

# 硝酸熔盐体系在能源利用中的研究进展

彭 强<sup>1</sup>, 丁 静<sup>1</sup>, 魏小兰<sup>2</sup>, 杨建平<sup>2</sup>, 杨晓西<sup>1,2</sup>

(1. 中山大学工学院, 广东 广州 510006;

2. 华南理工大学化学与化工学院 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**硝酸熔盐具有优良的传热和流体流动及易溶解无机物等特性,在熔盐传热蓄热、反应介质、熔盐电解液、废热利用、金属合金制造和高温燃料电池等方面得到广泛应用。介绍了硝酸熔盐在一般工业应用、太阳能热发电和太阳能制氢等方面的应用情况,指出随着对熔融硝酸盐性能深入研究和改进,硝酸盐在能源开发利用及环境保护等方面将会发挥更重要的作用。

**关键词:**硝酸熔盐;传热蓄热;反应介质;能源利用

**中图分类号:**TK02

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2009)06-0017-06

## Research progress in application of molten nitrate salt in energy utilization

PENG Qiang<sup>1</sup>, DING Jing<sup>1</sup>, WEI Xiao-lan<sup>2</sup>, YANG Jian-ping<sup>2</sup>, YANG Xiao-xi<sup>1,2</sup>

(1. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Science & Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Molten nitrate salt has an excellent heat transfer and fluid flow, easy to dissolve many inorganic compounds, so it can be used for heat transfer-thermal storage, reaction medium, electrolyte, waste heat utilization, metal alloy manufacture and high-temperature fuel cell. Its application in conventional industries, solar thermal power generation and solar hydrogen production is introduced. It is pointed out that molten nitrate salt will play a more important role in energy exploitation and environmental protection when the properties of nitrate salt are deeply studied and improved.

**Key words:** molten nitrate salt; heat transfer-thermal storage; reaction medium; energy utilization

通常而言,水、有机流体、烟气和空气占据能源利用、加热和冷却应用领域的 90%。这些化合物最高使用温度为 400℃,一些有机化合物还不能达到这个温度。气体虽然能在高于 400℃时使用,但是其热传递系数小,不适合使用。而熔盐可以在高于 500℃下使用,危险性小,具有良好的热传递特性,在化学和石化等行业有很多的应用。其中用得最普遍的熔盐是硝酸钾、硝酸钠和亚硝酸钠混合物 (HTS),这种熔盐被广泛应用在使用温度为 350~500℃的工业中,其温度使用范围可以扩展到 155~550℃。硝酸钾和硝酸钠二元混合熔盐也被广泛应用,其上限使用温度将扩展到 600℃。

近几年来,随着全球经济的发展,煤、石油和天然气供需出现矛盾,能源危机显得非常明显。氢能、风能和太阳能等可再生能源越来越受到人们的重视,世界各国都加大了对可再生能源研究的支持,太阳能光热利用的研究也得到了进一步发展,硝酸熔

盐作为传热蓄热介质在太阳能热发电和太阳能制氢方面的应用得到高度重视。

## 1 物理化学特性

熔融盐<sup>[1]</sup>是指盐的熔融态液体,通常说的熔融盐是指无机盐的熔融体。硝酸熔盐是无机盐的一种,其固态大部分为离子晶体,在高温下熔化后形成离子熔体。熔融盐有不同于水溶液的诸多性质,如高温下的稳定性、在较宽温度范围内的低蒸气压、低的黏度、具有良好的导电性、低的腐蚀性、较高的离子迁移和扩散速度、高的热容量、具有溶解各种不同材料的能力等。几种常见硝酸熔盐的物理化学特性如表 1 所示。从表 1 可以看出,当温度在熔点以上时,各种不同纯物质硝酸熔盐之间热物性非常相似,而且有些特性还与水相同。但是纯物质硝酸熔盐因熔点高引起能耗多而不适合单独使用,通常由几种纯物质组成混合熔盐达到降低熔点的目的,来更好

收稿日期:2009-03-10

基金项目:国家“863”重点项目(2006AA050103)资助

作者简介:彭强(1982-),男,博士生,pqiang@mail2.sysu.edu.cn;丁静(1963-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事太阳能热利用与传递过程强化,cejding@scut.edu.cn。

地满足熔盐在能源领域的应用。

表 1 几种硝酸熔盐的物理化学性能<sup>[2-3]</sup>

性质及组成	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	60% NaNO <sub>3</sub> - 40% KNO <sub>3</sub> (Solar Salt)	53% KNO <sub>3</sub> - 40% NaNO <sub>2</sub> - 7% NaNO <sub>3</sub> (HTS)
熔点/℃	307	337	220	142
上限温度/℃	650	600	600	535
表面张力/Mn·m <sup>-1</sup>	114.5	106.7	109.2	112.02
密度/kg·m <sup>-3</sup>	1820	1827	1837	1791
黏度/10 <sup>-3</sup> Pa·s	1.91	2.11	1.776	1.87
电导率/Ω·cm <sup>-1</sup>	1.366	0.805	—	—
导热系数/W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	0.581	0.48	0.519	0.387
热容/J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	1819	1340	1495	1550
熔化热/kJ·kg <sup>-1</sup>	181.93	99.64	161	80

