

几种典型熔盐冷却剂的热物性研究

金 愿^{1,2} 程进辉² 王 坤² 安学会² 马国宏¹ 张 鹏² 黎 忠²

1 (上海大学 上海 200444)

2 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

摘要 熔盐是一种优异的传热介质。热物性数据是熔盐传热应用过程中的关键基础数据。按照制定的样品制备规范、样品测试操作流程和数据处理分析方法,采用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、自主研发的阿基米德法密度仪和旋转柱体式粘度仪、改进的激光闪光法导热仪对 FLiNaK、CloKmag 和 HTS 熔盐的熔点、比热容、密度、导热系数、粘度系数进行了实验测量和数据评估。首次系统地提供了 FLiNaK 和 HTS 熔盐在熔点以上 80 K 温区的粘度系数、CloKmag 盐的关键热物性数据。为这些熔盐的热工水力设计分析提供了准确可靠的基础数据。

关键词 热物性, FLiNaK, CloKmag, HTS

中图分类号 TL343

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.050604

Research on thermo-physical properties of several typical molten salt coolants

JIN Yuan^{1,2} CHENG Jinhui² WANG Kun² AN Xuehui²

MA Guohong¹ ZHANG Peng² LI Zhong²

1(Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

Abstract Background: As an ideal coolant, molten salt has been successfully used in molten salt reactor, and its thermo-physical properties have dramatic impact on heat transfer performances. However, the diversity in molten salt pretreatment and preparation induce discrepancies among the existing data which may cause puzzle in its applications. **Purpose:** The aim is to systematically investigate and evaluate thermo-physical properties of FLiNaK and HTS, especially viscosity in abnormal operation temperature range, and measure thermo-physical properties of CloKmag salt accurately. **Methods:** Molten salt coolants were prepared normatively, and their thermo-physical properties were systematically measured through testing instruments including the differential scanning calorimetry, self-developed Archimedes density device, improved thermal conductivity meter based on laser flash method, and self-developed rotating viscometer. **Results:** Through the measurement and analysis above, we have systematically obtained the thermo-physical properties of FLiNaK, CloKmag and HTS accurately, especially viscosity in abnormal operation temperature range. **Conclusion:** Heat capacity and thermal conductivity of molten salt are almost unaffected by temperature and can be regarded as constants. Viscosity at 80 K above melting point decreases with the increase of temperature and tends to that of room-temperature water in high temperature range. The thermo-physical properties of

中国科学院战略性先导科技专项(No.XD02002400)、国家自然科学基金(No.21406256)资助

第一作者: 金愿, 男, 1989 年出生, 2012 年毕业于郑州大学, 现为硕士研究生, 从事熔盐热物性方面的工作

通信作者: 张鹏, E-mail: zhangpeng@sinap.ac.cn

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XD02002400), National Natural Science Foundation of China (No.21406256)

First author: JIN Yuan, male, born in 1989, graduated from Zhengzhou University in 2012, master student, focusing on molten salt thermal-physical properties

Corresponding author: ZHANG Peng, E-mail: zhangpeng@sinap.ac.cn

收稿日期: 2015-12-22, 修回日期: 2016-03-30

FLiNaK, CloKmag and HTS can provide accurate and reliable basic data for the application of molten salt.

Key words Thermo-physical properties, FLiNaK, CloKmag, HTS

熔盐堆(Molten Salt Reactor, MSR)是第四代核反应堆的 6 种候选堆型之一^[1], 是以熔盐作为冷却剂的先进高温堆。MSR 具有高固有安全性、核燃料可循环、物理防止核扩散和更好的经济性等特点。因其以熔盐为冷却剂, 还具有常压工作、无水冷却, 并可建于地下和干旱地区的优点^[2]。

熔盐作为传热工质的应用始于熔盐堆, 是熔盐堆传热系统的关键材料之一, 直接影响整个系统的效率与安全。LiF-NaF-KF (FLiNaK, 46.5 mol%-11.5 mol%-42 mol%)熔盐和 KCl-MgCl₂ (CloKmag, 66 mol%-34 mol%)熔盐高温环境下化学性质稳定, 传热性能优异, 是熔盐堆冷却剂的候选熔盐。其中, FLiNaK 熔盐是钍基熔盐堆(Thorium-based Molten Salt Reactor, TMSR)、先进高温堆(Advance High Temperature Reactor, AHTR)、氦增值热核聚变的候选冷却剂^[3-5]; 而 CloKmag 熔盐是先进高温堆、超高温堆(Very High Temperature Reactor System, VHTR)、熔盐快堆的候选冷却剂^[6-7]。另外, 非核领域中, 低熔点熔盐 NaNO₃-NaNO₂-KNO₃ (HTS, 7 mol%-49 mol%-44 mol%)被成功应用于意大利的 Eurelios 塔式太阳能热电站、西班牙的 CESA-1 塔式热电站、美国的 MESS 熔盐发电试验装置^[8-9]。

