

文章编号:0254-0096(2018)07-1815-07

五元氯化物熔盐的制备及其传蓄热性能

刘 波¹, 魏小兰¹, 彭 强², 丁 静³, 杨建平¹

(1. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; 2. 广东药学院化学与化工学院, 中山 528458;
3. 中山大学工学院, 广州 510006)

摘 要: 在四元低共熔盐 NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂基础上制备出含 Li 五元氯化物熔盐材料, 采用差示扫描量热法 (DSC) 确定含 Li 五元氯化物熔盐低共熔点和组成, 测定其热物性、热稳定性, 研究该熔盐对铁基 AISI 316L、310S、321 不锈钢和镍基 Inconel 625 合金的腐蚀性。结果显示, 该熔盐熔点为 356.5 °C, 相变潜热为 150.9 J/g; 熔盐液体在 650 °C 的比热为 1.208 J/(g·K)、密度为 1.699 g/cm³、黏度为 2.56 cp、热扩散系数为 0.0104 mm²/s、导热系数为 0.0213 W/(m·K); 封闭容器中, 五元熔盐高温稳定性较好; 在低氧分压下, 对上述几种合金的腐蚀性按 310S、321、316L、Inconel 625 顺序依次减小。

关键词: 五元氯化物熔盐; 热物性; 稳定性; 腐蚀性

中图分类号: TK123

文献标识码: A

0 引 言

太阳能热发电是太阳能利用的重要方式。传蓄热系统是太阳能热发电的重要组成部分。传蓄热系统中运行的高温传蓄热材料性质的优劣不仅直接影响太阳能热发电系统的效率和成本^[1,2], 还对核能发展和工业余热回收具有重要影响^[3]。

常用熔盐传蓄热材料包括碳酸盐、氯化物、氟化物和硝酸盐^[4]。氯化物熔盐以其来源广泛、成本低廉、储热密度高等优点, 成为近年来国内外学者广泛关注的对象^[5-10]。美国核动力 Idaho 国家实验室^[11]研究了熔点 708 K 的 KCl-MgCl₂ 体系; 北京工业大学孙李平等^[12]研究了 MgCl₂-NaCl-KCl 体系, 但上述体系的熔点都较高。亚利桑那大学 Kuravi 等^[13]研究了 NaCl-KCl-ZnCl₂、NaCl-KCl-AlCl₃、NaCl-KCl-FeCl₃ 低共熔盐体系, 实验证明这 3 个体系在 600 °C 下均会沸腾。

本课题组在相图指导下, 分别制备了二元 NaCl-CaCl₂、三元 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 和四元 NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂ 低共熔盐材料^[14-16]。为进一步降低熔点, 本文以熔点为 385 °C 的四元 NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂ 低共熔盐为基础, 通过添加第 5 种组分 LiCl 制备五

元低共熔盐。因该体系拥有不止 1 个低共熔点, 基于传蓄热材料低成本要求, 本文以五元氯化物体系中 LiCl 含量较少的低共熔组成为指导, 制备熔点更低的五元氯化物传蓄热材料。由于缺乏该五元体系相图^[17], 首先须确定其低共熔组成, 本文采用差示扫描量热法 (DSC) 确定五元体系的低共熔组成和熔点。

1 实 验

1.1 五元氯化物传蓄热材料的制备及低共熔点和相变潜热的确定

实验选用的无水 NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂ 和 LiCl 均为分析纯试剂。在四元氯化物低共熔盐组成基础上, 依次添加物质的量之比为 1%~20% 的 LiCl, 制备 20 个混合盐试样, 分别于马弗炉中加热至 600 °C 静态熔融 3 h, 使组分盐充分混合。试样经冷却、粉碎、研磨后装入密封袋, 置于干燥皿中贮存。采用德国耐池公司 STA 499C 同步热分析仪, 分别测量 20 个样品的 DSC 曲线。测量时, 采用氧化铝坩埚盛样, N₂ 气氛保护, 以 20 °C/min 速率升温至 800 °C, N₂ 流量为 100 mL/min。根据热流曲线上的吸热峰位置和数量, 确定低共熔盐的组成; 根据

收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(U1507121; 51376067); 国家自然科学基金重点项目(51436009)

