



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104559940 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201510001711.5

(22)申请日 2013.01.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104559940 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(62)分案原申请数据
201310000651.6 2013.01.01

(73)专利权人 北京工业大学
地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72)发明人 马重芳 吴玉庭 任楠

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 刘萍

(51)Int.Cl.
C09K 5/12(2006.01)

(56)对比文件

- CN 102077036 A, 2011.05.25,
- CN 102374809 A, 2012.03.14,
- CN 1039833 A, 1990.02.21,
- CN 101050355 A, 2007.10.10,
- CN 102533226 A, 2012.07.04,
- US 2008/0289793 A1, 2008.11.27,
- JP 昭57-180684 A, 1982.11.06,
- CN 101219854 A, 2008.07.16,
- CN 1357591 A, 2002.07.10,
- CN 102544535 A, 2012.07.04,
- JP 昭60-1279 A, 1985.01.07,
- US 7588694 B1, 2009.09.15,
- WO 2010/009053 A2, 2010.01.21,
- WO 2012/107834 A1, 2012.08.16,
- JP 特开2008-37681 A, 2008.02.21,
- JP 昭58-127776 A, 1983.07.29,

审查员 焦若冰

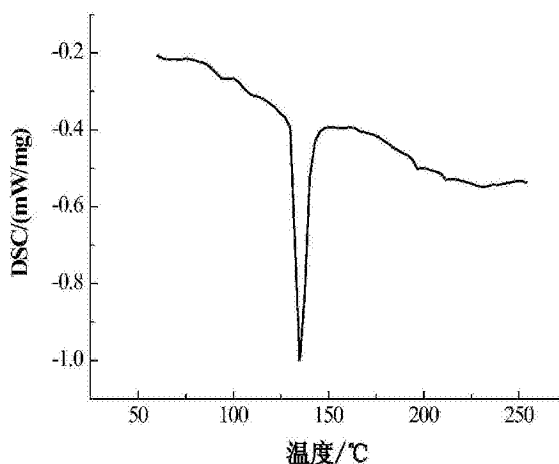
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

低熔点混合熔盐传热蓄热介质

(57)摘要

本发明涉及低熔点混合熔盐传热蓄热介质，属于高新技术中物理传热储能技术。其特征在于：由18.2wt%硝酸钙，54.5wt%硝酸钾，9.1wt%硝酸钠，9.1wt%硝酸锂，9.1wt%碳酸钠组成。该混合熔盐的熔点为109.5℃，分解温度为618.5℃。该技术将几种熔盐混合起来形成共晶混合熔盐后能够显著降低共晶熔盐混合物的熔点，共晶混合熔盐能够在较宽的运行温度范围内确保相和组分稳定、均匀的热物性。混合熔盐组分越多，混合物的熔点就相对越低，但其分解温度也会相应的降低，共晶混合熔盐的成分和比例不同，其热物性也不同。因此，在配制混合熔盐中，应权衡各方需求，慎重选择混合熔盐的组分种类和配比。



1. 低熔点混合熔盐传热蓄热介质,其特征在于:

由18.2wt%硝酸钙,54.5wt%硝酸钾,9.1wt%硝酸钠,9.1wt%硝酸锂,9.1wt%碳酸钠组成。

低熔点混合熔盐传热蓄热介质

[0001] 本发明是申请号为201310000651.6;申请日为2013年1月1日,申请人为北京工业大学,发明名称为:低熔点混合熔盐传热蓄热介质的分案申请。

技术领域:

[0002] 本发明涉及一种用于中高温传热蓄热的混合熔盐的配方,属于高新技术中物理传热储能技术。

背景技术:

[0003] 由于太阳能热发电可与低成本大规模的蓄热技术结合,可提供稳定的高品质电能,克服了风力和光伏电站由于无法大规模使用蓄电池而造成输电品质差,对电网冲击大的缺陷,被认为是可再生能源发电中最有前途的发电方式之一,有可能成为将来的主力能源。

[0004] 目前,在技术成熟的槽式太阳能热发电领域,商业化电站均采用导热油作为传热介质,这导致电站大规模化装机成本高、工作温度低、系统压力大、可靠性低、导热油寿命短、成本高,最终只能达到14%的年平均发电效率。