除了在熔盐堆中发挥着重要的作用, 熔盐本身又可以作为传热和蓄热工质, 实现发电和蓄热系统的有机耦合。其重要应用领域是聚焦型太阳能热发电技术(Concentrating Solar Power, CSP)。CSP 是通过大量反射镜以聚焦的方式将太阳能直射光聚集起来, 加热传蓄热工质, 通过热交换产生高温高压的蒸汽/氦气/空气, 驱动汽轮机发电。早期的 CSP 电站使用水或者导热油作为工质, 而熔盐是一种低成本、长寿命、传热蓄热性能好的高温、高热通量和低运行压力的传热蓄热工质。采用熔盐作为光热发电的传热和蓄热工质, 可显著提高光热发电系统的热效率、系统的可靠性和经济性, 帮助光热发电站实现持续稳定运行。随着熔盐技术的成熟, 其传蓄热性能更为优异, 已经逐渐替代现有的水、导热油工质, 成为目前新建设的 CSP 电站的首选。

熔盐作为传热介质, 其热物性包括熔点、比热容、密度、粘度、导热系数等参数, 是衡量其是否满足热过程工作需求、对特定的热过程进行基础研究、分析计算和工程热设计的关键基础参数。如密度是衡量熔盐蓄热能力的重要指标, 决定着熔盐的用量、系统尺寸以及成本; 密度与温度的关系可用

于评估温跃层的稳定性, 在熔化和凝固过程中产生应力的大小等。熔化焓和比热容是衡量熔盐相变过程的热效应大小及其储热能力的重要指标。粘度是衡量流体流动性能优劣的重要参数, 直接影响熔盐泵功率的选择与传热系统的设计。导热系数是衡量系统传热能力和传热效率的关键指标, 直接影响蓄热和放热的响应时间。因而, 用于传热蓄热介质的熔盐材料在具有低熔点的同时, 还要求具有比热容大、粘度低、导热系数大等特点。

然而, 由于熔盐本身的特点, 其热物性测试要求设备检测范围宽, 检测下限低, 高温下灵敏度高; 部分熔盐又具有强腐蚀性、毒性, 测试过程中需高温、密闭环境, 对设备结构和材料选择提出了很高的要求, 部分关键热物性参数的测试商用标准设备无法满足要求; 另外, 不同实验室之间熔盐样品的预处理和制备过程也存在差异。上述原因导致文献中熔盐热物性测试结果往往存在分歧^[7], 且很多数据未给出误差。其中, FLiNaK^[10-22]和 HTS 熔盐^[12,23-34]的热物性数据存在较大差异, CloKmag 盐热物性参数的报道很少, 为此类熔盐的应用带来了很大障碍。另外, 在熔点以上 80 K 温区熔盐的热物性参数是回路安全性分析、事故再启动分析不可或缺的, 但是受粘度测试方法的限制, FLiNaK、HTS 熔盐此温区下的粘度鲜有报道。

本文根据工程实际需求, 采用自主研制的旋转法高温粘度仪和高温熔盐密度测试仪、改进的激光导热仪等熔盐热物性测量设备, 在已建立的熔盐样品制备、样品测试操作和数据处理方法等一系列热物性测量规范的基础上, 对 FLiNaK、CloKmag、HTS 熔盐的熔点、比热容、密度、导热系数、粘度系数等关键热物性参数进行了测试与评估, 填补了 FLiNaK 与 HTS 熔盐粘度在低温区的数据空白, 首次系统研究了 CloKmag 熔盐的热物性, 并给出了相应的测试误差, 以期为此类熔盐的相关研究提供准确可靠的基础数据。

1 实验部分

1.1 样品的处理与制备

制备熔盐样品时选用分析纯的组分盐以保证纯度, 组分盐称重配制前应做烘干处理, 除去结晶水。熔盐样品制备时在采用干燥惰性气氛保护的手套箱内进行以避免与空气接触吸收水分, 配制好的熔盐应经多次熔融、结晶。

1.1.1 FLiNaK 熔盐制备

以 99.99% LiF、99.99% NaF、99.99% KF 为原料，采用 H₂-HF 法进行样品制备^[35]。

1.1.2 CloKmag 熔盐制备

组分盐 KCl 和 MgCl₂ 先在真空干燥箱中 573 K 下干燥 24 h 除水，在手套箱中按 KCl-MgCl₂ 为 66 mol%-34 mol% 的比例称重。然后将均匀混合的盐转移至井式高温炉中，在干燥氩气氛围、常压下，按照给定的加热程序熔融、结晶，冷却至室温。

