



## Analysis on thermal stability of molten nitrates at high temperatures

Chongjing HU<sup>1,2</sup>, Ze SUN<sup>1,2\*</sup>, Long HUANG<sup>2,3</sup>, Haijun ZHANG<sup>3,4</sup>, Xingfu SONG<sup>1,2</sup>, Jianguo YU<sup>1,2</sup>

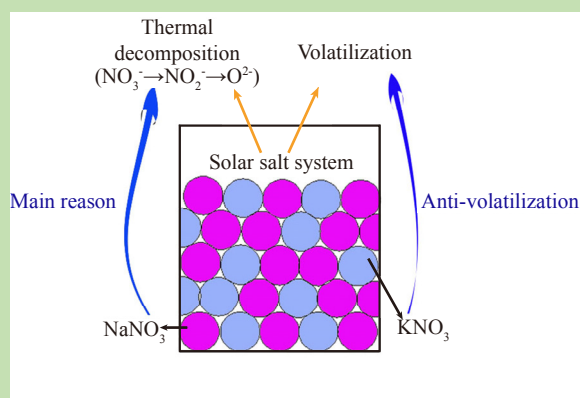
1. School of Resource and Environment Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

2. National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resource, Shanghai 200237, China

3. Qinghai Salt Lake Industry Group Co., Ltd., Golmud, Qinghai 816000, China

4. Qinghai Salt Lake Nitrates Industry Group Co., Ltd., Golmud, Qinghai 816000, China

**Abstract:** As heat transfer fluids and heat storage mediums, the molten nitrates have been widely used in the solar thermal power generation system in latest years, among which Solar salt system (60% NaNO<sub>3</sub>–40% KNO<sub>3</sub>, mass ratio) is the most optimized one. However, there still exists lots of problems in large-scale industrial application, for example, the high temperature stability of Solar salt system is not clear enough. Thus this work aims to investigate the thermal stability of Solar salt system under the conditions of thermal storage and constant high temperatures. The thermal decomposition temperature of Solar salt system was



detected by thermo-gravimetric (TG). Meanwhile, constant high temperature experiment of NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> and Solar salt were studied in an open system at different temperatures. The constant thermal stability values of Solar salt system and the roles of NaNO<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub> played in its high-temperature instability were obtained. The high temperature instability of Solar salt system was manifested as mass loss, which was mainly caused by thermal decomposition and volatilization of components. The TG result showed that the thermal decomposition temperature of Solar salt system was 590.6 °C in nitrogen atmosphere. The constant high-temperature experiment showed that Solar salt system was unstable above 500 °C in air, and the higher temperature was, the more unstable of it. The degree of instability was NaNO<sub>3</sub>>Solar salt system>KNO<sub>3</sub> under the same temperature. The content of the decomposed product NO<sub>2</sub><sup>-</sup> eventually reached an equilibrium at some time, and the equilibrium content of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> increased while equilibrium time of the reaction decreased as the rising of temperature. However, another decomposed product metal oxides was low. Besides, the mass loss of Solar salt caused by thermal decomposition and volatilization was close to 1:1. In the Solar salt system, NaNO<sub>3</sub> was the main cause of thermal decomposition, and KNO<sub>3</sub> played the role of anti-volatilization.

**Key words:** molten nitrates; thermal stability; mass loss; mechanism; thermal decomposition; vaporization

收稿: 2018-03-13, 修回: 2018-04-12, 网络发表: 2018-05-28, Received: 2018-03-13, Revised: 2018-04-12, Published online: 2018-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51774144); 青海省应用基础研究项目(编号: 2017-ZJ-727)

作者简介: 胡憧憬(1993-), 女, 湖南省益阳市人, 硕士研究生, 环境科学与工程专业, Tel: 18817337601, E-mail: hcj10763371@163.com; 孙泽, 通讯联系人, Tel: 021-64252170, E-mail: zsun@ecust.edu.cn.

**引用格式:** 胡憧憬, 孙泽, 黄龙, 等. 储能硝酸熔盐的热稳定性分析. 过程工程学报, 2018, 18(6): 1315–1322.

Hu C J, Sun Z, Huang L, et al. Analysis on thermal stability of molten nitrates at high temperatures (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(6): 1315–1322, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218143.

# 储能硝酸熔盐的热稳定性分析

胡憧憬<sup>1,2</sup>, 孙泽<sup>1,2\*</sup>, 黄龙<sup>2,3</sup>, 张海军<sup>3,4</sup>, 宋兴福<sup>1,2</sup>, 于建国<sup>1,2</sup>

1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237

2. 国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 上海 200237

3. 青海盐湖工业股份有限公司, 青海 格尔木 816000

4. 青海盐湖硝酸盐业股份有限公司, 青海 格尔木 816000

**摘要:** 研究了商业化储能二元混合硝酸熔盐 Solar salt (60% NaNO<sub>3</sub>-40% KNO<sub>3</sub>) 的热稳定性和恒温热稳定性, 采用热重法分析了其热分解温度, 通过恒温实验考察了处于开放空气气氛中的 NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> 和 Solar salt 在不同温度下的热稳定性, 研究了 NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 在 Solar salt 高温不稳定性中的作用. 结果表明, 大于 500 °C 时温度越高, 熔盐越不稳定, 相同温度下不稳定程度 NaNO<sub>3</sub>>Solar salt>KNO<sub>3</sub>. 温度升高, 分解产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>平衡含量增大而达到平衡的时间缩短, O<sup>2-</sup>含量很低. Solar salt 中硝酸盐热分解和挥发的质量损失比接近 1:1, NaNO<sub>3</sub> 是造成体系热分解的主要原因, 而 KNO<sub>3</sub> 起到抗挥发作用.

