

文章编号:1674-7607(2025)12-2100-10

DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2025.250489

基于光谱技术的熔盐热稳定性特性的实验研究

闫云沛¹, 宋乃禾², 丁艳军², 彭志敏^{2,3}, 杜艳君¹

(1. 华北电力大学 控制与计算机工程学院, 北京 102206;

2. 清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084; 3. 怀柔实验室山西研究院, 山西太原 030032)

摘要: 针对熔盐储能技术中由熔盐高温热分解导致的安全隐患,旨在通过高精度在线监测其关键气态产物,进而系统性探究熔盐的高温分解行为及其机理。基于波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)技术,设计并搭建了一套可用于熔盐高温反应、产物动态实时高精度在线监测的实验系统,以实时动态检测熔盐分解产物 NO 和 N₂O 的浓度。该系统对 NO、N₂O 的体积分数测量下限低至 2.6×10^{-6} 、 2.1×10^{-5} ,吸收率函数拟合残差标准差低至 1.269×10^{-3} 和 1.416×10^{-4} 。熔盐高温分解实验结果表明:单一亚硝酸钠熔盐分解温度为 256 °C,纯硝酸熔盐及三元硝酸熔盐(HTS 熔盐)的分解温度更高,均为 290 °C;相同条件下,单一亚硝酸钠熔盐比包含等量亚硝酸钠的 HTS 熔盐产生更高的 NO、N₂O 排放量;在 500 °C 以上硝酸熔盐与石英材料反应会显著增加 NO 排放量。

关键词: 可调谐半导体激光吸收光谱; 硝酸熔盐; 热稳定性; WM-DAS

中图分类号:TK02

文献标志码:A

学科分类号:470.30

Experimental Study on the Thermal Stability Characteristics of Molten Salts Based on Spectroscopic Techniques

YAN Yunpei¹, SONG Naihe², DING Yanjun², PENG Zhimin^{2,3}, DU Yanjun¹

(1. School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University,

Beijing 102206, China; 2. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua

University, Beijing 100084, China; 3. Shanxi Research Institute of Huairou Laboratory,

Taiyuan 030032, Shanxi Province, China)

Abstract: In response to the safety hazards caused by the high-temperature thermal decomposition of molten salts in molten salt energy storage technology, this study aims to systematically investigate the high-temperature decomposition behavior and mechanism of molten salts by conducting high-precision online monitoring of corresponding key gaseous products. Based on the wavelength modulation-direct absorption spectroscopy (WM-DAS) technique, an experimental system has been designed and constructed for the dynamic, real-time, and high-precision online monitoring of high-temperature reactions of molten salts and corresponding products, enabling the real-time detection of the concentrations of NO and N₂O, which are decomposition products of molten salts. The system achieves lower detection limits of 2.6×10^{-6} and 2.1×10^{-5} for the volume fractions of NO and N₂O, respectively, with remarkably low standard deviations of the fitting residuals for the absorbance function, at 1.269×10^{-3} and 1.416×10^{-4} , respectively. The experi-

收稿日期:2025-07-28 修订日期:2025-09-04

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(52276005);北京市自然科学基金资助项目(3232036)

作者简介:闫云沛(2000—),男,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为基于激光吸收光谱技术的高精度痕量气体浓度测量,

E-mail:120232227045@ncepu.edu.cn.

mental results on the high-temperature decomposition of molten salts indicate that the decomposition temperature of pure sodium nitrite molten salt is 256 °C, while both pure nitric acid molten salt and ternary nitrate molten salt (HTS molten salt) exhibit higher decomposition temperatures, both at 290 °C. Under identical conditions, pure sodium nitrite molten salt generates higher NO and N₂O emissions compared to HTS molten salt containing an equivalent amount of sodium nitrite. Additionally, reactions between nitric acid molten salt and quartz materials would significantly increase NO emissions at temperatures above 500 °C.

Key words: tunable diode laser absorption spectroscopy(TDLAS); nitrate molten salt; thermal stability; WM-DAS

随着全球能源需求的不断增加及对清洁能源利用的迫切需求,熔盐储能技术作为一种高效、经济的热能储存方式受到了广泛关注^[1]。熔盐作为蓄热传热材料的显著优点在于其低廉的价格、较高的比热容、较低的熔点和良好的热稳定性^[2],因此其在太阳能发电、火电调峰调频等领域应用前景广阔。现阶段已经大规模商用的熔盐主要为 Solar Salt(60% NaNO₃ + 40% KNO₃,均为质量分数,下同)和三元硝酸熔盐(HTS 熔盐,53% KNO₃ + 7% NaNO₃ + 40% NaNO₂),高温下的热稳定性问题是这些熔盐在应用过程中面临的突出挑战^[3]。硝酸熔盐中,NaNO₃、KNO₃、NaNO₂等成分在高温条件下会发生分解,造成蒸汽压力大,产生腐蚀等问题,使工作应用场景中存在安全隐患。因此对硝酸熔盐在高温下的分解行为进行深入研究显得尤其重要^[4]。

以往研究者通过不同的实验方法和理论分析探讨了硝酸熔盐的热稳定性和分解机理^[5],尤其是对常见硝酸盐熔盐在高温条件下的行为进行了大量的实验研究^[6]。彭强等^[7]通过硝酸熔盐热重曲线的研究对硝酸熔盐的分解温度进行了探究,并且探究了 HTS 熔盐在不同气氛环境下的热稳定性,实验结果表明 HTS 熔盐在空气中的上限使用温度为 500 °C 左右,而在氮气环境中为 450 °C。王艳^[8]通过盐酸萘乙二胺分光光度法测定了 Solar Salt 和 HTS 熔盐在 300~600 °C 下的 NO_x 排放特性,同时研究了不同材料接触硝酸熔盐对其热稳定性的影响,结果表明 2 种熔盐在 300 °C 左右就会释放出 NO_x,并且 NO_x 平均排放浓度随温度的升高逐渐增大,硝酸熔盐在高温下接触碳钢和不锈钢材料会放出更多的 NO_x。刘舒婷^[9]通过飞行时间质谱分析实验分析真空无氧环境下 HTS、NaNO₂ 和 Solar Salt 3 种熔盐体系加热到熔融态以后的气相产物,从而推断出三元硝酸熔盐在 200~280 °C 时也会发生分解,其中 NO 由 NO₃⁻ 催化分解得到,N₂O 由 NO₂⁻ 反应产

生,并且用热力学计算对这些反应发生的难易程度进行了初步评估。一系列实验研究表明,在不同实验条件下得到的熔盐使用上限温度及熔盐分解温度存在较大的争议;对于硝酸熔盐体系高温下的具体反应机理仍缺乏系统的研究,并且实验方法的局限性使得某些反应过程难以被全面捕捉^[10]。

