

中华人民共和国国家标准

GB/T ×××××—××××

太阳能光热发电站储热/传热介质技术要求 第1部分:熔融盐

Technical requirements for thermal energy storage/ heat transfer media of solar thermal power plants—Part 1: Molten salt

文稿版次选择

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

目次

前言	前言II						
1 范[围			1			
2 规	范性	引用文件.		1			
4 技フ	4 技术要求1						
5 试	5 试验方法						
6 检	6 检验规则						
7 包装	7 包装、运输和贮存4						
附录	A	(规范性)	熔点的测定	5			
			分解温度的测定				
附录	C	(规范性)	比热容的测定1	0			
			熔融盐腐蚀性能试验1				

前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容不涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国电力企业联合会提出。

本文件由全国太阳能光热发电标准化技术委员会归口。

本文件起草单位:浙江高晟光热发电技术研究院有限公司、北京工业大学、浙江可胜技术有限公司、中广核太阳能开发有限公司。

本文件主要起草人:

本文件首次发布:

太阳能光热发电站储热/传热介质技术要求 第1部分:熔融盐

1 范围

本文件规定了太阳能热发电传热储热熔融盐的技术要求及试验方法、检验规则、包装、运输和贮存。 本文件适用于太阳能热发电站储热/传热介质为熔融盐的加工、检验、运行、维护,其他以熔融盐作为 传热储热介质的系统可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件,凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 6425 热分析术语

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9174 一般货物运输包装通用技术条件

GB/T 10247 粘度测量方法

GB 12268 危险货物品名表

GB 12463 危险货物运输包装通用技术条件

GB 15603 常用化学危险品贮存通则

GB/T 22588 闪光法测量热扩散系数或导热系数

GB/T 40104 太阳能光热发电站 术语

3 术语和定义

GB/T 6425和GB/T 40104界定的术语和定义适用于本文件。

4 技术要求

4.1 工作温度

4.1.1 太阳能热发电熔融盐的最高工作温度应低于分解温度 30℃,最低工作温度应高于熔点 50℃。

4.1.2 熔融盐最高工作温度与最低工作温度之间的温度差宜大于250℃。

4.2 流动性能

在工作温度范围内,熔融盐的动力粘度宜小于6mPa·s。

4.3 导热性能

在工作温度范围内,熔融盐的导热系数宜大于 0.2W/(m·K)。

4.4 比热容

在工作温度范围内,熔融盐的比热容宜大于 0.8kJ/(kg·K)。

4.5 腐蚀性能

熔融盐在不同使用温度范围内对碳钢、低合金钢、不锈钢和镍基合金的腐蚀速率应符合表 1 规定。

序号	腐蚀钢种	使用温度范围	腐蚀速率
		$^{\circ}$ C	mm/y
1	碳钢	€425	≤0.06
2	低合金钢	≤500	≤0.06
3	不锈钢	≤600	≤0.03
4	镍基合金	≤700	≤0.02

表1 熔融盐腐蚀性能指标

4.6 性能试验

熔融盐应对工作温度、流动性能、导热性能、比热容、腐蚀性能等进行型式试验,试验要求应符合表2的规定。

				_, , , , , , ,
序	性能指标	相应试验	符合要求	型式试验
号				
1	工作温度	熔点试验,分解	4.1 条	√
		温度试验		
2	流动性能	动力粘度试验	4.2 条	√
3	导热性能	导热系数试验	4.3 条	√
4	比热容	比热容试验	4.4 条	√
5	腐蚀性能	腐蚀试验	4.5 条	√