注:表 1 中物性为硝酸熔盐在 400℃ 时的物理化学性能,组成以质量分数计。

## 2 应用

自从 19 世纪人类首次利用熔融盐制取金属及合金以来,熔融盐的研究和应用发展很快:由高温熔盐进展到常温熔盐,甚至到低温电解质;由无机化合物熔盐发展到有机和无机混合盐;由无水熔盐扩展到含水熔盐。无机化合物熔盐在凝固过程中能释放很大的相变潜热,在储能系统中比水、沙石等有更大的储热能量<sup>[4]</sup>。硝酸熔盐作为一种无机化合物熔盐,以其电导率低、黏度小、导热性能好、腐蚀性弱、蒸汽压低、使用温度范围广和价格便宜等优点受到人们的重视,在熔盐蓄热传热、反应介质、熔盐电解

液、废热利用和金属及合金制造、高温燃料电池等方面得到广泛的应用。

### 2.1 一般工业应用

硝酸熔盐在一般工业中的应用已经多年,技术也比较成熟。早期硝酸熔盐主要作为传热蓄热介质在化学和石油化工行业得到广泛的应用。相比其他熔盐而言,在这些工业应用中使用较多的是 KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> 熔盐体系,简称 HTS。

HTS 熔盐通常应用在循环系统或者槽型的非循环系统中<sup>[5]</sup>,如图 1 至图 4 所示。图 1 所示的是熔盐预热系统,其主要目的就是把熔盐先进行预热处理。熔盐被蒸汽盘管慢慢加热到尽可能高的温度;再开启外部加热器,保持较低负载,熔盐通过熔盐泵强制对流通流通过外部加热器;熔盐管道旁路阀门打开,以保证熔盐能直接回到熔盐罐。同时,其他管道和相关的用户系统用蒸汽保温加热器预热,当熔盐温度达到所需温度时,旁路阀门关闭,熔盐通过整个循环回路循环流动。图 2 所示的是熔盐水稀释循环系统,其主要目的是在熔盐中加入水分可以降低熔盐的凝固点,熔盐的凝固点通过含水量来控制,以减少熔盐保温时所需的能耗。它与图 1 所示的预热系统操作相似,不同之处是图 2 中多了一套熔盐加湿和除湿系统。图 3 所示的是熔盐冷却系统,其主要目的是用来冷却工业中各种放热反应。图 4 所示的是熔盐非循环系统。在非循环系统中,传热流体是对流流动通过放在熔盐中的盘管,而不是熔盐循环到用户系统。这个系统非常紧凑,避免昂贵熔盐泵的使用。同时,由燃油管道加热器提供热源,通过自然对流与传热流体进行热量交换。其主要有以下应用<sup>[6]</sup>。

(上接第 16 页)

- [27] Pri-Bar I, Alper H. Oxidative coupling of amines and carbon monoxide catalyzed by palladium complexes. Mono- and double carbonylation reactions promoted by iodine compounds[J]. Can J Chem-Rev Can Chim, 1990, 68: 1544 - 1547.
- [28] Giannoccaro P, De Giglio E, Gargano M, et al. Rh<sup>3+</sup> and Rh<sup>3+</sup>-diamine complexes intercalated in  $\gamma$ -titanium hydrogen phosphate. Synthesis, characterisation and catalytic activity towards aniline oxidative carbonylation processes[J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 157: 131 - 141.
- [29] Kim H S, Kim Y J, Lee H, et al. Oxidative carbonylation of aromatic amines by selenium compounds[J]. J Catal, 1999, 184: 526 - 534.
- [30] Bassoli A, Rindone B, Tollari S. Acyclic and cyclic urea formation via the cobalt-catalysed oxidative carbonylation of aromatic primary amines [J]. J Mol Catal, 1990, 60: 41 - 48.
- [31] Berman R S, Kochi J K. Kinetics and mechanism of oxygen atom transfer

from nitro compounds mediated by nickel (0) complexes [J]. Inorg Chem, 1980, 19: 248 - 254.

