

## 储能材料与器件

### 新型低熔点混合熔盐储热材料的开发

罗海华<sup>1</sup>, 沈强<sup>2</sup>, 林俊光<sup>1</sup>, 张艳梅<sup>3</sup>, 徐云柯<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州 311100; <sup>2</sup>浙江浙能嘉兴发电有限公司, 浙江 嘉兴 314000; <sup>3</sup>上海电气集团股份有限公司中央研究院, 上海 200070)

**摘要:**硝酸盐作为储热介质具有使用温度高、传热性能好、比热容大等优势, 开发新型多元低熔点熔盐储热材料可以解决传统二元盐存在的储能效率低和管道冻结等问题。本文基于相图热力学计算CALPHAD方法, 利用PANDAT软件开展 $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$ 三元体系相图热力学计算并获得该三元体系的共晶点成分配比, 经测试实验结果和理论结果基本一致。在三元共晶点成分配比基础上添加 $\text{LiNO}_3$ 制备了 $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{LiNO}_3$ 四元熔盐, 通过实验优化筛选获得四元低熔点熔盐成分配比, 其组成为 $w(\text{NaNO}_3)=21.57\%$ ,  $w(\text{KNO}_2)=41.27\%$ ,  $w(\text{NaNO}_2)=17.16\%$ ,  $w(\text{LiNO}_3)=20\%$ , 经DSC和TG测试该低熔点熔盐熔点为 $84.2^\circ\text{C}$ , 上限使用温度为 $583.3^\circ\text{C}$ , 步冷曲线实验测试其固-液相变温度为 $78.9^\circ\text{C}$ 。研究结果表明该低熔点熔盐作为储热传热介质可广泛应用于光热发电、工业储热等领域。

**关键词:** 熔盐; 储热材料; 热物性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0204

中图分类号: TK 514

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 06-1755-05

## Development of new low melting point mixed molten salt heat storage material

LUO Haihua<sup>1</sup>, SHEN Qiang<sup>2</sup>, LIN Junguang<sup>1</sup>, ZHANG Yanmei<sup>3</sup>, XU Yunke<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Zhejiang Zheneng Technology Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311100, Zhejiang, China; <sup>2</sup>Zhejiang Zheneng Jiaying Power Generation Co., Ltd., Jiaying 314000, Zhejiang, China; <sup>3</sup>Central Research Institute of Shanghai Electric Group Co., Ltd., Shanghai 200070, China)

**Abstract:** As a heat storage medium, nitrate molten salt has the advantage of high use temperature, good heat transfer performance, and large specific heat capacity. The development of a new low-melting point mixed molten salt heat storage material can solve the problems of low energy storage efficiency and pipeline freezing and blocking in binary solar salt. This study accurately predicts that the composition of the ternary eutectic point and the experimental results are basically consistent with the theoretical results based on the CALPHAD method and the results from PANDAT for the phase diagram of the  $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$  ternary system. We add  $\text{LiNO}_3$  on the basis of the ternary eutectic point composition ratio and prepare  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{LiNO}_3$  quaternary molten salt. The quaternary low-melting point molten salt composition ratio is obtained through experimental optimization screening, resulting to 21.57%  $\text{NaNO}_3$ , 41.27%  $\text{KNO}_2$ , 17.16%  $\text{NaNO}_2$ , and 20%  $\text{LiNO}_3$ . The melting point of the low-melting molten salt is  $84.2^\circ\text{C}$ , as obtained from the DSC test. The upper limit of temperature usage is  $583.3^\circ\text{C}$  by the TG test. The step cooling curve test shows a solid-liquid phase transition temperature of  $78.9^\circ\text{C}$ . The results show that the low-melting point molten salt can be

widely used as a heat storage and heat transfer medium in CSP and industrial heat storage, among others.