**关键词:** 硝酸熔盐; 热稳定性; 质量损失; 机理; 热分解; 挥发

**中图分类号:** TB35      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2018)06-1315-08

## 1 前言

在太阳能热发电系统中, 传热蓄热技术是主要难题, 而传热蓄热介质的选择是关键. 无机熔融盐(简称熔盐)具有高体积热容、高沸点、低蒸汽压、使用温度范围宽等优点<sup>[1]</sup>, 被广泛用于太阳能热发电系统中的传热蓄热<sup>[2]</sup>.

德国聚光太阳能厂 Solar two 和 Andasol 1<sup>[3]</sup>采用熔盐 Solar salt (60% NaNO<sub>3</sub>-40% KNO<sub>3</sub>) 储能并成功运行, 但 Solar salt 的凝固点达 238 °C, 提高了系统保温难度与成本<sup>[4]</sup>. 因此, 近年来许多学者尝试寻找具有更低熔点和初晶温度的体系, 桑迪亚国家实验室研究了由碱金属硝酸盐组成的混合体系, 初晶温度可低至 70 °C<sup>[5-7]</sup>; Ren 等<sup>[8-10]</sup>与 Peng 等<sup>[11-14]</sup>在新型混合熔盐配制及混合熔盐热物性测试方面做了大量工作, 发现多种添加剂可使二元混合熔盐熔点大幅度降低的同时不改变混合熔融盐的热稳定性. 但这些新型混合熔盐体系通常都含 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 LiNO<sub>3</sub> 等, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 会降低体系热稳定性且提高粘度, 而 LiNO<sub>3</sub> 价格昂贵, 限制了其商业化应用<sup>[15]</sup>.

除新型混合熔盐的配制外, 许多学者还致力于研究熔盐热物性的测定方法与装置. 程进辉<sup>[16]</sup>确定了熔盐热物性参数的测试方法, 对多种熔盐(氟盐、氯盐、硝酸盐)的热物性进行了准确测量<sup>[17,18]</sup>. 陈永昌等<sup>[19]</sup>介绍了一套自制的基于扭转振动原理的高精度粘度仪, 非常适用于高温熔盐粘度测定. An 等<sup>[20]</sup>分别采用冷却曲线测试装置、基于阿基米德原理的密度仪和同轴旋转圆筒式粘度计对三元混合碳酸熔盐的初晶温度、密度、粘度进行了测定, 结果与文献值吻合度较好. 这些方法是目前熔盐领域最常用的可靠的测定方法.

熔盐热稳定性包括蓄热过程热稳定性和恒温过程热稳定性两方面, 评价热稳定性的依据有质量变化、熔盐组分变化、热反应产物等. 张晗<sup>[21]</sup>在 Hitec 改性研究中采用热重分析得到了各混合熔盐在加热过程中的热分解温度. 廖敏<sup>[22]</sup>从蓄/放热过程中的质量损失和恒温过程中的质量损失两方面对混合碳酸熔盐的热稳定性进行了评价. 彭强等<sup>[14]</sup>根据高温下熔盐的质量变化和热分解产物中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量分析了熔盐的恒温热稳定性. 还有学者根据气态热分解产物中 NO<sub>x</sub> 含量衡量热分解程度. 热稳定性研究多集中于整个体系的热稳定性, 而关于熔盐组成对体系高温不稳定性的影响研究很少.

近年来, 全球范围内光热电站的发展如火如荼, 正在运行的意大利 Archimede 槽式电站、西班牙 Arcosol 50 (Valle 1) 等依然采用储能熔盐 Solar salt 储能<sup>[23]</sup>, 中国一系列正在开发建设的光热电站示范项目中, Solar salt 也将是最具潜力的储热传热材料. 因此, 目前 Solar salt 依然是商业化电站中传热蓄热介质的首选, 但其高温热稳定性仍不明确. 本工作研究硝酸熔盐在蓄热过程和恒温过程中的热稳定性, 得到了 Solar salt 热稳定性数据, 探讨 NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 在 Solar salt 高温不稳定性中的作用, 为 Solar salt 的商业化应用提供理论数据.

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

熔盐原料 NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 为分析纯(国药集团化学试剂有限公司), 分析用试剂 KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为分析纯(上海凌峰化学试剂有限公司).

Solar salt 制备采用静态熔融法. 将 NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 在 105 °C 烘箱内干燥至少 24 h, 按配比称量, 搅拌混合

均匀, 置于陶瓷坩埚内在 SX2-15-12 型马弗炉(上海意丰电炉有限公司)中升温至 300 °C, 保温至少 3 h 使熔盐充分熔融混合. 将熔体倒入刚玉方舟中淬冷, 研磨成粉末状, 即为所制熔盐样品, 置于干燥器中保存.

## 2.2 实验设备与分析仪器

Quanta 250 扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司), SDT Q600 热重分析仪(TGA, 美国 TA 公司), DXR 显微激光拉曼光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司), S470-K 多功能测量仪(瑞士 Mettler Toledo 公司).

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 热分解

#### (1) 热分解温度测定

熔盐的热分解温度为其在储热蓄热系统中的上限使用温度, 直接关系到高温熔盐的使用温度范围. 将熔盐粉末置于氧化铝坩埚中, 放入 TGA 中, 在 N<sub>2</sub> 气氛下从室温以 10 °C/min 速率升温至 650 °C. 失重 3% 时的温度即为热分解温度<sup>[24,25]</sup>.

#### (2) Raman 光谱分析

原位拉曼光谱仪配置了最高温度达 1500 °C 的 TS1500 高温热台, 可测定熔融状态下的熔盐. 在激光频率 445 nm、曝光时间 4 s、流量 60 mL/min 的 N<sub>2</sub> 为保护气的条件下对样品进行 Raman 光谱分析.

### 2.3.2 恒温实验

恒温实验采用重量法. 称取约 20 g 熔盐样品, 置于带盖的陶瓷坩埚中, 放入开放空气气氛下的马弗炉中, 在一定温度下煅烧, 冷却, 每隔一段时间称量坩埚质量, 计算熔盐损失.