通信作者: 魏小兰(1964—), 女, 博士、教授, 主要从事高温熔盐材料方面的研究。xlwei@scut.edu.cn

吸收峰的起始温度和峰面积,确定低共熔盐的熔点和相变潜热。

在确定低共熔盐的组成后,采用静态熔融法制备五元氯化物传热蓄热熔盐材料,并对该熔盐材料进行熔点、相变潜热、液体比热、密度、黏度、热扩散系数和导热系数等热物性数据测量,同时进行高温热稳定性与腐蚀性的研究。

1.2 熔盐的热物性测量

采用 Linseis 公司 Linseis LFA 1000 型激光导热仪,测量熔盐材料的热扩散系数、导热系数和比热。采用日本东京株式会社的回转振动-高温熔体黏度仪测量熔盐高温黏度。采用 RSD-06 型熔体物性综合测定仪,基于阿基米德法测量熔盐密度。

1.3 熔盐稳定性研究

1.3.1 熔盐在恒温条件下的热稳定性

采用监测恒温条件下,熔盐质量随时间变化的方法,研究熔盐静态蓄热稳定性。将盛有 30 g 熔盐的加盖(限制蒸发)和不加盖(不限制蒸发)氧化铝坩埚同时置于马弗炉内,400 °C 下恒温 15 h,期间每隔 3 小时分别取出冷却称量,以质量损失率对时间的关系作图。之后分别在 450、500、550、600 °C 下重复实验,得到不同温度下的恒温质量损失曲线。

1.3.2 熔盐蓄放热性能实验

采用监测熔盐步冷热循环过程温度随时间变化的方法,研究熔盐动态蓄放热稳定性。将 30 g 熔盐置于马弗炉中,250 °C 程序升温 120 min 至 600 °C,经 120 min 降至 250 °C,多次重复循环。利用工控软件(MCGS)每隔 1 秒在线采集坩埚内熔盐的温度数据。10 个周期后,以温度对熔盐循环时间的关系作图,得到熔盐的冷热循环曲线。稳定的熔盐在多次升降温的过程中应保持熔化温度和凝固温度基本不变。

1.4 熔盐腐蚀性的研究

取不同型号的铁基 AISI 316L、310S 和 321 不锈钢,以及镍基 Inconel 625 (In625)合金片切割成尺寸为 12 mm×10 mm×2 mm 片材,用型号由粗到细的砂纸依次打磨。经丙酮、无水乙醇、去离子水洗涤然后干燥称重。将干燥的合金片置于低共熔盐中,在坩埚加盖(低氧分压)和不加盖(高氧分压)的状态下分别于 400、500、600 °C 下腐蚀 40 h。取出金属片,经超声水洗、碱洗和酸洗标准操作,分别得金

属氧化膜中疏松氧化物、酸性氧化物和碱性氧化物的质量损失量。

2 结果与讨论

2.1 五元氯化物低共熔盐的组成、熔点和相变潜热的确定

在 NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂ 低共熔盐组成的基础上,添加 1%~20% 的 LiCl 制备混合盐试样,并测定其 DSC 曲线。结果发现,当 LiCl 的物质的量添加量为 2% 和 5% 时,样品的 DSC 曲线均仅有一个吸热峰,如图 1 所示。其他试样的 DSC 曲线均有多个吸热峰,而且熔点均很高,说明其他试样不是低共熔组成。由图 1 可知,虽然添加 2% LiCl 试样的 DSC 曲线仅有 1 个吸热峰,但其熔点为 366.6 °C 高于添加 5% LiCl 试样 356.5 °C 的熔点,说明添加 5% LiCl 试样极可能是低共熔盐。按该组成制备熔盐材料,记为五元氯化物熔盐材料,由吸热峰计算出该熔盐材料的相变潜热为 150.9 J/g。

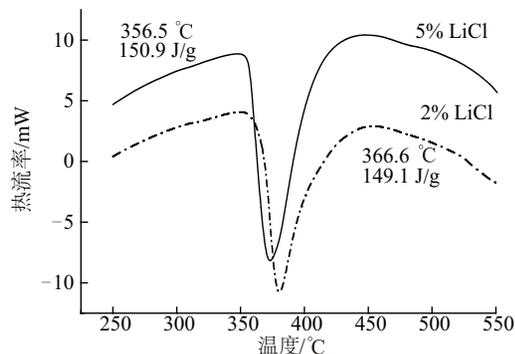


图1 不同LiCl添加量五元混合盐的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of quinary mixed melt salts with different LiCl additions