1.1.3 HTS 熔盐制备

实验中使用的 NaNO₃、NaNO₂、KNO₃ 组分盐均为分析纯原料。先在干燥箱 453 K 下干燥 24 h 除水，然后在手套箱中称重、混匀。将混匀的盐转移至井式高温炉中，在干燥氩气氛围、常压下，加热熔融、结晶，冷却至室温。制备的样品再转移至手套箱中研碎。

1.2 实验装置

1.2.1 差示扫描量热仪(DSC)

熔点与比热容的测量采用德国耐驰公司型号为 Netzsch DSC 404F3 的差示扫描量热仪。选用经过高温恒重处理的石墨坩埚。实验条件：升温速率 10 K·min⁻¹；Ar 气氛；气流量 50 mL·min⁻¹。本仪器熔点测试误差为±10 K，比热容的测试误差小于 5%。

1.2.2 密度测试装置

密度测试装置采用直接阿基米德法，详见文献[36]。测试所用重锤和悬丝均为铂金材质，悬丝直径 0.2 mm，电子天平称重精度为 0.1 mg。将带有 SiC 套管的 S 型铂铑热电偶直接插入熔盐样品中测量温度，保证样品温度测定的准确性，氩气做保护气，测试误差小于 1%。

1.2.3 激光闪光导热仪

熔盐导热系数的测量采用激光闪光法，使用了德国林塞斯公司型号为 LFA 1000 的激光闪光导热仪。为满足熔盐测量的需要对其进行了改进，研制了适用于高温下测量熔盐导热系数的特殊结构坩埚，提高了测试精度^[37]。测量中采用三样品支架，高纯氦气作为保护气。导热系数的测量误差小于 15%。

1.2.4 旋转柱体式粘度仪

粘度测量采用自主研发的旋转法熔盐粘度仪^[38]。该仪器操作简单，测试范围为 1.6–50 mPa·s，温度上限可以达到 1 273 K，粘度测试误差小于 0.2 mPa·s。

2 实验结果与讨论

2.1 FLiNaK 熔盐

氟化盐熔点高、熔化焓大、粘度低、导热性好、耐辐照、高温稳定性好，具有优异的中子学性质，是熔盐堆冷却剂的首选，FLiNaK 是具有代表性的熔盐体系之一。但氟化盐价格昂贵、腐蚀性强，对结构材料和熔盐净化提出了很高的要求，很难推广到太阳能热发电、大规模储能等非核领域。

2.1.1 熔点与比热容

FLiNaK 熔盐样品固液转变温度取 DSC 曲线的外推起始温度作为该样品的熔点，测试结果为 729 K，和文献中橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)采用 DSC 报道的数据 727 K^[10,39]吻合。对 FLiNaK 熔盐的比热容在 743–1 073 K 温度区间内进行测量。测试结果显示，FLiNaK 熔盐的比热容随温度变化不明显，测试平均值很大程度上集中在 1.88 J·g⁻¹·K⁻¹。来自 ORNL 的结果为 1.883 J·g⁻¹·K⁻¹^[40]。

2.1.2 密度

FLiNaK 熔盐密度的测试范围为 738–1 053 K。液态熔盐的密度与温度呈线性关系，实验结果采用最小二乘法线性拟合为式(1)：

$$\rho = 2\,613.3 - 0.643\,1 \cdot T \quad (1)$$

式中： ρ 为密度，kg·m⁻³； T 为温度，K。

拟合度为 99.99%，可见 FLiNaK 的密度与温度呈现良好的线性关系，且随着温度的增大而减小。相对于文献中 ORNL 报道的数据^[40]，其最大相对偏差小于 1%，如表 1 所示。

表 1 FLiNaK 熔盐密度值
Table 1 Density of FLiNaK.

温度 Temperature / K	本文 This work / kg·m ⁻³	橡树岭 ORNL ^[40] / kg·m ⁻³	相对偏差 Relative deviation / %
738	2 139	2 119	0.93
773	2 116	2 097	0.91
808	2 094	2 075	0.89
843	2 071	2 953	0.86
878	2 049	2 031	0.84
913	2 026	2 010	0.81
948	2 003	1 988	0.80
983	1 981	1 966	0.77
1 018	1 958	1 944	0.74
1 053	1 936	1 922	0.72

2.1.3 导热系数

采用激光闪光法测量 FLiNaK 熔盐的热扩散系

数, 测试范围 743–973 K, 导热系数由所测热扩散系数以及比热容和密度计算得到。FLiNaK 的导热系数随温度的升高略呈上升趋势, 实验结果采用最小二乘法线性拟合为式(2):

$$\lambda = 0.0014 \cdot T - 0.44532 \quad (2)$$

式中: λ 为导热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K。

FLiNaK 熔盐的导热系数有很多报道^[10–19], 差异很大, 如图 1 所示。受测试方法限制, 前期采用稳态法测试的数据^[10,11,13]明显偏大且经工程验证并不准确。随着瞬态法中热线法的发展, 实验结果逐渐为工程应用所接受, 但相关测试方法依然无法有效消除熔盐对流等带来的测试误差。激光闪光法是一种测量热扩散系数的国际标准方法, 可有效避免熔盐对流带来的影响, 引入密度与比热容后, 可计算得到样品的导热系数^[37], 为 FLiNaK 熔盐导热系数的测试提供了新方法。