与传统的熔盐热稳定性特性研究方法相比,热重分析法、差示扫描量热法可以通过熔盐宏观性质(熔盐质量、热量)变化对熔盐高温反应特性进行探究,原理简单明晰,能初步反映熔盐分解温度等特性,但无法对熔盐分解产物种类进行辨识,不能有效检测微量熔盐的分解行为;飞行时间质谱分析可定性、定量分析气体产物的最终成分,但是无法捕捉其动态演化过程;盐酸萘乙二胺分光光度法作为化学检测手段,可针对 NO_x 浓度进行高精度检测,但其检测过程耗时长达数小时,无法实现对目标气体进行实时、在线监测;而光谱技术可在进行高灵敏度高精度检测的同时,对熔盐高温分解气相产物进行实时在线测量,因此可以对熔盐分解演化过程进行检测与研究。

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)具有波长选择性强,响应速度快,检测灵敏度高的特点^[11],因而广泛应用在工业过程的气体检测中。其中,直接吸收光谱(DAS)法原理简单,通过特定频率的激光光强吸收实现对目标气体浓度进行测量,在痕量气体吸收方面应用广泛。但是,激光光强受测量环境影响及 1/f 噪声(f 为检测电路固有频率)等问题限制了 DAS 测量精度的进一步提高。另一种方法——波长调制(WMS)法,通过对信号进行高频调制,提取其二次谐波幅值的方法对气体浓度进行检测可大幅度提高信噪比,但是由于 WMS 方法一般需要提前标定,使得使用场景受限。Peng 等^[12]结合 DAS 法和 WMS 法提出了波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)法,将谐波分析引入 DAS 法中,通过

重构吸收率函数对气体参数进行测量,使得该方法同时具有高信噪比和免标定的优点。因此,本文采用 WM-DAS 法对目标气体 NO、N₂O 进行实时、高灵敏度、高精度检测,通过对熔盐高温热分解气相产物的浓度检测研究熔盐热稳定性特性。

本文搭建了针对熔盐高温分解气相产物检测的实验系统,实现同时对 2 种目标气体进行实时测量,然后对 NO 分子的 1 900.51 cm⁻¹ 谱线及 N₂O 分子的 6 571.54 cm⁻¹ 谱线的吸收率函数进行了不同浓度的静态测量,以验证实验系统检测的准确性;随后,在该实验系统上进行了浓度动态测量,分析了实验系统浓度检测的动态特性,最后分别对硝酸钠、硝酸钾、亚硝酸钠及三元硝酸盐 HTS 熔盐进行不同温度下的分解实验,实时监测其分解气相产物 NO、N₂O 的浓度变化,对硝酸熔盐高温下的分解产物、反应机理及动力学特征进行了分析。

1 基本原理

激光光谱对气体浓度的测量原理基于比尔-朗伯定律^[13],一束频率为 ν 的激光经过一段均匀介质后的透射率为

$$\tau(\nu) = \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp(-pLS(T)X\varphi(\nu)) = \exp(-\alpha(\nu)) \quad (1)$$

式中: $\tau(\nu)$ 为光强透射率; $I_t(\nu)$ 为入射光强; $I_0(\nu)$ 为透射光强; p 为气体压力,atm(1 atm = 1.013 25 × 10⁵ Pa); X 为气体体积分数; L 为激光传播的距离(即光程),cm; $S(T)$ 为气体吸收谱线的线强度(只与气体温度 T 有关),cm⁻² · atm⁻¹; $\alpha(\nu)$ 为气体的吸收率函数; $\varphi(\nu)$ 为线型函数(表示被测气体吸收谱线的形状),cm。

在已知其他参数的情况下,可基于上述公式,通过对激光光强的直接测量来反推气体的体积分数。

WM-DAS 法^[14]采用频率为 ω 的正弦信号对目标谱线进行扫描,其激光光强与时间的关系为

$$I_t(t) = I_0(t)\exp(-\alpha(\nu)) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k \cos(k\omega t) - B_k \sin(k\omega t)) \quad (2)$$

$k = 0, 1, 2, \dots$

式中: t 为扫描时间; A_k 、 B_k 分别为对光强进行傅里叶快速变换(FFT)分析后得到的本征频率 k 倍频的实部和虚部系数。

其输出激光的频率为

$$\nu(t) = \nu_0 + a_1 \cos(\omega t + \eta) + a_2 \cos[2(\omega t + \eta) + \varphi_2] \quad (3)$$

式中: ν_0 为激光中心频率; a_1 为一倍频的调制深度; η 为一倍频的初始相位; a_2 、 φ_2 分别为二倍频的调制深度和相位。

令中间参数 x 为

$$x = \cos(\omega t + \eta) \quad (4)$$

此时, $0 \leq x \leq 1$, 将 x 分别代入式(2)、式(3),可以得到激光光强 I 及激光频率 ν 关于中间参数 x 的表达式:

$$I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos[\arccos(x) \pm \eta] \pm \sum_{k=0}^{\infty} B_k \sin[\arccos(x) \pm \eta] \quad (5)$$

$$\nu(x) = \nu_0 + a_1 x + a_2 [(2x^2 - 1)\cos \varphi_2 - x \sqrt{1 - x^2} \sin \varphi_2] \quad (6)$$

由此,实验中可以用中间变量 x 为枢纽,将 FFT 之后重构的光强 I 与光谱频率 ν 联系起来,得到光强与频率的关系 $I(\nu)$,将入射光强 $I_0(\nu)$ 和出射光强 $I_t(\nu)$ 代入式(1)即可复现吸收率函数。在已知压力、线强度、激光传播距离的情况下,可以实现对目标气体体积分数的测量计算^[15]。

2 测量系统搭建

图 1 为针对硝酸熔盐 2 种气相产物(NO、N₂O)搭建的熔盐高温气相产物检测实验系统。

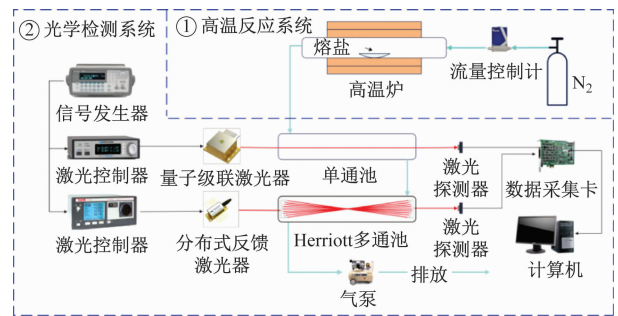


图 1 熔盐高温气相产物检测实验系统

Fig. 1 Experimental system for high-temperature gas-phase product detection for molten salts