- [32] Angelici R J. Carbamoyl and alkoxy carbonyl complexes of transition metals [J]. Acc Chem Res, 1972, 5: 335 - 341.
- [33] Skoog S J, Campbell J P, Gladfelter W L. Metal formates via oxidation of metal carbonyl hydrides [J]. Organometallics, 1994, 13: 413 - 414.
- [34] Sherlock S J, Boyd D C, Moasser B, et al. Homogeneous catalytic carbonylation of nitroaromatics: 4. Preparation and characterization of ruthenium radical cations [J]. Inorg Chem, 1991, 30: 3626 - 3632.
- [35] Ragaini F, Ceni S, Fumagalli A, et al. [Rh(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Rh<sub>5</sub>(CO)<sub>15</sub>]<sup>-</sup>, and bimetallic clusters as catalysts for the carbonylation of nitrobenzene to methyl phenylcarbamate [J]. J Organomet Chem, 1992, 428: 401 - 408.
- [36] Catalytica Associates (Mountain View, CA), Haldor Topsoe A/S (Copenhagen, DK). Preparation of carbamate esters: US, 4603216 [P]. 1986 - 07 - 29. ■

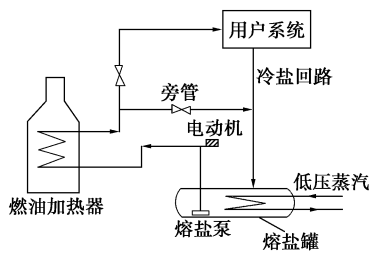


图1 熔盐预热系统

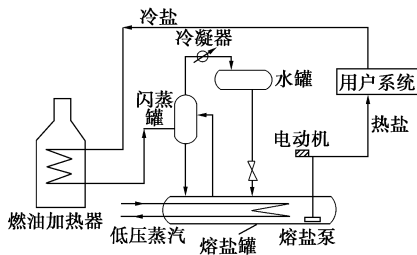


图2 熔盐水稀释系统

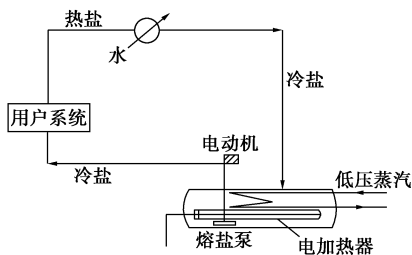


图3 熔盐冷却系统

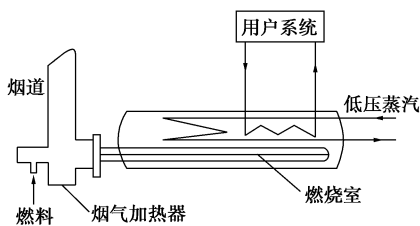


图4 熔盐非循环系统

在非循环系统中,HTS熔盐由于有低的蒸汽压常被用于炼油行业。其主要应用在天然气脱水、重油稳定化处理和氨水吸收制冷系统氨的再生等领域。敞开的HTS熔盐非循环盐池也可用于金属处理和清洗、浸泡用于制造尼龙和轮胎铸造的金属模具等。

石油工业需要大量的HTS熔盐作为传热介质,以控制催化剂温度在 $900^{\circ}\text{F}$  ( $1^{\circ}\text{F} = 5/9 \text{ K}$ )附近。催化床中失效的碳球氧化放出的热量被床内流动的HTS熔盐吸收,再传递热量给蒸汽发生器。在石油精炼工业中,用于润滑油脱色念土剂的再生所用到的塞摩福(型)流动床催化剂再生炉HTS也有相同

的应用,燃烧黏土所吸附染色物和其他有机物产生的热量被HTS循环吸收移除。

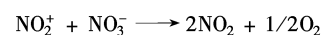
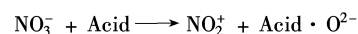
化学工业采用HTS作为高温反应加热和冷却介质。应用最广的是汽车尾气中马来酸酐和邻苯二甲酸酐催化式排气净化器,HTS提供 $650 \sim 850^{\circ}\text{F}$ 高温使萘和苯被空气氧化。另一个相同应用是在 $650 \sim 900^{\circ}\text{F}$ 间烷基胺转炉。另外,熔盐还可以用于反应床冷却和废热蒸汽产生。硫酸蒸馏过程也使用HTS,用作 $990^{\circ}\text{F}$ 再沸器的加热介质。

工厂通常使用HTS浓缩腐蚀性 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液。用熔融HTS加热,除了能使 $\text{NaOH}$ 溶液浓缩到99.8%(质量分数)以外,熔融HTS加热器所需的热传递面积很小,因为它具有高的操作温度和好的热传递速率,这样也就减少蒸发器中价格昂贵的镍管的使用量。另外,HTS也被用于 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液完全脱水。

## 2.2 含氧化合物的制备

性能优良氧化物粉末的制备对于陶瓷行业和催化工业的作用是非常重要的。因此,开始研究更多的化学制备方法。固体氧化物在熔盐中的合成是一个很好的方法。与固态合成方法相比,熔盐方法合成只需很低的温度,因此,熔盐常被用来合成二元或者三元氧化物、磷酸盐和硫化物。由于硝酸熔盐具有较低的熔点和很高的含氧碱度,所以它非常适合作为无机物合成的溶剂,特别用于氧化物的制备。其中用得较多的是 $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ 熔盐体系(Solar salt)。