### 2.3.3 亚硝酸根和氧化物含量分析

样品热分解过程中, 硝酸盐分解为亚硝酸盐, 亚硝酸盐再分解生成氧化物. 亚硝酸根(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)含量测定采用氧化还原滴定法<sup>[26]</sup>, 在酸性条件下加入一定浓度的过量高锰酸钾标准溶液, 与熔盐溶液充分反应, 加入一定体积草酸钠标准溶液使溶液清亮, 再用高锰酸钾溶液滴定至溶液呈浅粉色. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量  $\omega(\text{wt}\%)$  由下式计算:

$$\omega = (V_1 C_1 - V_2 C_2) M / (1000 m) \times 100\%, \quad (1)$$

式中,  $V_1, V_2$  分别为高锰酸钾标准溶液体积和草酸钠标准溶液体积(mL),  $C_1, C_2$  分别为二者的浓度(mol/L),  $m$  为熔盐的质量(g),  $M$  为 1/2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的摩尔质量(23 g/mol).

熔盐溶于水, 氧化物会生成碱性物质, 通过分析碱性物质含量确定氧化物含量. 本实验氧化物含量非常低, 很难采用酸碱滴定法分析, 因此通过测定溶液 pH 值计算氧化物含量. 取一定量熔盐样品用去离子水溶解, 定容, 用 pH 计测定溶液的 pH 值, 得 OH<sup>-</sup> 含量,

换算得氧化物含量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 蓄热过程中的稳定性

#### 3.1.1 热分解温度

Solar salt 的热重曲线见图 1. 失重 3% 时的温度为 590.6 °C, 即为热分解温度, 与文献值(600.0, 588.5 和 585.5 °C)<sup>[27-29]</sup> 的相对误差低于 2%, 测量结果可靠. 可以看出低于 500 °C 时熔盐质量基本稳定, 温度升高, 质量缓慢减少, 高于 600 °C 时质量迅速减少.

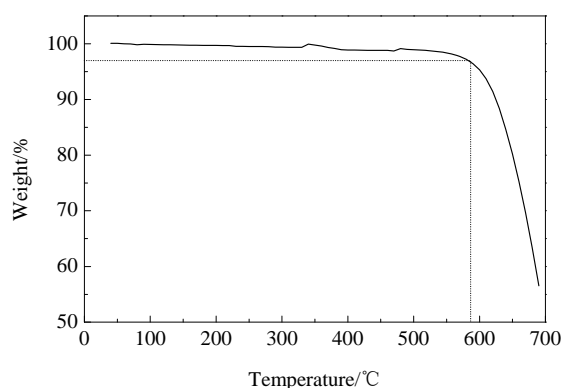


图 1 Solar salt 样品的热重曲线

Fig.1 TG curve of Solar salt

#### 3.1.2 拉曼光谱

图 2 为 Solar salt 的常温 Raman 光谱. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为平面三角形结构, 属于 D<sub>3h</sub> 点群, 有 4 种振动模式: 对称伸缩振动  $\nu_1$  (1060~1020 cm<sup>-1</sup>)、平面外弯曲振动  $\nu_2$  (835~780 cm<sup>-1</sup>)、反对称伸缩振动  $\nu_3$  和平面内弯曲振动  $\nu_4$  (740~710 cm<sup>-1</sup>)<sup>[30]</sup>. 其中,  $\nu_1$  是硝酸盐拉曼光谱中最强的峰, 本工作主要考虑该峰. NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 的  $\nu_1$  峰的位移分别为 1072.27 和 1054.64 cm<sup>-1</sup>, 与标准值(1069 和 1049

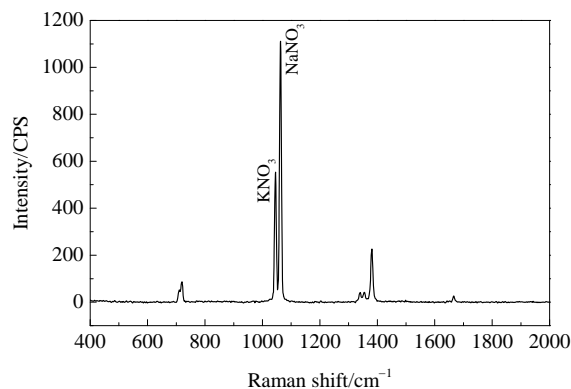


图 2 Solar salt 的常温 Raman 谱

Fig.2 Raman spectrum of Solar salt at room temperature

$\text{cm}^{-1}$ )<sup>[30]</sup>存在差异,是体系中同时存在的  $\text{Na}^+$ 和  $\text{K}^+$ 对  $\text{NO}_3^-$ 影响所致。

图3为 Solar salt 熔体在升温过程中的 Raman 光谱。可以看出,当熔盐熔化后,对称伸缩振动峰  $\nu_1$  由常温下的2个峰合并成1个峰,表明熔融态时阴阳离子键断裂,形成离子熔体。 $\text{Na}^+$ 和  $\text{K}^+$ 对  $\text{NO}_3^-$ 的影响很小,  $\nu_1$ 体现的是熔融  $\text{NO}_3^-$ 的峰( $1049\text{ cm}^{-1}$ )。没有发现新的特征峰,表明升温熔化过程中熔盐体系的主成分未发生变化。随温度升高,  $\nu_1$ 峰宽增加,主要是由于温度升高加剧了阴阳

