

传热储热用熔融硝酸盐及其腐蚀问题

孙 华 张 鹏 王建强

中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800

摘要 介绍了传热储热用熔融硝酸盐的种类、特性及其应用概况,综述了熔盐硝酸盐的腐蚀机理、影响因素及结构材料在熔融硝酸盐中长期服役时的腐蚀问题,并提出了抑制硝酸盐腐蚀的防护措施,最后讨论了传热储热用熔融硝酸盐研制及其腐蚀研究中存在的问题和未来研究方向。

关键词 传热储热 熔融硝酸盐 腐蚀与防护

中图分类号 TG172.6

文章编号 1002-6495(2017)05-0567-08

Corrosion Problems Related with Molten Nitrate Salts for Heat Transfer and Thermal Storage

SUN Hua, ZHANG Peng, WANG Jianqiang

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Correspondent: WANG Jianqiang, E-mail: wangjianqiang@sinap.ac.cn

Supported by Strategically Leading Program of the Chinese Academy of Science (XDA02040000)

Manuscript received 2016-11-06, in revised form 2016-12-10

ABSTRACT The type, property and application of molten nitrate salts for heat transfer and thermal storage were reviewed. The corrosion mechanism, the corrosion influence factors and the corrosion issues for the in-service structure materials in molten nitrate salts were summarized. The relevant corrosion protection methods were also proposed. The coming possible research topics and directions about molten nitrate salts and its corrosion problems are also discussed.

KEY WORDS heat transfer & thermal storage, molten nitrate salt, corrosion and protection

热能储存是提高能源利用率的重要手段,它主要利用储热材料将暂时不用的余热或多余的热量储存起来,待需要时再将其释放出来,解决供热与用热时间不匹配所导致的能源利用率低问题,可最大限度地利用热能或余热^[1-2]。热能存储系统中最重要部分是选择合适的传热储热材料。熔融盐具有使用温度高、比热容高、对流传热系数高、粘度低、饱和蒸汽压低、成本低、热稳定性好,兼具传热储热能力等诸多优点,是目前应用较多,较为成熟的传热储热材料^[3]。熔融盐作为传热储热材料已在许多聚光太阳能热发电(CSP)中得到成功应用^[4-8]。据统计,全球约有一半左右的CSP电站采用熔盐传热储

热。随着熔盐储热技术的成熟,未来80%以上的CSP电站将采用熔盐储热^[9]。熔盐储热技术在国内也引起人们的高度重视,如国家能源局近期批准的20个CSP电站示范项目中,有17个项目将采用熔盐储热。据报道这些CSP电站使用的传热储热材料主要为熔融硝酸盐。本文主要介绍了传热储热用熔融硝酸盐的种类、物理化学特性、应用及腐蚀与防护等方面的研究现状和进展,同时也指出了目前研究中存在的问题和未来发展方向。

1 传热储热用硝酸盐的种类和特性

1.1 硝酸盐种类和热物性

熔盐储热领域最重要的研究内容是研究、设计和表征传热储热用熔盐。近些年研究人员设计了多种传热储热用硝酸盐,并对相关热物性进行了广泛研究^[6,9-14]。其中Solar salt和Hitec盐是两种最为成熟,应用最广的传热储热熔盐。Solar salt是二元硝酸盐,组成为 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (60%~40%,质量分数),

资助项目 中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA02040000)

收稿日期 2016-11-06 定稿日期 2016-12-10

作者简介 孙华,女,1978年生,博士,副研究员

通讯作者 王建强, E-mail: wangjianqiang@sinap.ac.cn, 研究方向为熔盐储能技术、分解水制氢材料、同步辐射实验

DOI 10.11903/1002.6495.2016.258

是现阶段 CSP 电站传热储热材料的最佳选择,其最高使用温度为 600 °C,也是最便宜的硝酸盐之一,但缺点是熔点太高为 220 °C。Hitec 盐是三元硝酸盐/亚硝酸盐混合物,组成为 NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ (7%-53%-40%,质量分数),其熔点为 142 °C,明显低于 Solar salt 盐,且粘度较低,但该熔盐热稳定温度也较低,最高使用温度不超过 454 °C。另外,该熔盐在高温使用时需用 N₂ 气作覆盖气以阻止亚硝酸盐氧化成硝酸盐。