在高温反应系统中,实验时将硝酸熔盐放入石英舟置于高温管式炉(KJ-TG1200-S80LK1)中由室温升至 300~600 °C。高温炉在 50 min 左右升温至实验目标温度并保持,在此过程中硝酸熔盐在高温炉管内高温热分解,产生的气相产物被 100 mL/min 的氮气气流吹扫至光学检测系统中的单通池及 Herriott 多通池中,以分别对 NO 和 N₂O 进行测量,最后通过气泵使废气排出,气路压力稳定保持在 30 kPa,由此减小气体谱线展宽,在 1 900.51 cm⁻¹ 附近分离出较独立的 NO 谱线以便于 TDLAS 测

量。实验气路中各腔室体积约为:高温炉管体积 4.3 L,单通池 0.76 L,Herriott 多通池 1.23 L。光学检测系统通过一台信号发生器(33500B, Keysight)同时对中红外激光控制器(LDC6340, Arroyo Instruments)及激光控制器(ITC4001, Thorlabs)进行控制产生扫描信号,其中量子级联激光器(QCL)(L12005-1900H-E, Hamamatsu)产生中心波长为 1900.51 cm^{-1} 的激光,通过 50 cm 光程的单通池由中红外探测器接收,分布式反馈(DBF)激光器(NLK1S5EAAA, NTT Innovative Devices)产生中心波长为 6571.54 cm^{-1} 的激光通过光程为 3900 cm 的 Herriott 多通池经过多次反射再射出,由近红外探测器接收。两路信号同时由数据采集卡(PCI8502, ART)采集后上传至计算机进行数据处理,实现对熔盐高温分解气相产物的实时在线测量。

3 结果与分析

3.1 系统测量结果分析

在系统上进行静态浓度测量实验,通过配气分别对产生不同浓度的含 NO、 N_2O 气体进行测量,在浓度稳定后其测得的吸收率光谱见图 2、图 3。图中展示了不同浓度下对吸收率函数的测量、拟合曲线及其残差,并且注明了拟合残差标准差(RMSE)。

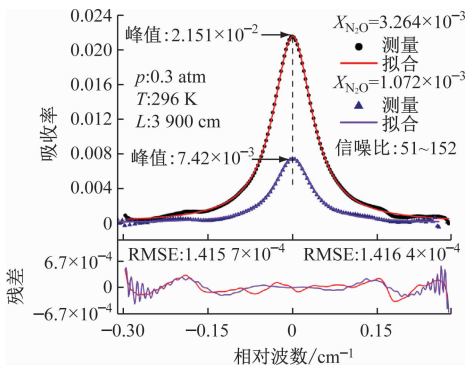


图 2 测量拟合的 N_2O 吸收率函数

Fig. 2 Fitted N_2O absorption rate function by measurement

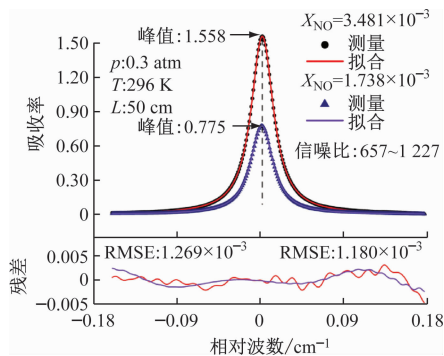


图 3 测量拟合的 NO 吸收率函数

Fig. 3 Fitted NO absorption rate function by measurement

在 N_2O 拟合体积分数分别为 1.072×10^{-3} 和 3.264×10^{-3} 时,吸收率峰值分别为 7.42×10^{-3} 、 2.15×10^{-2} ,吸收率函数拟合残差标准差低至 1.4×10^{-4} 左右。在浓度由低升高时,信噪比由 51 增大到 152。在 NO 拟合体积分数为 1.738×10^{-3} 、 3.481×10^{-3} 时,吸收率峰值分别为 1.558、0.775,拟合残差标准差低至 1.2×10^{-3} 左右,信噪比为 657~1227。测量结果表明,该系统对 NO 和 N_2O 浓度能够进行精确的静态测量,NO、 N_2O 的体积分数测量下限可以低至 2.6×10^{-6} 、 2.1×10^{-5} 。

NO 测量信噪比明显大于 N_2O 的原因是:受限于实验激光器波长覆盖范围, N_2O 选取波长为 6571.54 cm^{-1} 的谱线,其线强度仅为 $1.96 \times 10^{-23}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ (molecule 表示分子数),即使实验采用 Herriott 多通池增大光程至 3900 cm,在 NO 体积分数为 3.264×10^{-3} 下的吸收率峰值为 2.15%,因此其信噪比较低;NO 选取波长为 1900.51 cm^{-1} 的谱线,线强度较大,为 $6.6 \times 10^{-20}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$,在 NO 体积分数为 3.481×10^{-3} 下的吸收率峰值为 79%,信噪比较高。

进一步对 NO、 N_2O 浓度进行了阶梯测量,在 296 K、30 kPa 的条件下,通过质量流量控制计分别配置不同浓度的 NO、 N_2O 进行动态测量,气体体积流量为 1 L/min,每个浓度阶梯保持 10 min,测量气体浓度取平均值,结果见图 4、图 5 (R^2 为拟合系数)。

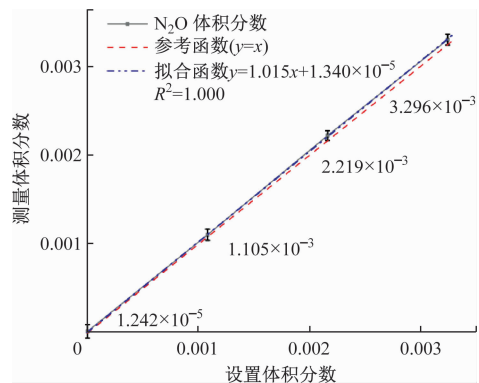


图 4 N_2O 浓度阶梯测量结果

Fig. 4 Gradient measurement results of N_2O concentration

N_2O 浓度阶梯测量结果表明,测量浓度与设置浓度在整个测试范围内展现了高度一致性,线性回归分析显示,拟合曲线斜率为 1.015,截距为 1.34×10^{-5} , R^2 为 1.000,展现了良好的线性度。NO 浓度阶梯测量结果表明,其拟合斜率为 1.020,截距为 1.761×10^{-5} , R^2 为 0.9999,线性度良好。