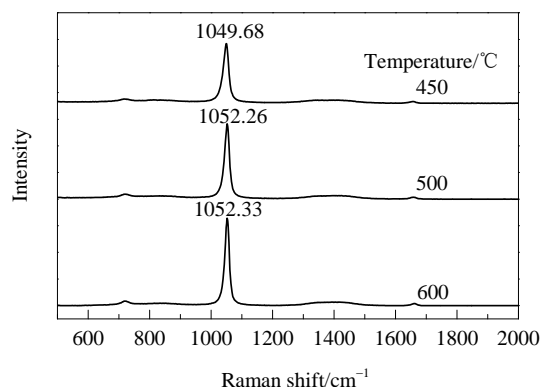


图3 不同温度下 Solar salt 的 Raman 谱  
Fig.3 Raman spectra of Solar salt at different temperatures

离子的热运动,增加了内部结构的无序化程度。特征峰位移与  $\text{N-O}$  键长度和强度有关<sup>[31]</sup>。图3中  $\nu_1$ 峰随温度升高发生了红移(向低波数段移动),表明混合熔盐中  $\text{NO}_3^-$ 的  $\text{N-O}$  键长增加而强度减弱,这从另一方面证明随温度升高  $\text{NO}_3^-$ 不稳定性增加。

### 3.2 恒温实验

热重分析时熔盐样品量很少(毫克级),且在  $\text{N}_2$  气氛中测定,与实际工业应用情况不符。因此通过恒温热稳定性实验进一步分析。

恒温热稳定性实验采用重量法。分别称取 20 g 样品于带盖的陶瓷坩埚中,放于马弗炉中,分别在 550, 565, 580 和 600  $^{\circ}\text{C}$  下恒温一段时间取出,在干燥箱内冷却后称重,分析  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 的质量变化。质量损失随恒温时间的变化见图4,可见相同温度下,随恒温时间增加,样品的质量损失增加,但不同样品的损失速率存在差异,不同时间的损失速率也不同,约 30 h 后质量损失与时间基本呈线性关系。

不同温度下的质量损失变化规律相同,同一时间质量损失  $\text{NaNO}_3 > \text{Solar salt} > \text{KNO}_3$ 。质量损失是物质不稳定的宏观表现。实验结果表明,相同温度下,  $\text{KNO}_3$  的稳定性强于  $\text{NaNO}_3$ ,而 Solar salt 则介于两者之间。

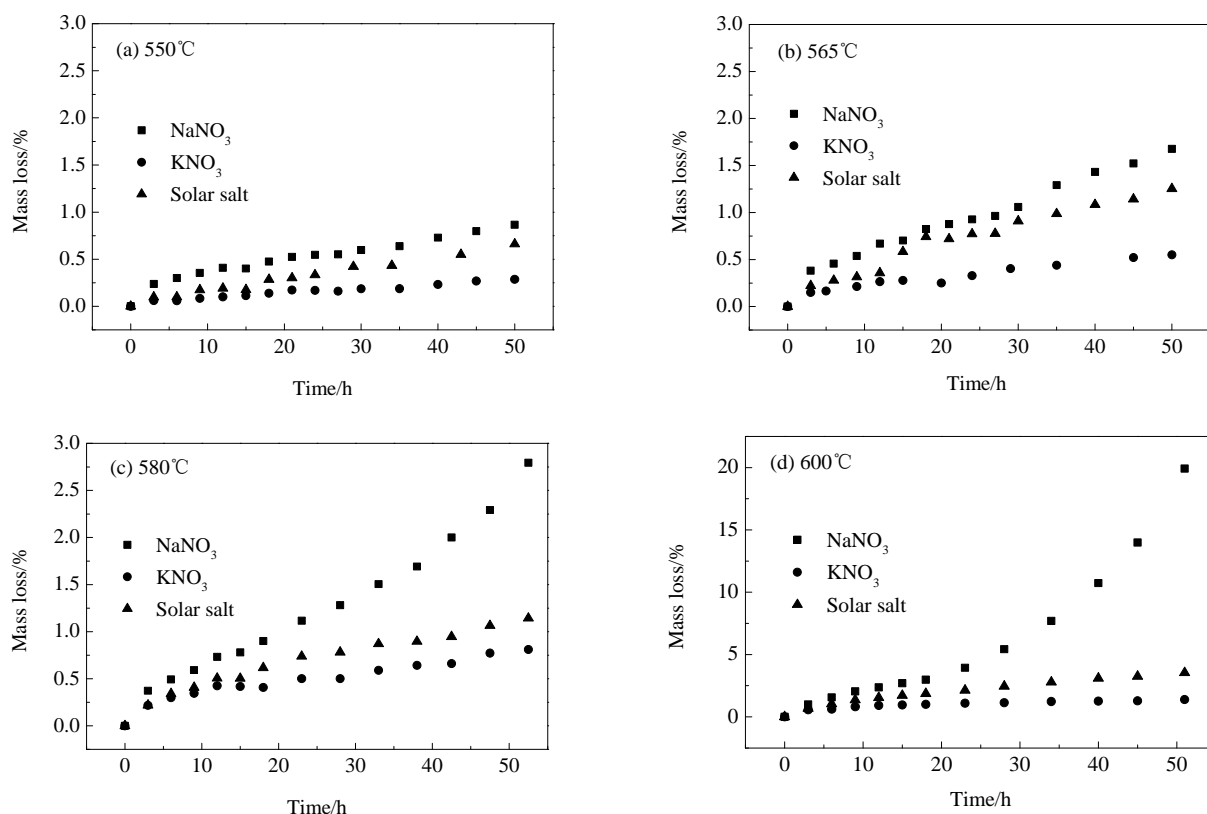


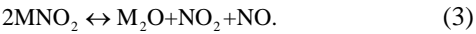
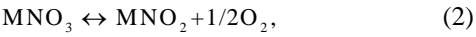
图4  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 在不同温度下的质量损失  
Fig.4 Mass loss of  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  and Solar salt at different temperatures

