



高温传热熔融盐黏度特性的实验研究

陈永昌*, 吴玉庭, 任楠, 马重芳

北京工业大学环能学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室及传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124

* E-mail: chen Yongchang@bjut.edu.cn

收稿日期: 2011-01-23; 接受日期: 2011-07-04

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2010CB227103)和国家自然科学基金重点项目(批准号: 50736005)资助

摘要 本文利用研制的高温黏度测定仪对几种高温熔融盐的黏度-温度特性进行了实验研究, 并与文献数据具有较好的一致性, 证明了研制高温熔融盐黏度仪及测量方法的可靠性. 进而对 HITEC 熔融盐进行改性研究, 得到两种新高温熔融盐并测定得到了黏度-温度特性曲线. 结果表明, 经过改性后的高温熔融盐黏度显著降低, 有利于降低太阳能热发电熔盐传热管路系统的阻力.

关键词

高温熔融盐
熔盐黏度
高温传热蓄热介质

随着太阳能热发电技术的发展, 无机熔融盐因导热系数和比热容大、黏度低、温度范围广及与金属材料相容性好的特点, 可作为理想的高温传热蓄热介质受到广泛关注. 熔盐的热物性对于太阳能发电过程中介质的传热蓄热性能有重要影响, 其中熔盐黏度作为重要的热物性之一, 对于提高传热效率和降低流动阻力具有决定作用. 因此, 准确的热物性数据对于熔盐传热蓄热性能的研究显得尤为重要.

国外在纯物质熔盐黏度方面进行了很多实验和理论研究, 积累了很多纯物质的黏度数据. 但纯物质熔盐通常具有高熔点, 随之而来的热不稳定性及化学腐蚀性, 限制了其作为传热蓄热介质的应用. 为了改善熔盐的热物性, 使之更适于太阳能热发电的需要, 人们致力于寻找低熔点、高热容、低黏度和热稳定性好的熔盐. 而混合熔盐(多元)相对于纯物质熔盐具有显著优势, 因此对于混合熔盐的热物性研究得到快速发展^[1]. 其中两元的 Solar Salt 和三元 HITEC (或 Heat Transfer Salt)混合熔盐的研究比较深入, 而 HITEC 硝酸熔盐因毒性小、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国内外重视, 并作为传热蓄热介质在太阳能热发电中得到很好应用^[2, 3]. 迄今为止, 尽管多元硝酸熔盐研究受到关注, 其黏度经过很多研究者的实验测定和计算^[4-10], 但是因其熔点较高和化学处理条件苛刻, 至今还没有很好的结果. 同时, 对于新型混合熔盐的研究远远不够, 由于熔盐温度高, 实验测量难度大, 仍缺少可靠的热物性数据, 极大限制了高温熔盐的研究和应用.

1 实验装置及测量方法

黏度的测量方法通常分为毛细管流动、振动、落体和旋转法^[11, 12]. 各种方法由于黏度测量原理的区别而具有不同的黏度和温度适用范围. 毛细管法和振动法适于低黏度流体的测量; 落体和旋转法则更适合高黏度工质. 对常温下工质黏度的测量技术比较成熟, 取得很多可靠的物性数据. 但对高温熔体而言(如液态金属、熔盐等), 由于高温熔体黏度较低并具有腐蚀性, 对高温黏度测量装置的可靠性、精确性

和安全性提出更为严格的要求. 目前国外虽然已有比较成熟的高温黏度测量产品^[13~15], 但价格比较昂贵, 并且多不具有变温测量功能, 应用受到很大局限. 与国外相比, 国内在高温黏度测量的研究和应用方面还有很大差距, 市场上还缺少成熟的高温黏度测量产品, 仍需要校企合作进行研究开发. 由于高温熔体黏度测量技术的限制, 熔盐黏度数据极为缺乏, 很大程度上影响了太阳能热发电技术的研究和发展.

