

熔盐传储热介质研究进展

卢昀坤, 张少杰, 代海玲, 唐彪, 雷志文

中国广核新能源控股有限公司, 北京 100160

DOI:10.61369/EPTSM.2025030002

摘要 : 熔盐储热技术是解决能源供需时空错配的关键, 主要包括显热、潜热和化学储热三种形式。研究表明, 硝酸盐(180–600°C)因导热性好、成本低已商业化应用; 氯化盐(399–850°C)适合超临界发电但腐蚀性强; 氟化盐(>454°C)高温稳定但成本高; 碳酸盐(400–900°C)具有低腐蚀、高储热密度优势。通过复合改性和多元共晶设计可优化性能, 但需进一步解决腐蚀、热稳定性和成本问题, 以促进其在“双碳”目标下的规模化应用。

关键词 : 熔盐介质; 潜热储热; 显热储热; 储能技术

Research Progress on Molten Salt Heat Transfer and Storage Media

Lu Yunkun, Zhang Shaojie, Dai Hailing, Tang Biao, Lei Zhiwen

China General Nuclear Power New Energy Holdings Co., Ltd, Beijing 100160

Abstract : Molten salt thermal energy storage (TES) is a pivotal solution for addressing spatiotemporal mismatches in energy supply and demand, primarily categorized into sensible heat, latent heat, and thermochemical storage. Research indicates that nitrate salts (180 – 600 °C) are commercially viable due to their favorable thermal conductivity and low cost. Chloride salts (399 – 850 °C), suitable for supercritical power generation, face challenges due to high corrosivity. Fluoride salts (>454°C) exhibit excellent high-temperature stability but are hindered by high costs. Carbonate salts (400 – 900°C) offer advantages such as low corrosion and high energy storage density. Performance optimization can be achieved through composite modification and multicomponent eutectic design. However, critical issues—including corrosion resistance, thermal stability, and cost-effectiveness—must be further addressed to facilitate large-scale deployment in support of carbon peak and carbon neutrality goals.

Keywords : molten salt medium; latent heat storage; sensible heat storage; energy storage technology

随着全球经济的快速发展, 化石能源的过度开采和使用已引发严重的环境问题和能源危机。为应对这一挑战, 发展可再生能源和推进节能减排已成为国际共识^[1–3]。中国在《国务院关于加快建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》中明确提出, 要构建绿色低碳循环经济体系, 力争在2030年前实现碳达峰, 2060年前实现碳中和的目标。这一战略部署凸显了发展绿色能源的紧迫性和重要性。在能源转型过程中, 储能技术发挥着关键作用。其中, 储热技术因其能够有效解决热能供需时空不匹配的问题而备受关注^[4–6]。图1显示了当今能源之间转换的关系图^[7]据统计, 全球约90%的能源转换过程都涉及热能的传输和储存, 但当前能源利用效率仍有较大提升空间。熔盐储热材料凭借其高储热密度、优异的热稳定性和宽泛的工作温度范围, 在太阳能热发电、核能利用和工业余热回收等领域展现出巨大应用潜力。

本文系统梳理了熔盐储热技术的研究进展, 重点分析了不同储热形式(显热、潜热和化学储热)的特点, 比较硝酸盐、氯化盐、氟化盐和碳酸盐等主要熔盐体系的性能优劣及适用温度范围。通过总结工程应用现状, 探讨了熔盐储热技术在实现“双碳”目标中的关键作用和发展前景。研究表明, 虽然熔盐储热技术已取得显著进展, 但在材料腐蚀、热稳定性提升和成本控制等方面仍需进一步突破。

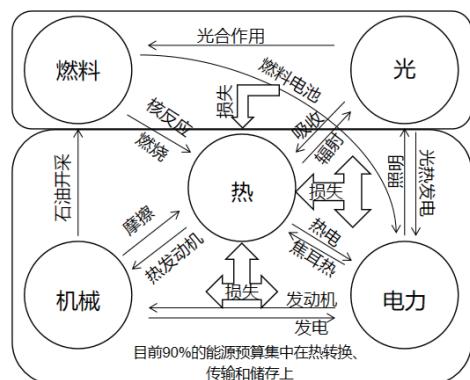


图1 能源之间的转换关系图

一、熔盐储热形式

(一) 显热储热

熔盐显热储热基于温度变化时的比热容特性实现热能存储。当温度升高时，熔盐吸收并储存热量；温度降低时则释放热量。该过程仅依赖材料温度变化，不发生相变或化学反应^[8]。这种储热方式具有系统简单、运行可靠的特点，是目前应用最广泛的储热技术。

(二) 潜热储热

熔盐潜热储热利用相变过程的能量转换实现高效储热。当材料发生相变（如固—液转变）时，会吸收或释放大量相变潜热^[9]。这种储热方式的能量密度显著高于显热储热，其中固液相变最为常见，其单位质量储热量可达显热储热的5–10倍^[10]。

