



低熔点四元混合硝酸熔盐试验及性能研究

阿木古楞^{1,2}, 吴玉庭^{1,2}, 张灿灿^{1,2}, 王道红³

(¹北京工业大学传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124; ²国家能源用户侧储能创新研发中心, 北京 100124; ³江苏飞跃泵业有限公司, 江苏靖江 215428)

摘要: 为了验证低熔点四元混合硝酸熔盐的工程应用价值, 以课题组优选出的低熔点、高分解温度且低成本的四元混合硝酸熔盐为研究对象, 对其进行了两次吨级工程应用上的中试试验, 随后对其在不同升高温度下进行了热物性测试, 得到了不同加热温度下的熔点、初晶点、分解温度等参数。之后对熔盐进行了扫描电镜、X射线衍射分析以及离子色谱分析。研究结果表明: 工业级低熔点四元混合硝酸盐熔点为 89.77℃, 初晶点为 151.46℃, 分解温度达到 616.2℃。空气气氛下, 亚硝酸根离子向硝酸根离子转化以及硝酸钙的持续分解是该熔盐体系在不同升高温度下熔点及初晶点升高的主要原因。而在高温段熔点和初晶点的变化不大, 表明了该熔盐在高温工况下有着良好的热稳定性。

关键词: 太阳能热发电; 熔融盐; 低熔点; 硝酸熔盐; 热物性; 储热材料

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0651

中图分类号: TK 513.5

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-09

LOW-MELTING QUATERNARY NITRATE SALT TEST AND PERFORMANCE STUDY

A Muguleng^{1,2}, Wu Yuting^{1,2}, Zhang Cancan^{1,2}, Wang Daohong³

(¹Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; ²National User-Side Energy Storage Innovation Research and Development Center, Beijing 100124, China; ³Jiangsu Feiyue Pump Co., Ltd, Jiangsu Jingjiang 215428, China)

Abstract: To verify the engineering application value of low melting point quaternary mixed nitrate molten salt, the quaternary mixed nitrate molten salt with low melting point, high decomposition temperature and low cost developed by our research group, and two pilot tests on ton-scale engineering application were carried out. Subsequently, the thermal physical properties were tested at different elevated temperatures, and the melting point, initial crystal point, decomposition temperature and other parameters at different heating temperatures were obtained. After that, the molten salt was analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and ion chromatography. The results show that the melting point of industrial low melting point quaternary mixed nitrate is 89.77 °C, the initial crystal point is 151.46 °C, and the decomposition temperature is 616.2 °C. Under air atmosphere, the conversion of nitrite ions to nitrate ions and the continuous decomposition of calcium nitrate are the main reason

收稿日期: 2026-07-24; 修改稿日期: 2026-09-09。

基金项目: 江苏前沿技术研究计划项目 (BF2025054)

第一作者: 阿木古楞 (2000—), 男, 本科, 学生, 研究方向为熔盐储热材料, E-mail: baiamgl@163.com; 通信作者: 吴玉庭, 研究员, 研究方向为可再生能源利用, E-mail: wuyuting@bjut.edu.cn。

引用本文: 阿木古楞, 吴玉庭, 张灿灿, 等. 低熔点四元混合硝酸熔盐试验及性能研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-9.

Citation: A Muguleng, Wu Yuting, Zhang Cancan, et al. LOW-MELTING QUATERNARY NITRATE SALT TEST AND PERFORMANCE STUDY [J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-9.

for the increase of melting point and initial crystal point of the molten salt system at different elevated temperatures. In the high temperature section, the melting point and the initial crystal point did not change much, indicating that the molten salt had good thermal stability under high temperature conditions.

Keywords: solar thermal power generation; molten salt; low melting point; nitrate salt; thermal properties; thermal storage material

要实现我国高比例可再生能源和2060年达到碳中和的目标,必须在发电侧、电网和需求侧配备足够容量的储能装置。熔盐具有液体温度宽、储热密度高、成本低、传热性能好、能够实现高温储热等优点,是一种低成本长寿命大容量的长时储能技术^[1-2]。

在未来更高温、更高效率的能源转换技术背景下,开发能够同时满足低熔点、高分解温度、宽液体温度域、高储热密度以及较低材料成本的新型熔盐储热介质显得尤为迫切。这类介质不仅可以提升系统运行的热效率,还可以减少储能装置的体积与投资成本,同时拓展熔盐在超高温场景中的应用潜力。因此,开展新型熔盐材料的研究与体系设计,对推动下一代高温储能技术的发展具有重要理论意义与工程价值。目前使熔点降低、分解温度提高的方法大多通过在现有的共晶熔盐中,添加不同比例的单质盐或者通过调整组分比例来实现。