目前 Solar salt 和 Hitec 盐均已投入商业应用,但存在使用温度范围较窄、高温热稳定性差等缺点。为防止熔盐管道冻堵,两种熔盐在实际使用中还需要熔点保护措施,进而增加了设备运行和维护的费用及难度^[5,15]。因此,近年来低熔点、高热稳定性硝酸盐开发成为研究的热点^[6,9,16-18]。目前已开发出多种新型三元、四元和五元低熔点硝酸盐体系。其中三元盐有: NaNO₃-KNO₃-Ca(NO₃)₂, NaNO₃-KNO₃-LiNO₃, KNO₃-LiNO₃-Ca(NO₃)₂ 等,这几种熔盐体系的熔点 (<135 °C) 均比 Solar salt 和 Hitec 盐低,其中 KNO₃-LiNO₃-Ca(NO₃)₂ (50%~80%-0%~25%-10%~45%,质量分数) 熔点低于 80 °C,热稳定温度可达 500 °C,且粘度低 (<0.005 Pa·s@190 °C)。四元盐有: NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-NaNO₂, NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-Ca(NO₃)₂, NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-Ca(NO₃)₂·4H₂O 等。其中 NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-Ca(NO₃)₂ (9%~18%-40%~52%-13%~21%-20%~27%,质量分数) 又称为 Sandia Mix 盐,由美国桑迪亚 (Sandia) 国家实验室研发,该熔盐熔点低于 95 °C,热稳定温度高于 500 °C,粘度在 0.005~0.007 Pa·s@300 °C 之间。NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-NaNO₂ (14.2%-50.5%-17.5%-17.8%,质量分数) 熔点为 99 °C,热稳定温度仅为 430 °C,但该熔盐体系的热能存储容量高于 Solar Salt 和 Hitec 盐。此外,美国 Halotechnics 公司开发出一种五元硝酸盐,组成为 NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-CsNO₃-Ca(NO₃)₂ (6%-23%-8%-44%-19%,质量分数),也称为 Halotechnics SS-500,其熔点仅为 65 °C,热稳定温度高于 500 °C。研究人员也尝试通过添加 Mg(NO₃)₂、氯化物等添加剂优化熔盐性能,并开发出 NaNO₃-KNO₃-LiNO₃-2KNO₃·Mg(NO₃)₂ 和 Hitec+5% chloride salt 熔盐体系。

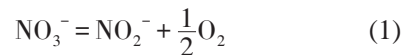
虽然,通过改变熔盐体系的化学组成能改善熔盐在某些方面的性能,但同时也带来不利影响。如添加 LiNO₃ 可以降低熔盐熔点,提高热稳定性,但会导致熔盐价格升高^[5,6]。添加 Ca(NO₃)₂ 可以降低熔盐熔

点并改善经济性,但含 Ca(NO₃)₂ 熔盐粘度较高^[14,17]。添加氯化物可以降低硝酸盐熔点和粘度,但 Cl 会加剧硝酸盐腐蚀问题。另外,目前报道的硝酸盐/亚硝酸盐体系普遍存在使用温度低 (最高温度不超过 600 °C),相变潜热小,热导率低,使用时易发生局部过热等缺点^[4]。

1.2 硝酸盐热稳定性

熔融硝酸盐高温热稳定性与太阳能电站运行温度和发电效率密切相关。这主要是由于硝酸盐在高温使用时容易发生热分解反应,会造成如下不利影响^[19]: (1) 引起熔盐组成和物性改变,导致熔盐储热效率降低,并影响使用寿命; (2) 溢出气体使熔盐储罐上方承受更大压力并改变覆盖气成份; (3) 形成不溶产物,堵塞阀门、管道并覆盖传热表面降低传热效率; (4) 形成可溶性氧化物离子,加剧结构材料腐蚀; (5) 排放 NO_x 气体,造成环境污染。

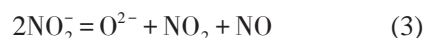
研究表明^[20],硝酸盐热分解至少分 3 个阶段:首先硝酸盐熔化后会产生少量亚硝酸盐。然后在 400~550 °C 之间发生反应式 (1) 的平衡反应:



该反应平衡常数表达式见公式 (2):

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{NO}_3^-]} \times p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2)$$

反应 (1) 进行程度主要取决于气氛中氧分压 (p_{O_2})。当温度超过 550 °C 时,亚硝酸盐也会继续发生式 (3) 的分解反应:



硝酸盐分解除产生上述 O₂、NO₂、NO 气体外,还会产生 N₂、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅ 等几种气体,具体生成气体种类取决于熔盐组成、气氛、温度和实验条件等^[20,21]。

熔盐体系的组成对硝酸盐热稳定性有明显影响^[22]。如单组分硝酸盐热稳定性主要取决于阳离子类型。通常随金属阳离子极化力升高,熔盐稳定性降低。一般来说,阳离子极化力随原子半径增加而减小,随原子核外电荷数增加而增加。同一族元素,随周期数增加,熔盐稳定性增加,如第 I 主族的 LiNO₃、NaNO₃、KNO₃ 和第 II 主族的 Mg(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂、Sr(NO₃)₂、Ba(NO₃)₂ 热稳定性均逐渐增加。同一周期元素,随族数增加,熔盐稳定性减小,如碱土金属硝酸盐热稳定性低于碱金属硝酸盐 (见图 1)^[22]。Stern 等^[23] 的实验也发现硝酸盐单质热稳定顺序为 KNO₃>NaNO₃>Ca(NO₃)₂>LiNO₃,其中 KNO₃ 最稳

定, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3 稳定性差。与碱金属和碱土金属硝酸盐相比, 其它金属硝酸盐 (阳离子元素所在族数 > 2) 热稳定性更低, 不适合做传热储热介质。因此目前已开发的传热储热用硝酸盐基本为碱金属和碱土金属硝酸盐混合物。