[0005] 塔式太阳能热发电系统一般采用水蒸气或空气作为传热工质。水蒸气和空气高温下传热系数低且不均匀、系统压力非常高等缺点,这很大程度上降低了系统的可靠性,提高了系统投资和后期维护成本。

[0006] 熔盐具有使用温度高,系统压力低,单位成本低,热性能优良等诸多优点,因此采用适宜的熔融盐作为传热蓄热介质,可以有效提升太阳能热发电系统的性能。具体体现在:首先,熔融盐工作温度较导热油等介质高出100℃左右,使得系统发电效率得以提高;其次,由于熔融盐的工作压力(约2个大气压左右)远低于导热油等介质的压力(10-20大气压),使得太阳能热发电系统的可靠性得到提高;第三,采用熔融盐作为传热蓄热介质,同高温导热油相比,全寿命可由2年左右提高到20年以上,价格可由2-3万元/吨降至1万元/吨以下;第四,熔融盐蓄热是解决太阳能热发电蓄热问题的主要手段。

[0007] 目前,熔盐作为传热蓄热介质已经在太阳能热发电系统中得到了应用。美国加利福尼亚州的solar two和西班牙的Andasol太阳能电站均采用solar salt (60wt%NaNO₃+40wt%KNO₃)作为传热蓄热介质。该种混合熔盐具有良好的热稳定性和低廉的成本,但是它的熔点高达220℃,这对系统的安全稳定性提出了考验。具有较低熔点(143℃)的Hitec盐(7wt%NaNO₃+53wt%KNO₃+40wt%NaNO₂)被应用在工业传热中。该种混合熔盐在454℃以下具有热稳定性,可以短时间运行到538℃,但是必须使用氮气保护来防止亚硝酸盐组分的缓慢氧化。相对于熔点为13℃的导热油,现用熔盐的主要缺点是其相对较高的熔点(130-230℃)。当熔盐应用在太阳能传热蓄热系统中时,必须采取保护措施防止熔盐发生冻结。当前可用的熔盐配方还存在熔点高,热稳定性一般,成本相对较高的缺陷,无法提供最优的热物性能。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是降低混合熔盐的熔点,提高其热稳定性。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明提供的低熔点混合熔盐传热蓄热介质,其组分比例如下:18.2wt%硝酸钙,54.5wt%硝酸钾,9.1wt%硝酸钠,9.1wt%硝酸锂,9.1wt%碳酸钠。

[0010] 本发明的有益效果在于:

[0011] 1本发明技术方案制备的混合熔盐熔点有不同程度的降低(熔点范围为:80—130℃),其应用在太阳能热发电系统中,将大大降低传热蓄热系统的成本,简化系统初始运行程序,不需要特殊的加热设备来防止熔盐的冻堵,增加了整个系统的安全稳定性。

[0012] 2本发明技术方案制备的混合熔盐热分解温度有不同程度的提高(分解温度范围:590—690℃),这将大大提高整个系统的发电效率。

附图说明

[0013] 图1混合熔盐的DSC曲线。

[0014] (质量比为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2=1:6:2:1$)

[0015] 图2混合熔盐的TG曲线。

[0016] (质量比为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2=1:6:2:1$)

[0017] 图3混合熔盐的DSC曲线

[0018] (质量比为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3:\text{LiNO}_3=2:5:1:2$)

[0019] 图4混合熔盐的TG曲线。

[0020] (质量比为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2:\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3:\text{LiNO}_3=2:5:1:2$)