在实验时间范围内，不同温度下 3 种硝酸盐的总质量损失见表 1，表明受温度影响最大的是  $\text{NaNO}_3$ ， $600\text{ }^\circ\text{C}$  下的总质量损失接近 20%， $\text{KNO}_3$  的稳定性很好，总质量损失仅约为 1.4%，由两者组成的混合盐 Solar salt 的质量损失也仅约为 3.5%，表明含量较少的  $\text{KNO}_3$  对熔盐稳定起到了积极作用，一定程度抑制了  $\text{NaNO}_3$  的不稳定性，使整个体系的稳定性较好。温度从  $550\text{ }^\circ\text{C}$  升到  $580\text{ }^\circ\text{C}$ ，Solar salt 的质量损失增加了近 1 倍，而  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时质量损失约为  $580\text{ }^\circ\text{C}$  时的 3 倍，不稳定性明显增大，可认为 Solar salt 在低于  $580\text{ }^\circ\text{C}$  时稳定性良好。

表 1 不同熔盐在不同温度下的总质量损失  
Table 1 Total mass loss of molten nitrates at different temperatures

Sample	Total mass loss/wt%			
	$550\text{ }^\circ\text{C}$	$565\text{ }^\circ\text{C}$	$580\text{ }^\circ\text{C}$	$600\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{NaNO}_3$	0.87	1.68	2.79	19.91
$\text{KNO}_3$	0.29	0.55	0.81	1.39
Solar salt	0.66	1.14	1.25	3.54

通过以上实验，并结合前人<sup>[32]</sup>对硝酸熔盐热稳定性的研究，可知硝酸盐高温下的质量损失一般由以下 3 部分组成：(1) 硝酸盐分解为亚硝酸盐同时释放氧气[式(2)<sup>[33]</sup>]; (2) 亚硝酸盐分解生成氧化物并释放氮氧化物[式(3)<sup>[34,35]</sup>]; (3) 组分挥发。



对反应(2)的产物  $\text{NO}_2^-$  和反应(3)的产物  $\text{O}^{2-}$  的含量进行分析，以评价其热稳定性，并确定  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  在由其组成的混合盐 Solar salt 中对体系不稳定性所起的作用。

3.3 热分解产物分析

3.3.1  $\text{NO}_2^-$  含量分析

称取约 20 g  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 样品各 4 组，置于带盖的陶瓷坩埚中，分别放入  $550$ 、 $565$ 、 $580$  和  $600\text{ }^\circ\text{C}$  的马弗炉中，每过一段时间用陶瓷舟取样，分析  $\text{NO}_2^-$  含量。不同温度下  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 分解所得  $\text{NO}_2^-$  含量随恒温时间的变化见图 5。从图可见，不同温度下 3 种物质都产生了  $\text{NO}_2^-$ ， $580\text{ }^\circ\text{C}$  下发生了硝酸盐分解为亚硝酸盐的反应， $\text{NO}_2^-$  含量与质量损失趋势一致，即  $\text{NaNO}_3 > \text{Solar salt} > \text{KNO}_3$ ，且在实验时间范围内， $\text{NO}_2^-$  含量最终都趋于定值，表明分解反应(2)最终都达到了平衡。平衡时的  $\text{NO}_2^-$  含量与温度有很大关系，温度升高， $\text{NO}_2^-$  平衡含量增加。

Solar salt 分解所得  $\text{NO}_2^-$  含量始终更接近  $\text{NaNO}_3$  分解所得  $\text{NO}_2^-$  含量，表明二元混合硝酸熔盐 Solar salt 中