气氛和温度对硝酸盐热稳定性也有明显影响^[20,22,23]。通常 O_2 分压越高, 硝酸盐分解温度和热稳定性越高。如在合成空气中 Solar Salt 分解温度为 529°C , 在 O_2 气中为 562°C ^[23]。温度升高, 硝酸盐热分解反应平衡常数增加, 热稳定性降低 (见图 2)。一般来说, 当平衡常数 $K \leq 10^{-25}$ 时, 硝酸盐分解产物浓度较低, 通常认为此时熔盐处于稳定状态^[22]。

此外, 熔盐杂质、加热速率、容器材料等也会影响硝酸盐热稳定性^[21,24]。Gimenez 等^[24] 研究发现, Hitec 盐中的 Na_2CO_3 杂质能提高其热稳定性和分解温度, 而 Solar salt 盐中的 Na_2CO_3 对 Solar salt 盐的热稳定性有不利影响, NaCl 杂质则能提高 Solar salt 盐的热稳定性。研究还表明, 加热速率越慢, 熔盐热稳

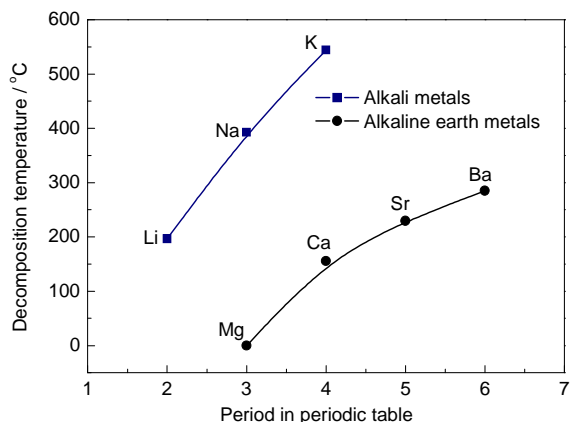


图 1 硝酸盐分解温度与其阳离子在元素周期表中位置的关系^[22]

Fig.1 Relative decomposition temperature of nitrate vs position in the periodic table^[22]

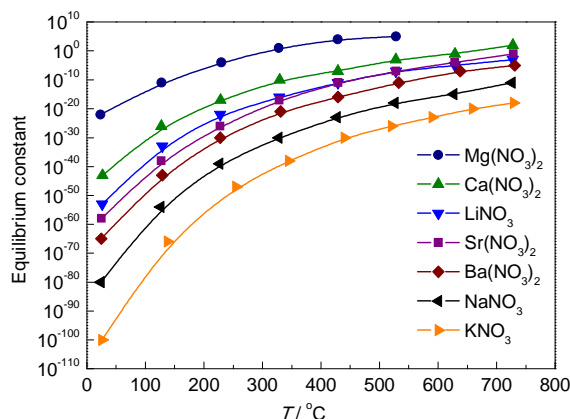


图 2 碱金属和碱土金属硝酸盐分解反应平衡常数与温度关系^[22]

Fig.2 Temperature dependent equilibrium constant for alkali metal nitrates and alkaline earth metal nitrates^[22]

定性越差, 热分解温度越低。Wei 等^[21] 研究发现, Solar salt 盐在碳钢坩埚中分解释放的 NO_x 气体和产生的 NO_2 浓度比在 SiO_2 坩埚中高。

2 硝酸盐应用概况

熔融硝酸盐的工业应用已有多年的历史, 最早主要是作为传热储热介质应用于化学和石油化工行业。硝酸盐还作为传热介质用于核工业均相反应堆中, 也可作为电解液用于金属提取、金属表面电镀和燃料电池制备, 还可作为反应介质制备氧化物、硫化物、磷酸盐等, 也能用于高温电催化、催化剂的电化学强化等^[25]。

自 20 世纪 80 年代以来, 硝酸盐/亚硝酸盐开始作为传热储热介质应用于 CSP 电站中 (见表 1)^[4-8]。美国、西班牙、法国等太阳能光热发电技术和产业发达国家的 CSP 电站都利用 Solar salt 和 Hitec 盐传热和储热。其中 1996 年美国建造的 10 MW 塔式 CSP 实验电站 (Solar Two) 是世界上第一座采用熔盐传热储热的系统, 也是第一座成功利用熔盐储热的塔式电站, 储热时间为 3 h, 为熔盐在 CSP 领域的应用奠定了良好的基础。之后西班牙在 Solar Two 基础上继续改进, 建造了 Solar Tres 电站, 仍采用 Solar Salt 盐做传热储热介质。2008 年西班牙建造的 Gemasolar 电站是世界上第一座商业化运行的熔盐塔式电站, 其装机容量为 17 MW, 储热时间为 15 h, 是首座实现 24 h 发电的太阳能电站^[4,6]。2011 年美国建造的新月沙丘 (Crescent Dunes) 光热电站是全球最大的采用熔盐传热储热的塔式电站, 其装机容量为 110 MW, 储热时间为 10 h。该电站于 2016 年并网发电, 首次在百兆瓦级规模上成功验证了塔式熔盐技术的可行性, 成为光热发电发展史上重要的里程碑。

目前新开发的传热储热用硝酸盐尚未在 CSP 电站中实际应用。一方面是由于新型硝酸盐体系普遍成本较高。另一方面许多新型硝酸盐体系尚缺乏相关热物性和熔盐腐蚀等方面的数据。随着熔盐配方优化、成本控制及相关理化特性和腐蚀数据的积累和丰富, 未来新型传热储热用硝酸盐将会在 CSP 电站及其它采用熔盐储热的相关领域中逐步得到应用。