[0021] 图5实例3混合熔盐的密度测量结果。

[0022] 图6实例4混合熔盐的密度测量结果。

[0023] 图7实例3混合熔盐的粘度测量结果。

[0024] 图8实例4混合熔盐的粘度测量结果。

[0025] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步详细描述。

具体实施方式

[0026] 本发明提供一系列用做太阳能热发电系统中传热蓄热介质的混合熔盐配方,该配方主要含有硝酸钙,硝酸钾,硝酸钠,并在其基础上添加亚硝酸钠,或者硝酸锂,或者硝酸锂和碳酸钾,或者硝酸锂和碳酸钠等组分来对其物性进行改善。以上所述混合熔盐配方中含有10wt%硝酸钙,60-70wt%硝酸钾,10-20%wt硝酸钠,10%亚硝酸钠,该种混合熔盐熔点约为130℃左右;在以上所述混合熔盐中的亚硝酸钠组分换成硝酸锂,组成四元混合硝酸盐,其中含有18-20wt%硝酸钙,50-55wt%硝酸钾,9-10wt%硝酸钠,18-20wt%硝酸锂,其熔点约为90℃左右;在以上改进混合熔盐中继续添加约10wt%的碳酸钠组分,其熔点升高到110℃左右;若在改进混合熔盐中添加10wt%的碳酸钠组分,其熔点仍在90℃左右。

[0027] 该技术降低混合熔盐熔点的机理主要是:单一组分熔盐熔点过高,而将几种熔盐混合起来形成共晶混合熔盐后能够显著降低共晶熔盐混合物的熔点,共晶混合熔盐能够在

较宽的运行温度范围内确保相和组分稳定、均匀的热物性。混合熔盐组分越多,混合物的熔点就相对越低,但其分解温度也会相应的降低,共晶混合熔盐的成分和比例不同,其热物性也不同。因此,在配制混合熔盐中,应权衡各方需求,慎重选择混合熔盐的组分种类和配比。

[0028] 该系列混合熔盐优选的具体实施方式为:

[0029] 首先,在二元混合硝酸盐 ($\text{NaNO}_3, \text{KNO}_3$) 基础上通过改变组分比例和添加硝酸钙和亚硝酸钠对二元混合硝酸盐的物性进行改性和优化。本发明按质量比例配制混合熔盐,初步配制得到了8种不同组分比例的混合熔盐,具体操作方法为:采用高精度分析天平称量好以上四种组分,将其充分混合研磨;然后放置在干燥箱中进行恒温干燥,设定加热温度为 60°C ,加热时间为48小时,使混合物中含有的水分溢出;再将加热温度升高到 150°C ,加热时间为48小时,使其中含有的结晶水充分溢出;将干燥好的熔盐放置在马弗炉中加热至 300°C ,加热时间为12小时,以使混合物完全融化并混合均匀,此即为静态熔融法;待混合熔盐冷却后,将其取出。由于熔盐经熔融处理冷却以后会形成坚硬的固态结晶盐,本发明采用超微粉碎机将混合物进行粉碎,样品细度可达到 $20\sim 200$ 目,在保证细度的同时也使混合物充分混合,从而保证了实验的准确性;最后再将粉碎好的熔盐放在干燥箱中恒温干燥处理,以备实验时使用。经过大量实验分析,最终优选出两种配方的熔盐。

[0030] 实施例1

[0031] 该种混合熔盐由10wt%硝酸钙,60wt%硝酸钾,20wt%硝酸钠,10wt%亚硝酸钠组成,通过DSC(差示扫描量热技术)测试分析,其熔点为 130.2°C ,通过TG(热重技术)分析,其分解温度为 656.6°C 。如图1所示为该样品的DSC曲线。图2所示为该样品的TG曲线。

[0032] 相对于Solar Salt,该配方的熔点降低了近 90°C ,相对于Hitec盐,该配方的熔点降低了近 15°C ,而分解温度则高达 650°C 以上,具有较宽的使用温度范围。

[0033] 实施例2

[0034] 该种混合熔盐由10wt%硝酸钙,70wt%硝酸钾,10wt%硝酸钠,10wt%亚硝酸钠组成,通过DSC(差示扫描量热技术)测试分析,其熔点为 129.0°C ,相对于Solar Salt,该配方的熔点降低了近 90°C ,相对于Hitec盐,该配方的熔点降低了近 15°C ,而分解温度则高达 680°C 以上,具有更宽的使用温度范围。

[0035] 其次,为了进一步降低混合熔盐的熔点,本发明将亚硝酸钠组分换成硝酸锂配制得到了16种四元混合硝酸盐,具体操作方法同上所述。经过大量实验分析,最终优选出两种配方的熔盐。