2.2 五元氯化物熔盐材料的热物性测定

按 1.2 节所述方法分别测量并得到熔盐液体的比热、密度、黏度、热扩散系数和导热系数随温度的变化,如图 2 所示。在 400~650 °C 范围内,熔盐液体的比热为 1.137~1.208 J/(g·K),密度随温度的升高由 1.859 g/cm³ 降至 1.699 g/cm³,黏度由 3.49 cp 降至 2.56 cp,热扩散系数和导热系数分别维持在 0.0123~0.0104 mm²/s 和 0.0265~0.0213 W/(m·K) 范围内。不同温度下,五元氯化物熔盐材料的比热、密度、黏度、热扩散系数和导热系数随温度变化的数据如表 1 所示。

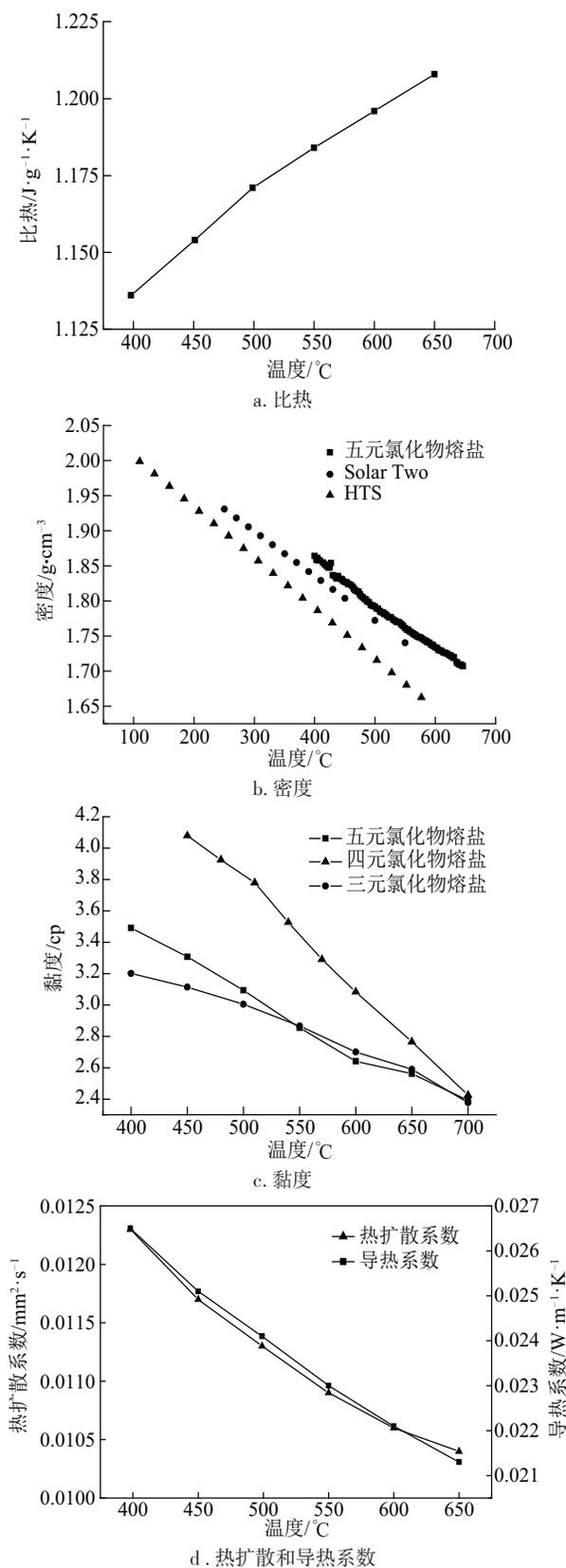


图2 五元氯化物熔盐各参数随温度的变化图

Fig. 2 Different parameters of quinary salt mixture as function of temperature

表1 实验测得五元氯化物熔盐的热物性数据

Table 1 Experimental results for thermo-physical properties of quinary salt mixture