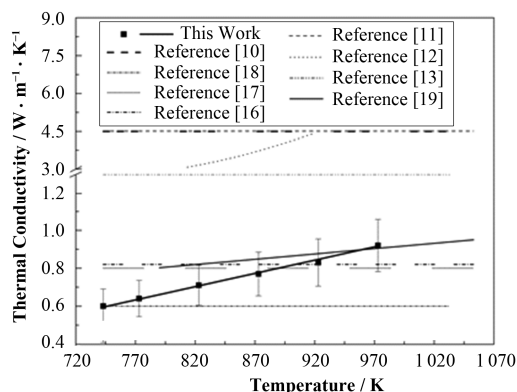


图 1 FLiNaK 熔盐导热系数
Fig.1 Thermal conductivity of FLiNaK.

2.1.4 粘度

采用旋转柱体式粘度仪在 733–903 K 内测量了 FLiNaK 熔盐的粘度。FLiNaK 熔盐粘度拟合为式(3):

$$\eta = 8.07 \cdot \exp(-5.06 \times 10^3 / T + 3.92 \times 10^6 / T^2) \quad (3)$$

式中: η 为粘度系数, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

如图 2 所示, 对于 FLiNaK, 一般使用温区 (>773 K) 范围内的粘度数据报道较多^[7,11–15,20–22], 而在此温区以下 (<773 K) 则几乎没有报道, 唯一一组数据也明显偏低^[22]。此前的熔盐粘度测量多采用毛细管法和振荡杯法, 更适合于低粘度测量, 难以满足该温度范围内的粘度测试要求, 本文的数据弥补了这一空白。

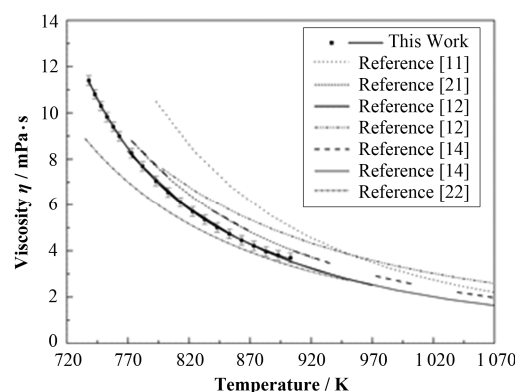


图 2 FLiNaK 熔盐粘度
Fig.2 Viscosity of FLiNaK.

FLiNaK 熔盐各项测试结果和文献报道中相应的经典数据吻合较好。综合分析 FLiNaK 熔盐各项热物性参数可知, FLiNaK 熔盐的比热容、导热系数受温度影响不大; 温度的变化, 主要影响密度和粘度。

从其一般使用温区以下 (<773 K) 的测量结果来看, 随着温度的降低, 其密度略微增大, 相对密度的增大有益于减小传热系统的体积, 降低熔盐传热系统的成本。然而, 温度降低, FLiNaK 熔盐的粘度急剧增大。粘度决定了熔盐流体的速度分布, 影响泵功, 同时也影响特征数方程中雷诺数和普朗特数的大小。因此, 熔盐堆系统能否通过扩展 FLiNaK 熔盐运行温区来提高热效率, 粘度起着制约的作用。本数据为熔盐系统非正常工况下安全性分析、扩展运行温区提供了基本依据。

2.2 CloKmag 熔盐

基于先进熔盐高温堆 (AHTR, ORNL)、熔盐超高温堆 (VHTR, 威斯康星大学)、熔盐快堆 (泰拉能源公司) 系统设计的需要, ORNL 和威斯康星大学对 CloKmag 熔盐进行过探索研究。目前文献中只有少量来自 Williams 等^[20,40–41]和 Janz 等^[12,42]的数据, 满足不了熔盐领域对 CloKmag 熔盐热物性参数的需求。

2.2.1 熔点与比热容

本文实验的三次 DSC 测试结果, 取平均值为 698.8 K, 和文献报道的熔点 699 K^[42]吻合。采用 DSC 对 CloKmag 熔盐的比热容在 733–873 K 温度区间内进行测试。实验结果采用最小二乘法线性拟合为式(4):

$$C_p = 0.9401 + 0.8241 \times 10^{-4} \cdot T \quad (4)$$

式中： C_p 为比热容， $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

结果显示，CloKmag 熔盐比热容随温度变化并不明显，有略微升高的趋势。1981 年 Janz 等给出的结果是 $0.964 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [12]；2006 年 Williams 给出了 $1.155 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (973 K) [41]。如图 3 所示。