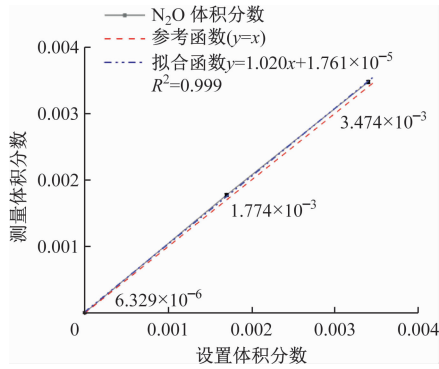


图 5 NO 浓度阶梯测量结果

Fig. 5 Gradient measurement results of NO concentration

为进一步分析在实验过程中浓度测量的动态响应情况,在室温(296 K)下,通入配置的混合气进行气体浓度动态测量,通过质量流量控制计配置 NO 和 N₂O 的混合气,控制压力为 30 kPa,气流体积流量为 100 mL/min,先后通过单通池和 Herriott 多通池对 NO 和 N₂O 浓度进行检测,得到测量结果见图 6,其中: t_0 为混合气入口体积分数发生阶跃变化到检测系统开始响应之间的时间延迟; t_{90} 为从响应开始到测量值变化至总变化量 90% 的持续时间; t_{100} 为测量值首次达到并稳定在设定值所需的总时间。

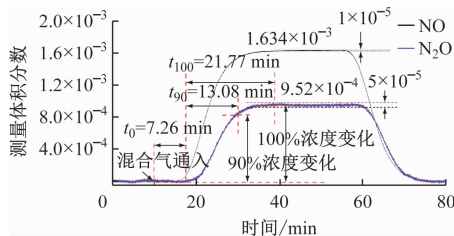


图 6 系统响应浓度测量结果

Fig. 6 Measurement results of system response concentration

对测量结果中体积分数的动态过程进行分析,总结其动态测量特性参数见表 1。

表 1 系统浓度测量动态响应参数

Tab. 1 Dynamic response parameters of system concentration measurement in system

气体	过程	t_0 /min	t_{90} /min	t_{100} /min
N ₂ O	上升	7.26	13.08	21.77
	下降	7.64	12.33	19.63
NO	上升	5.55	12.58	23.29
	下降	5.55	12.69	21.91

其中:测量等待时间 t_0 与气体浓度改变点到其进入对应气池前所经过的容积、气流速度及气体扩散情况有关,其浓度上升下降时间 t_{90} 、 t_{100} 与气室大小和气流速度(即气室气体更新情况)有关。由于实际熔盐分解在高温炉管中心,因此实验中浓度发生

变化的起始位置不同,考虑到这一点,结合系统气路各腔室的体积,可计算得出实际实验时的 $t_0(\text{NO}) = 2.79 \text{ min}$, $t_0(\text{N}_2\text{O}) = 4.21 \text{ min}$,即在熔盐分解实验中,从 NO、N₂O 气体生成到系统检测到浓度开始上升的延迟时间分别为 2.79、4.21 min。

3.2 硝酸熔盐高温稳定性分析

3.2.1 硝酸钠

硝酸钠作为重要的硝酸盐之一,几乎存在于所有的硝酸熔盐中,其高温热稳定性的研究尤其重要。因此,首先研究硝酸钠熔盐高温下的热稳定性,将 10 g 硝酸钠晶体进行高温分解实验,得到的熔盐温度随时间变化见图 7。此外,不同熔盐实验中高温炉升温特性均与硝酸钠的升温曲线类似,故不赘述。

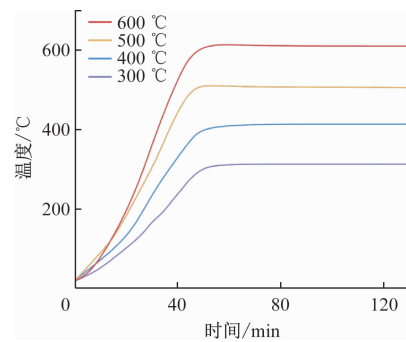


图 7 熔盐温度变化

Fig. 7 Variation of molten salt temperature

硝酸钠熔盐 NO、N₂O 浓度测量结果分别见图 8、图 9,其中:各曲线标注的温度为实验设定的目标温度, $T_{500\text{ °C}}$ 曲线代表在 500 °C 实验中熔盐实时温度,下同。

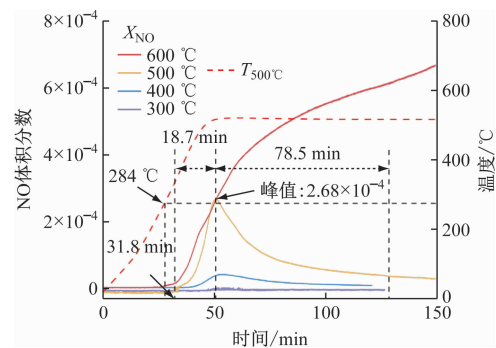


图 8 硝酸钠熔盐 NO 浓度测量结果

Fig. 8 Measured results for NO concentration of NaNO₃ molten salt

硝酸钠熔盐在高温下反应较复杂,可能发生的化学反应很多,通过查询热化学方程可知在 300~600 °C 下可能发生的反应见表 2^[16]。

NO 排放特性与温度密切相关(见图 8),NO 浓度的最大值随着高温炉温度不断升高而升高。对比

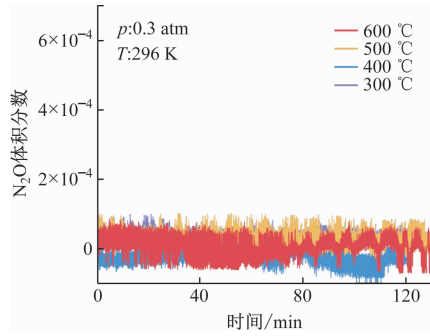


图 9 硝酸钠熔盐 N₂O 浓度测量结果

Fig. 9 Measured results for N₂O concentration of NaNO₃ molten salt

表 2 硝酸钠熔盐在 300~600 °C 下可能发生的反应
Tab. 2 Possible reactions of NaNO₃ molten salt at 300-600 °C

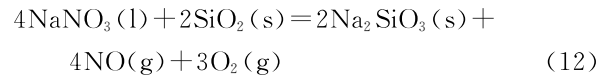
化学方程式	公式序号
$2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	(7)
$2\text{NaNO}_2 = 2\text{NaO}_2 + \text{N}_2(\text{g})$	(8)
$2\text{NaO}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	(9)
$\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 = 2\text{NaO}_2 + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$	(10)
$\text{NaNO}_3 = \text{NaO}_2 + \text{NO}(\text{g})$	(11)