**Key words:** molten salt; heat storage material; thermal properties

储热系统是保证新能源系统安全稳定运行的关键技术之一, 储热传热介质的选择对储热系统的安全运行尤为重要<sup>[1-3]</sup>。硝酸盐在热物性、抗腐蚀性等方面具有很大的优势, 其在太阳能发电系统中得到广泛应用, 主要包括二元 Solar Salt 熔盐<sup>[4-5]</sup>、三元 HTS 硝酸盐<sup>[6-7]</sup>, 这两种熔盐的缺点是熔点相对较高, 管道内熔盐容易发生凝固而“冻堵”管道, 需增加保温装置, 不但增加了储热成本, 还造成了额外热量消耗, 因此开发新型低熔点熔盐对中高端传热具有重要意义。

为提高储热系统运行安全性和降低运行成本, 国内外研究机构和学者不断设计和开发多元低熔点熔盐储热材料, 相图热力学计算 CALPHAD 方法是目前寻找低熔点熔盐最有效的方法之一<sup>[8-9]</sup>。Mantha 等<sup>[10]</sup>研究了一种硝酸盐/亚硝酸盐的四元混合熔盐体系  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$ , 实验测量的熔点为  $99.02\text{ }^\circ\text{C}$ , 与理论预测的结果吻合较好, 从而验证了 CALPHAD 方法预测的准确性。Wang 等<sup>[8]</sup>则通过热分析方法对  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$  四元熔盐体系的热物性进行了实验测量, 结果表明其储能密度要高于 Solar Salt 和 HTS, 说明其在储热领域具有潜在的应用前景。李想<sup>[11]</sup>研究了  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_2$  五元硝酸盐体系, 该储热材料的熔点低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 可以很好地解决熔盐体系的冻堵问题。由此可以看出, CALPHAD 方法在设计和开发新型低熔点熔盐方面是可靠的, 在  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  二元体系基础上添加  $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$  或  $\text{KNO}_2$  组成四元或五元熔盐可有效降低储热材料的熔点。

本文基于 CALPHAD 方法并利用 PANDAT 软件开展  $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_2$  三元体系相图热力学计算, 根据相图预测的低共熔点成分制备了三元低熔点熔盐, 随后添加  $\text{LiNO}_3$  对配方进行优化, 并通过步冷曲线测试其性能, 测量数据将为熔盐材料的应用提供理论指导。

## 1 相图热力学模型及实验

### 1.1 相图热力学模型

相图是体系在平衡状态下组元之间的相平衡关

系, 在早期的相图研究过程中, 通常采用步冷曲线实验测定组元之间的相平衡关系, 随着热力学、统计力学、溶液理论和计算机技术的不断发展, 相图从传统实验测量转向相图的热力学计算, 从而发展成为一门介于热化学、相平衡和溶液理论与计算技术之间的交叉学科-CALPHAD, 其本质是相图和热化学的计算机耦合<sup>[12]</sup>。本文基于相图热力学计算 CALPHAD 方法, 对  $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_2$  三元体系进行热力学计算。

热力学模型建立过程如下。

#### (1) 纯物质相自由能表达式

本文将纯物质  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$  化合物视为单一组元, 其吉布斯自由能可用式(1)表达

$$G^\circ = a + bT + cT^2 + dT \ln(T) \quad (1)$$

其中,  $G^\circ$  是组元  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$  的自由能,  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  分别代表常数。

#### (2) 溶体相自由能表达式

溶体相由置换溶体模型来描述, 即式(2)

$$G = \sum_{i=1}^n x_i G_i^\circ + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + {}^E G \quad (2)$$

