

DOI: 10. 3969/j. issn. 2097-0706. 2025. 12. 002

储热硝酸熔盐研究进展

Research progress in molten nitrate salts for thermal energy storage

蒋泽龄¹, 熊亚选^{1*}, 白银雷², 耿博辰¹

JIANG Zeling¹, XIONG Yaxuan^{1*}, BAI Yinlei², GENG Bochen¹

(1. 北京建筑大学 供热、供燃气、通风及空调工程北京市重点实验室, 北京 100044;

2. 华电郑州机械设计研究院有限公司, 郑州 450046)

(1. Beijing Key Laboratory of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Huadian Zhengzhou Mechanical Design Institute Company Limited, Zhengzhou 450046, China)

摘要: 随着“双碳”目标的推进, 储热技术的重要性日益凸显。熔盐作为一种较理想的储热材料, 在中高温传热领域备受关注, 而硝酸熔盐凭借其独特优势, 已在多个领域被广泛应用。梳理了近年来针对硝酸熔盐体系储热性能不足及金属腐蚀性强等问题的研究成果。从开发多元硝酸熔盐体系和掺杂纳米材料 2 个方面, 综述了提升硝酸熔盐储热性能的方法, 同时, 从热物性和腐蚀性 2 个角度, 探讨了杂质离子对硝酸熔盐的影响。研究表明, 多元硝酸熔盐体系和纳米材料的掺杂能够显著提升熔盐的储热性能, 而杂质离子的存在会对其性能产生负面影响。未来研究可重点关注新型硝酸熔盐体系的开发、纳米颗粒的协同增效机制、杂质离子对腐蚀行为的协同影响以及在线检测技术的研发, 以进一步推动熔盐储热技术的发展。

关键词: 硝酸熔盐; 熔盐储热; 热能储存; 热物理性能; 纳米材料; 杂质离子; 可再生能源; 储能

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2097-0706(2025)12-0014-11

Abstract: With the advancement of the "dual carbon" goals, the importance of thermal energy storage technology has become increasingly prominent. As an ideal thermal storage material, molten salts have gained significant attention in the medium- and high-temperature heat transfer and storage fields. Molten nitrate salts, in particular, exhibit unique advantages that lead to widespread applications across various fields. Recent research on the issues of insufficient thermal storage performance and strong metal corrosiveness in molten nitrate salt systems is reviewed, with a detailed overview of methods to improve the thermal storage performance of molten nitrate salts from two aspects: the development of multi-component molten nitrate salt systems and the doping of nanomaterials. Additionally, the impact of impurity ions on molten nitrate salts is discussed from the perspectives of thermal properties and corrosion. Research indicates that multi-component molten nitrate salt systems and doping with nanomaterial can substantially enhance thermal storage performance of molten salts. However, the presence of impurity ions negatively affects their performance. Future research could focus on the development of novel molten nitrate salt systems, the synergistic enhancement mechanism of nanoparticles, the combined effects of impurity ions on corrosion behavior, and the development of online detection technologies to further improve molten salt thermal storage technology.

Keywords: molten nitrate salt; molten salt heat storage; thermal energy storage; thermophysical properties; nanomaterials; impurity ions; renewable energy; energy storage

0 引言

储能技术作为调节能量时空分布的核心手段, 能够有效解决风能、太阳能等新能源系统的波动性

和间歇性问题, 缓解能源供需在时间、空间和强度上的不匹配矛盾^[1-2]。储热作为储能技术的重要组成部分, 通过高效存储并在需要时释放热能, 能够显著提升能源利用效率并减少对传统能源的依赖, 在助力实现“双碳”目标和推动可再生能源的广泛应用方面展现出广阔的发展前景, 目前已实现规模化示范应用^[3-4]。

储热技术主要分为显热储热、潜热储热和热化

基金项目: 北京市教育委员会科研计划项目(KM201910016011)
R&D Program of Beijing Municipal Education Commission
(KM201910016011)

学储热三大类,其储热密度依次递增,而技术成熟度则依次递减^[5]。其中,显热储热技术基于介质比热容,通过介质的温度变化实现储热和放热。相较潜热储热和热化学储热,显热储热技术更为成熟,且具有材料来源广泛、工艺简单、成本低廉等优势,因此得到了广泛应用。熔盐作为一种常见的显热储热材料,具有使用温度范围广、相变储热密度高、热稳定性好等优点,是较为理想的储热材料,已成为中高温(>120 ℃)传蓄热材料的研究重点^[6-8]。

储热熔盐根据阴离子种类可分为碳酸盐、氯化盐、氟化盐和硝酸盐等。碳酸盐具有工作温度范围宽、溶解度高、腐蚀性小、成本低等优点,但其熔点高、黏度高且高温下易分解,因此主要应用于熔融碳酸盐燃料电池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC);氯化盐种类丰富、成本低廉、黏度小且工作温度范围宽,但其熔点较高、腐蚀性强,常用于核反应堆领域;氟化盐具有高温稳定性好、热导率高、比热容大等优点,但其腐蚀性和毒性较强,主要应用于核能、冶金、化工及高温制氢等领域^[9-14]。相比之下,硝酸盐具有比热容大、导热系数大、黏度低、分解温度高、腐蚀性低等显著优势,在实际应用中更具竞争力,已广泛应用于光热电站、核反应堆、火电调峰及绿电供热等领域^[15-20]。

目前,国内外较为成熟的硝酸熔盐体系主要包括太阳盐(60.00%NaNO₃-40.00%KNO₃)和 Hitec 盐(53.00%KNO₃-7.00%NaNO₃-40.00%NaNO₂)(均为质量分数,下同),其熔点分别约为 220.00 和 142.00 ℃^[21]。然而,这 2 种熔盐在大规模应用中仍存在储热性能不足的问题,影响了系统效率。例如,太阳盐的熔点较高,在低温环境下易出现“冻管”现象,阻碍系统正常运行,为防止此类现象的发生,保温回路系统需消耗大量能源以维持熔盐的液态,从而增加了运行成本;而 Hitec 盐虽然熔点较低,但其比热容较小,储热能力不足,难以满足高效储热的需求^[22-23]。此外,两者的最高使用温度约为 540.00 ℃,较低的工作温度范围限制了它们在更高

温度场景中的应用和发展^[24]。为了提升系统效率并降低运营成本,开发具有更优异热物性的储热介质已成为当务之急。

1 硝酸熔盐的研发与优化

在熔盐储热技术研究中,开发具有更优异热物性的硝酸熔盐已成为关键方向,而相关研究的重点主要集中在以下 2 个方面:(1)通过引入新组分,开发更加理想的多元硝酸熔盐材料,使其具备较低熔点、较高使用温度上限、高热导率、高比热容、高密度、低黏度和低腐蚀性等优异特性^[25];(2)通过掺杂纳米材料来增强硝酸熔盐的热物性。通过上述 2 个研究方向的探索与实践,旨在解决现有熔盐储热技术中存在的熔点高、储热能力不足、热稳定性差等问题,推动熔盐储热技术向高效率、低成本、广泛应用的 方向 发展,为能源的高效存储与利用提供强有力的技术支撑。