300、400、500 °C 下 NO 排放曲线发现,其排放浓度随时间变化的规律相同,只是排放浓度随温度升高而增大,这与反应式(11)在高温下平衡向右移动有关。图 9 表明,硝酸钠熔盐在 300~600 °C 下 N₂O 排放量很小,反应式(10)几乎不发生或速率很小,原因在此温度下 NaNO₃ 较稳定,反应式(7)生成的 NaNO₂ 很少,导致反应式(10)很难进行。

以 500 °C 为例分析硝酸钠高温下 NO 排放情况,NO 浓度在 31.8 min 开始上升,随着温度升高,浓度上升速度也越来越快,在 50.5 min 时达到峰值 (2.68×10^{-4}),随着温度保持在 500 °C 不变,NO 缓慢减小,至实验结束 150 min 时 NO 体积分数减少到 3.5×10^{-5} 。根据 3.1 节的分析,当高温炉管中反应产生 NO 气体后会在 2.79 min 后被系统测量到。因此,硝酸钠熔盐高温分解时,NO 在 31.8 min 开始上升,这说明实验条件下最早在 29.01 min 就有 NO 气体产生,结合熔盐升温特性,可以表明硝酸钠熔盐在 284 °C 时分解产生 NO。这与刘舒婷^[9]的飞行时间质谱实验结论相同。实验中,温度从室温升到峰值后一直保持不变,NO 排放浓度却在达到峰值后开始下降,其原因可能为反应式(11)及反应式(9)中的 NaO₂、Na₂O₂ 等物质沉积在熔盐表面导致熔盐内部的反应速率减小。

600 °C 下 NO 排放特性发生明显改变,测得的

NO 浓度随时间持续上升,没有到达峰值后减小的过程。经检查,实验后的石英舟有被腐蚀的情况,分析其原因为硝酸钠熔盐高温下与 SiO₂ 的反应导致了 NO 浓度持续上升^[17],其反应方程式为



理论上,此反应在 300~600 °C 下都可以反应,但是实际实验中,在 300~500 °C 时未发现石英舟明显腐蚀。而 600 °C 时石英舟出现腐蚀且 NO 排放特点发生改变,说明在 500 °C 以上时 NaNO₃ 与 SiO₂ 反应速率明显加快。

3.2.2 硝酸钾

硝酸钾是 2 种重要熔盐(Solar Salt 和 HTS 熔盐)的主要成分,因此对硝酸钾熔盐高温下的热稳定性进行研究。将 10 g 硝酸钾晶体按照与硝酸钠同样的实验步骤进行操作,得到 NO、N₂O 浓度测量结果分别见图 10、图 11。

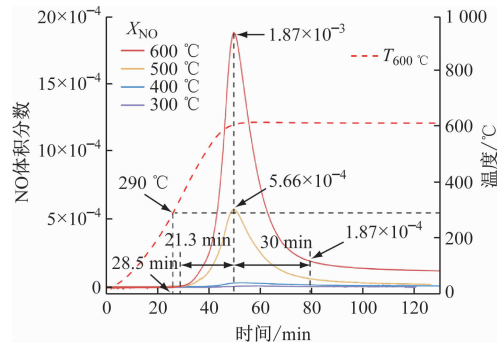


图 10 硝酸钾熔盐 NO 浓度测量结果

Fig. 10 Measured results for NO concentration of KNO₃ molten salt

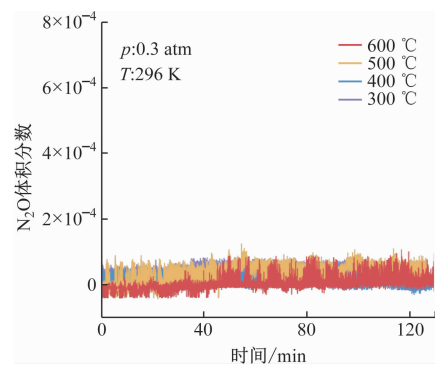


图 11 硝酸钾熔盐 N₂O 浓度测量结果

Fig. 11 Measured results for N₂O concentration of KNO₃ molten salt

硝酸钾与硝酸钠在化学结构上比较类似,在高温下的化学性质也有很多相同之处,通过查询化学热力学相关资料,得到硝酸钾在 300~600 °C 下可能发生的反应如表 3^[18] 所示。

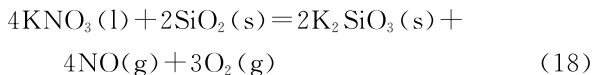
表 3 硝酸钾熔盐 300~600 °C 下可能发生的反应

Tab. 3 Possible reactions of KNO₃ molten salt at 300-600 °C

化学方程式	公式序号
$2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	(13)
$2\text{KNO}_2 = 2\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2(\text{g})$	(14)
$2\text{KO}_2 = \text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(\text{g})$	(15)
$\text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 = 2\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$	(16)
$\text{KNO}_3 = \text{KO}_2 + \text{NO}(\text{g})$	(17)

硝酸钾在高温下的 NO、N₂O 排放特性与硝酸钠相似。结合实验升温曲线(图 7)和 NO、N₂O 测量结果(图 10、图 11),表明在 300~600 °C 下 NO 排放特性都是排放浓度随温度升高而增大,在温度到达峰值后,NO 气体排放浓度会达到峰值后缓慢降低;同时,N₂O 气体生成量很小。这表明 KNO₃ 在 300~600 °C 下生成 NO 的反应式(17)发生,而反应式(16)则几乎不发生。

对 KNO₃ 在 600 °C 下的 NO 排放曲线进行具体分析。NO 浓度在 28.5 min 开始上升,随着温度的升高而升高,在 49.8 min 时达到峰值(1.87 × 10⁻³);随着温度达到 600 °C 并保持不变,NO 浓度开始迅速下降,在 79.8 min 时体积分数降低到峰值的 10%(1.87 × 10⁻⁴);随后浓度缓慢降低,在 130 min 实验结束时,体积分数稳定在 1.29 × 10⁻⁴ 左右。根据 3.1 节中分析的结论,在 NO 生成 2.79 min 后可以测量到,则实验在 25.71 min 时有 NO 生成,即硝酸钾在 290 °C 下便可分解产生 NO。针对实验结束时 NO 仍保持一定浓度持续排放的现象,结合硝酸钠实验 NO 异常排放的情况,考虑是硝酸钾与石英舟中的 SiO₂ 发生反应,其反应方程式^[19]为