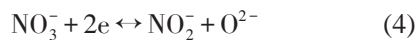
3 硝酸盐腐蚀机理及影响因素

3.1 腐蚀机理

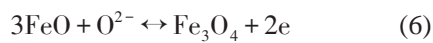
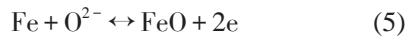
硝酸盐具有腐蚀性主要是由于 NO_3^- 会发生反应式 (4) 的还原反应^[26-28]

表1 熔融硝酸盐在太阳能热发电中应用概况^[4-8]
Table 1 Application of molten nitrate salts in concentrated solar power plants^[4-8]

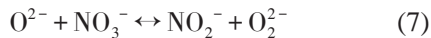
CSP name	CSP type	Salt	Application	Cold tank / °C	Hot tank / °C
Spain CESA-1	Tower	Hitec	Thermal Storage	220	340
France Themis	Tower	Hitec	Heat transfer, thermal storage	250	450
Italy Archimede	Trough	Solar salt	Thermal Storage	290	550
Spain Andasol	Trough	Solar salt	Thermal Storage	291	384
Spain Extresol	Trough	Solar salt	Thermal Storage	293	393
Spain Manchasol	Trough	Solar salt	Thermal Storage	293	393
Spain Gemasolar	Tower	Solar salt	Heat transfer, thermal storage	288	565
Spain Solar Tres	Tower	Solar salt	Heat transfer, thermal storage	290	565
America Solana	Trough	Solar salt	Thermal Storage	293	393
America Solar Two	Tower	Solar salt	Heat transfer, thermal storage	290	565
America CRTF Sandia	Tower	Solar salt	Heat transfer, thermal storage	288	566
America Crescent Dunes	Tower	Solar salt	Heat transfer, thermal storage	288	566



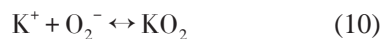
该反应导致从材料基体扩散出来的Fe原子发生氧化反应,见式(5)和(6):



由于 O^{2-} 离子在硝酸盐中不稳定,会继续与 NO_3^- 发生式(7)和(8)的反应,产生过氧化物(O_2^{2-})和超氧化物(O_2^-)离子:



上述反应产生的含O离子会与熔盐中的 Na^+ 和 K^+ 离子反应形成相应的化合物,反应式如下:



Na和K的氧化物会阻碍阴极反应的电子运动,降低硝酸盐腐蚀性^[27,28]。

可见,结构材料在熔融硝酸盐中主要发生氧化反应,表面形成保护性氧化膜,能阻碍基体金属的进一步腐蚀。另外,硝酸盐体系中形成的 Na_2O 和 KO_2 氧化物,也能降低硝酸盐腐蚀性。因此,在适宜的温度范围内,硝酸盐对不锈钢等耐蚀材料的腐蚀性并不是很强。

3.2 影响腐蚀的因素

3.2.1 合金成分 合金成分对结构材料表面氧化膜组成和结构有明显影响,直接影响其耐腐蚀性能。碳钢在熔融硝酸盐中腐蚀后,表面形成双层结构氧化膜,内层为 Fe_3O_4 ,表层为 Fe_2O_3 ^[29,30]。不锈钢腐蚀后,表面氧化膜由基体至表面依次为 FeCr_2O_4 和

Fe_3O_4 ,熔盐中的 Na^+ 也会扩散至氧化膜表面形成 Na-FeO_2 ^[31]。镍基合金腐蚀后,表面生成致密的NiO保护膜^[32]。

研究表明,氧化膜对合金基体的保护能力主要取决于内层特性。不锈钢内层氧化膜为 FeCr_2O_4 尖晶石,比较致密,保护好。低合金碳钢内层氧化膜为 Fe_3O_4 磁铁矿,具有多孔结构,保护性相对较差。因此不锈钢耐蚀性优于低合金碳钢。总体来说,上述材料在合适的温度范围内与熔融硝酸盐都具有良好的相容性。

3.2.2 熔盐杂质 商用硝酸盐中普遍含有 Cl^- 、 H_2O 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Mg^{2+} 等杂质,这些杂质对硝酸盐腐蚀具有一定影响^[33-38]。 Cl^- 是熔盐中最常见不纯物,通常以高氯酸盐形式存在。高温下, ClO_4^- 会分解形成 O_2 和 Cl^- ,见公式(11)。



Cl^- 和 O_2 会加剧熔盐腐蚀^[33]。特别是 Cl^- 对金属材料腐蚀危害较大,因为它会破坏合金表面氧化膜,导致氧化膜持续剥落,失去保护性^[35]。研究也指出 Cl^- 会导致316SS发生应力腐蚀开裂(SCC),使设备发生破坏性的腐蚀失效^[37]。

H_2O 也会加剧金属材料在硝酸盐中腐蚀,主要是由于 H_2O 会与 NO_3^- 发生反应(12),使腐蚀阴极反应更容易,增加熔盐的腐蚀性^[29,34]。



SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等阴离子杂质容易与熔盐中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子形成固体化合物附着在容器表面,影响熔盐流动,会导致容器、泵和热交换器等关