[0036] 实施例3

[0037] 该种混合熔盐由20wt%硝酸钙,50wt%硝酸钾,10wt%硝酸钠,20wt%硝酸锂组成,通过DSC(差示扫描量热技术)测试分析,其熔点为 82.2°C ,通过TG(热重技术)分析,其分解温度为 604.9°C 。如图3所示为该样品的DSC曲线。图4所示为该样品的TG曲线。

[0038] 相对于Solar Salt,该配方的熔点降低了近 130°C ,相对于Hitec盐,该配方的熔点降低了近 60°C ,而分解温度则高达 600°C 以上,具有较宽的使用温度范围。

[0039] 实施例4

[0040] 该种混合熔盐由18.2wt%硝酸钙,54.5wt%硝酸钾,9.1wt%硝酸钠,18.2wt%硝酸锂组成,通过DSC(差示扫描量热技术)测试分析,其熔点为 85.4°C ,通过TG(热重技术)分析,其分解温度为 612.0°C 。

[0041] 此外,进一步实验结果显示,该种四元混合硝酸盐在液态温度范围下的比热约为 $1.5-1.6\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$,密度值在 $1.75-1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内,因此具有较高的热容量。从室温到 300°C 的范围内,其导热系数约为 $0.50-0.54\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,热扩散系数约为 $0.17-0.19\text{mm}^2/\text{s}$,导热性能较好。其在 200°C 时的粘度约为 $2.5-4.5\text{cp}$,在 300°C 时的粘度约为 $2-3\text{cp}$,在 400°C 时的粘度约为 $1.8-2.2\text{cp}$ 。图5、6分别为实例3、4中混合熔盐的密度试验测量结果。

[0042] 图7、8分别为实例3、4中混合熔盐的粘度试验测量结果。

[0043] 实施例5

[0044] 在以上四元混合盐中添加碳酸钠,得到五元混合熔盐,其组分比例如下:18.2wt%硝酸钙,54.5wt%硝酸钾,9.1wt%硝酸钠,9.1wt%硝酸锂,9.1wt%碳酸钠,该混合熔盐的熔点为 109.5°C ,分解温度为 618.5°C 。

[0045] 实施例6

[0046] 在以上四元混合硝酸盐中添加碳酸钾,得到五元混合熔盐,其组分比例如下:25.1wt%硝酸钙,50.0wt%硝酸钾,8.3%硝酸钠,8.3%硝酸锂,8.3%碳酸钾。该混合熔盐的熔点为 83.7°C ,分解温度为 592.9°C 。