表2 熔融盐性能试验

5 试验方法

5.1 熔点试验

熔融盐熔点测定的具体试验方法见附录A。

5.2 分解温度试验

熔融盐分解温度测定的具体试验方法见附录B。

5.3 动力粘度试验

熔融盐动力粘度测定的具体试验方法见GB/T 10247中旋转法的相关规定。

5.4 导热系数试验

熔融盐导热系数测定的具体试验方法见GB/T 22588。

5.5 比热容试验

熔融盐比热容测定的具体试验方法见附录C。

5.6 腐蚀试验

熔融盐腐蚀性能的具体试验方法见附录D。

6 检验规则

- 6.1熔融盐在下列情况之一时,应进行型式检验:
 - 更新关键生产工艺;
 - 主要原料有变化;
 - 停产又恢复生产;
 - 未进行过型式检验,或与上次型式检验有较大差异;
 - 合同规定;
- 6.2 相同原材料、相同的生产工艺的熔融盐,每100t为一批次,不足100t按照100t进行取样。
- 6.3 按GB/T 6678的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的上方插入至料层深度的3/4处采样。将所采的样品混匀,用四分法缩分至约800g,分装入两个干燥、清洁的广口瓶或塑料袋中,密封。瓶或袋上粘贴标签,注明:生产厂名称、产品名称、类型、等级、批号、采样时间和采样者姓名。一份作为实验室样品,另一份保存备查,保留时间由生产厂根据实际需要确定。
- 6.4检验结果采用GB/T 8170 规定的修约值比较法判定是否符合标准。
- 6.5 检验项目全部符合本标准要求时,判该批产品合格。
- 6.6 检验结果如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行不符合项的复验,若复验结果仍不符合本标准的要求,则整批产品为不合格。

7 包装、运输和贮存

7.1 包装

- 7.1.1熔融盐包装应符合GB/T9174一般货物运输包装通用技术条件。
- 7.1.2属于危化品门类的熔融盐,包装类别应符合GB12268中表1的要求。
- 7.1.3当采用铁路运输时,熔融盐包装应符合《铁路危险货物运输管理暂行规定》的规定。内包装采用聚乙烯塑料袋时,包装时将袋内空气排净后,扎紧袋口或热合封口。
- 7. 1. 4 熔融盐包装件,限制质量应符合 GB12463 中的要求。熔融盐产品的包装质量应符合 GB 12463 规定的 II类包装性能试验,每件净含量为 25kg、50kg。
- 7.1.5 每批出厂的熔融盐都应附有质量证明书,熔融盐包装袋上要有牢固清晰的标志。标志内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、本标准编号以及 GB/T191 第 2 章中规定的"怕晒"、"怕雨"标志。其中,熔融盐为混合盐产品时,应附主成分总含量与杂质含量说明书、性能指标说明书。

7.2 运输

- 7. 2. 1 熔融盐运输应符合《铁路危险货物运输安全监督管理规定》、《道路危险货物运输管理规定》及《水路 危险货物运输规则》的有关规定。运输过程中应有遮盖物,防止包装损坏,防止雨淋、受潮,禁止与能导 致产品污染的货物混装。
- 7.2.2 熔融盐在搬运时,应轻拿轻放,防止摩擦、撞击。

7.3 贮存

- 7.3.1 贮存场所的环境设备应与产品特性相适应。
- 7. 3. 2 熔融盐产品按规格或等级、分类、分批存放于通风、阴凉干燥的库房内或有遮蓬的露天场所,防止受潮受热。不同产品应分区存放,严禁与产品可发生反应的物品接触。在码垛时,垛与垛、垛与墙之间应保持 0.7m~0.8m 的间距。
- 7.3.3熔盐产品的有效贮存期按产品生产日期起算。贮存过程中产品包装不得起封,并应符合贮存条件要求。
- 7.3.4 属于危化品门类的熔盐产品贮存应满足 GB 15603 的要求。

附录 A

(规范性)

