团聚结晶,所以自身不产生谱峰。

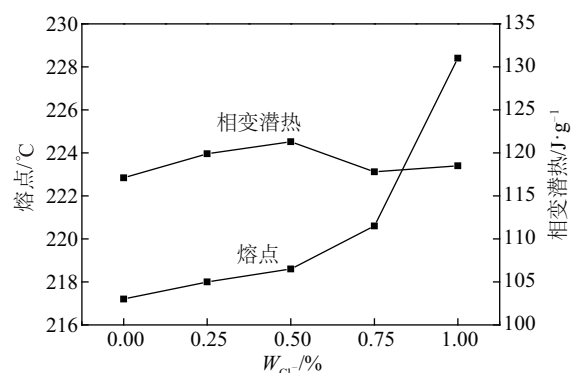


图1 不同氯离子含量, Solar Salt 熔盐的熔点和相变潜热
Fig.1 Melting point, latent heat capacity of Solar Salt molten salts with different contents of Cl^-

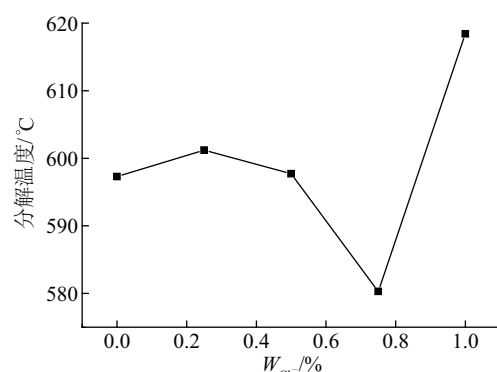


图2 不同氯离子含量, Solar Salt 熔盐的分解温度
Fig. 2 Upper limitation temperature of Solar Salt molten salts with different contents of Cl^-

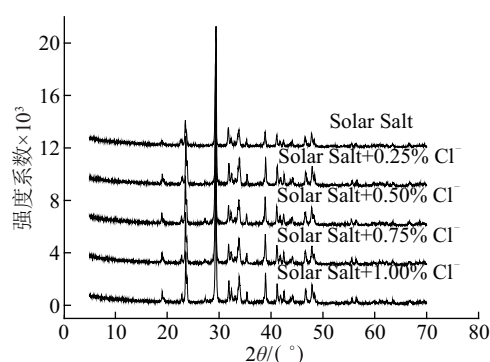


图3 常温条件下, 不同氯离子含量 Solar Salt 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of Solar Salt molten salts with different contents of Cl^- at room temperature

2.4 熔盐热稳定性

Solar Salt 二元熔盐热稳定性如图 4 所示。不同 Cl^- 含量的 Solar Salt 二元熔盐, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 循环 $24\text{ h}\times 24$ 后, 熔盐失重分别为 72.89% (Solar Salt+ $0.25\%\text{ Cl}^-$),

85.33% (Solar Salt+ $0.50\%\text{ Cl}^-$), 85.40% (Solar Salt + $0.75\%\text{ Cl}^-$), 95.55% (Solar Salt+ $1.00\%\text{ Cl}^-$), Solar Salt 熔盐循环 $24\text{ h}\times 24$ 后失重为 40.11% , 相比之下, 含添加 Cl^- 的 Solar Salt 熔盐热稳定性变差, 并且, 随着添加量的增加, 熔盐失重增加, 由此可见, 氯离子对 Solar Salt 熔盐的热稳定性影响极大。