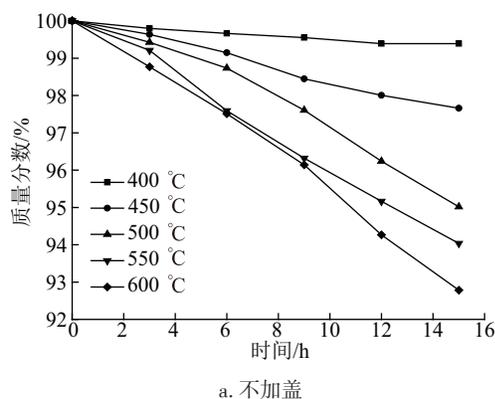
温度/ °C	比热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	黏度/ cp	热扩散系数/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	导热系数/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
400	1.137	1.859	3.49	0.0123	0.0265
450	1.153	1.826	3.31	0.0117	0.0251
500	1.170	1.795	3.09	0.0113	0.0241
550	1.184	1.764	2.85	0.0109	0.0230
600	1.196	1.732	2.64	0.0106	0.0221
650	1.208	1.699	2.56	0.0104	0.0213

五元熔盐液体比热为 1.137~1.208 J/(g·K), 预示熔盐具有较好的蓄热性能。熔盐密度较二元硝酸熔盐(60%NaNO₃-40%KNO₃, Solar Two)和三元硝酸熔盐(53%KNO₃-40%NaNO₂-7%NaNO₃, HTS)大, 意味着相同质量熔盐所需的容器体积较小。五元熔盐黏度与三元氯化物熔盐(NaCl-CaCl₂-MgCl₂)相近, 大于四元氯化物(NaCl-CaCl₂-MgCl₂-KCl), 和水的黏度接近, 有利于其作为流体在管道中流动传热。五元熔盐导热系数较小, 预示熔盐传热性能较差, 需要进行传热强化。

2.3 热稳定性研究

2.3.1 恒温条件下的热稳定性

图3为五元熔盐在不同温度下, 分别于加盖和不加盖坩埚中恒温 15 h 的质量损失曲线。从图3可看出, 相同温度下, 坩埚加盖保温的质量损失明显低于不加盖时。例如, 600 °C 恒温 15 h, 不加盖坩埚中熔盐的质量损失率约为 7%, 而加盖坩埚中的约为 5%。说明坩埚加盖可限制熔盐的蒸发。由此可推测, 在实际生产的密封管道中, 熔盐的质量损失是有限的。观察实验过程发现, 熔盐质量损失主



a. 不加盖

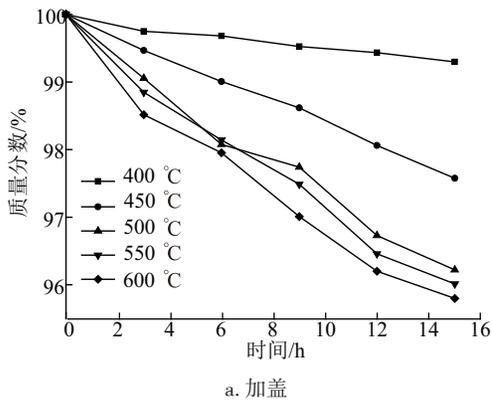


图3 熔盐恒温条件下在不加盖/加盖体系中的质量损失
Fig. 3 Weight change curves of molten salt under open condition or isothermal condition

要由 2 种情况共同导致:一是熔盐氯化物高温下以蒸气形式损失;二是 KCl 的爬壁特性所致,液体钾盐沿坩埚壁溢出造成质量损失。但这 2 种情况在密封管道中都可被有效抑制,故该五元熔盐可在更高温度下蓄热。