为此, 北京工业大学与山东恩维公司合作研制了一套用于高温熔盐黏度测定的高精度黏度仪. 该仪器基于扭转振动原理^[11, 12]测量熔体黏度. 图 1 所示为扭转振动法测量黏度原理示意图. 在一根吊丝下面吊着盛放液态熔体的坩埚, 坩埚放到高温真空加热炉中. 当要测试时, 步进电机带动吊丝先旋转一定角度再逆向旋转同样的角度, 此后坩埚在吊丝扭力的作用下做左右转动. 由于受液态熔体粘滞力的作用, 坩埚转动逐渐衰减, 摆幅越来越小, 速度越来越慢. 液体的黏度与坩埚衰减振动的时间存在固定的关系, 通过测量振幅衰减情况和衰减周期, 根据连续多次的时间测量, 就可由相应公式计算得到液体黏度.

对于高温熔体特别是熔盐, 高温、低黏度、腐蚀性、安全性成为黏度准确测量的主要问题, 本文工作还在这些方面进行了研制改进. 测量仪主要由内外坩埚、悬吊系统和步进电机组成. 外坩埚选择石墨材料, 可避免氧化. 根据待测熔体的温度高低和成分变化, 内坩埚可选择石墨、三氧化二铝、氧化锆等材料制作, 避免高温熔盐试样对坩埚的腐蚀, 并保证试样性质的稳定.

悬吊系统由钼杆(具有耐高温和耐腐蚀的特性)、悬丝、反射镜、惯性盘等组成. 实验开始时, 将

待测固体混合盐试样放入内坩埚中并加盖, 内坩埚放入外坩埚后连接紧固. 加热内坩埚混合盐直至熔化, 待温度恒定后, 启动步进电机. 为了满足试样加热和温控的需要, 采用高温真空加热炉和独立的温控装置, 选用 B 型热电偶进行温度检测, 即可保证准确的温度控制, 也能进行变温连续测量过程.

外坩埚与步进电机带动的钼杆相连, 步进电机驱动悬吊系统, 左右旋转一下, 然后悬吊系统依靠惯性作自由振动, 由于熔盐液体的内摩擦作用, 振幅逐渐减小. 本仪器采用激光发射和接受装置, 以保证准确的测定悬吊系统的扭摆振幅和周期变化过程.

扭摆振幅的变化是一个衰减的正弦波, 通过激光发射器将激光投射到反射镜上, 反射镜再将光束发射到光电转换—接收装置. 通过设置计算机控制系统, 所有测量数据全部输送到计算机并进行自动记录和计算, 根据扭摆过程的振幅和周期变化, 计算得到对数衰减率 δ (参数), 根据 Shvidkovskii 公式^[16]即可计算熔盐黏度 ν :

$$\nu = \frac{I^2(\delta - T\delta_0/T_0)^2}{\pi(MR)^2TW^2}, \quad (1)$$

$$\delta = \frac{\ln\left(\frac{A_n}{A_{n+m}}\right)}{m}, \quad (2)$$

式中, ν , 运动黏度; δ , 有试样时的对数衰减率; δ_0 , 空坩埚时的对数衰减率; A , 振幅; R , 坩埚半径; I , 悬吊系统的惯性矩; M , 试样质量; n, m , 振动次数; T , 有试样时的振荡周期; T_0 , 无试样时的振荡周期; W , 系统相关函数; 且

$$W = 1 - (3/2)x - (3/8)x^2 - a + (b - cx)(R/H), x = \delta/2\pi,$$

式中 a, b, c 均为系统常数, H 为试样高度.

本文的黏度测量仪采用耐高温、耐腐蚀的加热和温控装置, 能够保证准确的温度控制和测量要求. 采用激光测量系统, 可以实现悬吊系统扭摆过程的精确测量. 由于高温熔体被封闭在石墨坩埚内, 与外部测量系统没有直接联系(仅有钼连杆与高温熔体接触), 避免了高温熔盐的腐蚀、燃烧等不安全因素, 同时, 保证了整个测量系统的准确和可靠运行. 计算机控制系统的引入, 保证全部测量过程的自动化和高精度, 克服了人工操作的不足, 有效提高黏度测量的工作效率.