在制备含氧化物时,硝酸熔盐在混合物中通常被看作碱性和氧化性介质。这些特性主要是由于硝酸根离子可以产生氧离子 $\text{O}^{2-}$ 和氧原子。硝酸熔盐与其他主要无机物反应是清楚的,但是物质之间反应种类和反应平衡本质仍然是有冲突的。一般而言,硝酸熔盐L-F反应机理如下(其中Acid表示一种酸性物质)<sup>[7-8]</sup>:



氧化锆熔盐的制备研究是最多的。在很多催化系统中,氧化锆通常作为载体材料受到很大重视。但是,在催化系统中催化作用与载体材料质地和稳定性有很大的关系,氧化锆比商业用的氧化铝载体材料的稳定性低。另外一个问题是关于氧化锆的同质多晶性,它以四方晶型和单斜晶型存在。制备分散性好的四方晶型氧化锆,并使之在高温下保持大的比表面积是很困难的<sup>[9]</sup>。很多实验研究也都是朝

这个方向努力。

Kerridge<sup>[10]</sup>和 Huda<sup>[11]</sup>利用含锆的硫酸盐在硝酸熔盐中制备氧化锆。Descemond 等<sup>[12]</sup>用  $ZrOCl_2$  含水盐在  $KNO_3$ 、 $NaNO_3$  及其混合物中制备出用于陶瓷和催化行业的氧化锆载体材料。在 450℃ 时获得的氧化锆有高的分散度和纯度,但是在 260 ~ 360℃ 时得到的固体是无定形的,并且含有大量的硝酸盐残余。

Afanasiev 等<sup>[13]</sup>研究熔盐合成条件对氧化锆特性的影响。结果表明,碱金属硝酸熔盐中阳离子特性对氧化物特性有很大的影响,包括比表面积和孔径分布。高分散度氧化锆颗粒的稳定性也受熔盐中碱金属阳离子的影响。通过电子扫描显微镜研究发现,利用硝酸熔盐制备的氧化物有近似球形结构,而通常水溶液中用沉淀方法得到的氧化物是无规则形状,这可能是熔盐法制备的氧化物在煅烧时有很高稳定性的原因。

Du 等<sup>[14]</sup>研究了利用  $NaNO_3$ - $KNO_3$  熔盐制备的氧化锆固体颗粒大小和相组成受硝酸熔盐酸碱度的影响。研究发现,当添加 L-F 基物质(如  $NaNO_2$ 、 $Na_2O_2$ 、 $Na_2CO_3$ )时,由于熔盐碱性的增加,反应所需的温度降低。而且随着熔盐中碱度的变化,所生成的固体产物相组成也发生很大的变化。当酸碱度比例相等时,制备的氧化锆全部是四角形的。氧化锆颗粒大小随着熔盐中碱度增加而减少。

在其他研究中<sup>[15-16]</sup>,初始反应物分别为  $\alpha$ - $Zr(SO_4)_2$  和  $\beta$ - $Zr(SO_4)_2$ ,研究不同的硝酸盐和亚硝酸盐以及反应条件等对氧化锆制备的影响。制备的氧化锆粒径大小为 3.8 ~ 16.0 nm,但是颗粒分散度不是很好。利用硫酸盐反应物来制备氧化锆固体时,氧化锆产物中有大量的硫酸盐残余,这会对其特性有很大的影响。因为在催化反应中,所需的氧化锆纯度要求很高,0.2% ~ 0.3% 杂质的存在都不能应用。为了除去残留的硫酸盐,需提高反应温度,或者加入一些碱性物质,这些会导致粉末的比表面积减少,以及会出现与碱金属阳离子结合的弊端。

水合物  $ZrOCl_2$  和  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  在  $NaNO_3$ - $KNO_3$  熔盐中得到很好的分散,形成 5 nm 尺寸的四方晶型氧化锆,钼酸盐附着在氧化锆表面<sup>[17-18]</sup>。该方法制备的氧化锆比用常规水溶液制备的氧化锆有更高的比表面积,达到 220  $m^2/g$ 。由于表面钼酸盐亚稳态单层的形成,这种结构特征使得煅烧时氧化锆更加稳定。经硫化作用后,发现熔盐法制备的 Mo-Zr-O 结构能够增强氢化反应活性<sup>[19]</sup>。这种方法也可以扩展到其他元素,除了 Zr-Mo 结合特征外,Zr

与 V、W、Nb 和 Cr 也可以结合<sup>[7]</sup>。此外,硝酸熔盐与 Ni、Mo、Zr 反应,Ni-Mo 可以与 Zr 结合,使固体催化剂比表面积增大 1 倍。