1.1 多元硝酸熔盐体系

通过添加其他硝酸盐或亚硝酸盐,能有效改善熔盐的储热性能,进而开发出新型多元硝酸熔盐体系。常作为添加物的单组分盐包括 LiNO₃,Mg(NO₃)₂,Ca(NO₃)₂,NaNO₂ 等。其中,LiNO₃具有较高的热容量,可显著提升熔盐的储热密度和传热效率,但其价格较高,单位价格潜热相对较低^[26]。为了降低成本,Ca(NO₃)₂被纳入多元硝酸熔盐的可选组分之一。然而,Ca(NO₃)₂存在黏度高、工作温度需维持在 100 ℃以上等问题,高黏度会导致熔盐泵及管道运行阻力增大,从而增加设备能耗和维护成本^[27]。

在确定多元硝酸熔盐的组分之前,需要综合考虑各单组分盐的熔点、比热容、热稳定性等关键参数,并结合成本因素,筛选出适宜的单组分盐,以制备高性能的储热硝酸熔盐,从而提升系统的整体效率和经济性。新型多元硝酸熔盐及其关键热物性参数见表 1^[28-34]。

Xu 等^[28]通过制备 Mg(NO₃)₂-NaNO₃ 二元硝酸熔盐,研究了不同质量比例对其热物性的影响。结果

表 1 新型多元硝酸熔盐及其关键热物性参数

Table 1 Novel multicomponent molten nitrate salts and their thermophysical properties

新型硝酸熔盐	熔点/℃	分解温度/℃	比热容/[J·(g·K) ⁻¹]	文献
50%Mg(NO ₃) ₂ -50%NaNO ₃	355.40	440.00	1.023	[28]
60%Al(NO ₃) ₃ -40%Cu(NO ₃) ₂	65.00	215.00	2.729	[29]
32%Ca(NO ₃) ₂ -24%NaNO ₃ -44%KNO ₃	80.00	600.00	1.500	[30]
NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂ -15%-30%LiNO ₃	77.50~94.37	612.00~639.11	1.860~1.950	[31]
10%NaNO ₃ -60%KNO ₃ -20%Ca(NO ₃) ₂ -10%NaNO ₂	130.20	650.00		[32]
6.67%Ca(NO ₃) ₂ -44.17%KNO ₃ -5.83%NaNO ₃ -33.33%NaNO ₂	83.10	628.50	1.520	[33]
20.5%NaNO ₃ -11.5%KNO ₃ -12%Ca(NO ₃) ₂ -16.5%NaNO ₂ -39.5%KNO ₂	102.30	651.20	1.500	[34]

表明,仅有质量比为 5:5 时, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 二元硝酸盐形成了共晶体系。该体系的熔化潜热相比 NaNO_3 降低了 11.0%, 熔点提升至 355.40 °C, 储热性能较低, 限制了其在系统中的应用。Vaka 等^[29]制备了 4 种不同质量比的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 新型二元硝酸盐熔盐, 试验结果表明, 最优选质量比为 60:40, 该二元盐的熔点为 65.00 °C, 远低于太阳盐和 Hitec 盐的熔点。4 种新型二元硝酸盐 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) A—D 的差示扫描热量 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 法结果如图 1^[29]所示。图 1a 为样品的比热容曲线。样品 A 比热容在温度区间两端显著高于其他样品。基于 150, 200, 220 和 290 °C 4 点计算, 其平均比热容最高, 为 2.73 J/(g·K), 表明储热潜力较大。图 1b 为热流曲线。通过相变区间内曲线积分计算潜热, 样品 A 潜热达 20.73 J/g, 进一步证实其优异的储热性能。图 1 中, 60.00%-40.00% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -40.00% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 其他以此类推。

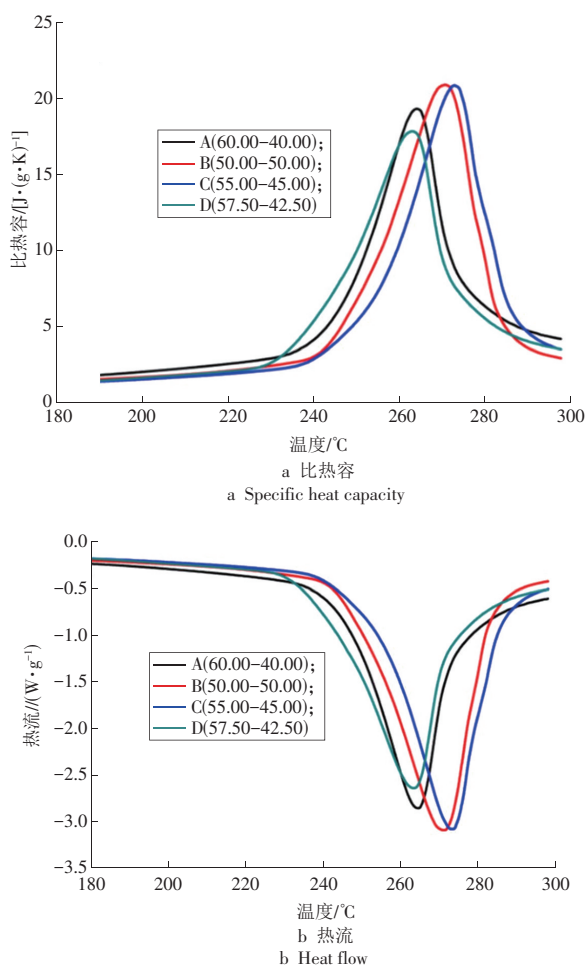


图 1 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 二元盐 DSC 结果对比^[29]

Fig. 1 Comparison of DSC results of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ^[29]

Chen 等^[30]制备了一系列不同质量分数比的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - KNO_3 新型三元硝酸盐熔盐, 旨在探

索具有更优异储热性能且成本低廉的新型熔盐体系, 试验结果表明, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - KNO_3 新型硝酸盐熔盐最优质量比为 32:24:44, 其熔点为 80.00 °C, 上限温度为 600.00 °C, 熔化潜热为 67.00 J/g, 且成本远低于 KNO_3 和 LiNO_3 , 具有热稳定性高、成本低、黏度低等优点, 在储热系统中具有较大的应用潜力。Villada 等^[31]通过在 Hitec 盐中添加不同质量的 LiNO_3 , 制备了新型三元硝酸盐-亚硝酸盐。当 LiNO_3 的质量分数为 15.00%, 20.00% 和 30.00% 时, 熔点分别为 77.50, 83.60 和 89.90 °C。这些三元熔盐具有低熔点、高热稳定性、高热容和低黏度等优点, 但由于含有 LiNO_3 , 导致新型三元熔盐的总体成本较高。

王超等^[32]以太阳盐为基础熔盐, 使用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_2 作为添加物, 制备了一系列新型熔盐, 结果表明, NaNO_3 - KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_2 四元硝酸盐熔盐的最优选质量比为 10:60:20:10 和 10:70:10:10, 熔点分别为 130.20 和 129.00 °C, 与太阳盐相比降低了约 90.00 °C, 熔化潜热为 92.39 和 85.59 J/g。Zou 等^[33]以 Hitec 盐作为基础熔盐, 通过添加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 制备了 6.67% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -44.17% KNO_3 -5.83% NaNO_3 -33.33% NaNO_2 四元硝酸盐熔盐, 熔点低至 83.10 °C, 分解点高至 628.50 °C, 具有显著性能优势且成本较低。此外, 该熔盐的比热容和热导率均优于现有的 Hitec 盐和太阳盐, 展现出更优异的热储存和传递性能。