式中,  $x_i$  代表组元  $i$  的摩尔分数;  $i=1, 2$  或  $3$ , 分别表示  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$ ;  $R$  代表气体常数;  $T$  表示温度;  $G_i^\circ$  为组元  $i$  在  $298.15\text{ K}$  时的自由能; 超额自由能( ${}^E G$ )用 Redlich-Kister 多项式描述,  ${}^k L_{ij}$  ( $k=0, 1, 2, 3, \dots$ ) 是组元间的相互作用参数, 通常表达为温度的函数。

$${}^E G = x_i x_j \sum_k {}^k L_{ij} (x_i - x_j)^k \quad (3)$$

#### (3) 固溶体相热力学模型

固溶体相的自由能利用化合物能量模型来表达, 见式(4)。(i)<sub>m</sub>(i, j, r)<sub>n</sub> 来表示各固溶体的通式

$$G_{i,j,r}^{\text{solution}} = y_i G_i^\circ + y_j G_{ij}^\circ + y_r G_{ir}^\circ + nRT (y_i \ln y_i + y_j \ln y_j + y_r \ln y_r) + y_i y_j y_r L_{i,j,r}^{\text{solution}} \quad (4)$$

式中,  $i$ 、 $j$  和  $r$  分别表示纯组元  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$ ;  $y_i$ 、 $y_j$  和  $y_r$  分别表示  $i$ 、 $j$  和  $r$  占据第二个点阵的摩尔分数;  $G_{ij}^\circ$  和  $G_{ir}^\circ$  分别代表端际固溶体  $i_j$  和  $i_r$  的自由能。  $L_{i,j,r}^{\text{solution}}$  是纯组分  $i$ 、 $j$  和  $r$  占据第二个点阵时与第一个点阵的交互作用参数。

## 1.2 实验设备和实验方案

### 1.2.1 实验原料和设备

本文主要实验原料为硝酸钠、亚硝酸钠、亚硝酸钾、硝酸锂, 均为分析纯, 供应商为国药集团化学试剂有限公司。

实验所使用的主要仪器和设备有电子天平(瑞士梅特勒公司)、箱式电阻炉(上海精密科学仪器有限公司)、同步热分析仪(德国耐驰, STA-449F3)、温度数据采集仪(安捷伦)和手套箱(布劳恩)。

### 1.2.2 样品制备

混合熔盐的制备步骤包括单组分盐和混合熔盐的制备, 具体操作过程如下。

①单组分盐的制备: 先将单组分原料放入研钵中, 研磨成50目以下的细小颗粒, 然后放入烘箱中烘干, 烘箱温度设为120℃, 时间为12 h, 随后将温度升到200℃再烘干12 h, 当温度冷却至80℃左右时取出放入手套箱中备用。由于水分被除去单组分盐容易吸潮结块, 等到单组分盐冷却到室温后需在手套箱中将其研磨成50~200目的细小颗粒。

②混合熔盐的制备: 将单组分盐按比例进行称量并混合搅拌, 搅拌均匀后将混合后的熔盐放入高温电阻炉, 以10℃/min升温速率将混合熔盐升温至300℃, 待其彻底熔化后静置30分钟后取出并冷却、粉碎, 再次研磨后得到混合熔盐即制备完成后的样品。最后将制备好的样品放置于手套箱中备用。

### 1.2.3 实验方案

多元混合熔盐性质复杂, 熔化过程更是受多种因素的影响, 各组分比例改变就会引起熔盐的热物性发生很大变化, 因此对低熔点混合熔盐筛选分如下三步进行。

①理论计算: 利用PANDAT软件开展 $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$ 三元体系相图热力学计算, 得到三元共晶组分。

②配比优化: 根据相图预测的低共熔点成分制备三元熔盐, 采用DSC测试配方熔点, 通过添加第四组分对配方进行优化, 进一步降低配方熔点。

③热物性测试: 对优化后的配比采用TG测试其上限使用温度, 并通过步冷曲线测试实验测试低熔点熔盐的使用性能。

### 1.2.4 样品测试

①熔点测试: 使用同步热分析仪测试样品的DSC曲线, 在标准铝坩埚内装入10~15 mg样品, 采用高纯氮气作保护气, 流量为30 mL/min, 升温速率为10℃/min;

②上限使用温度测试: 使用同步热分析仪测试样品的TG曲线, 在氧化铝坩埚内放入约10 mg样品, 采用高纯氮气作保护气, 流量为30 mL/min, 升温速率为10℃/min;