键部件发生冲刷腐蚀^[33,38]。此外, $Mg(NO_3)_2$ 也是硝酸盐中常见的杂质, 它在 $482\text{ }^\circ\text{C}$ 以上会分解为 MgO 、 NO_2 和 O_2 。当 NO_2 与水蒸汽接触时, 可形成硝酸和亚硝酸加剧 CSP 中熔盐管道腐蚀, MgO 也会与钢表面腐蚀产物 Fe_2O_3 结合形成 $MgFe_2O_4$ ^[27,33,39]。

3.2.3 温度 温度对硝酸盐腐蚀的影响比较复杂。一方面, 根据 Arrhenius 定律, 温度升高导致材料腐蚀速率增大^[40]。2013 年美国 Sandia 国家实验室研究发现 321SS 和 347SS 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 硝酸盐中腐蚀速率分别为 15.9 和 $10.4\text{ }\mu\text{m/a}$, 温度为 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 它们的腐蚀速率迅速升高至 460 和 $447\text{ }\mu\text{m/a}$ 。在对镍基合金 IN625 和 HA230 研究中也发现了相似的规律。另一方面, 温度升高, 硝酸盐热稳定性降低, 导致硝酸盐分解, 产生亚硝酸盐和 O_2 。亚硝酸盐能进一步分解产生 N_2 、 O_2 、 NO 和 NO_2 等气体。其中 NO 和 NO_2 气体遇到水蒸气会形成硝酸, 引起材料腐蚀^[21]。此外, 金属管道内熔盐冷热变化交替循环 (也称热循环), 会导致材料表面氧化膜出现内应力, 引起氧化膜脱落或附着性降低, 加剧材料腐蚀。研究发现热循环可导致 316SS 腐蚀速率提高 25%, 当含有 Cl^- 时, 热循环加剧腐蚀效应越显著^[41]。

4 传热储热用硝酸盐中的腐蚀问题及防护措施

研究表明, 金属结构材料在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的熔融硝酸盐中腐蚀并不严重^[6,26,30]。然而实际 CSP 电站运行经验表明, 硝酸盐腐蚀仍是 CSP 电站设计和运行时需重点研究和解决的问题^[39]。主要原因如下: 首先, 商用硝酸盐中普遍含有 Cl^- 、 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 等杂质, 容易加剧腐蚀反应。特别是 Cl^- 会导致金属材料发生明显腐蚀, 如美国 Solar Two 试验电站中发现, 氯化物杂质和管壁残留的 H_2O 会导致 304SS 热盐管道和 316SS 吸热管发生如图 3 所示的应力腐蚀开裂 (SCC)^[37]。其次, 熔盐管道内壁容易附着固体颗粒物, 使熔盐流动受阻, 产生涡流效应, 引起冲刷腐蚀。Papaelias 等^[38]指出采用熔盐传热储热的 CSP 电站比采用导热油的电站更容易发生冲刷腐蚀。第三, 熔盐流动中断, 且硝酸盐热导率低, 容易导致熔盐传热不均匀, 引起局部过热, 也会加剧设备材料腐蚀。据报道, Solar two 电站在 1996 年至 1999 年的运行期间就曾发生过上述因局部过热导致冷盐管道腐蚀损伤问题^[39]。另外, 在 CSP 电站中, 太阳光的非连续性, 如云的突然遮挡及系统每天的自动启停, 使吸热器和熔盐管道在服役期内 (通常 30 a) 会经受数万次的温度高低变化, 容易导致热循环腐蚀^[41,42]。

以上熔盐腐蚀问题会直接影响太阳能电站的运

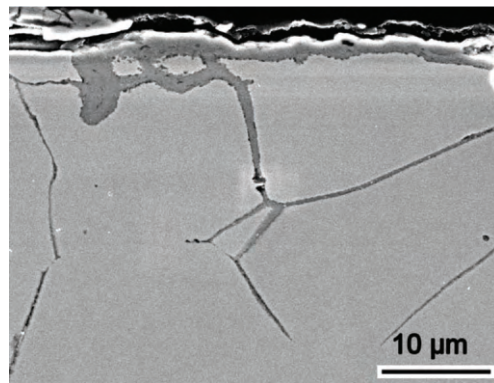


图3 Solar two 电站中 316SS 吸热管发生沿晶应力腐蚀开裂 (SCC)^[37]

Fig.3 Stress corrosion cracking (SCC) of 316SS receiver tube in Solar Two power plant^[37]

行成本、效率及安全, 因为: (1) 需采用价格更高的耐腐蚀性材料, 提高了电站建造成本; (2) 频繁更换被腐蚀部件, 会降低电站运行效率并增加维护成本; (3) 高温管道腐蚀失效, 造成高温熔盐泄漏, 带来安全隐患。此外, 腐蚀产物会影响熔盐纯度, 进而影响熔盐使用性能和寿命。因此必须采用有效方法抑制硝酸盐腐蚀问题。

基于上述硝酸盐腐蚀机理、影响因素和实际工况中出现的腐蚀问题, 提出抑制硝酸盐腐蚀措施如下:

首先是合理选材, 针对使用温度和服役环境不同, 选用不同金属材料。如塔式电站中低温熔盐管道和储罐服役温度一般在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以内, 碳钢在此温度范围内耐蚀性较好, 且价格低廉, 建议选用碳钢做结构材料。而塔式电站吸热器、高温熔盐管道和储罐的服役温度通常高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 碳钢在此温度范围内耐蚀性较差。相比之下, 不锈钢和镍基合金耐蚀性较好, 更适合作结构材料, 但考虑到设备成本, 建议选用不锈钢做结构材料^[43]。为避免塔式吸热器的 SCC 问题, 建议选择 347SS 和 321SS 替代 304SS、316SS 等容易在晶界出现贫 Cr 现象的不锈钢材料, 同时需要提高焊接构件质量, 减少焊接缺陷和残余应力^[39]。

其次, 严格控制熔盐杂质含量。实际上, 与氯盐、氟盐等熔盐体系类似, 纯净的硝酸盐腐蚀性并不强, 但有杂质存在时硝酸盐腐蚀性明显加剧^[30,44]。前已述及, Cl^- 会破坏合金表面氧化膜, 降低其对基体保护性。 Cl^- 也会加剧热循环腐蚀, 当与 H_2O 共存时还会诱发 SCC, 因此需要严格控制硝酸盐中的 Cl^- 含量。另外, 为抑制冲刷腐蚀, 也要严格控制 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的含量, 尽量避免其与熔盐中的阳离子形成固体颗粒物附着在熔盐管道和容器表面。

第三, 尽量选择热导率高的传热介质, 并防止硝

酸盐分解产生的不溶性氧化物附着在熔盐管道的传热表面,避免管道局部过热引起腐蚀。同时定期检测服役硝酸盐相关物性,以及熔盐中金属元素和阴离子含量,用以评估熔盐回路长期运行后熔盐热稳定性、杂质含量和管道腐蚀情况,为优化熔盐化学环境减轻腐蚀提供依据。

第四,定期监测服役设备材料腐蚀速率、局部腐蚀(点蚀、应力腐蚀等)的萌生和发展、断裂失效等腐蚀损伤现象,实时了解材料服役状态,有效评估和预测熔盐管道、储罐等关键设备的完整性。根据腐蚀热力学原理,结构材料在水溶液中的腐蚀状态(如免蚀区、腐蚀区和钝化区)取决于材料的电化学腐蚀电位(ECP)和溶液pH值^[45,46]。硝酸盐体系与水溶液类似,材料腐蚀状态主要取决于材料的ECP和 pO^{2-} 值^[47,48]。因此可以通过测量材料在硝酸盐中的ECP和 pO^{2-} 值判断材料相应的腐蚀状态,进而作为调节环境参数的依据,达到控制材料腐蚀的目的。相关研究还指出,电磁声换能器(EMATs)检测技术可以在设备运行过程中且不需要拆除外部保温层就可以对设备材料的断裂失效等腐蚀损伤现象进行监测^[38]。目前国外已经研发出EMATs测试仪器,国内也有相关报道^[49,50]。随着EMATs测试技术不断成熟和完善,有望应用于CSP熔盐管道、吸热器、储热器等关键部件的在役监测。

另外,研发适用于低合金钢的腐蚀防护涂层也是一种可选择的且经济的延长CSP电站设备服役寿命,避免硝酸盐腐蚀的方法^[51]。

5 存在的问题与展望

熔融硝酸盐广泛应用于CSP电站的传热储热系统中,目前科研人员已开发出多种传热储热用硝酸盐,并对熔盐物性、热稳定性和熔盐腐蚀等方面开展了广泛研究,取得一定进展,但仍存在以下问题等待解决。

(1) 现有传热储热用硝酸盐仍存在使用温度范围小、导热系数相对较低、热稳定性差、成本高等缺点,限制了其商业化应用。因此,研发高性能且成本低廉的混合硝酸盐仍是熔盐传热储热领域重要研究课题。另外,熔融硝酸盐最高使用温度不能满足未来先进高温太阳能热发电(800~1000℃)的需求。因此,新型超高温传热储热熔盐开发也将是今后熔盐储热领域的重要研究内容之一。

(2) 虽然开展了大量硝酸盐腐蚀研究,但现有研究采用的实验条件与实际CSP电站的传热储热系统工况相比过于简化,不能完全反映材料在实际服役

环境下的腐蚀问题,需开展结构材料在实际工况下的腐蚀研究。另外,CSP电站设计寿命一般为30~40年,而目前报道的腐蚀数据实验周期较短,最长为数千小时。需要发展有效的腐蚀评估方法,获得能预测结构材料在整个服役寿期腐蚀程度的有效数据,为CSP电站系统设计和寿命评估提供依据。

(3) 对于硝酸盐腐蚀控制的研究还十分缺乏。如控制熔盐杂质可以降低硝酸盐腐蚀性,但目前尚无专门针对光热发电用熔盐杂质控制标准。需要系统深入研究硝酸盐环境中杂质、温度、流速等单因素和多重因素交互作用下材料腐蚀行为和机理,获得各种腐蚀影响因素的边界条件,从而确定相应的腐蚀控制方案。

