

多元氯化物熔盐储能材料的制备及其热性能评价

徐贵钰, 何廷鸿, 殷海青, 祝永强, 王广乐

(青海民族大学化学化工学院, 西宁 810007)

摘要:采用静态熔融法制备了以六水氯化镁、氯化钠和氯化钾为原料的10种不同质量比的多元混合氯化物熔盐。通过TG-DSC测试手段,测定其熔点、相变潜热等热物性参数,并优选出熔点低、相变潜热大的混合氯化物熔盐,确定最佳质量比,进而考察熔盐在不同温度下灼烧不同时间的质量损失,以评价其热化学稳定性。实验结果表明,当六水氯化镁、氯化钠、氯化钾的质量比为4:5:1时,制备的多元混合氯化物熔盐的熔点最低,为405.7℃,相变潜热为113.0 J/g,最佳工作温度范围为455℃~800℃。在800℃以下,该混合氯化物熔盐具有较好的热稳定性,是一种较为理想的高温熔盐相变储能材料。

关键词:氯化物;熔盐;储能材料;热稳定性

中图分类号:TQ115

文献标志码:A

引言

提高能源转换和利用效率、发展高效传热蓄热材料与装置是节能减排技术与可再生能源低成本规模化利用技术提出的重大需求。熔盐传热蓄热材料以其优异的性能广泛应用于太阳能热发电、核能、工业余热回收等行业中^[1-2]。通过文献调研,在太阳能热利用中,各种类型的熔盐储能材料其性能各具特点:氯化物熔盐在高温相变有两个缺点,一是由液相变为固相时有较大的体积收缩,二是热导率低;碳酸盐及其混合物熔盐是很有潜力的相变储能材料,其价格不高、溶解热大、腐蚀性小、密度大,但熔点较高且液态碳酸盐的粘度大,有些碳酸盐容易分解,限制了碳酸盐熔盐的广泛应用;硝酸盐熔盐的熔点在300℃左右,优点是价格低、腐蚀性小以及在500℃以下不会分解,缺点是热导率相对较低,因

此在使用时容易产生局部过热;氯化物熔盐来源广泛、种类繁多、价格低廉,可按要求配制不同熔点多元氯化物熔盐,且使用温度广泛、相变潜热大、液态粘度小、热稳定性良好、蒸气压较低等优点^[3-8]。另外,目前青海钾肥厂从盐湖光卤石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)生产钾肥的同时有副产200万吨/年的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (俗称水氯镁石)堆弃,造成严重“镁害”^[9-10]。为了减轻环境污染,使废弃资源得到合理利用,本文将制备以水氯镁石为主要成分的多元氯化物熔盐储能材料,并对其性能进行评价,从而得到工作温度范围较宽、热稳定性好、便宜易得、性能优异的氯化物熔盐储能材料。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器:热重-差热联用分析仪(TG-DSC)(北京恒

收稿日期:2017-06-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21361021)

作者简介:徐贵钰(1982-),男,青海互助人,副教授,主要从事无机材料化学、盐湖化工方面的研究,(E-mail) qhxy@163.com

久科学仪器厂)、马弗炉(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)、干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)、电子天平(上海众渊实业有限公司)。

试剂:氯化钠(NaCl)(AR,天津市大茂化学试剂厂)、氯化钾(KCl)(AR,天津市大茂化学试剂厂)、六水氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)(俗称水氯镁石,工业级,青海察尔汗盐湖生产)。

1.2 混合熔盐制备及热物性测试

1.2.1 混合熔盐制备

将水氯镁石($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、氯化钠(NaCl)和氯化钾(KCl)样品分别放入烘箱中,在120℃下干燥24h以去除水分。制备10种不同质量比的三元混合氯化物熔盐,其水氯镁石、氯化钠、氯化钾质量比分别为1:1:8、1:8:1、2:4:4、2:7:1、3:2:5、3:6:1、4:2:4、4:5:1、5:3:2、5:1:4。分别称取、研磨、充分搅拌混合均匀;静态加热至700℃呈熔融状态,且在该温度下恒温4h使其形成均一液体;冷却取出、粉碎、研细、放入干燥箱中保存。

1.2.2 熔盐的热物性测试

分别称取10mg左右的10种混合氯化物熔盐,对其进行TG-DSC测试。将称好的样品置于氧化铝坩埚内,并放置在热重分析仪右边的热流传感器中,用微机差热天平进行熔点测定^[9]。在氮气中进行,氮气流量为3 mL/min,温度范围为20℃~900℃,以20℃/min的升温速率从20℃程序升温至900℃。等显示器中样品温度从900℃降至室温,测试结束。按此法对上述10种混合氯化物熔盐依次进行测试并确定熔点。