[0047] 本发明保护范围不限于上述实施例,凡是依据本发明技术原理所做的技术变形,均落入本发明的保护范围之内。

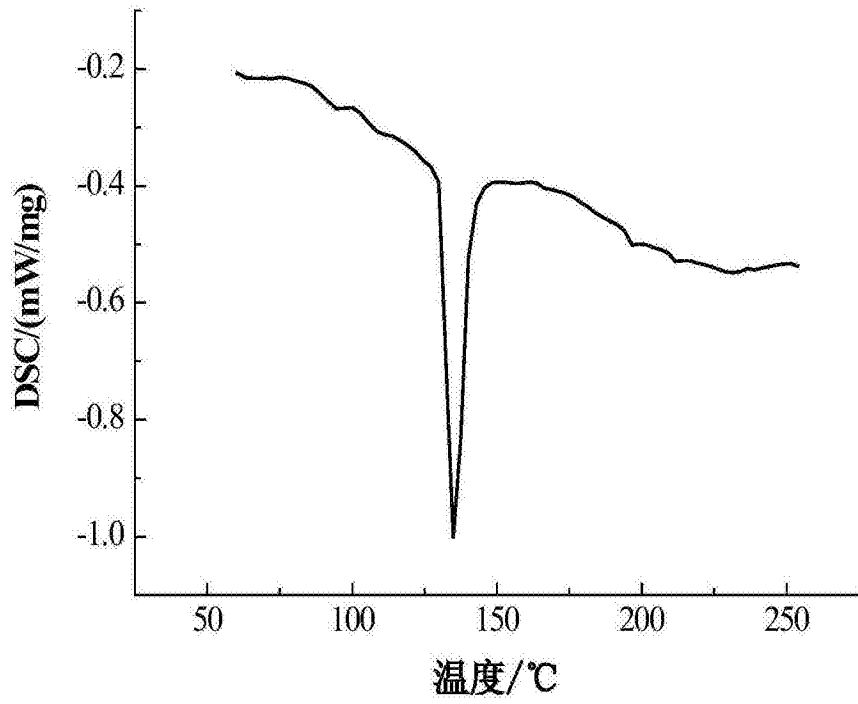


图1

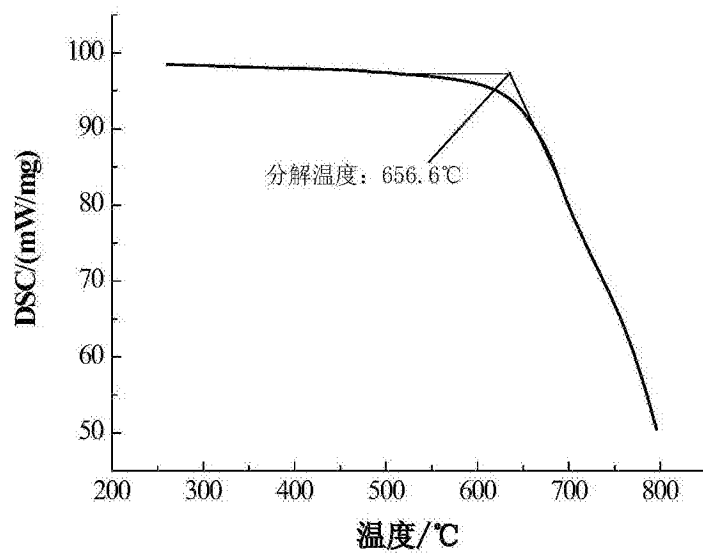