Wang 等^[34]开发了一种新型的硝酸盐/亚硝酸盐混合熔盐, 并对其储热性能和经济性进行了评价, 表明 20.50% NaNO_3 -11.50% KNO_3 -12.00% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -16.50% NaNO_2 -39.50% KNO_2 五元硝酸盐熔盐的熔点为 102.30 °C, 分解温度为 651.20 °C, 其工作温度范围相比太阳盐更宽。此外, 五元熔盐的显热储能密度为 743.70 kJ/kg, 显热储能成本为 17.2 元/(kW·h), 具有较强的储热能力和经济优势。新型五元硝酸盐的 DSC 结果如图 2^[34]所示, 在多次加热-冷却循环测试中, 其熔点和比热容变化幅度较小, 表现出良好的热物性。

1.2 纳米材料强化硝酸盐熔盐储热性能

纳米材料凭借其独特的空间结构、优异的导热性和热稳定性, 添加到硝酸盐熔盐中可显著提升其储热性能, 同时优化熔盐在管道中的流动特性, 降低流动阻力, 从而提高系统效率并降低成本^[35]。常规纳米流体的比热容通常较低, 且颗粒尺寸越小, 这一现象越明显, 然而熔盐基纳米流体的比热容却非常高^[36]。因此, 纳米颗粒掺杂硝酸盐熔盐以强化其储

热性能,已经成为当前的研究热点之一。

一般通常选用太阳盐、Hitec 盐以及少数其他多元盐作为基础硝酸熔盐,并以 SiO_2 、 Al_2O_3 、单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT)和多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT)等纳米材料为添加物。研究表明,盐离子与纳米颗粒间的相互作用能够改善盐分子的结晶问题,提高熔盐比热容,且其改善效果与碱金属离子的电负性密切相关^[37-38]。然而,若纳米颗粒发生团聚现象,熔盐储热性能增强效果将显著降低^[39]。

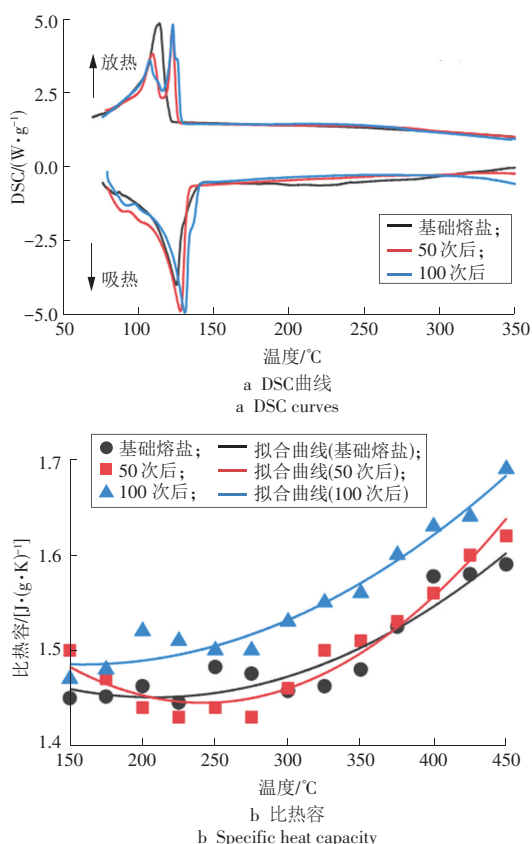


图2 五元熔盐在多次加热-冷却循环中的DSC测试结果^[34]

Fig. 2 DSC test results of five-component molten salt in multiple heating-cooling cycles^[34]

常见的无机氧化物纳米颗粒包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CuO 、 MgO 等。Ma 等^[40]通过一步法将质量分数为 0.50%、1.00% 和 1.50% 的 Al_2O_3 纳米颗粒分散在太阳盐中制备成熔盐纳米流体,当纳米颗粒质量分数为 1.00% 时,比热容增强最显著,相比太阳盐提高了 38.7%,显著提升了硝酸熔盐的储热能力。Hu 等^[41]通过在太阳盐中掺杂 SiO_2 纳米颗粒,研究了纳米颗粒的质量分数和平均粒径对熔盐比热容的影响,结果表明,在 0~2.00% 的质量分数内,10、20 和 30 nm 3 种粒径中,当质量分数为 1.00%,粒径为 20 nm 时,熔盐纳米流体的比热容增强效果最为显著,约为 26.70%。分子动力学模拟结果如图 3^[41]所

示。 SiO_2 纳米颗粒的加入主要改变了复合材料体系中各原子的库仑能,从而对熔盐的比热容产生影响。

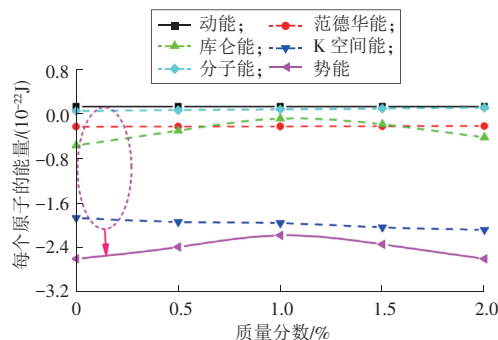


图3 650 K 下纳米流体体系的势能分析^[41]

Fig. 3 Potential energy analysis of nanofluid system at 650 K^[41]

Aljaerani 等^[42]采用两步法制备了以 Hitec 盐为基础熔盐, CuO 纳米颗粒质量分数分别为 0.10%、1.00%、3.00% 和 5.00% 的熔盐纳米流体。当纳米颗粒质量分数为 0.10% 时,比热容达到最高,相比 Hitec 盐提高了 5.6%。此外,Aljaerani 等^[43]还制备了由不同质量分数 TiO_2 纳米颗粒和 Hitec 盐组成的新型复合材料,结果表明,纳米颗粒的最佳质量分数为 0.10%,比热容相比 Hitec 盐提高了 5.5%,且化学稳定性和热循环稳定性较强。Saranprabhu 等^[44]通过固态混合法制备了不同纳米颗粒质量分数的 MgO -太阳盐纳米流体。当纳米颗粒质量分数为 1.00% 时,比热容达最大值,比太阳盐提高了 14.0%。此外,添加 MgO 纳米颗粒对太阳盐的潜热影响并不显著,仅在纳米颗粒质量分数为 2.00% 时,潜热的提升效果略有下降。

学者们通过将不同纳米材料掺杂到相同的硝酸盐中,发现不同纳米材料对其储热性能的影响存在显著差异。Jeong 等^[45]分别以 NaNO_3 、 KNO_3 和 NaNO_3 - KNO_3 二元盐作为基础熔盐,通过添加 SiO_2 和石墨 2 种纳米颗粒,研究了熔盐纳米流体的溶剂对熔盐比热容的影响。当 SiO_2 纳米颗粒质量分数为 10.00% 时, SiO_2 - NaNO_3 纳米流体的比热容达到最大值,相比 NaNO_3 在液相中增加了 17.2%。然而,随着二元硝酸盐中 NaNO_3 质量比的提高, SiO_2 二元盐纳米流体的比热容增强效果逐渐降低,甚至出现负增强现象。在石墨纳米流体中, KNO_3 和 NaNO_3 的比热容最大可分别提高 20.1% 和 7.1%,而二元盐的比热容增强效果较弱,低于单盐纳米流体。通过双电层分析表明, SiO_2 纳米颗粒在纳米流体中相比石墨具有更强的吸引力。