Descemond 等<sup>[12]</sup>、Du 等<sup>[16]</sup>和 Afanasiev<sup>[20]</sup>研究在氧化锆制备过程中的反应路径,产物特性和反应条件的影响以及钇、钙等金属对氧化锆稳定性的影响。在硝酸熔盐中制备得到了性能优良的氧化锆,颗粒大小只有几个纳米,并且具有很大的比表面积,达 130  $m^2/g$ 。

Kerridge 等<sup>[21]</sup>扩展了主要无机化合物在熔盐中的反应,包括过渡金属,镧系元素和 Bi、P 等主族元素。表 2 所示的是利用硝酸熔盐制备的氧化物和含氧阴离子化合物。

表 2 硝酸熔盐制备的氧化物和含氧阴离子化合物<sup>[7]</sup>

氧化物	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>			NiO	
	ZnO	CeO <sub>2</sub>				RuO <sub>2</sub>	
	HgO					CuO	
含氧阴离子			TiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
			SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	IO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
				NbO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		

## 2.3 在太阳能方面的应用

### 2.3.1 太阳能热发电

太阳能是一种取之不尽用之不竭的清洁能源,为了更好地解决目前存在的能源危机问题,世界各国都在开展研究太阳能热利用的研究。太阳能热发电作为太阳能热利用的一种形式,与常规火力发电相比,其发电效率较高。但是太阳能供能方式具有“间歇性”的特征,太阳能热发电易受阴天、夜晚等气象变化的影响,故需要蓄热来提高太阳能利用效率。因此,蓄热介质的开发就成了热发电的关键技术之一。

目前,世界上美国、以色列、西班牙、德国和法国等国家都在深入开展太阳热力发电的研究与开发,经过近 40 年的研究,太阳能热力发电单机容量已从千瓦级发展到兆瓦级,已有数十座兆瓦级太阳能热电站投入试验运行,如表 3 所示。按集热器类型的不同,太阳能热发电系统可分为槽式系统、塔式系统、碟式系统 3 类。其中塔式系统技术发展相对成熟,如图 5 所示,主要由太阳热能定日镜、集热器、熔盐储能系统和蒸汽透平发电系统等几个部分组成。它是利用聚光器收集太阳能,通过接收器转换成热能,加热工质,驱动热动力装置进行发电的技术。从

表3可以看出, Solar Two、PCS、MSEE/Cat B和THEMIS等热电站都利用硝酸熔盐混合物作为热能储存介质和传热流体。Solar Tres是在Solar Two基础上改进,将继续使用 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 硝酸熔盐作传热蓄热介质。正在建设中的PS10太阳能电站也计划利用石墨-硝酸熔盐复合物作为蓄热介质<sup>[22]</sup>。

表3 国外太阳能热发电装置<sup>[23]</sup>

名称	国家	输出功率/MW	传热流体	蓄热介质	运行时间/年
SSPS	西班牙	0.5	液态钠	钠	1981
EURELIOS	意大利	1.0	蒸汽	硝酸盐/水	1981
SUNSHINE	日本	1.0	蒸汽	硝酸盐/水	1981
Solar One	美国	10.0	蒸汽	油/石头	1982
CESA-1	西班牙	1.0	蒸汽	硝酸盐	1983
MSEE/Cat B	美国	1.0	熔融硝酸盐	硝酸盐	1984
THEMIS	法国	25.0	HITEC熔盐	HITEC熔盐	1984
SPP-5	前苏联	5.0	蒸汽	水/蒸汽	1986
TSA	西班牙	1.0	空气	陶瓷	1993
Solar Two	美国	10.0	熔融硝酸盐	硝酸盐	1996
Solar gas	澳大利亚	0.5	蒸汽-甲烷	Solar gas	2007

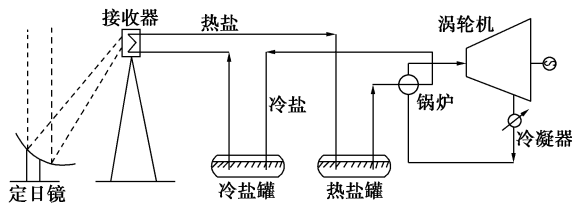


图5 塔式太阳能热发电系统

文献<sup>[24]</sup>表明,运用高温硝酸熔盐发电可以使太阳能电站操作温度提高到 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,这样就使得蒸汽汽轮机发电效率提高到40%。此外,运用熔融盐也可以使储热效率提高2.5倍,从而减小蓄热容器的体积。Sandia研究中心(NSTTF)<sup>[25]</sup>采用60%(质量分数,下同) $\text{NaNO}_3$ 、40% $\text{KNO}_3$ (solar salt)与硅石(silica sand)、石英石(quartzite rock)相结合进行研究,研究表明当温度在 $290\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ,经过553次循环实验后没有出现填料腐蚀性问题。后来,该研究中心<sup>[26]</sup>又用44% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、12% $\text{NaNO}_3$ 、44% $\text{KNO}_3$ (Hitec XL)作实验,结果表明,当温度在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 、经过10 000次循环实验后,填料与熔融盐相容性仍很好,因而得到了大量使用。