2.3.2 熔盐蓄放热性能

图 4 是熔盐蓄放热循环过程中温度随时间变化的步冷、步热曲线。可看出,在步冷热循环中,凝

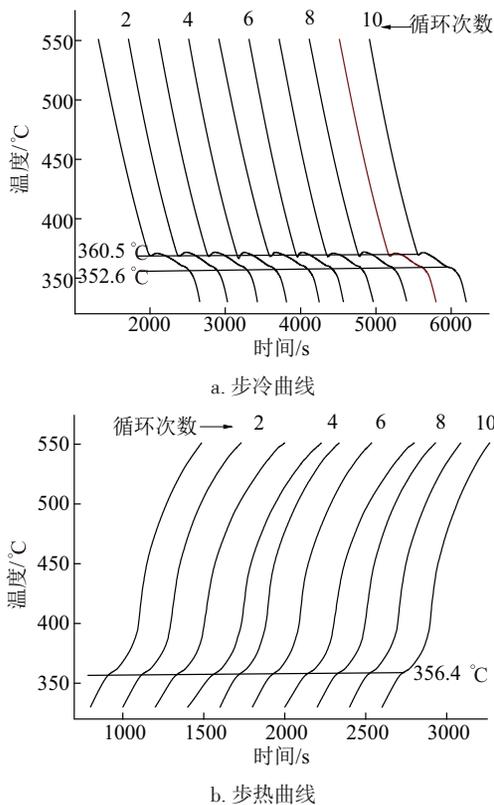


图4 熔盐材料的步冷和步热曲线
Fig. 4 Cooling and warming curves of molten salt

固和熔化温度基本保持不变,凝固温度为 360.5 °C,熔化温度为 352.6 °C,熔盐熔化和凝固温差为 8 °C,过冷现象不明显,熔化温度与 DSC 测试熔点 356.5 °C 较接近,说明熔盐冷热循环热稳定性较好,熔点数据可信。

2.4 五元氯化物熔盐材料的腐蚀性

2.4.1 空气对合金腐蚀的影响

图 5 是 500 °C 时,铁基 310S、321、316L 不锈钢和镍基 In625 合金分别于加盖和不加盖坩埚中的腐蚀情况。相同温度下加盖对 310S 腐蚀性影响最大,对 316L 不锈钢的影响较小,对 In625 合金的影响最小。这是由于氯化物熔盐本身不能使金属氧化,即不腐蚀金属。实验观察到的腐蚀现象是由空气中的 O_2 所致。敞开容器,金属在氯化物熔盐中的腐蚀取决于 O_2 分子在熔盐中的扩散,坩埚加盖阻止 O_2 向坩埚中扩散,使坩埚中被消耗的 O_2 得不到及时补充,在坩埚内造成局部 O_2 分压降低,减缓金属腐蚀损率。对 310S 腐蚀性影响最大,可能与 310S 的组成有关。

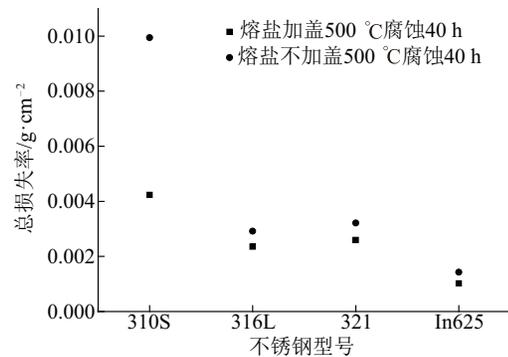


图5 合金在 500 °C 下腐蚀质量损失率
Fig. 5 Weight changes of samples under 500 °C

表 2 是上述几种合金的组成。可看出,310S 中 Cr 的绝对含量为 24.0%~26.0%,高于 316L、321 和 In625,且不含 Mo 或 Ti。常温下不锈钢中的 Cr、Ni 均可形成致密的氧化物膜附着在金属表面,阻止进一步腐蚀,但由于 Cr_2O_3 在高温熔盐中可被氧化到最高价态生成铬酸盐溶于熔盐中,使保护膜遭到破坏导致腐蚀加剧^[18];而 NiO 相对稳定,因此 Ni 相对含量偏低的 310S 不锈钢抗腐蚀性较差。此外,316L 中的 Mo 元素,321 中的 Ti 元素,In625 中的 Mo、Nb、Ta 元素都是导致合金抗腐蚀的重要因素。

在熔盐作为传蓄热介质的实际工况中,熔盐在封闭的管道中运行。与空气的接触有限,对金属管

道和储仓的腐蚀性会明显降低^[6]。

表2 4种合金的化学组成^[19]

Table 2 Chemical composition of four alloys^[19]

化学组成	含量/%			
	310S	316L	321	In625
[Cr]	24.0~26.0	16.0~18.0	17.0~19.0	20.0~23.0
[Ni]	19.0~22.0	12.0~15.0	8.0~11.0	58.0
[Mo]	—	2.0~3.0	—	9.0
[Mn]	2.0	2.0	2.0	0.5
[Si]≤	1.0	1.0	1.0	0.5
[C]≤	0.08	0.03	0.12	0.01
[P]≤	0.035	0.035	0.035	0.015
[S]≤	0.030	0.030	0.030	0.015
其他	—	—	Ti5	Nb+Ta3.65