Zhang 等^[46]在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - NaNO_3 - NaNO_2 四元硝酸盐中掺杂质量分数为 1.00% 的 SiO_2 、 MgO ,

TiO₂ 和 CuO 这 4 种纳米颗粒,研究了纳米颗粒类型对熔盐纳米流体热物性的影响。四元硝酸盐和 4 种熔盐纳米流体的比热容对比如图 4^[46]所示。结果表明,添加纳米颗粒可使熔盐的熔点降低 0.1%~2.4%,潜热降低 3.3%~7.9%。其中,掺杂 SiO₂ 纳米颗粒的熔盐熔点下降幅度最大,达 2.4%,而掺杂 CuO 纳米颗粒的熔盐潜热下降幅度最小,仅为 3.3%。此外,在固态和液态下,比热容分别提高了 3.8%~7.7%和-1.7%~21.0%,其中添加 SiO₂ 纳米颗粒的效果最显著。这些结果为设计和优化更高效的储热材料提供了重要的理论依据和试验数据。

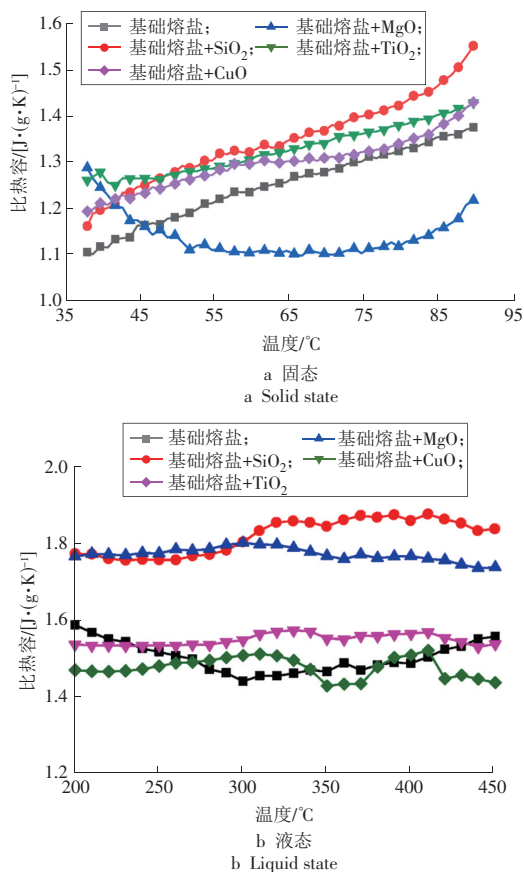


图 4 基础熔盐和熔盐纳米流体的比热容随温度变化对比^[46]

Fig. 4 Comparison of temperature-dependent specific heat capacity of basic molten salt and molten salt nanofluids^[46]

碳基纳米材料主要包括 SWCNT, MWCNT 和石墨烯等。Yu 等^[47]通过制备 SWCNT - KNO₃ 复合相变材料,研究其储热性能。结果表明,复合材料的比热容随着 SWCNT 质量分数的增加而显著增加,比热容最高可提升 16.6%。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察到,随着 SWCNT 质量分数的增加,其排列更有序,形成明显热传导链,从而有效提升复合材料的热导率和比热容。

Saranprabhu 等^[48]研究了 MWCNT 的掺入对太阳

盐在固态下热物性的影响。研究结果表明, MWCNT 的掺入促进了太阳盐纳米结构的形成,从而提高了其比热容。当 MWCNT 的质量分数为 0.50% 时,复合材料在固态下的比热容提升了 18.0%。Wong 等^[49]通过将不同质量分数的 MWCNT 和 TiO₂ 纳米颗粒掺入 4.00%NaNO₃-22.00%KNO₃-10.79%LiNO₃-44.00%CsNO₃-19.20%Ca(NO₃)₂ 五元硝酸熔盐中,研究了其热物性。当 MWCNT/TiO₂ 纳米颗粒质量分数为 0.05% 时,复合材料的比热容提高 17.7%,热导率提高 25.4%。此外,这种复合材料可使光热发电电厂的平准化电力成本降低 1.3%,展现出显著的经济优势。

Xie 等^[50]研究了在太阳盐中添加不同质量分数的石墨烯纳米片(Graphene Nanoplatelets, GNPs)对其储热性能的影响。结果表明,GNPs 的最佳质量分数为 1.00%,相比太阳盐,比热容提高 16.7%。此外,GNPs 的添加在低含量下对储热性能的提升效果显著,但随着含量的增加,纳米效应逐渐减弱。

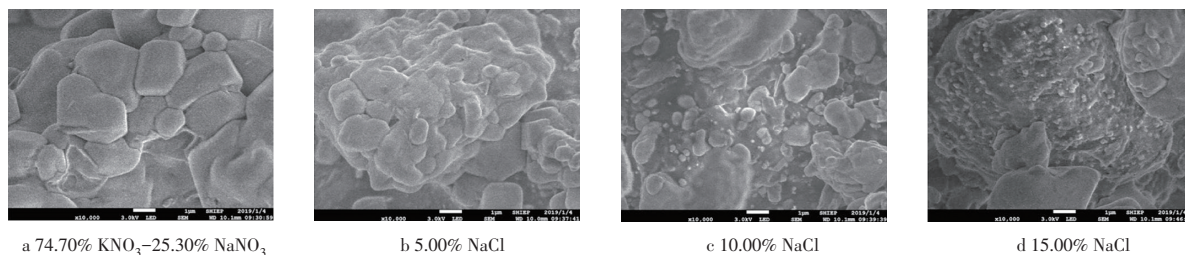
2 杂质离子对硝酸熔盐的影响研究

2.1 对热物性的影响

硝酸熔盐中常见的杂质离子包括 Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ 等,其来源广泛,主要包括生产残渣、硝酸盐的潮解和分解以及与容器反应生成的杂质,这些杂质会严重影响熔盐的热物性、传输性能和系统的稳定性^[51-53]。硝酸盐的净化虽然能在一定程度上改善传储热性能,但生产过程中的提纯会显著增加成本。此外,硝酸熔盐的纯度对储热系统的使用成本和使用寿命有显著影响^[54]。因此,改进含有杂质离子的熔盐材料是实现低成本高效储热的关键。

Castro-Quijada 等^[55]通过在太阳盐中添加不同质量分数的氯化物,研究 Cl⁻ 对太阳盐热物性的影响。结果表明,混合熔盐的熔点最低可达 211.00 °C,且热稳定性也随着氯化物含量的增加而提高,最高可达 642.00 °C。此外,添加 Cl⁻ 可以显著提高熔盐的能量密度,从而减少流体体积,降低热能储存(Thermal Energy Storage, TES)系统的体积和成本。