Mao等<sup>[27]</sup>研究solar salt和HTS 2种盐与蒸汽热交换状况。研究表明,高温蒸汽融化熔盐时,由于solar salt熔点高,向环境放热多,因而熔盐温度降

低。低温蒸汽冷却熔盐时,solar salt温度与蒸汽温度相差较小。solar salt熔盐热传递系数比HTS熔盐高,比较适合用作传热介质。

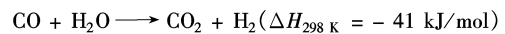
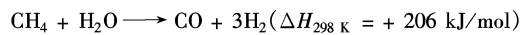
Eck等<sup>[28]</sup>从操作温度、系统运行、储存能力、安全因素和成本等方面综合分析了用在太阳能热发电中的传热流体,最后发现硝酸熔盐非常适合作为传热流体。

为了克服硝酸熔盐作为蓄热介质时导热系数低的问题<sup>[29]</sup>,人们研究了石墨-硝酸熔盐复合材料,发现当石墨质量分数为5%~30%时,复合材料导热系数将从 $3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $25\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,导热系数提高很多。

### 2.3.2 太阳能制氢

$\text{CO}_2$ 排放控制和化石能源储量有限迫使人们寻找一种能再生的非常规能源,所以氢能研究得到很大的发展。未来作为能源载体和储能媒介,氢能制备已经成为未来能源研究战略的重要课题。通常,氢能制备利用可再生能源和传统化石能源-可再生能源相结合的方式。

当前,大规模低成本氢的生产可以由碳氢化合物重整得到,其中有关蒸汽甲烷重整的研究最多,主要由以下2个气相催化化学反应组成:



在这些反应中,甲烷既用作反应物,又为外部设备提供动力源(如蒸汽产生、重整熔炉、净化和辅助系统),所以甲烷消耗量和产生的 $\text{CO}_2$ 排放量较多。如果热量由额外非化石且不含碳的能源提供,温室气体排放降低,化石能源需求量也会减少。

所以可以利用集中式太阳能热工厂(CSP plant)为甲烷蒸汽催化制氢提供外部热量,这与前面所述的太阳能热发电不同之处是:太阳能热发电是利用热量推动蒸汽轮机发电,催化重整是利用太阳能为甲烷蒸汽反应提供外部热源<sup>[30-31]</sup>。两者都可以用到 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 作为传热蓄热介质。

利用集中式太阳能作为甲烷蒸汽重整的外部能源,不同于常规的蒸汽催化重整,其基本的催化熔炉被更加紧凑的管式热交换器替代,熔盐在壳程中对流流动。预热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 混合气体通过充满催化剂的管程中。从热管中出来的熔盐进口温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,冷却到 $530\text{ }^\circ\text{C}$ ,与内管中混合物显热交换热量。

### 2.4 其他用途

与其他熔盐相比,硝酸熔盐有很多优势,因而应

用范围很广。除了上面所讲的应用外,硝酸熔盐还作为传热流体用在核工业均相反应堆中,作为电解液进行金属提取、金属表面电镀和熔融盐燃料电池研究,作为反应介质制备多组分复合型氧化物、磷酸盐、硫化物和有机物的分解以及固体废物的氧化和煤气化,还可以用于高温电催化、催化剂的电化学强化、热腐蚀、高温电化学抗腐等方面。

### 3 结语

尽管熔盐有很好的传热特性,商业应用也很多年,但是它的使用范围仍有限。主要原因是由于它具有高的凝固点,如二元熔盐(solar two)熔点为 220℃,管路上需要保温加热器或电加热盘管防止熔盐凝固,熔盐槽中也需要加热保持熔盐熔融状态,故能量消耗大。同时,如三元熔盐在高温加热时存在氮氧化物分解现象,热稳定性不高,如何提高熔盐使用温度是一个很重要的研究课题。

笔者课题组通过添加其他无机盐方法,能够提高部分熔盐使用上限温度,但是性能还不是很好,需要进一步研究。另外,在盐浴加热热处理实际生产中,盐雾废气(其钡盐、氰盐、亚硝酸盐的蒸汽)和熔盐爆裂等对人体的危害很大。相信随着对熔融硝酸盐性能的深入研究和特性改进、缺点的克服及其应用前景的不断开发,硝酸熔盐在能源开发利用及环境保护等方面将发挥更重要的作用。