根据扭摆振动测量原理, 由于温度和黏度的测

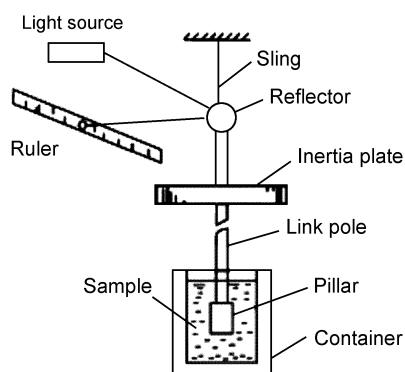


图 1 扭转振动原理示意图

量进行了分离, 通过改进温度控制技术和振动测量技术, 在保证熔盐加热和温控稳定的基础上, 通过准确测量的系统扭摆振动参数, 根据公式(1)和(2)就能够计算得到比较可靠的黏度数据。基于此, 本文对传统的测量技术进行改进, 表明扭摆振动方法适于高温熔体黏度的测量, 研发的黏度装置具有良好的高温黏度测量特性。

在测量过程中, 需要在熔盐加热前启动冷却水, 保护系统正常运行。根据试样测试的需要, 可以开启真空泵或保护气源。所有测量过程全部由计算机软件控制, 实现全程自动测量、数据记录与计算。通过大量测试实验比较, 该仪器的测量精度和性能接近国外同类产品的水平。

如图2所示为研制的高温熔盐黏度仪照片。该测量仪适合的黏度测定范围: $0.1 \sim 10$ cP; 适用温度范围: 常温 $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。仪器的测量精度为: $\pm 5.0\%$ 。其性能符合高温熔盐黏度的测量要求, 对于我国熔盐物性测量技术的发展和黏度数据的积累有积极的现实意义。

在此基础上, 本文利用研制的高温熔盐黏度测量装置, 对水、硝酸盐、碳酸盐等工质在不同温度下的黏度进行测定, 通过与已有数据的比较, 验证仪器测定的准确性和可靠性。同时制备了两种新型混合熔盐并进行黏度测量, 获得研制熔盐的黏度特性曲线。

熔盐的制备: 按照一定比例称量经过干燥处理的各种组分盐, 研磨并使之充分混合。将混合盐放在马弗炉中加热(约 300°C)至熔化状态并保持3 h, 使之形成均一液体。最后熔盐自然冷却到室温, 粉碎后得



图2 高温黏度仪照片

到混合盐样品, 干燥密封保存^{a)}。

测量方法: 取一定量混合盐样品放入黏度仪的氧化铝坩埚内, 封闭坩埚。开动真空泵抽真空, 保证坩埚内具有必要的真空度。先开启冷却水, 再启动加热炉, 开始加热升温, 升温过程中, 通有氮气保护和冷却水, 使炉内保持惰性气体气氛及炉体外壳温度处于常温状态。加热升温速度不超过 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 直至设定温度, 待稳定30 min后即启动黏度测试软件, 按照操作方法进行黏度测量。计算机自动采集相应数据, 并计算得到不同温度下的熔盐黏度值, 全部测量过程完毕后, 待熔盐温度降至 200°C 以下, 关闭冷却水及电源, 结束实验测量过程。为了减小测量误差, 所有黏度数据均经过三次以上测定, 并取平均值后得到最终结果。

为了验证测量仪器和测量方法的可靠性, 在高温熔盐黏度测定之前, 首先以水为工质进行黏度的检验性测量实验。如图3所示, 为纯水的黏度随温度变化的测量结果, 并与传热学经典数据^[18]进行比较。由图可见, 在 $20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 范围内, 两者的黏度数据具有很好的一致性, 仅在测量温度范围的两端出现偏离, 本文测量结果相对文献数据最大偏差不超过6%。表明该黏度仪具有的可靠的测量精度, 适于测量低黏度的工质。