2.4.2 温度对腐蚀的影响

图6为4种合金在坩埚加盖情况下不同温度对腐蚀的影响。随温度的升高,合金腐蚀程度增大。不同温度下 In625 合金的耐腐蚀性较好,低 Cr/Ni 比使金属本底被致密氧化膜包裹,减缓腐蚀向内层扩展,其中的 Mo、Nb、Ta 元素的加入可抑制点腐蚀,强化合金的抗腐蚀能力。因此,In625 合金作为熔盐存储和输送材料具有优势。

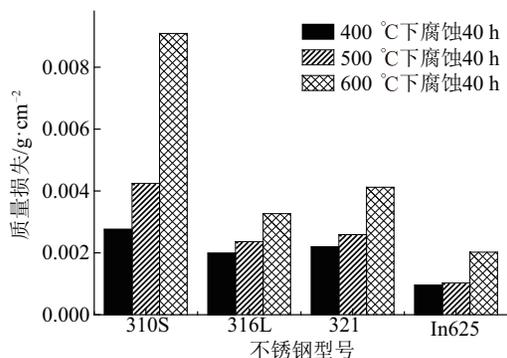


图6 不同温度下合金腐蚀质量损失率

Fig. 6 Weight changes of samples under different temperatures

五元氯化物熔盐的阳离子为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 相对于金属材料中的金属元素不具有氧化能力, 而阴离子 Cl^- 为还原性离子, 也不会氧化不锈钢中的金属元素。因此, 熔盐本身不会与不锈钢中金属元素发生腐蚀反应。实验过程对金属的腐蚀现象, 主要来源于空气中氧和水分存在熔盐中, 对金属造成腐蚀。事实上, 熔盐储热系统为封闭状态, O_2

主要来源于系统安装时带入, 一旦系统封闭并运行后, 先前带入的 O_2 和水分因初期腐蚀不断消耗, 当系统运行稳定后, 只要杜绝空气进入, 腐蚀程度将大幅降低。本文关于五元氯化物熔盐对金属的腐蚀, 是在充分接触空气条件下进行的, 属于熔盐在储热过程中的极限状况, 可为设备选材提供指导。

3 结 论

本文确定含 Li 五元氯化物低共熔盐材料的组成, 制备该熔盐材料并测定其熔点为 $356.5\text{ }^\circ\text{C}$, 相变潜热为 150.9 J/g ; 熔盐液体在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下的比热为 $1.208\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 、密度为 1.699 g/cm^3 、黏度 2.56 cp 、热扩散系数为 $0.0104\text{ mm}^2/\text{s}$ 、导热系数为 $0.0213\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$; 封闭容器中, 熔盐在蓄热过程中的质量损失较小, 高温稳定性较好; 在低氧分压下, 该熔盐对上述几种合金的腐蚀性按 310S、321、316L、In625 顺序依次减小。该五元氯化物熔盐熔点较低, 流动性能较好, 可用作高温传热蓄热材料, 可为太阳能发电的传蓄热介质选材提供参考。

[参考文献]

- [1] Vignarooban K, Xu Xinhai, Arvay A, et al. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems-A review[J]. Applied Energy, 2015, (146): 383—396.
- [2] 常春, 肖澜, 王红梅, 等. 储热材料在太阳能发电领域中的应用与展望[J]. 新材料产业, 2012, (7): 12—19.
- [2] Chang Chun, Xiao Lan, Wang Hongmei, et al. Application and prospect of thermal storage materials in the field of solar thermal power generation[J]. Advanced Materials Industry, 2012, (7): 12—19.
- [3] 葛志伟, 叶锋, Lasfargues M, 等. 中高温储热材料的研究现状与展望[J]. 储能科学与技术, 2012, 1(2): 89—102
- [3] Ge Zhiwei, Ye Feng, Lasfargues M, et al. Recent progress and prospective of medium and high temperatures thermal energy storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2012, 1(2): 89—102.
- [4] 丁静, 魏小兰, 彭强, 等. 中高温传热蓄热材料[M]. 北京: 中国科学出版社, 2013.
- [4] Ding Jing, Wei Xiaolan, Peng Qiang, et al. The high-temperature heat storage material [M]. Beijing: China