1.3 混合熔盐热稳定性测试

混合氯化物熔盐的质量损失曲线分析^[11-13]。用电子天平称取熔盐10g于有盖的氧化铝坩埚内,准确记录质量后放入马弗炉中,在700℃下恒温加热3h,冷却称量,并计算质量损失率。在该温度下继续恒温加热,每隔3h冷却称量一次,共9h。在800℃、900℃下重复上述实验步骤,可得3个温度下的质量损失率。用质量损失率对时间作图,即得到不同温度下熔盐的质量损失曲线。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 测试结果分析

据查文献,水氯镁石、氯化钠、氯化钾的熔点分别为714℃、774℃、801℃。经测试,不同质量比的10种混合氯化物熔盐的熔点见表1,其中10号样品的熔点最高,为483.8℃,8号样品的熔点最低,为405.7℃,即当水氯镁石:氯化钠:氯化钾的质量比为4:5:1时,该熔盐熔点为最低。

表1 混合氯化物熔盐的熔点

序号	质量比 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$:NaCl:KCl)	熔点 /℃	相变潜热 /(J/g)
1	1:1:8	456.1	101.8
2	1:8:1	452.4	110.5
3	2:4:4	459.4	104.9
4	2:7:1	458.4	107.6
5	3:2:5	461.0	109.4
6	3:6:1	479.9	115.3
7	4:2:4	479.7	108.7
8	4:5:1	405.7	113.0
9	5:3:2	479.1	121.1
10	5:1:4	483.8	102.6

图1为样品8的TG-DSC曲线。分析TG-DSC曲线可知,在100℃~200℃之间熔盐有一定的质量损失并伴随着热流变化,其主要原因是水氯镁石的吸水性特别强,在研磨过程中吸收了空气中部分水份,水氯镁石会在100℃~200℃之间逐步脱水和热分解释放出HCl。曲线中前两个吸热峰是熔盐化学吸附水的脱水峰,水氯镁石虽然经过干燥和4h的高温灼烧,但仍有脱不掉的水分子,影响着后面继续升温的共融现象。当温度达405.7℃时曲线出现明显的吸热峰,说明该温度下熔盐开始熔化,即熔盐熔点为405.7℃。在该相变过程中熔盐吸收一定热量,计算相变潜热为113.0 J/g。

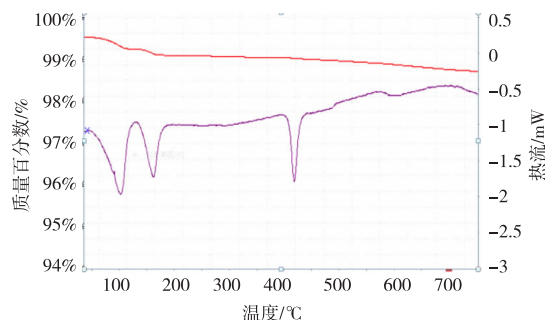


图1 样品8混合氯化物熔盐的TG-DSC曲线

在200℃~750℃之间TG曲线基本平稳,说明质量

损失很微小,在 750 °C 开始出现质量减少,说明在混合氯化物熔盐在 405 °C ~ 750 °C 之间十分稳定,可作为高温传热介质。一般熔盐的使用温度要比熔点高 50 °C,因此,混合氯化物熔盐的最佳使用温度可确定为 455 °C ~ 800 °C,这比氯化钠、无水氯化钙混合熔盐具有更宽的工作温度范围(据文献[14]报道,氯化钠、无水氯化钙混合熔盐的最佳使用温度为 550 °C ~ 800 °C),符合相变储能材料优异性能选择原则,即熔点低、沸点高,相变潜热大。

2.2 混合熔盐热稳定性分析

氯化物熔盐在高温下具有较高的饱和蒸气压,因此对氯化物熔盐的热稳定性进行进一步探究,通常用熔盐在某一较高温度下的质量损失率评价其热稳定性^[15]。图2为混合氯化物熔盐在不同温度下质量损失曲线。