### 参考文献

- [1] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1998:1-9.
- [2] Janz G J, Allen C B, Bansal N P, *et al.* Physical properties data compilations relevant to energy storage: II. Molten salts: Data on single and multi-component salt systems[S]. NSRDS-NBS-61-PT-2, Order No. PB-295406, 1979:142-166, 396-411.
- [3] Janz G J, Tomkins R P T. Physical properties data compilations relevant to energy storage: IV. Molten salts: Data on additional single and multi-component salt systems[S]. NSRDS-NBS-61-PT-4, Order No. PB81-244121, 1981:786-795.
- [4] 吴耀明, 苏明忠, 杜森林. 熔融盐研究进展[J]. 化工进展, 1995, 14(5):5-7.
- [5] Singh J. Heat transfer fluids and systems for process and energy applications: Molten salts[M]. New York: M Dekker Inc, 1985:223-240.
- [6] Voznick H P, Uhl V W. Molten salt for heat transfer[J]. Chemical Engineering, 1963, 70(11):129-135.
- [7] Afanasiev P, Geantet C. Synthesis of solid materials in molten nitrates[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 178/179/180(2):1725-1752.
- [8] Singh N B. Preparation of metal oxides and chemistry of oxide ions in nitrate eutectic melt[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2002, 44(3):183-188.
- [9] Mercera P D L, Van Ommen J G, Doesburg E B M, *et al.* Zirconia as a support for catalysts: Influence of additives on the thermal stability of the porous texture of monoclinic zirconia[J]. Applied Catalysis, 1991, 71(2):363-391.
- [10] Kerridge D H, Cancela Rey J. Molten lithium nitrate-potassium nitrate eutectic: The reactions of three mercury compounds[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1977, 39(2):297-300.
- [11] Huda A R, Durand B, Chassagneux F, *et al.* Zirconia formation by reaction of zirconium sulfate in molten alkali-metal nitrates or nitrites[J]. Journal of Materials Chemistry, 1994, 4(8):1331-1336.
- [12] Descemond M, Brodhag C, Thevenot F, *et al.* Characteristics and sintering behavior of 3 mol% yttria-zirconia powders synthesized by reaction in molten salts[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(9):2283-2288.
- [13] Afanasiev P, Geantet C. Effect of alkali metal cations on the properties of zirconia prepared in molten nitrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 1995, 41(1):18-27.
- [14] Du Y S, Rogers P, Inman D. The acidic/basic effects on preparation of zirconia powders from molten salts[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(13):3361-3364.
- [15] Du Y S, Inman D. Preparation of zirconia powders from molten nitrites and nitrates[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(20):5505-5511.
- [16] Du Y S, Inman D. Reactions of  $Zr(SO_4)_2$  in molten nitrite and nitrate systems[J]. Journal of Materials Chemistry, 1995, 5(11):1927-1930.
- [17] Afanasiev P, Geantet C, Breyse M. Preparation of high surface area Mo/ZrO<sub>2</sub> catalysts by a molten salt method: Application to hydrodesulfurization[J]. Journal of Catalysis, 1995, 153(1):17-24.
- [18] Afanasiev P, Geantet C, Kerridge D H. Products of reactions of Mo and Zr compounds in molten nitrate[J]. Journal of Materials Chemistry, 1995, 5(2):347-352.
- [19] Afanasiev P. On the metastability of "monolayer coverage" in the MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> dispersions[J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 47(2/3):231-238.
- [20] Afanasiev P, Geantet C, Lacroix M, *et al.* Synthesis of ZrO<sub>2</sub> in molten salt mixtures: Control of the evolved gas and the oxide texture[J]. Journal of Catalysis, 1996, 162(1):143-146.
- [21] Kerridge D H. Molten salts as non-aqueous solvents[M]//Lagovski J J. Chemistry of non-aqueous solvents. New York: Academic Press, 1978:270.
- [22] Hadjieva M, Bozukov M, Tsacheva T. Next generation of phase change material composites for increased energy efficiency in steam commercial plants[C]//The fourth international green energy conference, Beijing, 2008.
- [23] Pacheco J E, Gilbert R. Overview of recent results of the solar two test and evaluations program, renewable and advanced energy systems for the 21st century[M]//Hogan R, Kim Y, *et al.* Proceedings of Renewable and Advanced Energy Systems for the 21st Century, USA: American Society of Mechanical Engineers, 1999:576-581.