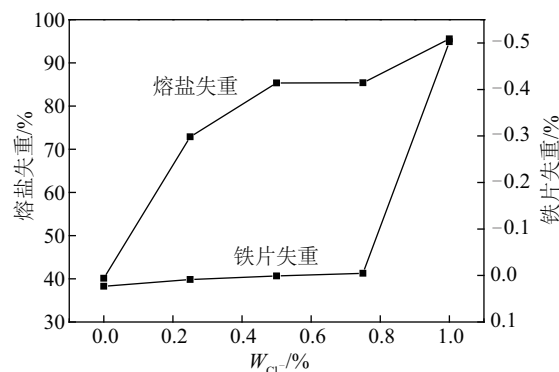


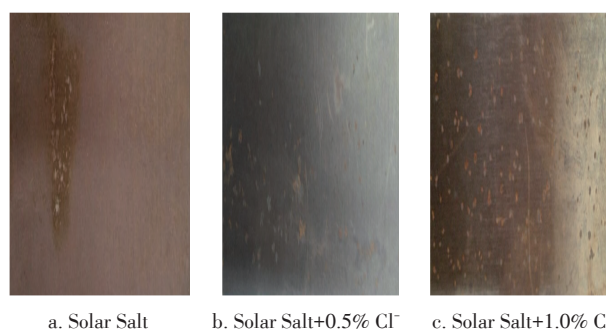
图4 放置 24 d 后, 不同氯离子含量的 Solar Salt 熔盐的热稳定性及腐蚀曲线

Fig. 4 Thermal stability and corrosion kinetic of Solar Salt molten salts with different contents of Cl^- after 24 days

2.5 熔盐的腐蚀性

高温硝酸盐流体在太阳能光热发电设备中流动时, 其与所处的容器接触必然引起腐蚀, 这个问题对于光热发电系统的安全与稳定十分重要。故研究不同 Cl^- 含量的 Solar Salt 熔盐对 304 铁片的腐蚀特性, 考察 Cl^- 对熔盐腐蚀性能的影响显得极为重要。

不同 Cl^- 含量的 Solar Salt 熔盐对 304 铁片的腐蚀如图 5 所示。观察得出, 铁片在熔盐中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 放置 24 d 后, 当 Solar Salt 二元熔盐内 Cl^- 含量较低



a. Solar Salt b. Solar Salt+0.5% Cl^- c. Solar Salt+1.0% Cl^-

图5 放置 24 d 后, 不同氯离子含量 Solar Salt 熔盐对铁片的腐蚀

Fig. 5 Corrosion of Solar Salt molten salts with different contents of Cl^- after 24 days

(<0.75%)时,熔盐对铁片的腐蚀较轻,几乎可忽略不计。当 Solar Salt 熔盐内 Cl^- 含量为 1.0% 时,铁片失重较为严重,达到了 0.5%,并且锈蚀相对提纯后 Solar Salt 熔盐(1号样品)对铁片的侵蚀较为严重,铁片表面锈蚀点较多,如图 5 所示。

Solar Salt 熔盐中不存在水分,排除发生电化学的可能性。能产生高温氯化腐蚀的如 NaCl 、 KCl 等氯盐。在高温条件下这些含氯化物,会产生 Cl_2 和 HCl ,直接侵蚀铁片;另一方面,铁片还会和 O_2 发生反应,生成 FeO 、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ^[10]。

Solar Salt 熔盐内 Cl^- 含量较高(>1.0%)时,熔盐中 KCl 或 NaCl 和铁片表面氧化膜发生如式(1)所示,生成 Cl_2 ,接着 Cl_2 通过氧化膜和 Fe 发生反应如式(2)所示,生成 FeCl_3 ,接着 FeCl_3 和 O_2 发生反应如式(3)所示,生成 Cl_2 ,反应式(2)和式(3)循环往复地进行,直至 Cl_2 消耗殆尽,所以, Solar Salt 熔盐的腐蚀性和其含有的 Cl^- 含量有关,随着 Solar Salt 熔盐 Cl^- 含量的增加,其腐蚀性逐渐增强。



(1)



(2)



(3)

3 结 论

1) 当 Solar Salt 熔盐中 Cl^- 含量小于 0.75% 时, Cl^- 对熔盐熔点、相变潜热和分解温度有轻微的影响。

2) 当 Solar Salt 熔盐中 Cl^- 含量大于 0.25% 时, Cl^- 对熔盐热稳定性影响较大,熔盐热稳定性极差。

3) 当 Solar Salt 熔盐中 Cl^- 含量小于 0.75%, Cl^- 对熔盐热腐蚀性影响较小,可忽略不计。

总之,原料中 Cl^- 含量对熔盐的使用温度范围、相变潜热影响较小,对熔盐的腐蚀性也较小,但对熔盐的热稳定性影响较大,故制取 Solar Salt 熔盐的原料(NaNO_3 、 KNO_3)纯度应尽可能高,以延长熔盐的使用寿命。