2 实验结果和分析

由于高温熔盐的温度通常超过 300°C , 其黏度的

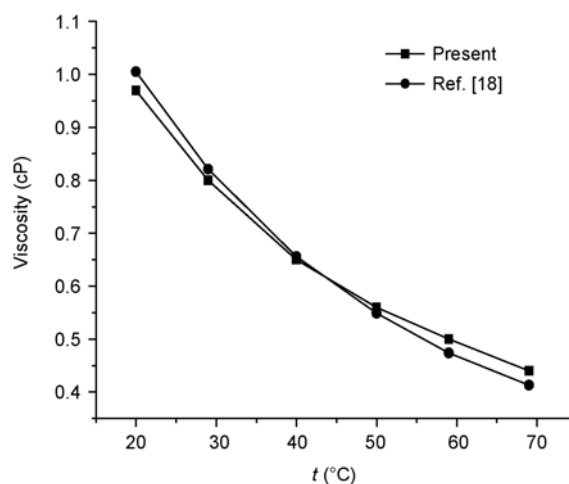


图3 纯水黏度随温度的变化

a) 吴玉庭, 王涛, 马重芳, 等. 二元混合硝酸盐的配制及其性能实验. 太阳能学报, 已接收

测量准确与否对于熔盐的传热蓄热性能有重要影响, 因而本文选取国内外常用的 HITEC 熔盐进行黏度测量, 作为高温熔盐黏度测量的校准. 作者购置了常州鸿源三杰化工有限公司生产的标准 HITEC 盐(53%KNO₃, 7%NaNO₃, 47%NaNO₂), 经过必要处理, 作为传热工质进行黏度的测定. 测量结果如图 4 所示. 本文在 250~500°C 内测定了的 HITEC 熔盐黏度随温度的变化规律. 在整个测量温度范围内, 黏度随着温度降低而略有增加, 并与温度保持近似线性关系, 具有相对稳定的黏度值, 变化幅度不超过 1.3 cP, 最高黏度值不超过 3.5 cP, 非常适于太阳能热发电中传热蓄热介质特性的要求.

同时, 为了比较测量结果的可靠性, 图 4(a)中示出了文献[6, 7]的测量数据和厂家提供的黏度参考数据. 可见在 250~500°C 温度范围内, 本文测量结果与文献和厂家数据较好符合. 此结果表明, 本文所用的黏度仪在低黏度范围内具有可靠的测量精度, 也表明 HITEC 盐在 300~500°C 范围内具有稳定的熔融态, 没有出现离子结构的显著变化. 这对于热发电系统中传热流动的的稳定具有重要意义.

此外, 本文对实验数据进行了拟合, 根据熔盐黏度与温度的指数关系^[18], 采用最小二乘法拟合实验数据, 得到黏度与温度之间的关系式如下:

$$\eta = 0.75484 \exp(6418/RT), \quad (3)$$

式中 η 为黏度, cP(即 mPa s); T 为绝对温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/mol K. 拟合得到 HITEC 熔盐的活化能 $E=6418$ J/mol.

本文测量结果的拟合(3)式与文献[4, 6]给出的实验数据拟合公式进行了比较, 如图 4(b)所示. 在 400°C 以下, 数据比较一致, 而在高温端出现偏离. 可以看出, 随着温度的升高, 硝酸熔盐化学不稳定现象伴随物性变化, 导致低黏度准确测量存在很大困难, 这有待于更精确的实验测量方法解决.

由于 HITEC 熔盐适用于中温范围, 超过 600°C 会出现不稳定的变化. 本文选用适合更高温度的碳酸锂盐作为工质进行黏度的实验测定, 并确定高温黏度测量的可靠性. 测量结果如图 5 所示. 结果表明, 高熔点的碳酸盐具有比硝酸盐更高的黏度值, 其黏度值约为 HITEC 熔盐的 2 倍. 在 700~900°C 温度范围内的黏度变化并不明显, 表现了稳定的熔体特性. 图 5 中还示出了文献[19, 20]的实验和计算结果, 在温度测量范围内, 本文结果与文献数据基本一致, 但