(4) 熔盐环境中服役设备材料腐蚀损伤监测以及服役熔盐物性和化学成分监测技术还不成熟。研发适用于熔盐环境中材料ECP的测量电极、 O^{2-} 离子浓度传感器以及发展设备材料断裂损伤的在役监测技术均是今后有待开展的研究内容。

参考文献

- [1] Zhu J Q, Zhang B, Zhou W B. Research progress and application of thermal storage materials [J]. *Energy Eng.*, 2007, (3): 48
(朱教群, 张炳, 周卫兵. 储热材料的研究进展及其应用 [J]. *能源工程*, 2007, (3): 48)
- [2] Silverman M D, Engel J R. Survey of technology for storage of thermal energy in heat transfer salt [R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1977
- [3] Wu Y T, Ren N, Ma C F. Research and application of molten salts for sensible heat storage [J]. *Energy Storage Sci. Technol.*, 2013, 2: 586
(吴玉庭, 任楠, 马重芳. 熔融盐显热蓄热技术的研究与应用进展 [J]. *储能科学与技术*, 2013, 2: 586)
- [4] Zhang H T, Zhao Y J, Zhang P, et al. Research progress of molten nitrate salts with application to solar energy utilization [J]. *Mater. Rev.*, 2015, 29A(1): 54
(张宏韬, 赵有璟, 张萍等. 硝酸盐熔盐储热材料在太阳能利用中的研究进展 [J]. *材料导报: 综述篇*, 2015, 29A(1): 54)
- [5] Zhao C Y, Wu Z G. Thermal property characterization of a low melting-temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2011, 95: 3341
- [6] Vignarooban K, Xu X H, Arvay A, et al. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems—a review [J]. *Appl. Energy*, 2015, 146: 383
- [7] Guillot S, Faik A, Rakhmatullin A, et al. Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants [J]. *Appl. Energy*, 2012, 94: 174
- [8] Wang X, Wang L E. Progress about the application of the molten salt thermal storage technique in new energy areas [J]. *Electron. Manuf.*, 2013, (10): 74
(王霞, 王利恩. 熔融盐储热技术在新能源行业中的应用进展 [J]. *电气制造*, 2013, (10): 74)

- [9] Liu M, Steven Tay N H, Bell S, et al. Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies [J]. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, 53: 1411
- [10] Zou L Q, Li F. Study of preparation and performance of the four mixed nitrate [J]. *Appl. Chem. Ind.*, 2013, 42: 218
(邹立清, 李凤. 四元混合硝酸盐的制备与性能研究 [J]. *应用化工*, 2013, 42: 218)
- [11] Zhang H. The modification research of ternary nitrates [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014)
(张晗. 三元硝酸盐的改性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014)
- [12] Cheng J H. Study on molten salt thermophysical properties for heat transfer and storage [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2014
(程进辉. 传蓄热熔盐的热物性研究 [D]. 上海: 中国科学院研究生院 (上海应用物理研究所), 2014)
- [13] Jin Y, Cheng J H, Wang K, et al. Research on thermo-physical properties of several typical molten salt coolants [J]. *Nucl. Tech.*, 2016, 39: 050604
(金愿, 程进辉, 王坤等. 几种典型熔盐冷却剂的热物性研究 [J]. *核技术*, 2016, 39: 050604)
- [14] Jin Y, Cheng J H, An X H, et al. Accurate viscosity measurement of nitrates/nitrites salts for concentrated solar power [J]. *Solar Energy*, 2016, 137: 385
- [15] Kearney D, Herrmann U, Nava P, et al. Assessment of a molten salt heat transfer fluid in a parabolic trough solar field [J]. *J. Solar Energy Eng.*, 2003, 125: 170
- [16] Raade J W, Padowitz D. Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability [J]. *J. Solar Energy Eng.*, 2011, 133: 031013
- [17] Fernández A G, Ushak S, Galleguillos H, et al. Development of new molten salts with LiNO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for energy storage in CSP plants [J]. *Appl. Energy*, 2014, 119: 131
- [18] Fernández A G, Ushak S, Galleguillos H, et al. Thermal characterization of an innovative quaternary molten nitrate mixture for energy storage in CSP plants [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2015, 132: 172
- [19] Olivares R I. The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres [J]. *Solar Energy*, 2012, 86: 2576
- [20] Olivares R I, Edwards W. LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres [J]. *Thermochim. Acta*, 2013, 560: 34
- [21] Wei X L, Wang Y, Peng Q, et al. NO_x emissions and NO_2 formation in thermal energy storage process of binary molten nitrate salts [J]. *Energy*, 2014, 74: 215
- [22] Pflieger 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 J. Nanotechnol.*, 2015, 6: 1487
- [23] Bauer T, Breidenbach N. Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants [R]. Linder Höhe: Institute of Technical Thermodynamics German Aerospace Center (DLR), 2012
- [24] Gimenez P, Fereres S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts [J]. *Energy Procedia*, 2015, 69: 654
- [25] Peng Q, Ding J, Wei X L, et al. Research progress in application of molten nitrate salt in energy utilization [J]. *Mod. Chem. Ind.*, 2009, 29(6): 17
(彭强, 丁静, 魏小兰等. 硝酸熔盐体系在能源利用中的研究进展 [J]. *现代化工*, 2009, 29(6): 17)
- [26] Ruiz-Cabanas F J, Prieto C, Osuna R, et al. Corrosion testing device for in-situ corrosion characterization in operational molten salts storage tanks: A516 Gr70 carbon steel performance under molten salts exposure [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2016, 157: 383
- [27] 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
- [28] Fernández A G, Galleguillos H, Pérez F J. Corrosion ability of a novel heat transfer fluid for energy storage in CSP plants [J]. *Oxid. Met.*, 2014, 82: 331
- [29] Fernández A G, Galleguillos H, Pérez F J. Thermal influence in corrosion properties of Chilean solar nitrates [J]. *Solar Energy*, 2014, 109: 125
- [30] Sohal M S, Ebner M A, Sabharwall P, et al. Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties [R]. Idaho Falls: Idaho National Laboratory, 2010
- [31] Cheng W J, Chen D J, Wang C J. High-temperature corrosion of Cr-Mo steel in molten LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 eutectic salt for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2015, 132: 563
- [32] Dorcheh A S, Durham R N, Galetz M C. Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and IN625 in molten nitrate salts at 600 °C [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2016, 144: 109
- [33] Fernández A G, Cortes M, Fuentealba E, et al. Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt in concentrated solar technology [J]. *Renew. Energy*, 2015, 80: 177
- [34] Fernández A G, Grágeda M, Galleguillos H. Impurity influence in physico-chemical and corrosion properties of Chilean solar nitrates [J]. *Energy Procedia*, 2014, 49: 607
- [35] Bradshaw R W, Miles Clift W. Effect of chloride content of molten nitrate salt on corrosion of A516 carbon steel [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2010
- [36] Federsel D K, Wortmann D J, Ladenberger M. High-temperature and corrosion behavior of nitrate nitrite molten salt mixtures regarding their application in concentrating solar power plants [J]. *Energy Procedia*, 2015, 69: 618
- [37] Bradshaw R W, Dawson D B, De La Rosa W. Final test and evaluation results from the solar two project [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2002
- [38] Papaelias M, Cheng L, Kogia M, et al. Inspection and structural health monitoring techniques for concentrated solar power plants [J]. *Renew. Energy*, 2016, 85: 1178
- [39] Moore R C, Vernon M, Ho C K, et al. Design considerations for concentrating solar power tower systems employing molten salt [R]. Albuquerque: Sandia National laboratories, 2010