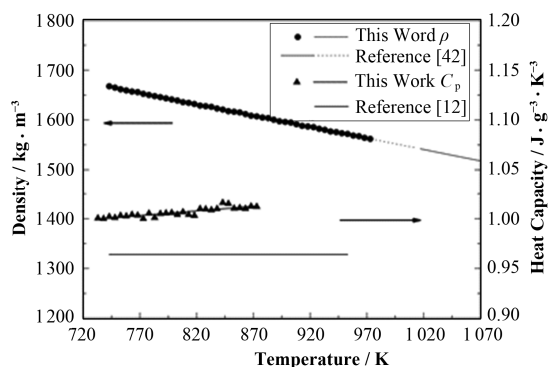


图 3 CloKmag 熔盐密度与比热容
Fig.3 Density and heat capacity of CloKmag.

2.2.2 密度

CloKmag 熔盐密度测试范围 733–973 K，采用最小二乘法线性拟合为式(5)，拟合度为 99.99%：

$$\rho = 2\,002.2 - 0.452\,5 \cdot T \quad (5)$$

式中： ρ 为密度， $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

1975 年 Janz 等 [42] 给出过 CloKmag 熔盐高温区 (1 017–1 193 K) 的密度，两者拟合公式延长线重合较好，如图 3 所示。而文献 [7] 认为 Williams 等 [20] 报道的数据过于偏大。

2.2.3 导热系数

实验测量 CloKmag 的导热系数时，每个温度点测试 15 次取平均值，重复性小于 10%，温度范围为 723–1 073 K。CloKmag 熔盐导热系数的测试结果为 $(1.1 \pm 0.05) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

CloKmag 熔盐导热系数的实验报道很少，Janz 等 [42] 对 MgCl_2 摩尔含量分别为 24%、25%、29%、34%、50%、60%、80% 的实验结果进行过报道，如表 2 所示。Janz 的结果中 MgCl_2 摩尔含量为 34% 时较本文测试结果偏小，为 $0.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ； MgCl_2 摩尔含量为 50% 和 60% 时测试结果分别为 $1.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。结合 CloKmag 熔盐相图和物种组分图，如图 4、5 所示，可以发现，随着 MgCl_4^{2-} 离子的增多，CloKmag 熔盐导热系数降低； MgCl_3^{-} 离子的增多，CloKmag 熔盐导热系数增大。而 MgCl_2 摩尔含量为 80% 时 Janz 报道的数据却为 $0.59 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (MgCl_2 导热系数约为 $1.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [43])。CloKmag 熔盐导热系数是否受

MgCl_4^{2-} 、 MgCl_3^{-} 离子组分影响，在今后的工作中我们会做进一步探讨。

表 2 973 K 时不同组分下 CloKmag 熔盐导热系数
Table 2 Thermal conductivity of CloKmag at 973 K, mole percent MgCl_2 .

MgCl_2 摩尔含量 $\text{MgCl}_2 / \text{mol}\%$	文献 Janz [42] $/ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	本文 This work $/ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
24	0.94	—
25	0.79	—
29	0.99	—
34	0.74	1.1
50	1.18	—
60	1.20	—
80	0.59	—

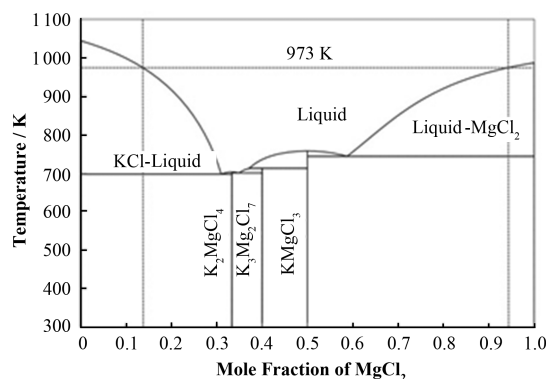


图 4 CloKmag 相图
Fig.4 Temperature-Composition phase diagram of CloKmag.

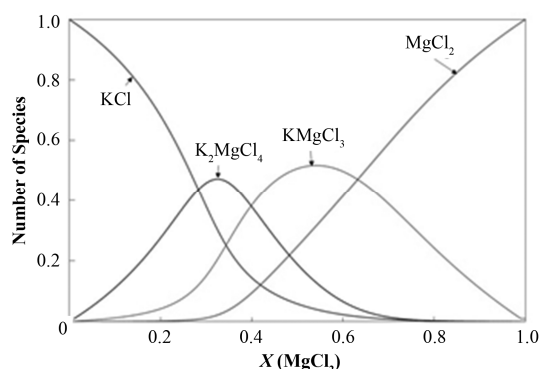


图 5 CloKmag 物种组分图
Fig.5 Number of species of CloKmag, mole percent MgCl_2 .