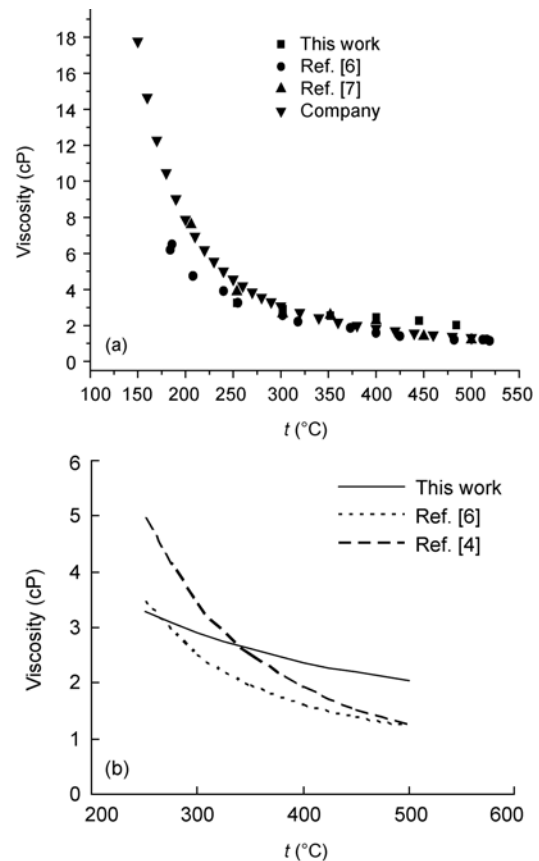


图 4 (a) HITEC 熔盐的黏度随温度的变化; (b) HITEC 熔盐黏度公式比较

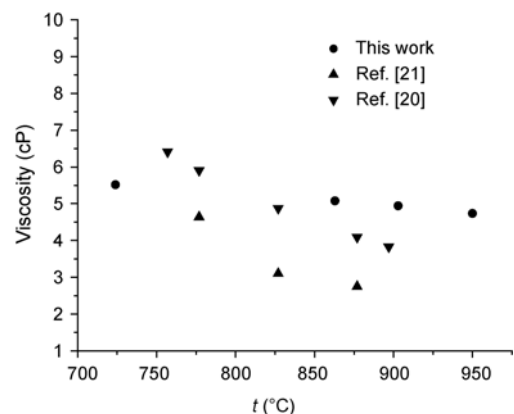


图 5 碳酸锂熔盐高温黏度变化

在高温端, 本文测量结果略高. 由于高温测量更为困难, 并接近黏度仪的测量温限, 可能导致其测量精度变化. 为了弥补实验数据的不足, 更详细的实验研究有待于开展. 由图中结果可见, 碳酸锂盐在 700~1000°C 高温范围内具有很好的热稳定性和适宜的黏

度, 适合作为高温区间内的热发电传热工质, 以显著提高太阳能热发电的效率。

在实验测定了 HITEC 熔盐黏度变化的基础上, 本文进行了熔盐改性的研究。以 HITEC 盐为基本成分, 添加其他成分盐得到改性混合盐。通过大量的配比实验, 确定两种新型混合硝酸盐, 并进行了黏度测定。两种混合盐分别以 QA 和 QB 表示(因涉及专利申请, 文中未能说明其成分)。实验结果如图 6 所示, 两种新熔盐均表现出良好的黏度-温度特性, 随着温度

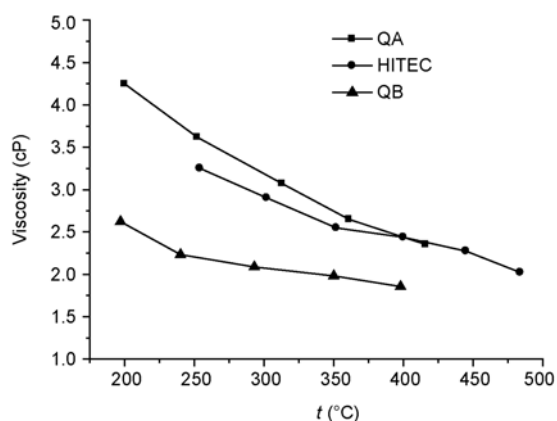


图 6 新传热熔盐黏度随温度的变化

的降低, 熔盐黏度略有增加。在 200~450°C 温度范围内, 黏度值变化很小, 最大黏度值不超过 4.5 cP。新熔盐基于 HITEC 盐的热物性, 并具有更低的熔点和黏度。其中第二种熔盐 QB 表现出更为优良的黏度特性, 在整个温度范围内, 其黏度值不超过 QA 和 HITEC 盐的 50%, 非常接近常温范围水的黏度, 作为传热工质其流动阻力显著降低, 对于高温熔盐在太阳能热发电系统中的规模化应用提供保证。为了研发性能优越的高温熔盐, 本文作者将对新熔盐的热物性进行更为全面的实验研究。