图2

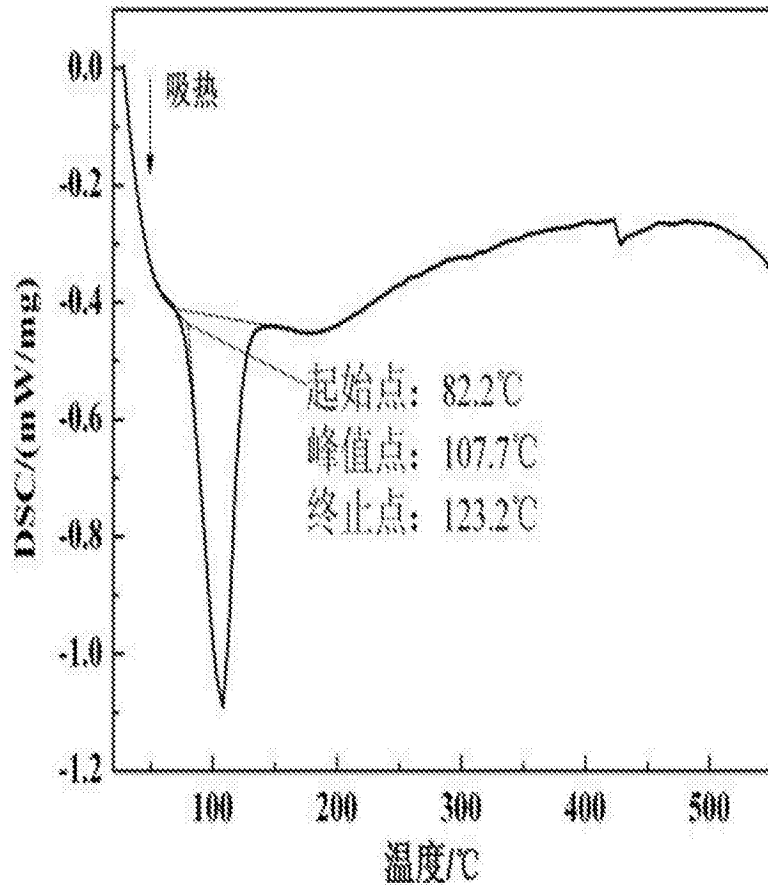


图3

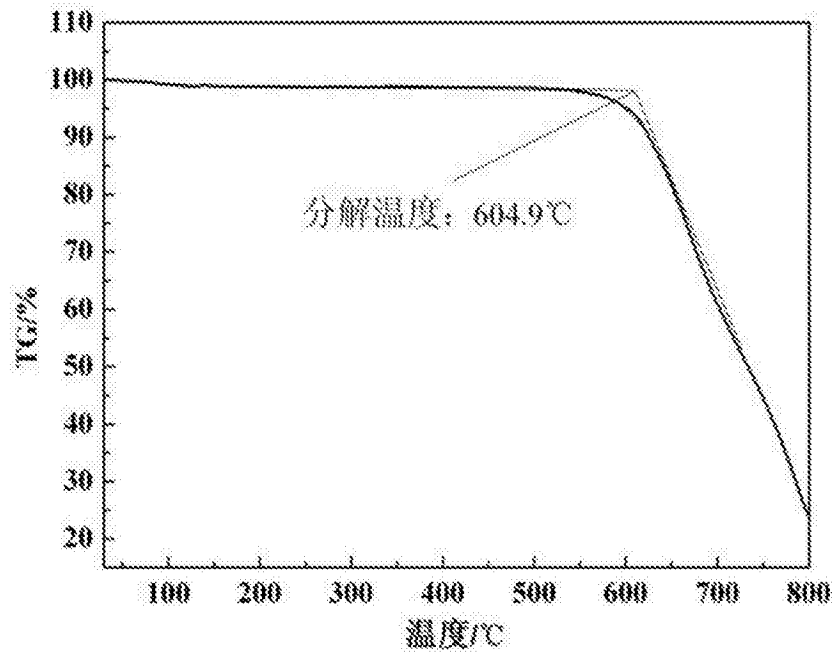


图4

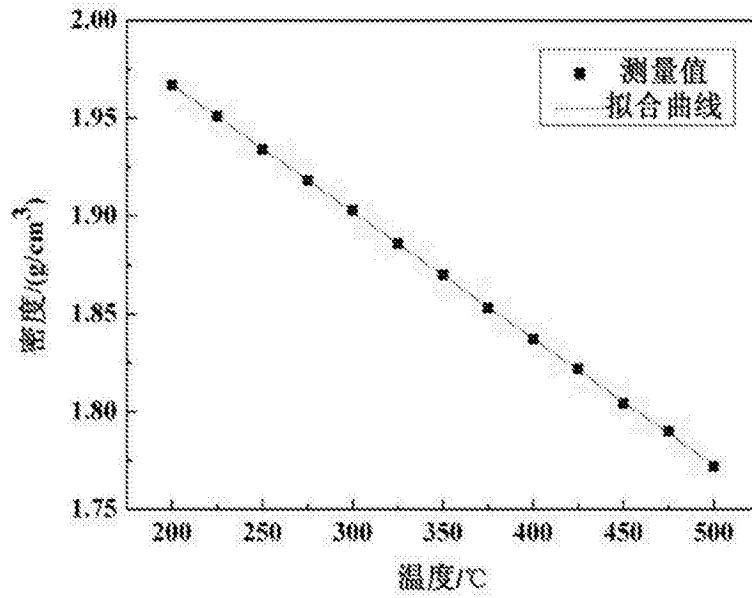