Li 等^[56]通过在 KNO₃-NaNO₃ 二元硝酸熔盐中添加不同质量分数的 NaCl,研究了 Cl⁻ 对熔盐性能的影响,试验结果表明,当 NaCl 的质量分数为 5.00%~20.00% 时,可使熔点降低 24.8%,相变潜热增加 22.71~52.53 J/g。不同质量分数 NaCl 的混合熔盐 SEM 图像如图 5^[56]所示,当 NaCl 的质量分数为 15.00% 时,熔盐表面形成了均匀的氯化物层结构,这种结构减少了分子间的空隙,增强了分子间的作用力,从而提高了熔盐的相变潜热和热稳定性。

图5 不同质量分数NaCl混合熔盐的SEM图像^[56]Fig. 5 SEM images of NaCl-containing molten salt with different mass fractions^[56]

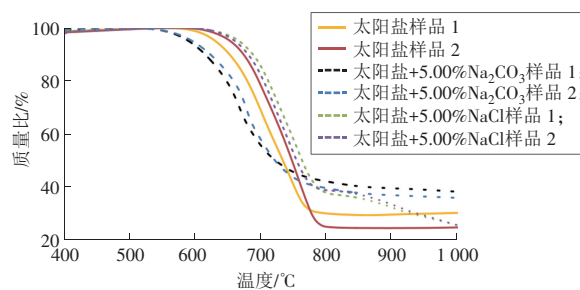
Luo等^[57]研究了 CO_3^{2-} 对太阳盐的热物性的影响,通过在太阳盐中添加不同质量分数的 Na_2CO_3 以引入 CO_3^{2-} ,结果表明,杂质 CO_3^{2-} 在高温下容易与熔盐中的阳离子结合,形成固体化合物并产生沉淀,严重影响了熔盐的流动性和系统热稳定性。此外,杂质 CO_3^{2-} 在高温下促进了 NaNO_3 的分解,生成了 NO_2 和 O_2 ,从而导致系统挥发性的增加,因此建议将 CO_3^{2-} 的质量分数控制在0.01%以下。

学者们还通过在相同硝酸盐体系中引入不同的杂质离子,深入探究并比较了这些杂质离子对熔盐热物性能的具体影响。杜宝强等^[58-59]以太太阳盐为基础,通过分别添加 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,研究了2种杂质离子及其含量对太阳盐热物性的影响。添加少量的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 会使太阳盐的熔点降低、相变潜热增加、分解温度升高。此外,杂质离子的存在促进了熔盐的分解反应, Cl^- 和 SO_4^{2-} 可能作为催化剂,加速了 NO_3^- 向 NO_2^- 的转化,导致熔盐的热稳定性变差。X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析表明,熔盐冷却结晶时, Cl^- 和 SO_4^{2-} 优先与 Na^+ 结合,这种结构变化导致熔盐中 NaNO_3 与 KNO_3 的含量发生变化,从而影响太阳盐的热物性。

Sun等^[60]研究了杂质 SO_4^{2-} 对太阳盐热物性的影响,结果表明, SO_4^{2-} 的加入对熔点、液相温度和密度影响较小,但会降低分解温度并增加黏度。此外, SO_4^{2-} 容易与阳离子结合形成不溶性化合物,例如与 Na^+ 结合生成 Na_2SO_4 。Sun等^[61]还研究了杂质 Cl^- 对太阳盐的液相温度、密度、黏度和热稳定性的影响,试验结果表明, Cl^- 的加入显著降低了太阳盐的液相温度。 Cl^- 对太阳盐的密度、黏度和热稳定性影响较小,但在高温时会促进熔盐中的成分挥发。通过综合分析,为保持太阳盐的良好热物性, Cl^- 质量分数上限应控制在0.10%。

Sang等^[62]通过向 $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ 二元硝酸盐中添加 KCl 和 K_2CO_3 ,并采用相图计算与机器学习相结合的方法,探究了 Cl^- 和 CO_3^{2-} 对二元硝酸盐的热物性方面的影响。结果表明,添加少量的 Cl^- 和 CO_3^{2-} 可以有效提升硝酸盐的热物性,2种混合硝酸

盐的熔点分别为206.12和207.24℃,分解温度分别为641.73和642.66℃,均优于太阳盐。Gimenez等^[54]通过在太阳盐中添加质量分数5.00%的 NaCl 和 Na_2CO_3 研究了 Cl^- 和 CO_3^{2-} 对熔盐热稳定性的影响。太阳盐和含有2种杂质的太阳盐在10 K/min加热速率下的热分解曲线如图6^[54]所示。研究表明, Na_2CO_3 会导致太阳盐过早分解,而 NaCl 则能提高其热稳定性。该试验结果与Peng等^[63]的研究结论一致,均表明添加氯化物能够显著提升硝酸熔盐的热稳定性和热物性,为TES系统提供了更高效且更具潜力的材料选择。

图6 加热速率为10 K/min时的热分解曲线^[54]Fig. 6 Thermal decomposition curves at a constant heating rate of 10 K/min^[54]

2.2 对金属介质的腐蚀

杂质离子不仅会降低硝酸熔盐的热物性,还会显著增强其对金属材料的腐蚀性,进而损坏熔盐输送管道。熔盐对金属材料的腐蚀性是影响储热系统安全性和可靠性的关键问题,近年来备受关注^[64]。例如,在实际工业应用中,低质量硝酸盐的一个主要缺点是 Cl^- 质量分数过高,其形成的氯化物会显著增加碳钢和低合金钢的熔盐侵蚀性^[65]。

国内外众多学者已针对杂质离子对蓄热设备和管道的腐蚀作用开展了大量研究。Ruiz-Cabañas等^[66]研究了不同质量分数 Cl^- 杂质的太阳盐对抛物面槽式太阳能电站中使用的A516Gr70碳钢的腐蚀性。试验结果表明, Cl^- 质量分数过高的硝酸熔盐会显著增加碳钢的腐蚀速率,降低氧化层的附着力,从而导致腐蚀层分层和孔隙化。Ong等^[67]表明,当

Cl^- 质量分数超过 0.30% 时, 钢合金的腐蚀速率会显著增加, 而 SO_4^{2-} 则会增加腐蚀潜力, 降低保护层的温度, 从而进一步加剧腐蚀速率。

Fernández 等^[68]探讨了不同组分三元硝酸熔盐 20.00% LiNO_3 -28.00% NaNO_3 -52.00% KNO_3 对 T22 低铬合金钢和 A1 碳钢的腐蚀影响, 并且将其腐蚀能力与 58.00% KNO_3 -11.00% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -31.00% LiNO_3 三元硝酸盐进行了比较。研究表明, 添加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的三元熔盐在降低 Cl^- 含量和形成保护性尖晶石 (如 MgCr_2O_4 和 FeCr_2O_4) 方面表现出更好的耐腐蚀性。

在抑制硝酸熔盐腐蚀方面, Gao 等^[69]通过在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - NaNO_3 - NaNO_2 和太阳盐 2 种硝酸熔盐中添加不同质量分数的 KCl , 研究了杂质 Cl^- 对 316L 不锈钢腐蚀行为的影响, 并探讨了 Ca^{2+} 的添加对太阳盐腐蚀行为的抑制作用。结果表明, 低质量分数的 Cl^- 对不锈钢的腐蚀速率影响较小。316L 不锈钢在 565 °C 下进行 1 000 h 腐蚀试验时, 在含添加剂 (Cl^- 或 Cl^- 和 Ca^{2+}) 及不含添加剂的太阳盐中的横截面的 SEM 图像如图 7^[69]所示。不含 Cl^- 和含 Cl^- 的