3 结论

本文利用研制的高温熔盐黏度仪, 测定了水、HITEC 熔融盐、碳酸锂熔盐在不同温度下的黏度, 并与文献数据进行比较, 得到了一致的结果, 表明本文黏度测量仪器及方法的精度和可靠性。进而对 HITEC 熔盐进行改性研究, 得到了两种新型高温熔融盐 QA 和 QB。黏度测量结果表明, QB 熔融盐具有更为优良的黏度-温度特性, 在 200~450°C 的温度范围内, 黏度值均不超过 4.5 cP, 黏度变化幅度很小, 符合高温太阳能热发电对传热蓄热工质黏度的要求。

参考文献

- Nunes V M B, Lourenco M J V, Santos F J V, et al. Importance of accurate data on viscosity and thermal conductivity in molten salts application. *J Chem Eng Data*, 2003, 48(3): 446-450
- Pacheco J, Showalter S, Kolb W. Development of molten salt thermocline thermal storage system for parabolic trough plants. *ASME J Solar Energy Eng*, 2002, 124(2): 153-159
- Kearney D, Kelly B. Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field. *Energy*, 2004, 29(5-6): 861-870
- Kirst W E, Nagle W M, Castner J B. A new heat transfer medium for high temperatures. *Transact Am Inst Chem Eng*, 1940, 36: 371-394
- Geiringer P L. *Handbook of Heat Transfer Media (Heat Transfer Salt)*. Huntington, NY: RE Krieger Pub Co, 1962. 208-213
- Gaune P G. Viscosity of potassium nitrate-sodium nitrite-sodium nitrate mixtures. *J Chem Eng Data*, 1982, 27(2): 151-153
- Singh J. *Heat Transfer Fluids and Systems for Process and Energy Applications: Molten Salts*. New York: M Dekker Ins, 1985. 223-240
- Coastal Chemical Co. Hitec Heat Transfer Salt. Houston: LLC Brenntag Company, 2002. 1-10
- Shukla R K, Dwivedi S, Awasthi P. Temperature dependent study of viscosity of $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ ternary molten salts. *Phys Chem Liq*, 2006, 44(4): 431-440
- 彭强, 魏小兰, 丁静, 等. 三元硝酸盐盐高温黏度的计算. *计算机与应用化学*, 2009, 26(4): 413-416
- Okada I. Transport properties of molten salts. *Mod Aspect Electrochem*, 2001, 34: 119-203
- Nagashima A. Measurement of transport properties of high temperature fluids. *Int J Thermophys*, 1991, 12(1): 1-15
- 高桂丽, 李大勇, 石德全. 液体黏度测定方法及装置研究现状与发展趋势简述. *化工自动化及仪表*, 2006, 33(2): 65-70
- 刘文鹏, 张庆礼, 殷绍唐, 等. 黏度测量方法进展. *人工晶体学报*, 2007, 36(2): 381-404
- 李玉刚. 高温熔体黏度智能测试装置的研制. 硕士学位论文. 重庆: 重庆大学, 2007
- Shvidkovskii E G. Some Problems in the Viscosity of Molten Metals. Moscow: Gostekhteorizdat, 1955. 206-208
- 杨世铭, 主编. 传热学. 北京: 中国高等教育出版社, 1987
- 谢刚, 著. 熔融盐理论与应用. 北京: 中国冶金工业出版社, 1998
- Janz G J, Yamamura T, Hansen M D. Corresponding-states data correlations and molten salts viscosities. *Int J Thermophys*, 1989, 10(1): 159-171
- 胡芑, 陈则韶, 编著. 量热技术和热物性测定. 合肥: 中国科学技术大学出版社. 第二版. 2009