熔点的测定

A.1 原理

测定样品与参比物间热流速率的差得到样品的熔融焓变曲线,做出焓变曲线基线,基线与焓变曲线起始熔融段切线延伸线的交点判定为熔点。

A.2 仪器设备

- A. 2. 1 马弗炉: 最高加热温度在600 ℃以上,温度控制精度±1 $\mathbb C$ 。
- A. 2. 2 电子天平: 称量精度为0.0001g, 最小量程为100g。
- A. 2. 3 坩埚: 使用相对测试熔融盐为惰性材质的坩埚。
- A. 2. 4 干燥箱: 控温范围为20℃ ~250℃,温度分辨率0.1℃,温度波动 ± 1 ℃。
- A. 2. 5 差示扫描量热仪 (DSC): 温度测量精度0.01℃, 能够提供10 mL/min~50 mL/min、流量精度1 mL/min 的保护气气流,能对熔盐样品以10℃/min的速率稳定升温或降温,且控温精度达到0.01℃/min。

A. 3 试验样品制备

称取10g以上固态熔融盐置于坩埚中,再将盛有熔融盐的坩埚置于马弗炉内,300℃以上恒温加热至完全熔融,并保持24小时。在干燥环境下冷却后粉碎、研细,保存于干燥箱中备用。前述步骤完成,制备至少3等份样品备用。

A. 4 试验步骤

- A. 4. 1 打开差示扫描量热仪, 开通冷却水, 仪器预热30min。
- A. 4. 2 称取5mg~10mg试验样品,置于洁净、干燥的仪器专用坩埚中,将装有样品的坩埚和用于做参比的空坩埚放入仪器的指定位置,通入与试验样品无反应的惰性气体,通气时间达到30秒以上,排出炉腔内的气体。
- A. 4. 3 以不高于10℃/min的升温速率从室温开始进行升温,连续记录熔融焓数据并绘制熔融焓变曲线。
- A. 4. 4 持续观察熔融焓变曲线的变化,待曲线出现熔融峰,且熔融峰回到基线并保持熔融峰后至少有5 min 的基线,结束试验。

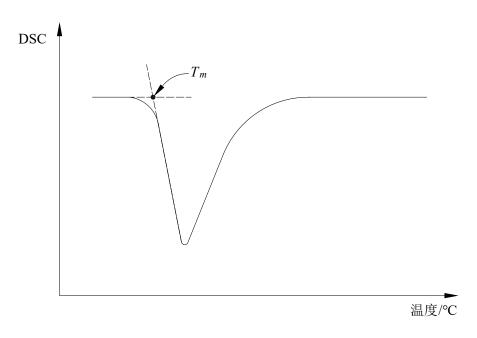
A.5 熔点的确定

A. 5. 1 在仪器记录的熔融焓变曲线上做出焓变曲线基线,通过基线与焓变曲线起始熔融段的切线延伸相交得到熔点 $T_{\rm m}$ (见示例图A.1)。

A. 5. 2 3组平行测定结果的保留小数点后2位的算术平均值,各个平行测定结果与算术平均值的相对偏差绝对值不大8 $^{\circ}$,取算术平均值作为熔融盐的熔点值;当存有平行测定结果与算术平均值的相对偏差绝对值大于8 $^{\circ}$,此次试验结果无效,重新进行试验。

A. 5. 3 试验结果应符合 4.1 条要求,认定被测熔盐的熔点达到指标要求,否则认定为未达标。

示例:



图A.1 典型DSC熔融曲线

(规范性)

分解温度的测定

B. 1 原理

利用热重法检测样品温度-质量变化关系。以恒定速率加热样品,测量样品质量随温度(或时间)的变化关系。当被测样品在加热过程中分解时,样品质量就会发生变化。样品质量变化所引起的天平位移量转化成电磁量,微小的电磁量经过放大器放大后,送入记录仪记录为热重曲线;而电磁量的大小正比于样品的质量变化量。因此,当被测样品在加热过程中分解时,热重曲线就不是直线而是有所下降。通过分析热重曲线,就可以知道被测样品在多少温度时产生变化。

B. 2 仪器设备

- B. 2. 1 马弗炉: 最高加热温度在600 ℃以上,温度控制精度±1 ℃。
- B. 2. 2 电子天平: 称量精度为0.0001g, 最小量程为100g。
- B. 2. 3 坩埚: 使用相对测试熔融盐为惰性材质的坩埚。
- B. 2. 4 干燥箱: 控温范围为20℃~250℃,温度分辨率0.1℃,温度波动±1℃。
- B. 2. 5 热重分析仪(TGA): 仪器测量精度±2%。