③步冷曲线测试实验: 将100 g熔盐配方装入100 mL蓝色茨口瓶中, 并在160℃电阻炉中熔融保温12 h, 使用Pt100测温探头测试样品中心点温度, 然后将样品放置于空气中, 采用无纸记录仪测试样品中心点温度随时间的变化曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 三元相图实验验证

本文基于相图热力学计算CALPHAD方法, 利用PANDAT软件对 $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$ 三元体系进行热力学计算, 三元体系的所有二元和三元交叉参数均由PANDAT软件中的Pan-optimizer模块优化完成, 得到 $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$ 三元体系相图, 如图1所示, 通过计算的 $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$ 最低共熔点为154℃, 最低共熔点的组成为 $w(\text{NaNO}_3)=26.96\%$ ,  $w(\text{KNO}_2)=51.59\%$ ,  $w(\text{NaNO}_2)=21.45\%$ 。图2为按照理论计算的三元共晶点配置的混合熔盐的DSC升温曲线, 该配方只有一个吸热峰曲线, 说明理论计算配方配比为三元共晶点, 其熔点为156.1℃, 与理论计算(154℃)基本一致, 二者吻合很好, 进一步

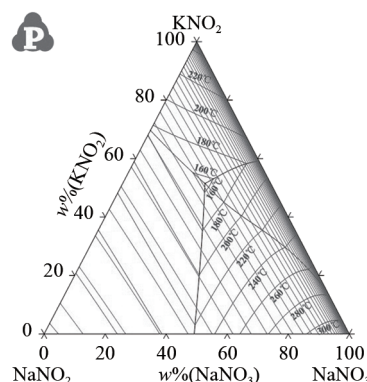


图1  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$ 理论计算相图  
Fig.1 Theoretical calculation phase diagram of  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$

验证了 CALPHAD 方法在设计 and 开发新型低熔点熔盐储热材料具有极大的优势, 其构建的相图热力学数据库是可靠的。

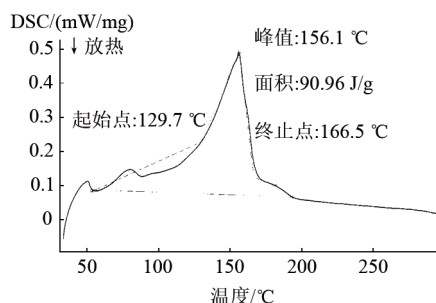


图2 理论共晶配比的DSC升温曲线

Fig.2 DSC heating curve of theoretical eutectic composition

## 2.2 配方优化及性能测试

### 2.2.1 配方熔点优化

由于多元熔盐的DSC升温曲线不一定是单峰, 较难判断DSC升温曲线的熔点, 混合熔盐由熔融态向固态转变时, 降温过程中DSC曲线的开始结晶温度是初晶点, 初晶温度与熔点基本一致<sup>[13]</sup>。本文考察三元共晶点配比基础上添加不同含量的LiNO<sub>3</sub>, 采用降温过程DSC的初晶点代替熔点。图3为添加不同含量的LiNO<sub>3</sub>对配方初晶点的影响, 从图中可以看出当LiNO<sub>3</sub>添加量低于30%时, 随着LiNO<sub>3</sub>含量的增加, 配方初晶点先降低后升高, 当LiNO<sub>3</sub>添加量为25%时, 配方初晶点最低, 为82.7 °C, 此时NaNO<sub>3</sub>: NaNO<sub>2</sub>: KNO<sub>2</sub>: LiNO<sub>3</sub>质量比为26.96: 21.45: 51.59: 25, 即低共熔物的组成为w(NaNO<sub>3</sub>)=21.57%, w(KNO<sub>2</sub>)=41.27%, w(NaNO<sub>2</sub>)=17.16%, w(LiNO<sub>3</sub>)=20%。图4为优化后配方的DSC升温曲线, 从图中可以看出DSC曲线由一个吸热尖峰曲线组成, 已形成了共晶混合物, 其熔点为84.2 °C, 与初晶温度基本一致, 相比光热电站常用的二元Solar Salt硝酸盐熔点低约140 °C, 相比三元HTS熔盐熔点低约60 °C。