2.3 HTS 熔盐

HTS 熔盐的共晶成分点为 NaNO_3 - NaNO_2 - KNO_3 (7 mol%-49 mol%-44 mol%)。该熔盐由于熔点

低、价格便宜, 在 723 K 以下稳定不分解, 被广泛应用于化工和目前的太阳能光热发电领域。但文献报道的该体系部分热物性结果差别较大, 因此对该熔盐热物性进行准确测量是必要的。

2.3.1 熔点与比热容

由 DSC 的两次测试结果, 取熔融峰的外推起始温度, 可得熔点为 414.2 K、415.2 K。对 HTS 盐比热容在 423–693 K 温度区间内进行测量, 测试结果显示, 其比热容随温度变化并不明显, 测试平均值集中在 $1.56 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 文献中报道的数据结果为 $1.42\text{--}1.71 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [12,23–27]。

2.3.2 密度

HTS 熔盐密度测试范围 423–723 K, 采用最小二乘法线性拟合为式(6), 拟合度为 99.99%:

$$\rho = 2\,266.6 - 0.709 \cdot T \quad (6)$$

文献中 HTS 盐密度测试结果基本一致 [12,26–27,29], 本文测试结果和以上文献也一致 (最大偏差在 0.5% 以内)。

2.3.3 导热系数

HTS 熔盐导热系数的测试方法不尽相同, 差异很大 [28–30,44–46]。在 423–723 K 内对 HTS 导热系数进行了测量, 每个温度点测试 15 次取平均值, 重复性小于 10%。如图 6 所示, HTS 的导热系数随温度的升高而略呈下降趋势, 和几组经典数据相符 [26,29–30]。拟合为式(7):

$$\lambda = 0.526\,3 - 2.442 \times 10^{-4} \cdot T \quad (7)$$

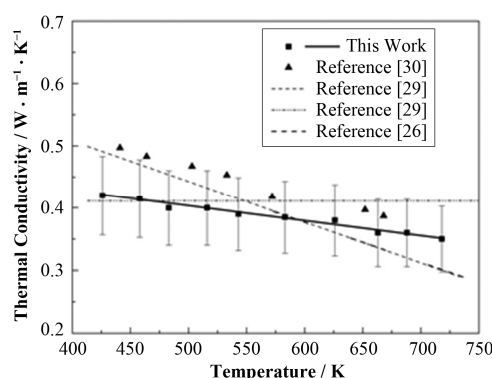


图 6 HTS 熔盐导热系数

Fig.6 Thermal conductivity of HTS.

2.3.4 粘度

文献中关于 HTS 粘度的报道多采用毛细管法 [12,31] 和振荡杯法 [26,32–33,47]。受测试方法的限制,

HTS 高粘度区数据鲜有报道, 有来自 Coastal Chemical Co. [29] 的一组数据。本文旋转法粘度仪能够满足 HTS 全温区测试要求, 测试区间为 423–693 K, 结果如图 7 所示。低粘度区时 HTS 粘度结果和报道数据符合较好 [12,31–34]; 高粘度区时, 和 Coastal Chemical Co. 的数据相同。采用最小二乘法线性拟合为式(8):

$$\eta = 1.149 \cdot \exp(-810.896 / T + 7.806 \times 10^5 / T^2) \quad (8)$$

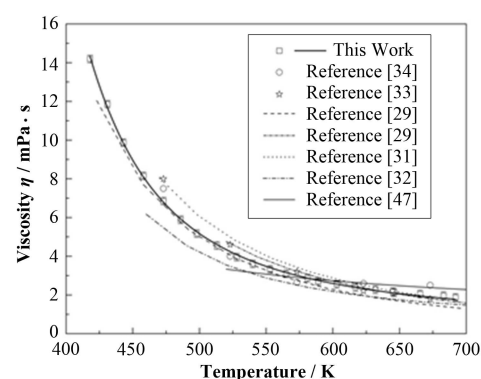


图 7 HTS 熔盐粘度

Fig.7 Viscosity of HTS.