结合实验中 300~500 °C 时未出现 NO 持续排放的情况,以及 600 °C 下有持续 NO 排放但未发现硝酸钠反应中出现的石英舟腐蚀的情况。由此推断,此反应在 500 °C 以下不发生,而在 600 °C 时,反应虽已发生,但其程度有限,不足以引发可观测到的石英舟宏观腐蚀。

对比硝酸钾与硝酸钠的分解实验可知:两者分解特性较相似,在 300~600 °C 下都不分解生成 N₂O;分解生成 NO 的反应随着温度升高到峰值,NO 排放浓度达到峰值后逐渐减小到 0,在 500~600 °C 下反应速率明显加快;开始分解温度均在 280~300 °C。相比之下,在 300~400 °C 下,两者

NO 排放浓度相当,在 500~600 °C 下硝酸钾 NO 排放浓度更高,而在 NaNO₃ 分解实验中与 SiO₂ 的反应则更加剧烈。

3.2.3 亚硝酸钠

亚硝酸钠是 HTS 熔盐的主要成分之一,因此对其高温热稳定性的研究十分必要。将 10 g 亚硝酸钠晶体按照实验步骤进行操作,得到 NO、N₂O 浓度测量结果分别见图 12、图 13。亚硝酸钠高温下的反应体系与硝酸钠的反应基本相同,都是 NO₃⁻、NO₂⁻ 在钠盐体系下的反应,其可能发生的反应见表 2。

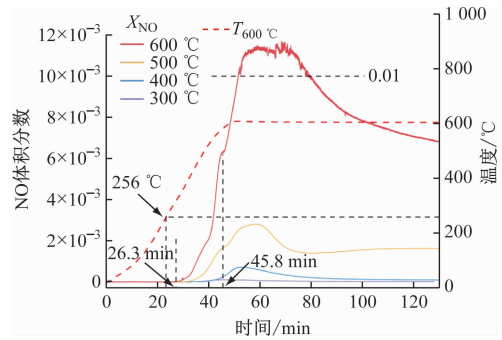


图 12 亚硝酸熔盐 NO 浓度测量结果

Fig. 12 Measured results for NO concentration of NaNO₂ molten salt

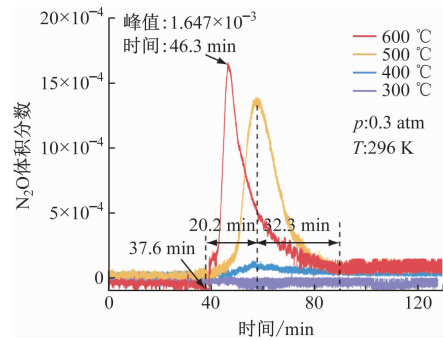


图 13 亚硝酸熔盐 N₂O 浓度测量结果

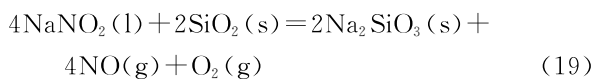
Fig. 13 Measured results for N₂O concentration of NaNO₂ molten salt

由图 12 可知,亚硝酸钠在高温下 NO 的排放曲线变化较复杂,这与其生成机理有关。在 600 °C 条件下,NO 浓度于 26.3 min 开始显著上升;考虑到 NO 测量系统的响应时间,可以推断高温炉管内实际 NO 生成起始点约在 23.5 min,对应熔盐温度为 256 °C。值得注意的是,600 °C 下 NO 浓度上升过程呈现非单调性,于 45.8 min 出现明显拐点。此拐点出现时间与 N₂O 浓度曲线(图 13)在 46.3 min 观测到的峰值高度对应(考虑 NO、N₂O 测量存在的时间差)。这一现象表明,在 45.8 min 附近时间段内有大量 N₂O 生成。此时,生成 N₂O 的反应式(10)

速率较大,而式(10)与式(11)的反应物中都有 NaNO_3 ,存在竞争关系,从而可能抑制了 NO 经路径式(11)生成,最终表现为 NO 浓度增长趋势的转折。与此形成对照的是,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行的实验中, N_2O 排放浓度极低,相应的 NO 浓度曲线平滑上升,但是未观察到类似拐点现象,从而进一步支持了上述推断。

由图 13 可知,亚硝酸钠在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下无 N_2O 产生,此时反应式(10)不发生。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上均有 N_2O 生成。在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下, N_2O 体积分数在 37.6 min 开始明显上升,在 57.8 min 达到峰值(1.341×10^{-3}),在 90.1 min 减小到 0。结合 N_2O 实验系统时间响应特性, N_2O 在 33.4 min 时开始产生,结合 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下实验升温曲线,说明反应式(10)在温度为 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 时便可发生。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下, N_2O 浓度迅速上升并在 46.3 min 时达到峰值,然后迅速下降,其原因可能为在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 下,反应式(10)的反应速率快速增大导致熔盐中的 NO_3^- 离子含量减小;同时,在温度升高到某一温度后,反应式(11)的反应速率远远大于反应式(10),此时反应式(10)几乎不发生,因此导致 NO 浓度进一步上升而 N_2O 浓度快速下降。

在 $500、600\text{ }^\circ\text{C}$ 的实验中出现了 NO 持续排放的情况,并且实验结束时观察到石英舟出现了严重的腐蚀情况,说明亚硝酸钠在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上易与石英发生反应,其化学方程式^[20]为



特别是在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下有体积分数高达 7×10^{-3} 的 NO 气体持续排放,会对人体产生危害,造成血液中毒,并且 NO 的排放会对大气造成污染,形成酸雨。因此,在工业应用中应避免亚硝酸钠与石英材料接触,以免产生安全污染隐患。

值得注意的是,在 NO 体积分数超过 0.01 后, NO 的测量曲线不再平滑。其原因在于:本研究选择的 NO 吸收谱线(1900.51 cm^{-1})线强度较大,使高浓度 NO 对激光光强产生近乎完全的吸收。具体而言,在体积分数为 0.01 时,光强吸收超过了 99%,吸收峰中心的光强接近零点。这种极端的吸收导致了吸收率信号的“削峰”畸变,最终使得光谱拟合结果产生偏差。

3.2.4 HTS 熔盐

HTS 熔盐是三元硝酸熔盐,由亚硝酸钠(40%,质量分数,下同)、硝酸钾(53%)、硝酸钠(7%)晶体混合加热制得。将 25 g HTS 熔盐(10 g NaNO_2 、

13.25 g KNO_3 、 1.75 g NaNO_3)放入石英舟后置于高温管式炉中进行高温分解实验,得到的 NO 、 N_2O 排放情况分别见图 14、图 15。