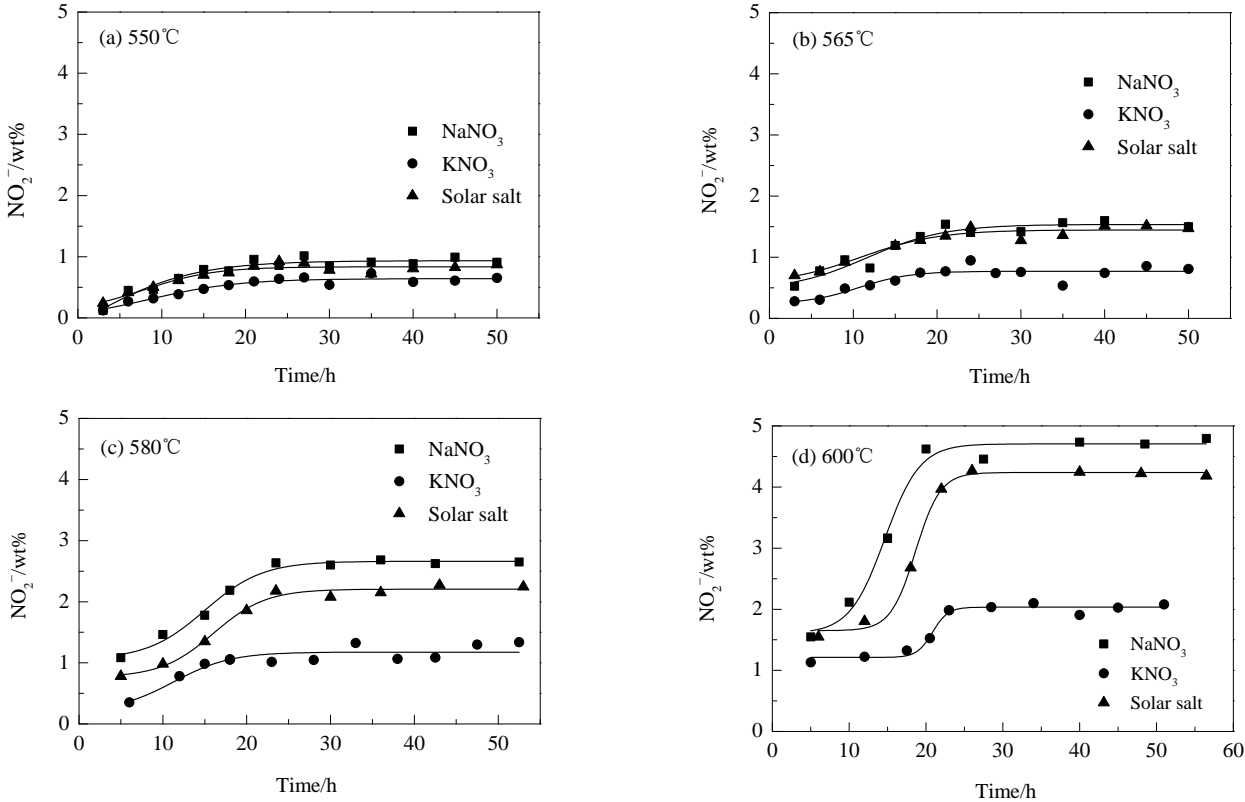


图 5 不同温度下  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 分解所得  $\text{NO}_2^-$  含量  
Fig.5  $\text{NO}_2^-$  contents of  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  and Solar salt decomposition at different temperatures

表 2 不同温度下不同熔盐分解反应的平衡时间与平衡  $\text{NO}_2^-$  浓度

Molten nitrate	550 °C		565 °C		580 °C		600 °C	
	Time/h	$\text{NO}_2^-/\text{wt}\%$	Time/h	$\text{NO}_2^-/\text{wt}\%$	Time/h	$\text{NO}_2^-/\text{wt}\%$	Time/h	$\text{NO}_2^-/\text{wt}\%$
$\text{NaNO}_3$	34	0.93	30.5	1.54	29	2.66	25.4	4.71
$\text{KNO}_3$	33	0.64	27	0.81	25	1.18	24.5	2.03
Solar salt	32	0.83	30.5	1.48	29.5	2.21	26	4.24

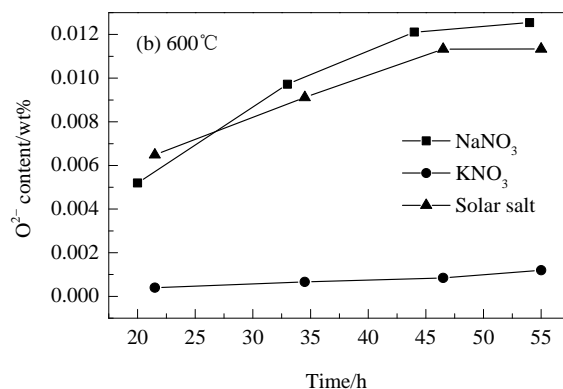
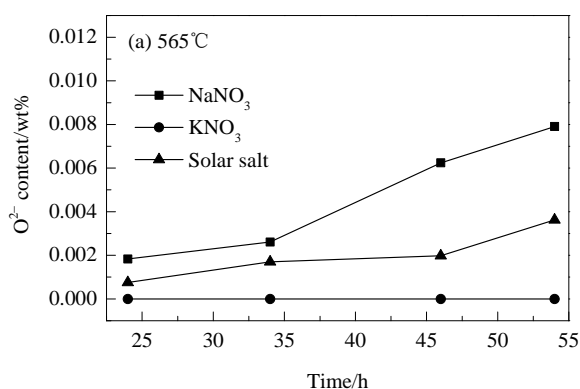
硝酸盐分解为亚硝酸盐的热分解反应由含量更多的  $\text{NaNO}_3$  决定. 3 种物质在不同温度下分解反应的平衡时间及  $\text{NO}_2^-$  平衡含量见表 2, 可见随温度升高, 硝酸盐热分解反应(2)达到平衡的时间缩短, 而热分解产物  $\text{NO}_2^-$  的平衡含量增加, 表明温度升高使分解反应正移, 同时促进反应动力学平衡. Solar salt 的硝酸盐热分解情况与  $\text{NaNO}_3$  更接近, 表明混合盐中含量较多的  $\text{NaNO}_3$  对体系硝酸盐热分解的影响占主导作用.

### 3.3.2 $\text{O}^{2-}$ 含量分析

565 和 600 °C 恒温实验中  $\text{O}^{2-}$  含量的变化见图 6. 相同温度下产生的氧化物含量  $\text{NaNO}_3 > \text{Solar salt} > \text{KNO}_3$ . 其中, 565 °C 时  $\text{O}^{2-}$  含量随恒温时间增加而增加, 在本研究时间范围内未达到平衡,  $\text{NaNO}_3$  和 Solar salt 产生的

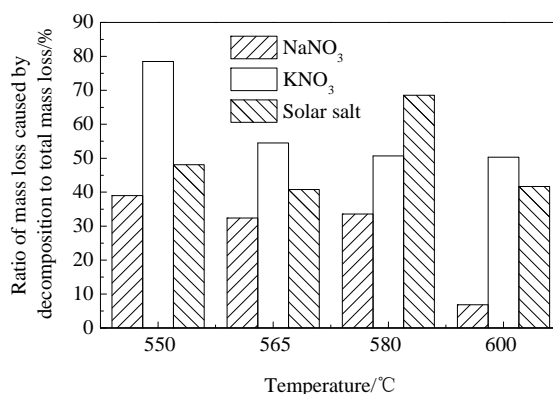
最高  $\text{O}^{2-}$  含量小于 0.008wt%, 而  $\text{KNO}_3$  产生的  $\text{O}^{2-}$  含量低 2~3 个数量级. 当温度升至 600 °C 时,  $\text{NaNO}_3$  和 Solar salt 产生的  $\text{O}^{2-}$  最高含量较 565 °C 时升高 1 倍, 而  $\text{KNO}_3$  产生的  $\text{O}^{2-}$  含量比前两者低 1 个数量级. 此外, 600 °C 下  $\text{NaNO}_3$  和 Solar salt 产生的  $\text{O}^{2-}$  含量在约 45 h 后有减缓趋势, 表明温度升高, 亚硝酸盐的分解反应正向进行, 同时反应平衡时间缩短.