3 结语

本文严格按照熔盐样品的处理与制备方法, 采用课题组自主研制的旋转法高温粘度仪、熔盐密度测试仪, 改进的激光导热仪以及标准 DSC 设备, 对 FLiNaK、CloKmag、HTS 进行了系统的测试与评估, 给出了测试温度范围及数据拟合公式, 测量精度和误差均满足熔盐传热研究的要求, 可以为后期的模拟计算、安全性分析等提供数据支撑。其热物性参数具有以下共性: 比热容和导热系数受温度影响不大, 可以认为是常量; 密度随温度的增大线性减小; 粘度随着温度的增大而降低, 并趋于常温水的粘度, 熔盐在熔点以上 80 K 温区的粘度值随温度降低急剧增大。熔点以上 80 K 温区热物性数据的补充可以为熔盐系统安全性分析、事故后再启动以及熔盐冷却剂使用温区的扩展提供有效的参考。

参考文献

- 1 Abram T, Ion S. Generation-IV nuclear power: a review of the state of the science[J]. Energy Policy, 2008, 36(12): 4323–4330. DOI: 10.1016/j.enpol.2008.09.059
- 2 江绵恒, 徐洪杰, 戴志敏. 未来先进核裂变能——TMSR 核能系统[J]. 中国科学院院刊, 2012, 27(3): 366–374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016
JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced

- fission energy program-TMSR nuclear energy system[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2012, **27**(3): 366–374. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016
- 3 邹欣, 戴志敏, 唐忠锋. FLiNaK 熔盐高温试验回路电磁感应加热的数值模拟[J]. 核技术, 2013, **36**(7): 070601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.070601
- ZOU Xin, DAI Zhimin, TANG Zhongfeng. Numerical simulation of induction heating in FLiNaK molten salt high temperature testing loop[J]. Nuclear Techniques, 2013, **36**(7): 070601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2013.hjs.36.070601
- 4 殷慧琴. 腐蚀产物 CrF_3 对 LiF-NaF-KF 熔盐物化性质的影响研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2015
- YIN Huiqin. The effect study of corrosion product CrF_3 on physico-chemical properties of LiF-NaF-KF [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2015
- 5 程进辉. 传蓄热熔盐的热物性研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2014
- CHENG Jinhui. Study on molten salt thermophysical properties for heat transfer and storage[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2014
- 6 Piyush S, Matt E, Manohar S, *et al.* Molten salts for high temperature reactors: university of wisconsin molten salt corrosion and flow loop experiments-issues identified and path forward[R]. Idaho National Laboratory, INL/EXT-10-18090, 2010
- 7 Serrano-L R, Fradera J, Cuesta-L P S. Molten salts database for energy applications[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, **73**: 87–102. DOI: 10.1016/j.cep.2013.07.008
- 8 Mar R W, Bradshaw R W, Carling R W, *et al.* Progress report: molten nitrate salt technology development[R]. Sandia National Laboratories, SAND82-8220, 1982
- 9 Brosseau D, Kelton J W, Ray D, *et al.* Testing of thermocline filler materials and molten-salt heat transfer fluids for thermal energy storage systems in parabolic trough power plants[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2005, **127**(1): 109–116. DOI: 10.1115/1.1824107
- 10 Hoffman H W, Lones J. Fused salt heat transfer Part II: forced convection heat transfer in circular tubes containing NaF-KF-LiF eutectic[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-1977, 1955
- 11 Grele M D, Gedeon L. Forced-convection heat-transfer characteristics of molten FLiNaK flowing in an Inconel X system[M]. United States: National Advisory Committee for Aeronautics, 1954
- 12 Janz G J, Tomkins R P T. Physical properties data compilations relevant to energy storage IV molten salts: data on additional single and multi-component salt systems[R]. National Standard Reference Data System, No.PB-81-244121, 1981
- 13 Vriesema B. Aspects of molten fluorides as heat transfer agents for power generation[D]. Netherlands: Delft University of Technology, Department of Mechanical Engineering, 1979
- 14 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, Idaho-83415, 2010
- 15 Powers W D, Cohen S I, Greene N D. Physical properties of molten reactor fuels and coolants[J]. Nuclear Science and Engineering, 1963, **17**(2): 200–211. DOI: 10.13182/NSE63-5
- 16 Khokhlov V, Ignatiev V, Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2009, **130**(1): 30–37. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2008.07.018
- 17 Kato Y, Furukawa K, Araki N, *et al.* Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell[J]. High Temperatures-High Pressure, 1983, **15**: 191–198
- 18 Ewing C T, Spann J R, Miller R R. Radiant transfer of heat in molten inorganic compounds at high temperatures[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1962, **7**(2): 246–250. DOI: 10.1021/jc60013a028
- 19 Smirnov M V, Khokhlov V A, Filatov E S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures[J]. Electrochimica Acta, 1987, **32**(7): 1019–1026. DOI: 10.1016/0013-4686(87)90027-2
- 20 Williams D F. Additional physical property measurements and assessment of salt compositions proposed for the intermediate heat transfer loop[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/GEN4/LTR-06-033, 2006
- 21 Cohen S I, Jones T N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-2278, 1957
- 22 Cibulková J, Chrenková M, Vasiljev R, *et al.* Density and viscosity of the $(\text{LiF}+\text{NaF}+\text{KF})$ eut (1)+ K_2TaF_7 (2)+ Ta_2O_5