在太阳能聚光热发电中,一般都采用太阳盐($60\%\text{NaNO}_3+40\%\text{KNO}_3$)作为传热储热介质,其熔点为 220°C ,分解温度为 585°C ,使用温度范围为 $280\sim 550^\circ\text{C}$ ^[3],存在易冻堵管路、储热温差小、储热密度低的缺陷。除此之外,在火电熔盐储热调峰调频、建筑和工业供热中,一般采用Hitec三元混合熔盐($7\%\text{NaNO}_3+53\%\text{KNO}_3+40\%\text{NaNO}_2$),其熔点为 142°C ,分解温度为 535°C ,工程上使用的温度范围一般为 $200\sim 400^\circ\text{C}$,存在最高使用温度低,储热密度低的缺陷。

为了降低熔盐的冻堵风险,提高熔盐的使用温度上限,拓宽液体温度范围,近年来国内外学者开展了低熔点高分解温度混合熔盐的研发。北京工业大学任楠、吴玉庭等人^[4]开发出一种低熔点的四元混合硝酸盐($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-LiNO}_3$),其熔点为 90°C 、分解温度为 612°C ,但该盐存在硝酸锂,具有成本高的缺陷。北京工业大学邹露璐、吴玉庭等人^[5]通过采用亚硝酸钠代替硝酸锂,研发

出了一种低熔点低成本四元硝酸熔盐,其熔点为 83°C ,分解温度为 628°C 。

为了进一步研究课题组开发的低熔点四元混合硝酸盐的工程适用性,本文对其进行了2次吨级升降温工程试验,并对不同处理温度下的样品进行了差示扫描量热(differential scanning calorimeter, DSC)、热重分析(thermogravimetric analysis, TG)、扫描电镜、XRD以及离子色谱分析。结合上述工具测量,最后综合评估了该熔盐体系在实际工程应用当中的可行性。

1 实 验

本文分别利用浙江大学的电加热熔盐储罐和河北井矿新能源有限公司的电加热熔盐储罐进行了两次升降温的可视化试验。

1.1 试验装置

浙江大学的试验装置如图1所示,实验台配置了冷热双罐储热系统,冷热盐罐参数为 $1800*2500\text{mm}$,单罐重量为 1628kg ,材质均为347H,设计单罐熔盐储量 6m^3 。单罐底部安装4组电加热器,1组为 30kW 。冷罐的顶部配 2Mpa 和 0.4Mpa 熔盐泵各一台,雷达液位计一台,熔盐温度测点8支,内壁温测点12个。热罐的顶部配 0.4Mpa 和 0.8Mpa 熔盐泵各一台,雷达液位计一台,熔盐温度测点8支,内壁温测点12个。实验装置现有“自然循环、盐水换热蒸汽发生器”,设计额定工况熔盐流量 2.5kg/s ;进出口盐温为: 565.29°C , 281.46°C ;水量为 0.42kg/s 、进出口水温为: 250°C , 554.79°C ;设计压力为 9.8Mpa 。实验台配有 1.1MW 熔盐烟气加热炉和 1MW 电加热熔盐加热器,均能通过一个循环将 230°C 熔盐加热至 550°C 。实验装置共分双层布置,第一层布置:冷、热熔盐罐,化盐罐、高压给水泵、空压机、冷却水泵、减温水泵、放盐池、蒸汽排放池、给水箱,储油罐等;第二层布置:DCS控制室、低压配电8室、吸

热器、模拟光源、给水加热器、蒸汽发生器（预热器、蒸发器、过热器）、减温增压器、燃油熔盐加热器、压缩空气预热器等设备。

使用一层化盐罐将 1.5 吨低熔点四元混合硝酸熔盐进行化盐，接着进行升降温试验来验证实际工程应用当中的可行性。对高温熔盐罐中已经恒温运行 5 个月的 8 吨低熔点四元混合硝酸熔盐进行了升降温试验。



图1 浙江大学电加热熔盐储罐装置

Fig. 1 Electrically heated molten salt storage tank system at Zhejiang University

河北井矿新能源有限公司试验平台如图 2 所示，实验装置包括了熔盐化盐罐、电加热器、循环泵。为了对电加热器温度实行实时监控，本台实验装置还设置了 DCS 控制系统对当前温度进行监测。DCS 控制系统如图 3 所示。本次试验使用了 1.5 吨低熔点四元混合硝酸熔盐对其再一次进行升降温试验，来验证了现象的重复性。