太阳盐中 316L 不锈钢的腐蚀层厚度分别约为 27.2 和 26.9 μm 。而当加入 Ca^{2+} 后, 316L 不锈钢在含有 Cl^- 和 Ca^{2+} 的太阳盐中腐蚀层厚度最小, 约为 26.3 μm 。这表明, 加入 Cl^- 和 Ca^{2+} 能够有效抑制不锈钢在太阳盐中的腐蚀。此外, 在熔盐中添加少量 Cl^- 和 Ca^{2+} , 能够使不锈钢腐蚀层形成含有 CaFeO_4 的富钙氧化物层, 显著降低熔盐对不锈钢的腐蚀速率, 起到了缓蚀作用。

Lai 等^[70]通过在 NaNO_3 中添加 NaCl 和 NaF , 探究了 316 不锈钢在硝酸盐中的腐蚀行为和机制, 研究表明, 杂质 Cl^- 和 F^- 的协同作用使得 316 不锈钢在熔盐的腐蚀行为与单一杂质离子存在时有所不同, 其影响小于仅含有 Cl^- 的硝酸熔盐。此外, 氧化层的形成和稳定性对 316 不锈钢的腐蚀行为有显著影响, 尤其是在氩气氛围下形成的富 Fe 氧化层能够有效保护合金免受进一步腐蚀。在空气氛围下, 由于空气中的 H_2O 和 O_2 与熔盐中的 Cl^- 和 F^- 的共同作用, 生成了 HCl 和 HF 等强酸, 从而加速了合金的腐蚀。这些研究的发现为选择适合的储热系统熔盐和金属介质提供了新的见解, 并为抑制合金在硝酸熔盐中的腐蚀提供了参考。

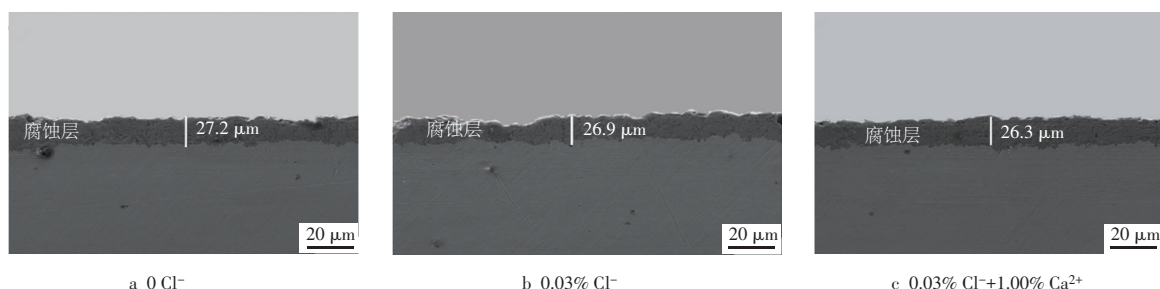


图 7 316L 不锈钢在太阳盐中横截面的 SEM 图像^[69]

Fig. 7 Cross-sectional SEM images of 316L stainless steel in solar salt^[69]

3 结论与展望

本文回顾了近年来关于储热硝酸熔盐体系的相关研究, 包括多元硝酸熔盐体系的开发、热物性的优化以及杂质离子在热物性和腐蚀性方面的影响。硝酸熔盐凭借其优良性能, 已在光热电站、核反应堆、火电调峰等多个领域被应用, 是一种较为理想的储热材料。然而, 目前国内外较为成熟的硝酸熔盐体系仍存在储热性能不足的问题。通过开发新型多元硝酸熔盐体系或添加纳米材料来优化热物性, 能够更好地满足不同场景下的储热需求, 提高储热系统的灵活性和效率。此外, 对杂质离子影响的研究为提升热物性和解决腐蚀问题提供了思路, 有助于提高系统的可靠性和安全性。相关研究对储热材料的研发和应用具有重要意义, 为储热

技术的发展提供了新的方向和思路。未来研究工作应当重点关注以下 4 个方面。

(1) 针对硝酸熔盐体系进行优化, 突破现有熔盐使用温度上限, 结合多元熔盐成本效益, 满足先进高温应用领域需求, 研发低成本且热物性优良的新型硝酸盐体系。

(2) 筛选高效纳米材料, 如 SiO_2 、碳基材料等, 研究纳米颗粒协同增效机制及其在熔盐中的分散稳定性, 并探索多种纳米颗粒的复合添加对熔盐综合性能的协同作用。

(3) 模拟实际应用场景的复杂运行条件, 探究金属材料在真实环境中的腐蚀速率与机制。通过试验与数值模拟相结合的方法, 研究多种杂质离子对金属介质在硝酸熔盐中腐蚀行为的协同影响。

(4) 开发耐高温且抗腐蚀的新型材料, 优化密

封与传热结构设计,发展熔盐物性在线监测技术,如化学成分和腐蚀损伤的智能监测,建立基于长期数据的设备寿命预测模型,验证其经济性与可靠性。

参考文献:

- [1]郑琼,江丽霞,徐玉杰,等.碳达峰、碳中和背景下储能技术研究进展与发展建议[J].中国科学院院刊,2022,37(4):529-540.
ZHENG Qiong, JIANG Lixia, XU Yujie, et al. Research progress and development suggestions of energy storage technology under background of carbon peak and carbon neutrality [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(4): 529-540.
- [2]毛翠骥,余雄江,徐进良,等.耦合熔融盐储热的火电机组灵活调峰系统关键技术研究进展[J].热力发电,2023,52(2):10-22.
MAO Cuiji, YU Xiongjiang, XU Jinliang, et al. Research progress on key technologies of flexible peak shaving system of the thermal Power Generation, 2023, 52(2): 10-22.
- [3]姜竹,邹博杨,丛琳,等.储热技术研究进展与展望[J].储能科学与技术,2022,11(9):2746-2771.
JIANG Zhu, ZOU Boyang, CONG Lin, et al. Recent progress and outlook of thermal energy storage technologies [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2746-2771.
- [4]PFLEGER N, BAUER T, MARTIN C, et al. Thermal energy storage—Overview and specific insight into nitrate salts for sensible and latent heat storage [J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015, 6: 1487-1497.
- [5]李锦丽.高性能硝酸熔盐体系的构建与开发[D].兰州:兰州大学,2022.
LI Jinli. Construction and development of high-performance nitrate molten salt system [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2022.
- [6]葛志伟,叶锋, LASFARGUES M, 等.中高温储热材料的研究现状与展望[J].储能科学与技术,2012,1(2):89-102.
GE Zhiwei, YE Feng, LASFARGUES M, et al. Recent progress and prospective of medium and high temperatures thermal energy storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2012, 1(2): 89-102.
- [7]ZHENG H B, SONG C, BAO C, et al. Dark calcium carbonate particles for simultaneous full-spectrum solar thermal conversion and large-capacity thermochemical energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 207: 110364.
- [8]张钟平,刘亨,谢玉荣,等.熔盐储热技术的应用现状与研究进展[J].综合智慧能源,2023,45(9):40-47.
ZHANG Zhongping, LIU Heng, XIE Yurong, et al. Application and research progress of molten salt heat storage technology [J]. Integrated Intelligent Energy, 2023, 45(9): 40-47.
- [9]PATEL N S, PAVLÍK V, BOČA M. High-temperature corrosion behavior of superalloys in molten salts—A review [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2017, 42(1): 83-97.
- [10]宗国强,肖吉昌.氟化物熔盐的制备及其应用进展[J].化工进展,2018,37(7):2455-2472.
ZONG Guoqiang, XIAO Jichang. Advances in the preparation and application of fluoride molten salts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(7): 2455-2472.
- [11]孟凡星.碳酸盐熔盐储热材料热物性模拟研究[D].北京:华北电力大学,2021.
MENG Fanxing. Simulation of the thermophysical properties of carbonate molten salts for thermal energy storage [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2021.
- [12]SERRANO-LÓPEZ R, FRADERA J, CUESTA-LÓPEZ S. Molten salts database for energy applications [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, 73: 87-102.
- [13]BOEREMA N, MORRISON G, TAYLOR R, et al. Liquid sodium versus Hitec as a heat transfer fluid in solar thermal central receiver systems[J]. Solar Energy, 2012, 86(9): 2293-2305.
- [14]刘亨,于洋,李明航,等.熔盐纳米流体比热容提升研究进展[J].综合智慧能源,2024,46(12):45-54.
LIU Heng, YU Yang, LI Minghang, et al. Research progress on specific heat capacity improvement of molten salt nanofluids[J]. Integrated Intelligent Energy, 2024, 46(12): 45-54.
- [15]GASA G, LOPEZ-ROMAN A, PRIETO C, et al. Life cycle assessment (LCA) of a concentrating solar power (CSP) plant in tower configuration with and without thermal energy storage (TES)[J]. Sustainability, 2021, 13(7): 3672.
- [16]ROPER R, HARKEMA M, SABHARWALL P, et al. Molten salt for advanced energy applications: A review[J]. Annals of Nuclear Energy, 2022, 169: 108924.
- [17]BATUECAS E, MAYO C, DÍAZ R, et al. Life cycle assessment of heat transfer fluids in parabolic trough concentrating solar power technology [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 171: 91-97.
- [18]VIGNAROUBAN K, XU X H, ARVAY A, et al. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems—A review[J]. Applied Energy, 2015, 146: 383-396.
- [19]ZHANG C C, LU Y W, SHI S L, et al. Comparative research of heat discharging characteristic of single tank

- molten salt thermal energy storage system[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2021, 161: 106704.
- [20] 左芳菲, 韩伟, 姚明宇. 熔盐储能在新型电力系统中应用现状与发展趋势[J]. *热力发电*, 2023, 52(2): 1-9.
- ZUO Fangfei, HAN Wei, YAO Mingyu. Application status and development trend of molten salt energy storage in novel power systems [J]. *Thermal Power Generation*, 2023, 52(2): 1-9.
- [21] GIL A, MEDRANO M, MARTORELL I, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1: Concepts, materials and modellization [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 31-55.
- [22] ZHAO C Y, WU Z G. Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(2): 636-643.
- [23] DUDDA B, SHIN D. Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, 69: 37-42.
- [24] BRADSHAW R W, DAWSON D B, DE LA ROSA W, et al. Final test and evaluation results from the solar two project [R]. Sandia; Sandia National Lab, 2002.
- [25] TENG L, XUAN Y M, DA Y, et al. Modified Ca-looping materials for directly capturing solar energy and high-temperature storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 836-845.
- [26] AHMAD N N B, YUNOS N B, MUHAMMAD W N A B W, et al. Effect of lithium nitrate and calcium nitrate composition on the thermal properties of quaternary molten salts mixture for heat transfer application [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, 914: 012027.
- [27] NI H O, WU J, SUN Z, et al. Insight into the viscosity enhancement ability of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ on the binary molten nitrate salt: A molecular dynamics simulation study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 120029.
- [28] XU P, GUO X Y, XIONG Y X, et al. The effect of added magnesium nitrate on the thermophysical property of sodium nitrate [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 547-552.
- [29] VAKA M, WALVEKAR R, KHALID M, et al. Low-melting-temperature binary molten nitrate salt mixtures for solar energy storage [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 141(6): 2657-2664.
- [30] CHEN Y Y, ZHAO C Y. Thermophysical properties of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - KNO_3 mixtures for heat transfer and thermal storage [J]. *Solar Energy*, 2017, 146: 172-179.
- [31] VILLADA C, JARAMILLO F, CASTAÑO J G, et al. Design and development of nitrate-nitrite based molten salts for concentrating solar power applications [J]. *Solar Energy*, 2019, 188: 291-299.
- [32] 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*, 2015, 36(11): 2605-2609.
- WANG Chao, REN Nan, WU Yuting, et al. Exploitation and experimental study of new mixed molten salt with low melting point [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2015, 36(11): 2605-2609.
- [33] ZOU L L, CHEN X, WU Y T, et al. Experimental study of thermophysical properties and thermal stability of quaternary nitrate molten salts for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 190: 12-19.
- [34] WANG Y Y, LU Y W, WANG Y Q, et al. Investigation on thermal performance of quinary nitrate/nitrite mixed molten salts with low melting point for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, 270: 112803.
- [35] 武延泽, 王敏, 李锦丽, 等. 纳米材料改善硝酸熔盐蓄热性能的研究进展 [J]. *材料工程*, 2020, 48(1): 10-18.
- WU Yanze, WANG Min, LI Jinli, et al. Research progress in improving heat transfer and heat storage performance of molten nitrate by nanomaterials [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(1): 10-18.
- [36] 孟强, 杨洋, 熊亚选. 添加纳米 SiO_2 熔盐传热储热稳定性研究 [J]. *综合智慧能源*, 2023, 45(9): 32-39.
- MENG Qiang, YANG Yang, XIONG Yaxuan. Study on thermal stability of molten salt composites added with SiO_2 nanoparticles [J]. *Integrated Intelligent Energy*, 2023, 45(9): 32-39.
- [37] CHERUZZI M, CERRITELLI G F, MILIOZZI A, et al. Heat capacity of nanofluids for solar energy storage produced by dispersing oxide nanoparticles in nitrate salt mixture directly at high temperature [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 167: 60-69.
- [38] XIONG Y X, WANG Z Y, SUN M Y, et al. Enhanced thermal energy storage of nitrate salts by silica nanoparticles for concentrating solar power [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(4): 5248-5262.
- [39] HO M X, PAN C. Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten Hitec salt to maximize its specific heat capacity [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 70: 174-184.
- [40] MA B J, SHIN D, BANERJEE D. Synthesis and characterization of molten salt nanofluids for thermal energy storage application in concentrated solar power plants: Mechanistic understanding of specific heat capacity enhancement [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2266.
- [41] HU Y W, HE Y R, ZHANG Z D, et al. Enhanced heat