- [40] Kruienza A M, Gill D D, Laford M, et al. Corrosion of high temperature alloys in solar salt at 400, 500, and 680oC [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2013
- [41] Bradshaw R W, Goods S H. Corrosion resistance of stainless steels during thermal cycling in alkali nitrate molten salts [R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2001
- [42] Yang M L, Yang X X, Zuo Y Z. Advances in receiver technologies for solar power tower plants [J]. *Sci. Technol. Eng.*, 2008, 8: 2632 (杨敏林, 杨晓西, 左远志. 塔式太阳能热发电吸热器技术研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2008, 8: 2632)
- [43] Bauer T, Pflieger N, Breidenbach N, et al. Material aspects of solar salt for sensible heat storage [J]. *Appl. Energy*, 2013, 111: 1114
- [44] Zhu Y S. Corrosion performance and its mechanism in weld joint of Ni-base alloy in molten fluorides salt [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2016 (朱亚胜. Ni基合金焊接件在氟化物熔盐中腐蚀行为及机理研究 [D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2016)
- [45] Guo Q, Wu X Q, Xu S, et al. Research status and progress of in-situ corrosion monitoring techniques in high temperature and high pressure water [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2016, 28: 160 (郭琦, 吴欣强, 徐松等. 高温高压在线腐蚀监测技术研究现状与进展 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2016, 28: 160)
- [46] Sun H, Wu X Q, Han E-H, et al. Effects of pH and dissolved oxygen on electrochemical behavior and oxide films of 304SS in borated and lithiated high temperature water [J]. *Corros. Sci.*, 2012, 59: 334
- [47] Nishikata A, Numata H, Tsuru T. Electrochemistry of molten salt corrosion [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1991, A146: 15
- [48] Marchiano S L, Arvia A J. Thermodynamics of iron/molten-sodium-nitrate [J]. *Electrochim. Acta*, 1972, 17: 25
- [49] Wang S J, Kang L, Zhao Z X, et al. Overview of research advances in electromagnetic acoustic transducer [J]. *Instrum. Tech. Sens.*, 2006, (5): 47 (王淑娟, 康磊, 赵再新等. 电磁超声换能器的研究进展综述 [J]. *仪表技术与传感器*, 2006, (5): 47)
- [50] Song J F, Zhao Y, Ma J, et al. Design of transducers for laser-EMAT high-temperature flaw detection [J]. *Instrum. Tech. Sens.*, 2014, (10): 25 (宋江峰, 赵扬, 马健等. 应用于激光-EMAT 高温探伤的换能器 [J]. *仪表技术与传感器*, 2014, (10): 25)
- [51] Gurr M, Bau S, Burmeister F, et al. Investigation of the corrosion behavior of NiVAI multilayer coatings in hot salt melts [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2015, 279: 101