图5

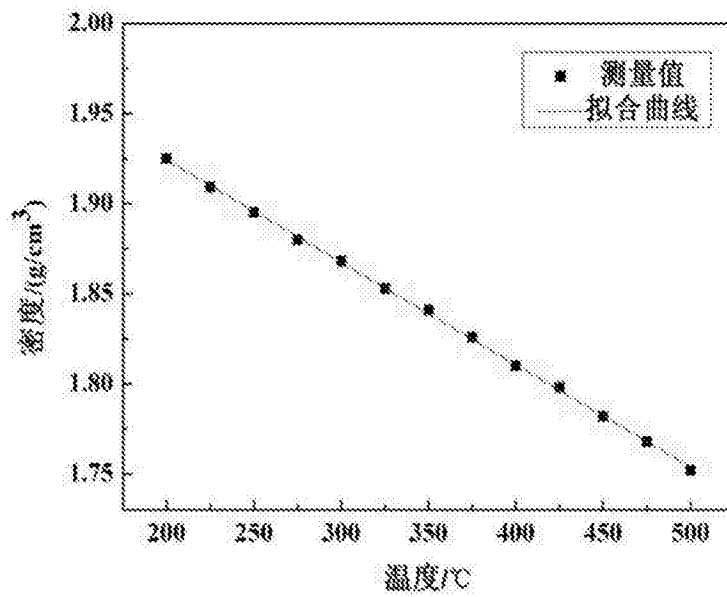


图6

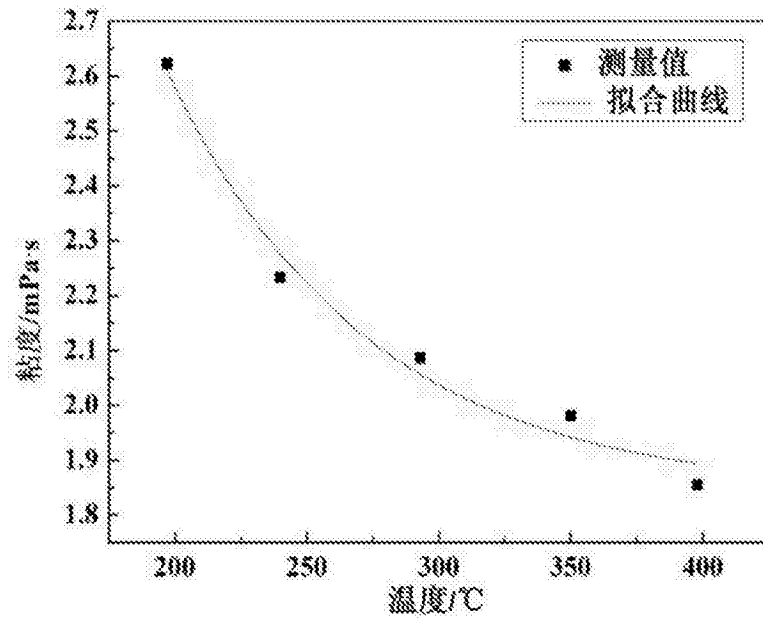


图7

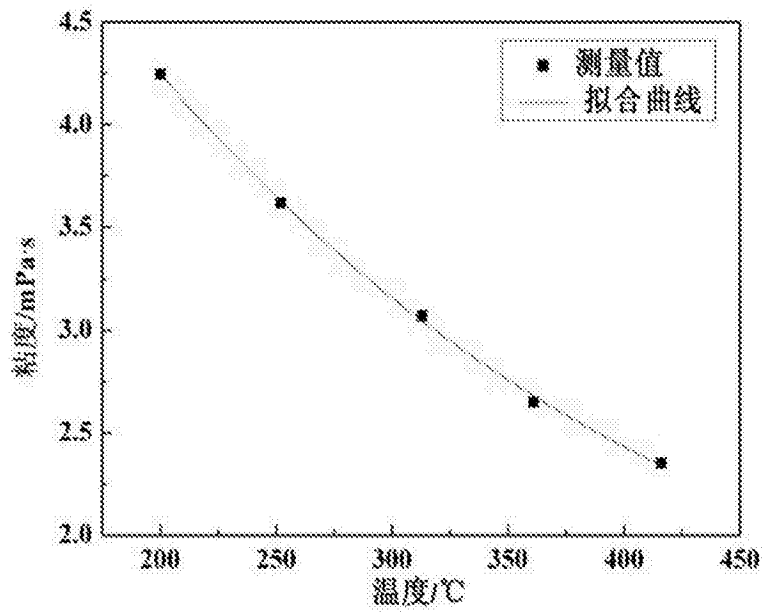


图8