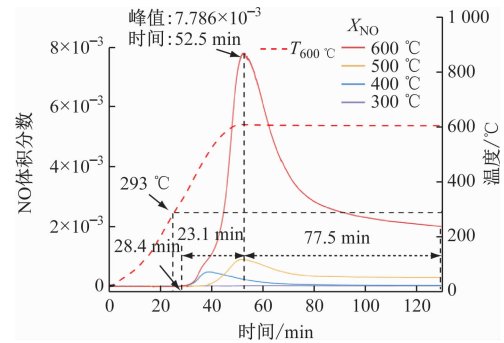


图 14 HTS 熔盐 NO 浓度测量结果

Fig. 14 Measured results for NO concentration of HTS molten salt

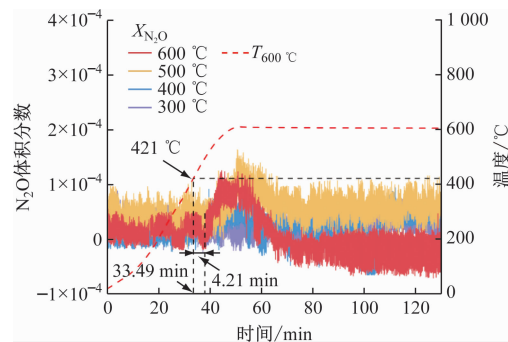


图 15 HTS 熔盐 N_2O 浓度测量结果

Fig. 15 Measured results for N_2O concentration of HTS molten salt

三元硝酸熔盐在高温下的反应机理更复杂,不过理论上可能发生的反应就是 3 种单一熔盐涉及的反应总和。对三元盐高温下的 NO 、 N_2O 排放情况,以及其与单一熔盐排放情况对比进行分析,由图 14 中可知:HTS 熔盐 NO 排放特性与硝酸盐排放规律类似, NO 浓度随着温度的上升而逐渐增大,在温度到达峰值后, NO 排放浓度会缓慢降低。分析 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 NO 浓度曲线,首先 NO 浓度在 28.4 min 时开始上升,说明在 25.6 min (对应 $293\text{ }^\circ\text{C}$) 时有 NO 分解产生。HTS 熔盐与硝酸钠、硝酸钾开始生成 NO 的温度相似,高于亚硝酸钠开始分解的温度。 NO 体积分数经过 23.1 min 达到峰值,再经过 77.5 min 的缓慢降低,至实验结束时稳定在 2×10^{-3} ,其排放速度规律也与纯硝酸盐相同。 NO 持续排放原因是其中的 3 种盐都与石英发生反应。反应方程和前文分析的一致。

由图 15 可知,HTS 熔盐在 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下没有 N_2O 生成,在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 下可分解生成少量 N_2O ,其浓度在 50 min 左右(对应熔盐升温至目标温度)

时达到峰值。根据 600 °C 下的 N_2O 排放曲线,在 37.7 min 时曲线开始明显上升,说明在 33.49 min (对应 421 °C) 时有 N_2O 分解产生。

对比 10 g 亚硝酸钠和 25 g HTS 熔盐的分解实验可知,虽然 25 g HTS 熔盐包含了 10 g 亚硝酸钠,但是在相同实验条件下,HTS 熔盐分解生成 NO、 N_2O 的浓度更小。这说明三元硝酸熔盐体系中的热分解反应并不是其各个组分熔盐分解情况的线性叠加。在 10 g 亚硝酸钠中加入 15 g 纯硝酸熔盐,虽然熔盐总量增加了,但是由于高温下其内部离子的相互作用,会使熔盐结构更加稳定,反而会使其排放减少。

3.3 讨论与分析

实验结果表明,不同熔盐的起始分解温度存在显著差异。纯硝酸盐($NaNO_3$ 、 KNO_3)的 NO 起始分解温度相近,分别约为 284 和 290 °C,亚硝酸钠的起始分解温度最低,仅约为 256 °C,这与文献中报道的硝酸盐热分解起始温度(约 300 °C)基本吻合^[8-9]。而刘凤国^[21]通过差热分析实验认为不同配比的三元盐($NaNO_2$ - $NaNO_3$ - KNO_3)体系在 600 °C 以下都不会发生分解反应;彭强等^[7]通过熔盐热重实验研究认为 HTS 熔盐分解温度在 450 °C 左右。上述差异主要源于检测方法的灵敏度不同;宏观研究方法难以捕捉熔盐的微量分解,从而导致了对于分解温度的表征结果存在分歧。

采用光谱技术实现了对熔盐高温分解产物浓度的实时检测,可以对熔盐高温分解机理及演化过程进行分析和探究。硝酸熔盐体系下的熔盐分解初始步骤可能均涉及 NO_3^- 离子的断裂,生成 NO_2^- 和 O_2 (式(7)),以及硝酸盐直接分解为 NaO_2/KO_2 和 NO (式(11)),随后 NO_2^- 进一步参与反应生成 N_2O (式(10))。通过亚硝酸钠实验中 NO、 N_2O 浓度曲线中拐点等信息可以发现:由于式(10)与式(11)的反应物中都有 $NaNO_3/KNO_3$,存在明显竞争关系,当反应(式(10))速率增大时会抑制 NO 经路径(式(11))生成,表现为 NO 浓度增长趋势的转折,因此可以通过对分解过程中反应物和反应产物的浓度进行调控来影响熔盐分解情况。

值得注意的是,对比 HTS 熔盐和亚硝酸钠的分解情况,在 HTS 熔盐包含了等量亚硝酸钠的条件下,HTS 熔盐分解生成 NO_x 的浓度比亚硝酸钠更小,这说明三元硝酸熔盐体系中的热分解反应并不是其各个组分熔盐分解情况的线性叠加,而存在更加复杂的化学机理。HTS 熔盐的排放特性表明,其热分解行为更接近于纯硝酸盐($KNO_3/NaNO_3$),

而非其组分中活性最高的 $NaNO_2$,其 NO 和 N_2O 的绝对排放量低于等量的纯 $NaNO_2$ 。这种效应可能源于熔融盐中不同阳离子(Na^+ 、 K^+)与阴离子(NO_3^- 、 NO_2^-)的相互作用,形成了具有更高活化能的离子团簇,从而提高了分解反应的门槛。这使得 HTS 熔盐在实际应用中,尽管含有不稳定的亚硝酸钠,仍能在一个相对较宽的温度范围内保持较好的整体稳定性。