通过对 Solar Salt 熔盐中 Cl^- 含量对熔盐热物性和腐蚀性的研究,为进一步研究其他离子对硝酸熔盐热物性和腐蚀性打下了基础,并且为硝酸熔盐标准的制定提供了参考。

[参考文献]

- [1] 李石栋, 张仁元, 李 风, 等. 储热材料在聚光太阳能热发电中的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(11): 51—55.
- [1] Li Shidong, Zhang Renyuan, Li Feng, et al. Research progress in thermal storage materials applied in concentrating solar power[J]. Materials Review, 2010, 24(11): 51—55.
- [2] 王 辉. 太阳能光热发电系统中储热材料研究进展[J]. 电力与能源, 2013, (3): 399—400.
- [2] Wang Hui. Research progress of solar energy storage materials in thermal power generation system[J]. Science & Technology Information, 2013, (3): 399—400.
- [3] 赵 倩, 王俊勃, 宋宇宽, 等. 熔融盐高储热材料的研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(11): 5—8.
- [3] Zhao Qian, Wang Junbo, Song Yukuan, et al. Research progress in high heat storage material of molten salt[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(11): 5—8.
- [4] Kearney D, Hermann B, Nava P, et al. Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2003, 125(2): 170—176.
- [5] Janz G J, Truong G N. Melting and premelting properties of the KNO_3 - NaNO_2 - NaNO_3 eutectic system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1983, 28(2): 201—202.
- [6] Bradshaw R W, Carling R W. A review of the chemical and physical-properties of molten alkali nitrate salts and their effect on materials for solar central receivers [R]. Sandia National Laboratories, SAND87-8005, 1987.
- [7] Zhang Hongtao, Zhao Youjing, Li Jinli, et al. Preparation and thermal properties of high-purified molten nitrate salt materials with heat transfer and storage[J]. High Temperature and Material Process, 2015, 34(8): 839—846.
- [8] 倪海鸥, 孙 泽, 黄 龙, 等. 杂质 SO_4^{2-} 对混合硝酸盐结构的影响分析[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 210—214.
- [8] Ni Haiou, Sun Ze, Huang Long, et al. Influence of SO_4^{2-} on the structure of mixed nitrate salts[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(2): 210—214.
- [9] 吴玉庭, 王 涛, 马重芳, 等. 二元混合硝酸盐的配制及性能[J]. 太阳能学报, 2012, 33(1): 148—152.
- [9] Wu Yuting, Wang Tao, Ma Chongfang, et al.

- Preparation and experimental study of binary nitrate salts [J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2012, 33(1): 148—152.
- [10] 孙李平. 太阳能高温熔盐优选及腐蚀特性实验研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2007.
- [10] Sun Liping. Experimental research on molten salt corrosion property and optimization [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007.

EFFECT OF CHLORIDE ION ON THERMAL PHYSICAL PROPERTIES AND CORROSION OF SOLAR SALT

Du Baoqiang^{1,2}, Wang Huaiyou^{1,3}, Li Jinli^{1,3}, Zhao Youjing^{1,3}, Wang Min^{1,3}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Effect Utilization of Salt Lake Resources, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: In order to study the effect of Cl^- on the thermal physical properties and corrosion of Solar Salt mixed molten salt (60% NaNO_3 -40% KNO_3 , mass fraction), Cl^- was added to the Solar Salt binary mixed molten salt, the mixed nitrate salt with different Cl^- content was used to study its thermal physical properties and corrosion. The results show that when the Cl^- content of the Solar Salt molten salt is less than 0.75%, the melting point, latent heat of phase change and decomposition temperature of the molten salt change less; When the Cl^- content in the Solar Salt molten salt is more than 0.25%, the thermal stability of the molten salt is deteriorated; When the Cl^- content of the Solar Salt molten salt is less than 0.75%, the molten salt is less corrosive to the iron piece.

Keywords: mixed nitrate; thermal properties; corrosion; Chloride ions