B. 3 试验样品制备

称取10g以上固态熔融盐置于坩埚中,再将盛有熔融盐的坩埚置于马弗炉内,300℃以上恒温加热至完全熔融,并保持24小时。在干燥环境下冷却后粉碎、研细,保存于干燥箱中备用。前述步骤完成,制备至少3等份样品备用。

B. 4 试验步骤

- B. 4. 1 打开热重分析仪, 开通冷却水, 仪器预热30min。
- B. 4. 2 取5mg~10mg试验样品,置于洁净、干燥的仪器专用坩埚中,将装有样品的坩埚放入仪器的指定位置。 通入与试验样品无反应的惰性气体,通气时间达到30秒以上,彻底排出炉腔内的气体。
- B. 4. 3 以不高于10℃/min的升温速率由室温升温至比估计分解温度高150℃的温度,连续记录质量数据并绘制热重曲线(见图B.1)。测试结束后,根据曲线图确定样品的分解温度。

B.5 确定质量降低时的质量损失

从TG曲线中确定A、B、C和D(见示例图B.1)。

A为起始点——起始质量线与通过TG曲线上斜率最大点的切线的交点;

B为终点——最终质量线与通过TG曲线上斜率最大点的切线的交点;

C为中点——TG曲线与通过A和B间中点且与x轴平行的直线的交点;

D为下降点——质量损失达到3%时的点。

根据A、B、C和D点可确定出质量 m_A 、 m_B 、 m_C 和 m_D 及温度 T_A 、 T_B 、 T_C 和 T_D 。

质量损失按公式(B.1)计算:

$$M_L = \frac{m_s - m_T}{m_s} \times 100\%$$
 (B.1)

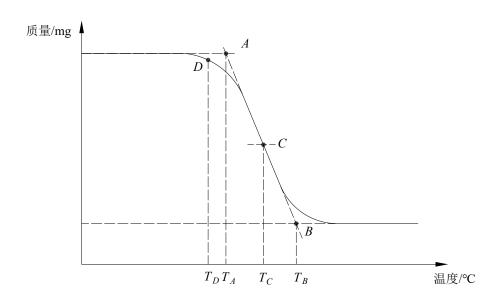
式中:

M_L——样品的质量损失;

ms——样品加热前的质量, mg;

 m_T —样品加热至温度T时对应的质量,mg;

示例:



图B. 1 质量降低的TG曲线

B. 6 分解温度的确定

- B. 6. 1 从TG曲线中确定热分解温度(见示例图B.1),以示例图B.1中对应温度 T_A 与 T_D 的较小值作为热分解温度。
- B. 6. 2 3组平行测定结果的算术平均值为判定值,判定值保留小数点后2位,平行测定结果与判定值的相对偏差应不大于±8℃,判定为此次试验满足测试要求;如存有平行测定结果与判定值的相对偏差大于±8℃,进行重复试验,直至试验结果满足测试要求。

B. 6. 3 判定值符合 4.1 条要求,认定被测熔盐的分解温度达到指标要求,否则认定为未达标。

(规范性)

比热容的测定

C.1 原理

将样品和在所测定温度范围内不发生相变且没有任何热效应产生的参比物,在相同条件下进行等温加 热或冷却,当样品发生相变时,在样品和参比物之间就产生一个温度差。放置于它们下面的一组差示热电 偶即产生温差电势,经差热放大器放大后送入功率补偿放大器,功率补偿放大器自动调节补偿加热丝的电 流,使样品和参比物之间温差趋于零,两者温度始终维持相同。此补偿热量即为样品的热效应,以电功率 形式显示于记录仪上。利用上述原理即可测定样品的比热容。