(三) 化学储热

化学储热通过熔盐的可逆化学反应实现热能存储与释放，主要包括浓度差储热、化学吸附储热和化学反应储热三种形式^[11]。该技术具有储能密度高（可达1MJ/kg）、便于运输等优势，但存在反应条件苛刻、系统复杂、成本较高等技术瓶颈。目前仍处于实验室研究阶段，需进一步优化材料体系和反应工艺才能实现工程应用。

二、熔盐类型及应用温度

(一) 硝酸盐

硝酸盐因其优异的应用温域、热传导性、流动性和低廉价格，成为熔盐储热材料的研究热点^[12]，研究表明，二元混合硝酸盐（如 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 质量比6:4）熔点稳定在227°C，分解温度达600°C，而三元 Hitec 熔盐（ $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_2$ ）熔点可低至142°C，适用温度180–500°C，但高温遇氧易分解，Peng、Bradshaw R.W 等^[13–15]开发了多元混合熔盐，将熔点降至65–100°C，最高使用温度扩展至600°C。热稳定性测试表明， $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ 等体系在500°C以下稳定性良好，但 LiNO_3 在高温易分解。尽管硝酸盐储热性能优越，仍存在腐蚀性强、导热率不足及局部过热等问题，且高温蒸汽腐蚀制约其在高参数太阳能热发电中的应用，亟需开发新型高温熔盐材料以拓宽工作温度范围并提升环境兼容性。

(二) 卤化物

氯化盐因其应用温域适合于超临界发电系统，同时结合高比热容、良好的热稳定性等优点，成为理想的下一代熔盐传储热介质，吴玉庭等^[16]合成了 NaCl 、 KCl 和无水 MgCl_2 的高温熔盐介质对其热物理学性能进行了验证，结果表明，当 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 为2:7:1时，新型高温熔盐储热介质的相变温度为399.6°C，经过测试，该熔盐的热稳定性良好。孙李平等^[17]利用 NaCl 、 KCl 和 MgCl_2 配置了多种配比不同的混合氯化熔盐，熔点在400°C–465°C之间，研究结果表明当 MgCl_2 : NaCl : KCl 的质量比为2:7:1时，混合盐成本价格最低。但其自身较强的腐蚀性严重影响了其发展前景。邹立清^[18]对比了四元硝酸盐和四元氯化盐的腐蚀

性，并且得出氯化物的腐蚀程度远远大于硝酸盐，因此，寻找腐蚀性偏低，使用温度范围广泛的熔盐成为进一步研究的重点。

(三) 氟化物

氟化盐（如 LiF 、 NaF 、 KF 等）具有高熔点、大相变焓及良好的金属相容性，是优秀的熔盐传储热介质，适用于核电领域。美国橡树岭国家实验室开发的 46.5% LiF -11.5% NaF -42% KF 混合氟化盐熔点为454°C，高温稳定性好且腐蚀性较低，美国 Sandia 国家实验室及自由号空间站（采用 80.5% LiF -19.5% CaF_2 ）进一步优化了氟化盐的高温性能。然而，氟化盐存在明显缺陷：固液相变时体积变化剧烈（如 LiF 膨胀率达23%）、导热性差、成本高昂，且对健康和环境有害，制约其大规模应用。通过混合不同氟化盐可调节熔点范围，但需解决其热导率低和安全性问题以拓展实用前景。

(四) 碳酸盐

碳酸盐具有腐蚀性低、储热密度大、成本低廉等优势，是理想的中高温相变储热材料。虽然单组分碳酸盐（如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 ）熔点普遍高于700°C，但通过多元混合可显著降低相变温度并拓宽适用温区。李月峰^[18]等开发的 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ (6:4) 二元盐相变潜热达365.5 J/g，在600°C以下稳定性良好；尹辉斌^[19]等基于 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 体系添加 NaCl 使相变温度降低133°C、潜热提升1.9倍，工作温度可达850°C；任楠等研究的 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 三元盐相变温度约400°C，分解温度达800–900°C，经热冲击测试证实850°C内稳定性优异。美国学者 Petri 等从热物性与经济性角度验证了碳酸盐的储热优势，而国内马重芳团队开发了百余种混合碳酸盐，其中程晓敏^[20]通过添加 $\text{Ba}_2\text{CO}_3\text{/Sr}_2\text{CO}_3$ 使 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 体系相变温度降至385–388°C。尽管碳酸锂性能突出，但因成本限制，研究多聚焦于 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{/K}_2\text{CO}_3$ 基混合体系。当前碳酸盐已实现400–900°C宽温域应用，但需进一步优化配比以平衡性能与成本，推动其在大规模储热系统中的商业化应用。

三、总结

随着全球能源危机与环境问题的日益严峻，发展绿色低碳能源技术已成为国际共识。熔盐储热技术作为解决热能时空不匹配问题的关键手段，在太阳能、核能及工业余热利用领域展现出巨大潜力。本文基于熔盐储热形式及常用熔盐进行汇总，得出以下结论：