作实验室研究用膜,用来表征膜材料的性质,研究组分在膜中的溶解和扩散特性。目前硅橡胶均质膜通常用流延法制备而成。通常是将膜材料用适当的溶剂溶解,经过滤和静置脱泡后,制成均匀的铸膜液,将铸膜液倒在平整洁净的基板上,然后用刮刀使之铺展成具有一定厚度的均匀薄层,然后移至特定环境中让溶剂完全挥发,最后成一均匀薄膜。

通常所用的 PDMS 膜的制备原理是:具有双官能团的室温硫化硅橡胶在催化剂作用下与具有四官能团的交联剂发生体型缩聚反应,分子链之间以化学键联合形成三维网状体,主链结构的聚合度增大<sup>[2]</sup>。

## 1.2 复合膜的制备

因为硅橡胶膜为无孔均质膜时,通量很小,为了获得高的膜渗透通量并保证膜的分离选择性,必须制成很薄且无缺陷的膜。通常先用一种材料制成具有良好化学、物理和机械性能的多孔支撑膜,再在支撑膜上复合具有优良分离特性的另一种材料的致密皮层。微孔支撑层通常为对称结构,其制造方法有溶剂挥发法、蒸汽吸入法和热凝胶法等。致密皮层也是对称结构,其成膜及与支撑层复合的方法有以下几种:

(1)涂布法。先将活性层材料配制成适当浓度的溶液,经过滤除去不溶杂质,用涂布、喷涂或浸渍等方法将它均匀地涂布在支撑膜上,然后经干燥、交联、淋洗和烘干等方法处理而制得复合膜。

(2)表面聚合法。将单体直接涂在基膜上进行聚合,从而形成一层致密皮层。通常表面聚合制备的复合膜需要进行热处理,使分离层的机械和分离性能更稳定。

(3)表面反应法。先通过紫外线或  $\gamma$  射线或化学方法对基膜进行活化处理,使其表面产生一定的活性基团,再与具有特种功能基团的试剂进行接触,使两者发生化学反应形成复合膜。

(4)蒸汽沉积聚合法。在高真空条件下使单体气化,并在基膜表面沉积,然后通过单体间的聚合反应在基膜表面形成分离层。

(5)等离子体聚合法。在真空条件下,利用等离子体技术,通过气体放电产生的等离子体对单体蒸汽和基膜表面进行处理,从而在基膜表面形成活性分离层。

(6)层压结合法。先分别制备支撑层和分离层,然后用外力将两者结合成膜。

## 2 硅橡胶渗透汽化膜的改性

纯聚二甲基硅氧烷是线性聚合物,机械强度差,几乎无成膜能力,需要根据皮层和支撑层的特点以及分离体系的不同对其进行改性。通常其改性可以分为物理改性和化学改性两大类。其中,物理改性包括共混、填充、高温高压处理、溶剂化作用等方法,其条件温和、简便易行;常用的化学改性方法主要有离子引入和共聚等,通过这些方法对膜进行处理后,使膜的化学结构发生变化,膜化学及物理性能相应改变,从而改善膜的分离性能<sup>[3-4]</sup>。很多时候通过 2 种或更多种方式的结合可以获得性能更好的膜,如填充/共混、填充/共聚等方法。

### 2.1 共混

共混是根据不同聚合物间性质的互补性与协同效应来改善膜材料的性质和成膜条件,从而调节膜的结构和性能(亲疏性、抗污染性、化学稳定性等)。

(上接第 22 页)

- [24] Kearney D, Kelly B, Nava P, *et al.* Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2003, 125: 170 - 176.
- [25] Pacheco J, Showalter S, Kolb W. Development of a molten salt thermo-*cline thermal storage system for parabolic trough plants*[J]. *ASME J Solar Energy Engineering*, Special Issue: Solar Thermal Power, 2002, 124 (2): 153 - 159.
- [26] Doug B, John W K, Daniel R, *et al.* Testing of thermo-*cline filler materials and molten-salt heat transfer fluids for thermal energy storage systems in parabolic trough power plants*[J]. *ASME J Solar Energy Engineering*, 2005, 127(2): 109 - 116.
- [27] Mao A M, Kim K, Han G Y, *et al.* Heat transfer characteristics of high temperature molten salt storage for solar thermal power generation [M]//Goswami D Y, Zhao Y W. *Proceedings of ISES World Solar*

*Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement*, Vol. IV, Beijing, Tsinghua University Press, 2007: 1873 - 1877.

- [28] Eck M, Hennecke K. Heat transfer fluids for future parabolic trough solar thermal power plants [M]//*Proceedings of ISES World Solar Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement*, Vol. IV, Beijing, 2007: 1806 - 1812.
- [29] Bauer T, Tamme R, Christ M, *et al.* PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storages [C]//*Tenth International Conference on Thermal Energy Storage*, Ecostock 2006, pomona, NJ, 2006.
- [30] Moller S, Kaucic D, Sattler C. Hydrogen production by solar reforming of natural gas: A comparison study of two possible process configurations [J]. *ASME J Solar Energy Engineering*, 2006, 128: 16 - 23.
- [31] Petrasch J, Steinfeld A. Dynamics of a solar thermochemical reactor for steam-reforming of methane [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 4214 - 5228. ■