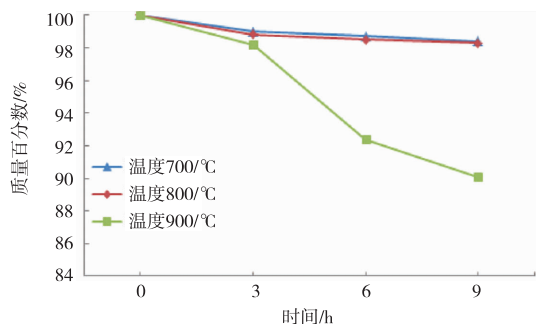


图2 熔盐恒温质量损失曲线

由图2分析可知,混合氯化物熔盐在 700 °C 和 800 °C 下恒温 9 h 后,质量损失率不超过 2%,说明熔盐在 800 °C 以下比较稳定,当温度升高到 900 °C 时,在一开始的 3 h 内质量损失不太明显,但恒温 9 h 后熔盐质量发生了严重损失,且质量损失率超过 9.9%。说明在 900 °C 以上混合熔盐开始变得不稳定,可能是部分氯化物以离子对形式被蒸发所造成质量损失。该结论与 TG - DSC 测定结果一致。

3 结论

(1) 本实验制备混合氯化物熔盐所采用的方法是静态熔融盐法,制备出共熔点为 405.7 °C 的混合氯化物熔盐,而水氯镁石、氯化钠、氯化钾的熔点分别为 714 °C、774 °C、801 °C。说明混合氯化物熔盐的熔点比各单组分盐的熔点更低。

(2) 分析 TG - DSC 曲线结果表明,多元混合氯化物

熔盐的熔点为 405.7 °C,相变潜热为 113.0 J/g,其最佳工作温度范围为 455 °C ~ 800 °C,是一种较为理想的高温熔盐相变储能材料。

(3) 通过对混合氯化物熔盐的质量损失率曲线分析,表明在不同温度下,熔盐质量损失有明显的差别。在 800 °C 以下质量损失很微小,说明制备的多元混合氯化物熔盐在该温度范围内具有良好的热稳定性。当温度升高到 900 °C 时,熔盐质量损失很严重,其化学热稳定性较差。

参考文献:

- [1] 刘圣君,尤鑫.太阳能的利用[J].现代物理知识,2013,25(3):45-48.
- [2] 王泽凯.太阳能光热发电技术应用与发展[J].玻璃,2012,6(3):31-35.
- [3] 孙李平,吴玉庭,马重芳.太阳能高温蓄热熔融盐优选的实验研究[J].太阳能学报,2008,29(9):1092-1095.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 张士宪,赵晓萍,李运刚.高温熔盐体系的应用及研究进展[J].电镀与精饰,2016,38(9):22-26.
- [7] 张焘,张东.无机盐高温相变储能材料的研究进展与应用[J].无机盐工业,2008,40(4):11-14.
- [8] 吴玉庭,朱建坤.高温熔盐的制备及实验研究[J].北京工业大学学报,2007,33(1):62-65.
- [9] 黄琼珠,路贵民,汪瑾,等.MgCl₂·6H₂O 热分解机理的研究[J].无机材料学,2010,25(3):306-310.
- [10] 刘斌,叶猛,吴玉庭,等.混合氯化物熔盐的腐蚀性实验[J].工程热物理学报,2008,29(12):2131-2133.
- [11] 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.
- [12] 宋明,魏小兰,彭强,等.新型三元氯化物熔盐材料的设计及热稳定性研究[J].工程热物理学报,2015,36

- (2):393-396.
- [13] LI Y S, SANCHEZ-PASTEN M, SPIEGEL M. High temperature interaction of pure Cr with KCl[C]. Materials Science Forum, 2004, 461:1047-1054.
- [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.
- [15] 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.

Preparation of Polychlorinated Salt Storage Material and Evaluation for Thermal Performance

XU Guiyu, HE Tinghong, YIN Haiqing, ZHU Yongqiang, WANG Guangle

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China)

Abstract: Using the static melting method, a mixture chloride molten salt has been prepared by 10 different mass ratios of bischofite, sodium chloride and potassium chloride. By TG-DSC, the thermal physical parameters, such as melting point and phase change latent heat, are determined. After analysing chloride molten salt with low melting point and phase change latent heat, the optimum mass ratio is determined, then its thermal chemical stability can be evaluated. The experimental results show that, when the mass ratio of bischofite, sodium chloride, potassium chloride is 4:5:1, mixed chloride molten salt melting point is 405.7 °C, phase change latent heat for the 113.0 J/g, the best working temperature range of 455 °C ~ 800 °C. Under 800 °C, the molten salt with good thermal stability, is an ideal high temperature molten salt phase change energy storage material.

Key words: chloride; molten salt; energy storage materials; thermal stability