### 2.2.2 上限使用温度测试

图5为优化后配方的TG曲线, 从图中可以看出, 该熔盐从常温到503 °C的TG曲线为水平直线, 熔盐从503 °C开始有少量挥发, 分解温度为583.3 °C, 此时质量损失为2.38%。说明该熔盐的上限使用温度为583.3 °C, 它在503 °C以下有着很好的热稳定性, 相比常用的三元HTS熔盐, 该熔盐有着更高的

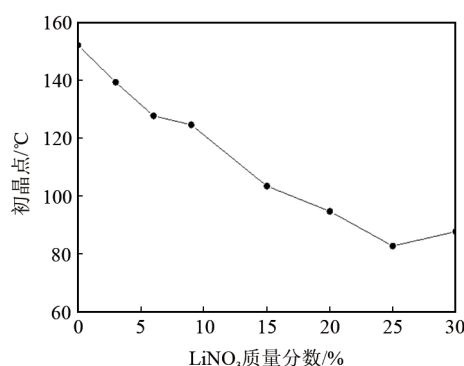


图3 LiNO<sub>3</sub>的添加量与熔盐初晶点的变化关系曲线  
Fig.3 Relationship between the amount of LiNO<sub>3</sub> added and liquidus temperature of molten salt

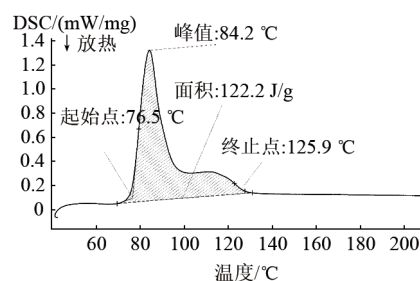


图4 低熔点熔盐的DSC升温曲线

Fig.4 DSC heating curve of low melting point molten salt

上限使用温度和更宽的温度使用区间。

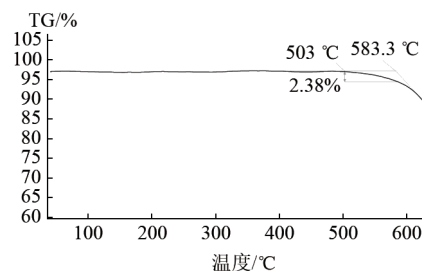


图5 低熔点熔盐的TG曲线

Fig.5 TG curve of low melting point molten salt

### 2.2.3 步冷曲线测试实验

图6为混合熔盐在160 °C马弗炉完全熔化后放置于空气中冷却的步冷曲线, 从图中可以看出, 熔盐配方从开始降温至初晶点77.1 °C, 再回温到相变温度78.9 °C, 然后逐渐降温, 降温至62 °C发生回温现象后进一步降温。该熔盐的固-液相变温度为78.9 °C, 低于DSC测试的熔点, 这是因为该熔盐配方有一定的过冷度, 冷却速率较快, 进一步说明该配方的熔点很低。在太阳能光热发电系统中, 混合熔盐的熔点越低、上限使用温度越高, 其运行成本

就越低, 经济性越好; 混合熔盐的凝固点越低, 其在管道内发生冻堵的可能性就越小, 系统的安全系数就越高<sup>[13]</sup>。因此, 该混合熔盐有作为储热传热介质应用于太阳能光热发电和工业储热的潜力。