1. 熔盐储热主要分为显热、潜热和化学储热三种形式：显热储热通过材料比热容变化实现，具有简单可靠的特点；潜热储热利用相变过程的高能量密度优势，其中固液相变最为常见；化学储热虽具有更高储能密度，但因技术复杂仍处于研究阶段。
2. 在各类熔盐材料中，硝酸盐因其优异的导热性、宽温域（180–600°C）和低成本成为研究热点， $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (6:4) 等混合盐已实现商业化应用，但存在高温腐蚀和导热不足等瓶颈。氯化盐（如 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 体系）凭借高比热容和399–850°C的工作温区适用于超临界发电，却因强腐蚀性限制发展。氟化盐

(如 LiF–NaF–KF) 具有454℃以上高温稳定性和低腐蚀特性, 在核电领域表现突出; 碳酸盐则以其低腐蚀、高储热密度(如 Na_2CO_3 – Li_2CO_3 潜热达365.5J/g) 和成本优势成为中高温(400–900℃) 储热优选, 通过多元混合可将熔点从700℃以上降至385℃, 但需平衡锂盐成本与性能。

3. 当前研究趋势显示, 通过复合改性和多元共晶设计可显著优化熔盐性能, 未来需重点解决材料腐蚀、热稳定性与成本效益等核心问题, 以推动熔盐储热技术在“双碳”目标下的规模化应用。

参考文献

- [1] Polkowski W, Sobczak N, Bruzda G, et al. Silicon–Boron Alloys as New Ultra-High Temperature Phase-Change Materials: Solid/Liquid State Interaction with the h-BN Composite[J]. *Silicon*, 2020, 12(7): 1639–1649.
- [2] BRADSHAW RW, BROSSEAU D. Low-melting point inorganic nitrates as heat transfer fluid: US7588694[P]. 2009-9-15.
- [3] GOODSSH, BRADSHAW RW. Corrosion of stainless steels and carbon steel by molten mixtures of commercial nitrates salts[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2004, 13(1): 78–87.
- [4] 贺万玉, 阎全英. 熔融盐相变储热材料 [J]. 材料导报, 2015(1): 128–130.
- [5] 吴会军, 朱冬生, 李军. 蓄热材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2005(8): 000096–98.
- [6] 葛志伟, 叶峰等. 中高温储热材料的研究现状与展望 [J]. 储能科学与技术, 2012(02): 89–102.
- [7] 贺万玉, 阎全英. 熔融盐相变储热材料 [J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2015(1): 128–130.
- [8] 李春鸿. 蓄热材料与化学反应 [J]. 化学通报, 1983(3): 31–35.
- [9] 李云涛, 晏华, 汪宏涛. 膨胀石墨基复合相变材料的结构与性能研究 [J]. 材料研究学报, 2016(30): 545–552.
- [10] Fan L, Khodadadi J M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011(15): 24–46.
- [11] 龚欣欣, 张元芳. 储热材料及其应用 [J]. 科技创新与应用, 2014(34): 76–76.
- [12] 卢昀坤, 唐宪友, 尹航, 等. 光热电站熔盐介质应用现状 [J]. 电力系统装备, 2023(1): 13–17.
- [13] 吴玉庭, 王涛, 马重芳. 二元混合硝酸盐的配制及性能 [J]. 太阳能学报, 2012(1): 148–152.
- [14] Bradshaw R. W., Siegel N. P. Molten Nitrate Salt Development for Thermal Energy Storage in Parabolic Trough Solar Power Systems[J]. In: Proceedings of ES2008 Energy Sustainability 2008. Jacksonville, Florida USA, 2008: 55–67.
- [15] Glatzmaier G. Summary Report for Concentrating Solar Power Thermal Storage Workshop: New Concepts and Materials for Thermal Energy Storage and Heat-Transfer Fluids, May 20, 2011[J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2011, 8: 1–15.
- [16] 吴玉庭, 朱建坤, 张丽娜. 高温熔盐的制备及实验研究 [J]. 北京工业大学学报, 2007(30): 62–66.
- [17] 孙李平, 吴玉庭, 马重芳. 太阳能高温蓄热熔融盐优选的实验研究 [J]. 太阳能学报, 2008(29): 1092–1095.
- [18] 李月锋, 张东. 高温相变材料 Li_2CO_3 – Na_2CO_3 循环热稳定性分析 [J]. 储能科学与技术, 2013(4): 369–376.
- [19] 尹辉斌, 丁静, 杨晓西等. 碳酸熔盐传热蓄热材料的制备与热性能 [J]. 工程热物理学报, 2016(34): 952–956.
- [20] 程晓敏, 陶冰梅, 朱闻. 四元碳酸盐相变储热材料的制备及热物性研究 [J]. 化工新型材料, 2014(42): 49–51.