从图 6 可见, 565 和 600 °C 恒温实验中产生的  $\text{O}^{2-}$  量很低, 最高不超过 0.013wt%. Solar salt 分解所得  $\text{O}^{2-}$  含量略低于  $\text{NaNO}_3$  分解所得  $\text{O}^{2-}$  量, 与  $\text{KNO}_3$  分解所得  $\text{O}^{2-}$  量不在同一数量级. 因此, 可认为  $\text{NaNO}_3$  对 Solar salt 体系中亚硝酸盐的热分解起主要作用.

图 6  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 在不同温度下分解所得  $\text{O}^{2-}$  含量Fig.6  $\text{O}^{2-}$  contents of  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  and Solar salt resolving at different temperatures

### 3.4 热分解的质量损失

根据  $\text{NO}_2^-$  含量和  $\text{O}^{2-}$  含量可计算反应(2)和(3)所致的质量损失. 其中, 565 和 600 °C 下  $\text{O}^{2-}$  含量最高分别低于 0.008wt% 和 0.013wt%, 计算得由热分解反应(3)引起的质量损失最高占总质量损失的约 3%, 比  $\text{NO}_2^-$  占比小, 表明由亚硝酸盐分解引起的质量损失可忽略, 因此图 7 给出的热分解造成的质量损失占比是硝酸盐分解造成的质量损失占总质量损失的比例. 由图可见, 3 种硝酸盐中,  $\text{NaNO}_3$  热分解所致质量损失占比最低, 且受温度影响最大, 600 °C 时其热分解产生的质量损失不到 10%, 表明此时  $\text{NaNO}_3$  挥发很严重.  $\text{KNO}_3$  热分解引起的质量损失超过 50%, 且总质量损失也偏低, 因此其较稳定,

图 7 不同温度下  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  和 Solar salt 热分解的质量损失在总质量损失中的占比Fig.7 Ratio of mass loss caused by decomposition of  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  and Solar salt to total mass loss at different temperatures

受温度影响也不大。而 Solar salt 位于两者之间, 热分解和挥发造成的质量损失比约为 1:1, 与  $\text{KNO}_3$  相似, 表明混合熔盐中含量较少的  $\text{KNO}_3$  反而起到了更明显的抗不稳定性的积极作用。

## 4 结 论

研究了储能熔盐 Solar salt (60%  $\text{NaNO}_3$ -40%  $\text{KNO}_3$ ) 蓄热过程中的热稳定性和静态恒温热稳定性, 确定了  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$  在 Solar salt 高温不稳定性中所起的作用, 得到如下结论:

(1) 蓄热过程中, Solar salt 约在 500 °C 时质量开始缓慢降低, 约 590 °C (热分解温度) 时质量损失达 3%。

(2) 温度从 450 °C 升至 600 °C, Solar salt 的 Raman 光谱的对称伸缩振动峰  $\nu_1$  的峰宽增加, 峰位红移, 表明温度升高, 混合熔盐内部结构无序性增加,  $\text{NO}_3^-$  的 N-O 键长度增加而强度减弱, 验证了  $\text{NO}_3^-$  随温度升高不稳定性增大。

(3) 不同温度下 3 种硝酸盐的恒温不稳定性  $\text{NaNO}_3 > \text{Solar salt} > \text{KNO}_3$ ; 温度越高, 硝酸盐质量损失越大, 分解产物  $\text{NO}_2^-$  的平衡含量增大而达到平衡的时间缩短; 亚硝酸盐分解产物  $\text{O}^{2-}$  含量很低, 不超过 0.013 wt%。

(4) 低于 580 °C 时 Solar salt 较稳定, 高温下亚硝酸盐热分解造成的质量损失占总质量损失的比例小于 3%, 硝酸盐热分解和挥发造成的质量损失接近 1:1。Solar salt 中含量较多的  $\text{NaNO}_3$  是造成体系热分解的主要原因, 含量较少的  $\text{KNO}_3$  起到积极的抗挥发作用。