4 结论

采用了 WM-DAS 法对硝酸熔盐分解产物 NO、 N_2O 进行实时检测,设计搭建了一套针对熔盐分解气相产物的检测系统,通过气相产物浓度变化来反映熔盐分解的情况,以此来探究硝酸熔盐高温热稳定性。硝酸熔盐高温分解实验表明:纯硝酸熔盐在 300~600 °C 下几乎检测不到 N_2O 的生成,但是在 400 °C 以上就会有 NO 分解生成;亚硝酸钠热稳定性较差,其分解温度为 256 °C,在实验条件下,NO 体积分数峰值达到 0.01 以上,亚硝酸钠生成 N_2O 的反应在 500 °C 以上速率显著加快;HTS 熔盐在包含等量亚硝酸钠的情况下进行高温分解,其产生的 NO、 N_2O 浓度都更低,高温稳定性更强,但是在 500 °C 以上分解速度显著加快。此外,各种熔盐在 500 °C 以上均会与石英发生反应,产生大量 NO 排放,应在实际应用中避免硝酸熔盐与石英材料接触。

参考文献:

- [1] 李双成,王巧玲,刘迎陆.“双碳”目标下的中国可再生能源发展:机遇与挑战[J]. *气候与环境研究*, 2024, 29(3): 390-398.
LI Shuangcheng, WANG Qiaoling, LIU Yinglu. Renewable energy development in China under dual carbon goal: opportunities and challenges[J]. *Climatic and Environmental Research*, 2024, 29(3): 390-398.
- [2] 李广,付一川,余海存,等. 光热发电储能熔盐研究进展[J]. *材料导报*, 2025, 39(4): 6-15.
LI Guang, FU Yichuan, YU Haicun, et al. Research progress in thermal energy storage molten salts for concentrated solar power systems[J]. *Materials Reports*, 2025, 39(4): 6-15.
- [3] 胡若兰,邓巍,赵勇,等. 太阳能热化学储能技术关键材料研究现状[J]. *热力发电*, 2025, 54(1): 1-11.
HU Ruolan, DENG Wei, ZHAO Yong, et al. Research status of key materials for solar thermochemical energy storage technology[J]. *Thermal Power Generation*, 2025, 54(1): 1-11.
- [4] 牟志国,吕游,梁庚,等. 燃煤发电机组灵活性改造

- 中熔盐储能系统的建模与性能分析[J/OL]. *动力工程学报*, (2025-08-29)[2025-09-05]. <https://link.cnki.net/urlid/31.2041.TK.20250829.1046.002>.
- MOU Zhiguo, LÜ You, LIANG Geng, et al. Modeling and performance analysis of molten salt energy storage system in flexibility retrofit of coal-fired power generating units[J/OL]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, (2025-08-29)[2025-09-05]. <https://link.cnki.net/urlid/31.2041.TK.20250829.1046.002>.
- [5] 苗林, 刘明, 潘东晖, 等. 燃煤机组集成电制热熔盐储热系统的热力学性能分析[J]. *动力工程学报*, 2025, 45(8): 1337-1344.
- MIAO Lin, LIU Ming, PAN Donghui, et al. Thermodynamic performance evaluation of coal-fired units integrated with power-to-heat molten salt thermal energy storage system[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2025, 45(8): 1337-1344.
- [6] 刘芮, 王振兴, 张文静, 等. 储热材料研究现状及相变储热研究进展[J]. *电机与控制应用*, 2024, 51(2): 44-60.
- LIU Rui, WANG Zhenxing, ZHANG Wenjing, et al. Current status of research on thermal storage materials and progress in phase change thermal storage research[J]. *Electric Machines & Control Application*, 2024, 51(2): 44-60.
- [7] 彭强, 杨晓西, 丁静, 等. 三元硝酸熔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 Qiang, YANG Xiaoxi, DING Jing, et al. Experimental study and mechanism analysis for high-temperature thermal stability of ternary nitrate salt [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(5): 1507-1512.
- [8] 王艳. 硝酸熔融盐蓄热过程中 NO_x 的排放研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [9] 刘舒婷. 吸收光谱法研究三元硝酸/亚硝酸熔盐的吸收率和分解机理[D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2017.
- [10] 王振, 杜艳君, 丁艳军, 等. 波长调制-直接吸收方法在线监测大气中 CH_4 和 CO_2 浓度[J]. *物理学报*, 2020, 69(6): 064205.
- WANG Zhen, DU Yanjun, DING Yanjun, et al. Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(6): 064205.
- [11] DU Yanjun, PENG Zhimin, DING Yanjun. Wavelength modulation spectroscopy for recovering absolute absorbance [J]. *Optics Express*, 2018, 26(7): 9263-9272.
- [12] PENG Zhimin, DU Yanjun, DING Yanjun. Highly sensitive, calibration-free WM-DAS method for recovering absorbance—part I: theoretical analysis [J]. *Sensors*, 2020, 20(3): 681.
- [13] MAITY A, PAL M, BANIK G D, et al. Cavity ring-down spectroscopy using an EC-QCL operating at $7.5 \mu\text{m}$ for direct monitoring of methane isotopes in air [J]. *Laser Physics Letters*, 2017, 14(11): 115701.
- [14] 王振, 杜艳君, 丁艳军, 等. 波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)在线监测大气 CO 浓度[J]. *物理学报*, 2022, 71(4): 044205.
- WANG Zhen, DU Yanjun, DING Yanjun, et al. Monitoring of ambient carbon monoxide concentrations based on wavelength modulation direct absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(4): 044205.
- [15] ALEXANDER JR J, HINDIN S G. Phase relations in heat transfer salt systems [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1947, 39(8): 1044-1049.
- [16] 秦波. 硝酸熔盐传热储热过程的稳定性及性能强化[D]. 华南理工大学, 2019.
- [17] OLIVARES R I. The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres [J]. *Solar Energy*, 2012, 86(9): 2576-2583.
- [18] 盛鹏, 徐丽, 赵广耀, 等. 新型混合硝酸熔盐的制备及热物性研究[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(1): 170-176.
- SHENG Peng, XU Li, ZHAO Guangyao, et al. Preparation and thermophysical properties of novel mixed nitrate molten salts [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(1): 170-176.
- [19] 李应保, 罗润洪, 黄杰. 一种“绿电”熔盐储能系统的建模与动态特性研究[J]. *动力工程学报*, 2024, 44(3): 455-461.
- LI Yingbao, LUO Runhong, HUANG Jie. Modeling and dynamic characteristics study of a "green electricity" molten salt energy storage system [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2024, 44(3): 455-461.
- [20] OLIVARES R I, EDWARDS W. $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ salt for thermal energy storage: thermal stability evaluation in different atmospheres [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 560: 34-42.
- [21] 刘凤国. $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 三元熔盐体系物理化学性质与结构的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.