- capacity of binary nitrate eutectic salt-silica nanofluid for solar energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 94–102.
- [42] AHMAD ALJAERANI H, SAMYKANO M, PANDEY A K, et al. Thermophysical properties enhancement and characterization of CuO nanoparticles enhanced HITEC molten salt for concentrated solar power applications [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2022, 132: 105898.
- [43] AHMAD ALJAERANI H, SAMYKANO M, PANDEY A K, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the thermal energy storage of HITEC salt for concentrated solar power applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108449.
- [44] SARANPRABHU M K, RAJAN K S. Magnesium oxide nanoparticles dispersed solar salt with improved solid phase thermal conductivity and specific heat for latent heat thermal energy storage [J]. *Renewable Energy*, 2019, 141: 451–459.
- [45] JEONG S, JO B. Distinct behaviors of KNO₃ and NaNO₃ in specific heat enhancement of molten salt nanofluid [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 57: 106209.
- [46] ZHANG X P, LU Y W, YU Q, et al. Study on preparation and thermophysical characteristics of molten salt nanocomposite by microwave method [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 220: 110846.
- [47] YU Y S, TAO Y B, ZHAO C Y, et al. Thermal storage performance enhancement and regulation mechanism of KNO₃-SWCNT based composite phase change materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 181: 121870.
- [48] SARANPRABHU M K, RAJAN K S. Enhancement of solid-phase thermal conductivity and specific heat of solar salt through addition of MWCNT: New observations and implications for thermal energy storage [J]. *Applied Nanoscience*, 2019, 9(8): 2117–2126.
- [49] WONG W P, WALVEKAR R, VAKA M, et al. Hybrid MWCNT/TiO₂ nanoparticles based high-temperature quinary nitrate salt mixture for thermal energy storage applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 108792.
- [50] XIE Q Z, ZHU Q Z, LI Y. Thermal storage properties of molten nitrate salt-based nanofluids with graphene nanoplatelets [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 306.
- [51] BAGASTYO A Y, SINATRIA A Z, ANGGRAINY A D, et al. Resource recovery and utilization of bittern wastewater from salt production: A review of recovery technologies and their potential applications [J]. *Environmental Technology Reviews*, 2021, 10(1): 295–322.
- [52] SINGH I B. The influence of moisture on the oxidation rate of iron in NaNO₃ and KNO₃ melts [J]. *Corrosion Science*, 1995, 37(12): 1981–1989.
- [53] ISHITSUKA T, NOSE K. Stability of protective oxide films in waste incineration environment: Solubility measurement of oxides in molten chlorides [J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(2): 247–263.
- [54] GIMENEZ P, FERERES S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salt [C]. *Proceedings of the International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES)*, Beijing, 2015.
- [55] CASTRO-QUIJADA M, FAUNDEZ D, ROJAS R, et al. Improving the working fluid based on a NaNO₃-KNO₃-NaCl-KCl molten salt mixture for concentrating solar power energy storage [J]. *Solar Energy*, 2022, 231: 464–472.
- [56] LI Y, TAN W W, WANG C G, et al. Research on the effect of adding NaCl on the performance of KNO₃-NaNO₃ binary molten salt [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(3): 733–739.
- [57] LUO Y X, SONG P, YANG X B, et al. Impact of CO₃²⁻ impurities on the thermal performance of solar salt in thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110886.
- [58] 杜宝强, 王怀有, 李锦丽, 等. 杂质 SO₄²⁻ 对 Solar Salt 熔盐热物性的影响及分析 [J]. *无机盐工业*, 2017, 49(5): 42–44. DU Baoqiang, WANG Huaiyou, LI Jinli, et al. Influence and analysis of SO₄²⁻ impurity on thermal stability of Solar Salt molten salts [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2017, 49(5): 42–44.
- [59] 杜宝强, 王怀有, 李锦丽, 等. 氯离子对 Solar Salt 熔盐热物性的影响及结构分析 [J]. *应用化工*, 2017, 46(6): 1086–1088, 1092. DU Baoqiang, WANG Huaiyou, LI Jinli, et al. Influence of Cl⁻ on thermal stability of NaNO₃-KNO₃ mixed molten salts [J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(6): 1086–1088, 1092.
- [60] SUN Z, HU C J, NI H O, et al. Influence of impurity SO₄²⁻ on the thermal performance of molten nitrates used for thermal energy storage [J]. *Energy Technology*, 2018, 6(10): 2065–2073.
- [61] SUN Z, SU L, GAO X Y, et al. Influences of impurity Cl⁻ on the thermal performance of solar salt for thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2021, 216: 90–95.
- [62] SANG L X, LV X Y, WU Y T. NaNO₃-KNO₃-KCl/K₂CO₃ with the elevated working temperature for CSP application: Phase diagram calculation and machine learning [J]. *Solar Energy*, 2023, 252: 322–329.
- [63] PENG Q, DING J, WEI X L, et al. The preparation and properties of multi-component molten salts [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(9): 2812–2817.
- [64] WALCZAK M, PINEDA F, FERNÁNDEZ Á G, et al. Materials corrosion for thermal energy storage systems in concentrated solar power plants [J]. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews, 2018, 86: 22–44.
- [65] GRABKE H J, REESE E, SPIEGEL M. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits [J]. Corrosion Science, 1995, 37(7): 1023–1043.
- [66] RUIZ-CABAÑAS F J, PRIETO C, MADINA V, et al. Materials selection for thermal energy storage systems in parabolic trough collector solar facilities using high chloride content nitrate salts [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 163: 134–147.
- [67] ONG T C, SARVGHAD M, LIPPIATT K, et al. Review of the solubility, monitoring, and purification of impurities in molten salts for energy storage in concentrated solar power plants [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 131: 110006.
- [68] FERNÁNDEZ A G, PÉREZ F J. Improvement of the corrosion properties in ternary molten nitrate salts for direct energy storage in CSP plants [J]. Solar Energy, 2016, 134: 468–478.
- [69] GAO Q, LU Y W, YANG Y C, et al. Are unexpected chloride ions in molten salt really harmful to stainless steel? [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 54: 105317.
- [70] LAI X, YIN H Q, YANG Z G, et al. Synergistic effect of Cl^- and F^- on the corrosion behavior and mechanism of 316 stainless steel in NaNO_3 -based molten salts and vapor [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 65: 107243.
- (本文责编:王庆霞)
- 收稿日期:2025-03-07;修回日期:2025-04-15
上网日期:2025-05-08;附录网址:www.ienergy.cn
- 作者简介:
蒋泽龄(2002),女,硕士生,从事储热材料设计开发和热物性提升方面的研究,876537897@qq.com;
熊亚选*(1977),男,教授,博士,从事低碳储能和供热系统精准节能方面的研究,xiongyaxuan@bucea.edu.cn。
*为通信作者。

广 告 索 引

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 《综合智慧能源》..... (前插1) | 华电通用轻型燃机设备有限公司 (后插9) |
| 郑州科润机电工程有限公司 (后插1) | 郑州华电能源科技有限公司(跨版) (后插10,11) |
| 华电水务科技股份有限公司(跨版) (后插2,3) | 华电科工股份有限公司(跨版) (后插12,13) |
| 华电环保系统工程有限公司(跨版) (后插4,5) | 中国华电科工集团有限公司 |
| 中国华电科工集团有限公司 | 能源建设分公司(跨版) (后插14,15) |
| 新能源技术开发公司 (后插6) | 中国华电科工集团有限公司储能分公司 (后插16) |
| 中国华电科工集团有限公司生物质能分公司 (后插7) | 华电郑州机械设计研究院有限公司 (封三) |
| 中国华电科工集团有限公司 | 中国华电科工集团有限公司 (封底) |
| 综合智慧能源分公司 (后插8) | |