## 参考文献

- [1] Serrano-López R, Fradera J, Cuesta-López S. Molten salts database for energy applications [J]. Chem. Eng. Prog., 2013, 73: 87-102.
- [2] Mathur A. Heat transfer and latent heat storage in inorganic molten salts for concentrating solar power plants [R]. Washington: Department of Energy, U.S., 2013: 4-5.
- [3] Laing D. Solar thermal energy storage technologies [R]. Hannover: German Aerospace Center, 2008: 10-14.
- [4] Kearney D, Herrmann U, Nava P, et al. Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field [J]. J. Sol. Energy Eng., 2003, 125(2): 293-299.
- [5] Cordaro J G, Rubin N C, Bradshaw R W. Multicomponent molten salt mixtures based on nitrate/nitrite anions [J]. J. Sol. Energy Eng., 2011, 133(1): 169-175.
- [6] Bradshaw R W, Brosseau D A. Low-melting point inorganic nitrate salt heat transfer fluid: US 7588694 B1 [P]. 2009-09-15.
- [7] Bradshaw R W, Cordaro J G, Siegel N P. Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power systems [C]//Walsh D. ASME 2009 international conference on energy sustainability collocated with the heat transfer and interpack09 conferences. Jacksonville, FL: ASME, 2008: 631-637.
- [8] Wu Y T, Ren N, Li Y, et al. Improving the thermal properties of  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  for concentrating solar power by adding additives [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2017, 160: 263-268.
- [9] 王超, 任楠, 吴玉庭, 等. 新型低熔点混合熔盐的开发和热物性测定 [J]. 太阳能学报, 2012, 36(11): 2601-2609.  
Wang C, Ren N, Wu Y T, et al. Exploitation and experimental study on new mixed molten salt with low melting point [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2012, 36(11): 2601-2609.
- [10] 任楠, 吴玉庭, 马重芳. 新型低熔点熔盐黏度的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2012, 33(3): 497-500.  
Ren N, Wu Y T, Ma C F. Experimental study of viscosity of new kind of molten salt with low melting point [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(3): 497-500.
- [11] Peng Q, Yang X X, Ding J, et al. Thermodynamic performance of the  $\text{NaNO}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{NaNO}_2$  ternary system [J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2014, 115(2): 1753-1758.
- [12] 彭强, 杨晓西, 丁静, 等. 三元硝酸盐高温热稳定性实验研究与机理分析 [J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1507-1512.  
Peng Q, Yang X X, Ding J, et al. Experimental study and mechanism analysis for high-temperature thermal stability of ternary nitrate salt [J]. CIESC Journal, 2013, 64(5): 1507-1512.
- [13] Peng Q, Ding J, Wei X L, et al. The preparation and properties of multi-component molten salts [J]. Appl. Energy, 2010, 87(9): 2812-2817.
- [14] 彭强, 魏小兰, 丁静, 等. 多元混合熔融盐的制备及其性能研究 [J]. 太阳能学报, 2009, 30(12): 1621-1626.  
Peng Q, Wei X L, Ding J, et al. Research on the preparation and properties of multi-component molten salts [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2009, 30(12): 1621-1626.
- [15] Fernández A G, Ushak S, Galleguillos H, et al. Development of new molten salts with  $\text{LiNO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  for energy storage in CSP plants [J]. Appl. Energy, 2014, 70(3): 272-277.
- [16] 程进辉. 传蓄热熔盐的热物性研究 [D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2014: 31-91.  
Cheng J H. Study on molten salt thermophysical properties for heat transfer and storage [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2014: 31-91.
- [17] 金愿, 程进辉, 王坤, 等. 几种典型熔盐冷却剂的热物性研究 [J]. 核技术, 2016, 39(5): 79-87.  
Jin Y, Cheng J H, Wang K, et al. Research on thermo-physical properties of several typical molten salt coolants [J]. Nuclear Techniques, 2016, 39(5): 79-87.
- [18] 程进辉, 张鹏, 王坤, 等. FKZr 的热物性及热稳定性研究 [J]. 核技术, 2014, 37(9): 51-54.  
Cheng J H, Zhang P, Wang K, et al. Experimental investigation on the thermal physical properties and thermal stability of FKZr [J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(9): 51-54.
- [19] 陈永昌, 吴玉庭, 任楠, 等. 高温传热熔盐黏度特性的实验研究 [J]. 中国科学: 技术科学, 2012, 42(2): 150-154.  
Chen Y C, Wu Y T, Ren N, et al. Experimental study of viscosity characteristics of high-temperature heat transfer molten salts [J]. Science China: Technology Science, 2012, 42(2): 150-154.
- [20] An X, Cheng J, Zhang P, et al. Determination and evaluation of the thermophysical properties of an alkali carbonate eutectic molten salt [J]. Faraday Discuss., 2016, 190: 327-338.
- [21] 张晗. 三元硝酸盐的改性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 15-55.  
Zhang H. The modification research of ternary nitrates [D] Wuhan:

- Wuhan University of Technology, 2014: 15–55.
- [22] 廖敏. 高温碳酸熔融盐材料的制备与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2009: 48–55.
- Liao M. Study of preparation and performance of the high temperature carbonated molten salt [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009: 48–55.
- [23] Solar PACES. Concentrating solar power projects [EB/OL]. [https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/by\\_project.cfm](https://www.nrel.gov/csp/solarpaces/by_project.cfm), 2018-02-28.
- [24] Gomez J C, Calvet N, Starace A K, et al.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$  molten salt mixtures for direct thermal energy storage systems in parabolic trough plants [J]. *J. Sol. Energy Eng.*, 2013, 135: 021016(1–8).
- [25] Raade J W, Padowitz D. Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability [J]. *J. Sol. Energy Eng.*, 2011, 133(3): 91–96.
- [26] 中国石油和化学工业协会. 工业亚硝酸钠: GB 2367-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 2–3.
- China Petroleum and Chemical Industry Association. Sodium nitrite for industrial use: GB 2367-2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 2–3.
- [27] Pacheco J E. Final test and evaluation results from the solar two project [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2002: 19.
- [28] Fernández A G, Grágeda M, Galleguillos H. Impurity influence in physico-chemical and corrosion properties of Chilean solar nitrates [J]. *Energy Procedia*, 2014, 49: 607–616.
- [29] 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.
- Wu Y T, Wang T, Ma C F, et al. Preparation and experimental study on binary nitrate salts [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2012, 33(1): 148–152.
- [30] 柯以侃. 分析化学手册——光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 1120–1167.
- Ke Y K. Analytical chemistry handbook—spectrum analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 1120–1167.
- [31] 喻宗鑫.  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_2\text{--NaNO}_3$  体系熔盐结构的 Raman 光谱研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014: 21–27.
- Yu Z X. Raman spectra study on structure of  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_2\text{--NaNO}_3$  molten salts system [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014: 21–27.
- [32] Thomas B, Nicole P, Nils B, et al. Material aspects of solar salt for sensible heat storage [J]. *Appl. Energy*, 2013, 111: 1114–1119.
- [33] Bartholomew R F. A study of the equilibrium  $\text{KNO}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{KNO}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$  over the temperature range 550–750°C [J]. *J. Phys. Chem.*, 1966, 70(11): 3442–3446.
- [34] Cordaro J G. Chemical perspectives on alkali and earth alkaline nitrate and nitrite salts for concentrated solar power applications [J]. *Green*, 2013, 3(1): 9–18.
- [35] Stern K H. High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions [M]. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001: 145–157.