C. 2 仪器设备

- C. 2.1 马弗炉: 最高加热温度在600 ℃以上,温度控制精度±1 ℃。
- C. 2. 2 电子天平: 称量精度为0.0001g, 最小量程为100g。
- C. 2. 3 坩埚: 使用相对测试熔融盐为惰性材质的坩埚。
- C. 2. 4 干燥箱: 控温范围为20°C ~ 250°C, 温度分辨率0.1°C, 温度波动±1°C。
- C. 2. 5 差示扫描量热仪(DSC):温度测量精度 0.01° C,能够提供 $10 \text{ mL/min} \sim 50 \text{ mL/min}$ 、流量精度1 mL/min的保护气气流,能对熔盐样品以 10° C/min的速率稳定升温或降温,且控温精度达到 0.01° C/min。

C. 3 试验样品制备

称取10g以上固态熔融盐置于坩埚中,再将盛有熔融盐的坩埚置于马弗炉内,300℃以上恒温加热至完全熔融,并保持24小时。在干燥环境下冷却后粉碎、研细,保存于干燥箱中备用。此样品为试验样品,用于比热容的测定。前述步骤完成,制备至少3等份样品备用。

C. 4 试验步骤

- C. 4. 1 打开差示扫描量热仪, 开通冷却水, 仪器预热30min。
- C. 4. 2 将一对带盖的空坩埚分别置于DSC仪的样品端和参比端。
- C. 4. 3 通入试验样品无反应的惰性气体,通气时间达到30秒以上,彻底排出炉腔内的气体。
- C. 4. 4 以不高于10℃/min的升温速率从室温升至比熔融盐样品分解温度低50℃的温度,连续记录DSC值数据并绘制得到基准曲线。
- C. 4. 5 仪器冷却后, 另取一对坩埚, 称取5mg~10mg标准物质(蓝宝石)放入其中一个坩埚中, 将装有标准物质的坩埚置于样品端, 空坩埚置于参比端。重复C. 4. 4步骤得到标准物质曲线。

C. 4. 6 仪器冷却后,再另取一对坩埚,称取5mg~10mg熔融盐样品放入其中一个坩埚中,将装有熔融盐的坩埚置于样品端,空坩埚置于参比端。重复C. 4. 4步骤得到样品曲线。

C.5 比热容的确定

C. 5. 1 根据基准曲线、标准物质曲线和样品曲线(见图C.1),熔融盐在温度T下的比热容由公式(C.1)计算得出:

$$c_{p} = \frac{(L_{1} - L_{0})m_{1}}{(L_{2} - L_{0})m_{2}} \times c_{p1}$$
 (C.1)

式中:

 c_p ——熔融盐样品的定压比热容, $J/(g\cdot K)$;

 c_{p1} ——标准物质的定压比热容, $J/(g\cdot K)$;

 L_0 ——温度为T时基准曲线的DSC值;

 L_1 ——温度为T时样品曲线的DSC值;

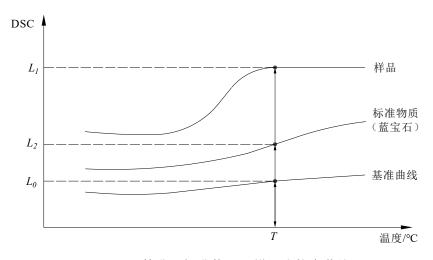
 L_2 ——温度为T时样标准物质曲线的DSC值;

 m_1 ——C. 4.5 中所用标准物质的质量, g;

 m_2 ——C. 4. 6 中所用熔融盐样品的质量, g;

- C. 5. 2 3组平行测定结果的算术平均值为判定值,判定值保留小数点后2位,平行测定结果与判定值的相对偏差应不大于判定值的±5%,判定为此次试验满足测试要求;如存有平行测定结果与判定值的相对偏差大于判定值的±5%,进行重复试验,直至试验结果满足测试要求。
- C. 5. 3 判定值满足 4.4 条要求,认定被测熔盐的比热容达到指标要求,否则认定为未达标。

示例:



图C.1 基准、标准物质、样品比热容曲线图

(规范性)

熔融盐腐蚀性能试验

D.1 仪器设备

- D. 1. 1 马弗炉: 最高加热温度在 800℃以上,温度控制精度±1℃。
- D. 1. 2 电子天平: 精度为 0.0001g, 最小量程为 100g。
- D.1.3 坩埚: 坩埚材质选用不与熔融盐反应的材料。
- D. 1. 4 干燥箱: 控温范围为20~250℃,温度分辨率0.1℃,温度波动±1℃。

D. 2 金属试样规格

- D. 2. 1 试样数量:每组试验测试样品的平行试样不少于三块,且标记每一块试样。
- D. 2. 2 试样尺寸: 采用板状试样,尺寸为 2*25*50 mm。

D. 3 试验步骤

D. 3.1 试验前试样的处理

依次用 320^{*},600^{*},800^{*}的金相砂纸逐级打磨试样,然后将试样用去离子水、丙酮清洗后放入无水乙醇超声波清洗,接着放进干燥箱 2h 将其烘干,最后通过电子天平测量样品重量,并记录相应数据。

D. 3. 2 试验流程

- D. 3. 2. 1 将固态熔融盐加入坩埚中,再将盛有熔融盐的坩埚置于马弗炉内,设定升温程序将熔融盐加热至 完全熔化。
- D. 3. 2. 2 将金属试样放入盛有熔融盐的坩埚中,保证金属试样完全浸没。
- D. 3. 2. 3 继续加热, 待马弗炉炉内温度达到设定腐蚀温度后开始计时, 整个腐蚀测试时间应不小于 1000h。

D. 3. 3 试验后试样的处理

- D. 3. 3. 1 用去离子水清洗试样表面。
- D. 3. 3. 2 在烧杯中配制体积浓度为 20%的稀硝酸,将清洗后的试样放入稀硝酸溶液中,将烧杯放入超声波清洗器中,保持温度 40℃,超声振动 1 小时。
- D. 3. 3. 3 用无水乙醇溶液清洗试样表面后将试样放入设定温度为 100℃的干燥箱中, 1 小时后取出。
- D. 3. 3. 4 将试样放在干燥通风的环境中冷却至室温,最后用电子天平依次称重,并记录数据。

D.4 数据记录

- D. 4. 1 被检测试样的基本信息: 批号,表面处理方式,清洗方式,成分,尺寸(表面积),腐蚀试验前后试样重量。
- D. 4.2 熔融盐的杂质含量。
- D. 4.3 实验参数:腐蚀温度,腐蚀时间。

D.5 数据处理

D. 5.1 单位面积失重根据式(D.1)计算得出:

$$m_{mass} = \frac{m_0 - m_1}{S_0}$$
 (D.1)

其中, m_{mass} 为单位面积的重量变化量 (g), m_0 为腐蚀前试样的重量 (g), m_1 为腐蚀后试样的重量 (g), S_0 为实验前试样的表面积 (mm^2) 。

D. 5. 2 年腐蚀速率根据式(D.2)计算得出:

$$R = \frac{8760 \cdot (m_0 - m_1)}{S_0 \cdot t \cdot \rho} \tag{D.2}$$

其中: R为年腐蚀速率,毫米每年 (mm/y); m_0 为腐蚀前试样重量,克 (g); m_1 为腐蚀后试样重量,克 (g); S_0 为试样面积,平方毫米 (mm^2) ; t 为腐蚀实验时间,小时 (h); ρ 为密度材料,克/立方毫米 (g/mm^3) 。

D. 6 结果判定

- D. 6.1 取不少于 3 组平行试样腐蚀结果的最大值作为判定值(试样材料相同,实验工况相同),保留小数点后四位。
- D. 6. 2 熔融盐材料腐蚀性能试验时间达到规定实验时间(不小于 1000h)时,若判定值满足 4.5 条要求,认定金属材料腐蚀性能达到指标要求,否则认定为未达标。