- Science Press, 2013.
- [5] Sergeev D, Kobertz D, Muller M. Thermodynamics of the NaCl-KCl system[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 606: 25—53.
- [6] Vignarooban K, Xu Xinhai, Wang K, et al. Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems[J]. *Applied Energy*, 2015, 159: 206—213.
- [7] Hofmeister M, Klein L, Miran H, et al. Corrosion behaviour of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl-KCl-CsCl molten salt[J]. *Corrosion Science*, 2015, 90: 46—53.
- [8] Wang K, Molina E, Dehghani G, et al. Experimental investigation to the properties of eutectic salts by NaCl-KCl-ZnCl₂ for application as high temperature heat transfer fluids[A]. ASME 2014 8th International Conference on Energy Sustainability Collocated with the ASME 2014 12th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology[C], Boston, Massachusetts, USA, 2014.
- [9] Vignarooban K, Pugazhendhi P. Corrosion resistance of hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications[J]. *Solar Energy*, 2014, 103(6): 62—69.
- [10] Kuravi S, Trahan J, Goswami D Y, et al. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2013, 39(4): 285—319.
- [11] Sohal M S, Ebner M A, Sabharwall P, et al. Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties[R]. Idaho National Laboratory: Engineering Database of liquid salt Thermophysical and Thermochemical Properties, 2010.
- [12] 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.
- [12] Sun Liping. Experimental research on molten salt corrosion property and optimization[D]. Beijing: Beijing University of Engineering and Technology, 2007.
- [13] Li Yuanyuan, Xu Xiankun, Wang Xiaoxin, et al. Survey and evaluation of equations for thermophysical properties of binary/ternary eutectic salts from NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂ for heat transfer and thermal storage fluids in CSP[J]. *Solar Energy*, 2017, 152: 57—79.
- [14] 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.
- [14] Hu Baohua, Ding Jing, Wei Xiaolan, et al. Test of thermal physics and analysis on thermal stability of high temperature molten salt[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2010, 42(1): 22—24.
- [15] Wei Xiaolan, Song Ming, Wang Weilong, et al. Design and thermal properties of a novel ternary chloride eutectics for high-temperature solar energy storage[J]. *Applied Energy*, 2015, 156(1): 306—310.
- [16] Wei Xiaolan, Song Ming, Peng Qiang, et al. Quaternary chloride eutectic mixture for thermal energy storage at high temperature[J]. *Energy Procedia*, 2015, 75(December): 417—422.
- [17] Raud R, Bell S, Adams K, et al. Experimental verification of theoretically estimated composition and enthalpy of fusion of eutectic salt mixtures[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174: 515—522.
- [18] 宋 明. 多元氯化物熔盐体系的构建及性能分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [18] Song Ming. Construction and performance study of multi-chloride molten salts system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [19] 塞德赖克斯 A·约翰. 不锈钢的腐蚀[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986, 15—16.
- [19] Cedric Lex A John. Corrosion of stainless steels[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1986, 15—16.

RESEARCH ON PREPARATION AND PROPERTIES OF QUINARY CHLORIDE MOLTEN SALT

Liu Bo¹, Wei Xiaolan¹, Peng Qiang², Ding Jing³, Yang Jianping¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 528458, China;

3. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The DSC method was used to determine the low eutectic melting point and composition of the lithium containing quinary NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂ eutectic salt mixture, which was based on the quaternary chloride eutectic mixture. Preparation of the molten salt materials based on the eutectic composition of quinary salt mixture. Thermo-physical properties, thermal stability and dynamic circulation heat storage and discharge characteristics were measured to characterize the heat transfer performance of the quinary chloride eutectic mixture. Then the corrosion of the molten salt to iron-based AISI 316L, 310S, 321 stainless steel and nickel base Inconel 625 alloy was determined. Results show that the melting point of the molten salts is 356.5 °C, heat of fusion is 150.9 J/g, the average heat capacity of liquid salt at 650 °C is 1.208 J/(g·K), the density is 1.699 g/cm³, viscosity is 2.56 cp, thermal diffusivity is 0.0104 mm²/s, the thermal conductivity is 0.0213 W/(m·K). The quinary salt mixture showed excellent thermal circling stability under the isothermal condition. Meanwhile, in low oxygen partial pressure, the corrosion of the quinary salt mixture to the four alloys is follow the sequence of 310S, 321, 316L, Inconel 625 decrease in turn.

Keywords: quinary chloride eutectic mixture; thermal stability; thermo-physical properties; corrosion