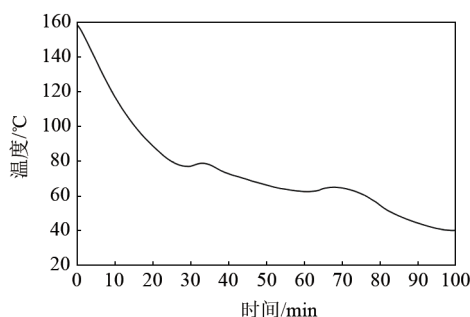


图6 低熔点熔盐的步冷曲线

Fig.6 Step cooling curve of low melting point molten salt

### 3 结 论

本文利用CALPHAD方法和PANDAT软件开展了 $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$ 三元体系相图热力学理论计算, 通过理论数据指导实验获得了低熔点熔盐, 主要结论如下:

(1)  $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_2$ 三元熔盐体系相图理论预测的三元共晶点配方, 经测试其熔点与理论计算结果基本一致, 进一步验证了热力学计算模型的可靠性;

(2) 在此熔盐配方基础上添加 $\text{LiNO}_3$ 可显著降低配方熔点, 当 $\text{LiNO}_3$ 添加量为25%时配方熔点最低;

(3)  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_2$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{LiNO}_3$ 低共熔点配方组成为 $w(\text{NaNO}_3)=21.57\%$ ,  $w(\text{KNO}_2)=41.27\%$ ,  $w(\text{NaNO}_2)=17.16\%$ ,  $w(\text{LiNO}_3)=20\%$ , 熔点为 $84.2^\circ\text{C}$ , 上限使用温度为 $583.3^\circ\text{C}$ , 步冷曲线实验测试的固-液相变温度为 $78.9^\circ\text{C}$ , 该混合熔盐有作为储热传热介质应用于光热发电和工业储热的潜力。

### 参 考 文 献

[1] 朱教群, 陈维, 周卫兵, 等. 三元硫酸熔盐的制备及其热稳定性[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(4): 498-502.  
ZHU Jiaqun, CHEN Wei, ZHOU Weibing, et al. Preparation and thermal stability of a ternary sulfate molten salt[J]. Energy Storage

Science and Technology, 2016, 5(4): 498-502.  
[2] 何峰, 李延贤, 姚金煜, 等. 基于相变储热的太阳能多模式采暖系统及应用[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(2): 311-318.  
HE Feng, LI Yanxian, YAO Jinli, et al. Solar multi-mode heating system based on latent heat thermal energy storage and its application[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(2): 311-318.  
[3] 程晓敏, 朱石磊, 向佳伟, 等. 利用 $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒增强硝酸盐储热材料比热容的实验研究[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(4): 492-497.  
CHEN Xiaomin, ZHU Shilei, XIANG Jiawei, et al. Enhancement of specific heat capacity of nitrate salts using  $\text{SiO}_2$  nanoparticles[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(4): 492-497.  
[4] REN Nan, WU Yuting, MA Chongfang, et al. Preparation and thermal properties of quaternary mixed nitrate with low melting point[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2014, 127: 6-13.  
[5] PENG Qiang, YANG Xiaoxi, DING Jing, et al. Design of new molten salt thermal energy storage materials for solar thermal power plant[J]. Applied Energy, 2013, 112: 682-689.  
[6] 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.  
[7] 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.  
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.  
[8] WANG T, MANTHA D, REDDY R G. Novel low melting point quaternary eutectic system for solar thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2013, 102: 1422-1429.  
[9] WEI X, SONG M, WANG W, 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.  
[10] MANTHA D, WANG T, REDDY R G. Thermodynamic modeling of eutectic point in the  $\text{LiNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$  quaternary system[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 118: 18-21.  
[11] 李想. 多元熔盐储能材料的相图热力学计算及热物性研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2019.  
LI Xiang. Study on phase diagram thermodynamic and thermal-physical properties of thermal energy storage materials of multicomponent molten salt[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2019.  
[12] SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. CALPHAD (Calculation of phase diagrams): A comprehensive guide[M]. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1998.  
[13] 闫全英, 孙相宇, 王立娟, 等. 三元碳酸盐混合物的制备及热物性研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 190-192.  
YAN Quanying, SUN Xiangyu, WANG Lijuan, et al. Research on preparation and thermal property of high temperature carbonate molten salt[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(9): 190-192.