- (3) melts[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2006, **51**(3): 984–987. DOI: 10.1021/je050490g
- 23 Voskresenskaya N K, Yankovskaya G N, Anosov V Y. Teploemkost splavov nitritov i nitratov natriya i kaliya[J]. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1948, **21**(1): 18–25
- 24 Kawakami M, Suzuki K, Yokoyama S, *et al.* Heat capacity measurement of molten NaNO_3 - NaNO_2 - KNO_3 by drop calorimetry[C]. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004
- 25 Janz G J, Truong G N. Melting and premelting properties of the KNO_3 - NaNO_2 - NaNO_3 eutectic system[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1983, **28**(2): 201–202. DOI: 10.1021/je00032a022
- 26 Wu Y T, Chen C, Liu B, *et al.* Investigation on forced convective heat transfer of molten salts in circular tubes[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2012, **39**(10): 1550–1555. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.09.002
- 27 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. DOI: 10.1016/j.solener.2012.05.001
- 28 Tufeu R, Petitot J P, Denielou L, *et al.* Experimental determination of the thermal conductivity of molten pure salts and salt mixtures[J]. International Journal of Thermophysics, 1985, **6**(4): 315–330
- 29 Yang Z, Garimella S V. Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline[J]. Solar Energy, 2010, **84**(6): 974–985. DOI: 10.1016/j.solener.2010.03.007
- 30 Cooke J W, Alexander L G, Hoffman H W. Molten-salt reactor program semiannual progress report for period ending August 31, 1968[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-4344, 1968
- 31 Kirst W E, Nagle W M, Castner J B. A new heat transfer medium for high temperatures[J]. Transactions of American Institute of Chemical Engineers, 1940, **36**(3): 371–394
- 32 Gaune P G. Viscosity of potassium nitrate-sodium nitrite-sodium nitrate mixtures[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1982, **27**(2): 151–153. DOI: 10.1021/je00028a014
- 33 Cohen S I, Jones T N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures[R]. Aircraft Reactor Engineering Division, Oak Ridge National Laboratory, No. ORNL-2278, 1957
- 34 Singh J. Heat transfer fluids and systems for process and energy applications: molten salts[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985: 223–240
- 35 James H S. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-4616 UC-80- Reactor Technology, 1971
- 36 Cheng J H, Zhang P, An X H, *et al.* A device for measuring the density and liquidus temperature of molten fluorides for heat transfer and storage[J]. Chinese Physics Letters, 2013, **30**(12): 126501. DOI: 10.1088/0256-307X/30/12/126501
- 37 An X H, Cheng J H, Yin H Q, *et al.* Thermal conductivity of high temperature fluoride molten salt determined by laser flash technique[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, **90**: 872–877. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.042
- 38 程进辉, 张鹏, 金愿. 高温液态熔盐旋转式超低粘度计的设计与测试[R]. 中国科学院上海应用物理研究所, TMSR-MS-MC-2014, 2014
- CHENG Jinhui, ZHANG Peng, JIN Yuan. Design of high temperature molten salt viscometer based on rotating cylinder method[R]. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, TMSR-MS-MC-2014, 2014
- 39 Thoma R E. Phase diagrams of nuclear reactor materials[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL-2548, 1959
- 40 Williams D F, Toth L M, Clarno K T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high temperature reactor (AHTR)[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-2006/12, 2006
- 41 Williams D F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop[R]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-2006/69, 2006
- 42 Janz G J, Tomkins R P T, Allen C B, *et al.* Molten salts: Part 2 chlorides and mixtures-electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1975, **4**(4): 871–1178. DOI: 10.1063/1.555527
- 43 Janz G J, Allen C B, Bansal N P, *et al.* Physical properties data compilations relevant to energy storage II molten salts: data on single and multi-component salt systems[R]. U.S. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS-61 (Pt.

- II), 1979
- 44 Odawara O, Okada I, Kawamura K. Measurement of the thermal diffusivity of HTS (a mixture of molten sodium nitrate-potassium nitrate-sodium nitrite; 7-44-49 mol%) by optical interferometry[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1977, **22**(2): 222–225. DOI: 10.1021/je60073a025
- 45 Santini R, Tadrist L, Pantaloni J, *et al.* Measurement of thermal conductivity of molten salts in the range 100–500 °C[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1984, **27**(4): 623–626. DOI: 10.1016/0017-9310(84)90034-6
- 46 Omotani T, Nagashima A. Thermal conductivity of molten salts, HTS and the lithium nitrate-sodium nitrate system, using a modified transient hot-wire method[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1984, **29**(1): 1–3. DOI: 10.1021/je00035a001
- 47 Chen Y C, Wu Y T, Ren N, *et al.* Experimental study of viscosity characteristics of high-temperature heat transfer molten salts[J]. *Science China Technological Sciences*, 2011, **54**(11): 3022–3026. DOI:10.1007/s11431-011-4530-x