1.2 试验方法

将熔盐升温至 450℃，保持 450℃±5℃ 恒温 8



图2 河北井矿新能源公司熔盐储罐装置

Fig. 2 Molten salt storage tank system of Hebei Jingkuang New Energy Company



图3 DCS 控制系统

Fig. 3 DCS Control System

个小时后降温至 150℃（或明显观察出有白色结晶时记录对应温度或明显观察出流动性非常差时停止），记录熔盐状态；然后再将熔盐升温至 460℃，重复上述循环，记录熔盐状态；以此类推，每升温 10℃，重复上述循环；最终熔盐上升至 580℃，重复上述循环，记录熔盐状态。取样：化盐完成之后取样（325℃±5℃ 并恒温 1 小时之后），之后在 460℃，480℃，500℃，540℃，560℃，580℃ 恒温 8 小时之后各取样一次。

对试验过程中不同时间段采集的熔盐样品进行熔点、初晶点、分解温度、扫描电镜、X 射线衍射和离子色谱分析。熔盐的熔点及初晶点的测试采用耐驰（NETZSCH）公司仪器进行了测试。熔点及初晶点的测量步骤为：打开仪器，使用氮气作为保护气体，升温速率设定为 10 K/min，并且将气流流速设定为 50 ml/min 的恒定值。分解温度测量步骤为：打开仪器，使用氮气作为保护气体和吹扫气体。升温程序设定为 30~850℃，升温速率设置为 10 K/min，气流速率设置为 20 mL/min，测量在不同温度下新型低熔点四元熔盐的分解温度。扫描电镜的测试：扫描电镜通常结合能谱仪（EDS）进行分析。将制备好的样品表面进行喷金处理从而增加其导电性，之后进行抽真空处理，通过放大或缩小来截取视野中样品较为清晰的外貌图。X 射线衍射分析方法为：利用 X 射线在晶体中的衍射现象来获取衍射后 X 射线信号特征。各种元素的衍射图因衍射峰的数量、角度位置、衍射强度以及衍射峰的形状不同而可以看出内部结构的重要信息。离子色谱分析：将制备好的粉末状熔盐溶解在去离子水中，通过分析溶液中的离子性物质来获得样品中的 NO₂ 以及 NO₃ 离子浓度。

2 结果与分析

2.1 可视化现象描述

在化盐罐中的熔盐升温过程中可以发现，当温度升至 580°C 且恒温 48 小时后，熔盐呈现出红棕色且流动性较好的液体，通过观察口观察到此时的熔盐表面现象如图 4 所示。

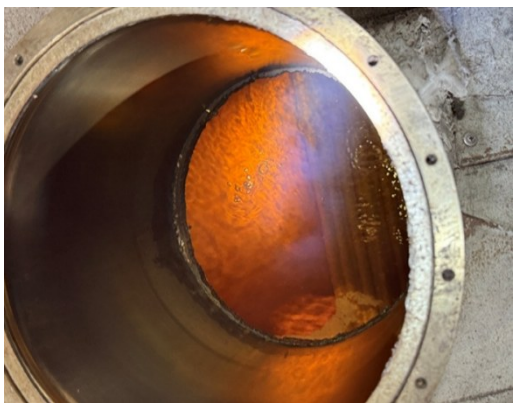


图 4 熔盐在 580°C 恒温 48 小时后的状态

Fig. 4 The state of molten salt after 48 hours of constant temperature at 580°C

接着观察降温过程中的熔盐表面现象，当温度降至 230°C ，罐内液体表面出现少量的薄膜，罐底的沉淀物也随之增多，此时液体呈微黄色且无异味气体排出。可以通过上述现象来记录熔盐发生凝固时的对应温度，此时的熔盐状态如图 5 所示。



图 5 化盐罐中的熔盐凝固时的状态

Fig. 5 Solidification state of molten salt in a salt tank

熔盐罐中的 8 吨盐已经历恒温 5 个月运行，在升温过程中无漂浮物产生且没有刺激性气体的排出。熔盐罐中的熔盐在 560°C 时的现象如图 6 所示。

在熔盐罐熔盐降温过程当中，当温度降至



图 6 熔盐罐中的熔盐在 560°C 时的现象

Fig. 6 The phenomenon of molten salt in molten salt tank at 560°C

205°C 时表面发生了凝固，凝固后的四元盐如图 7 所示。



图 7 凝固后的四元盐

Fig. 7 Solidified quaternary salt

接着使用河北井矿新能源科技有限公司提供的试验装置进行低熔点四元混合硝酸熔盐的升降温试验，来验证现象的一致性。当熔盐加热至 580°C 且恒温 48 小时后，熔盐呈现出流动性较好且底部沉积物较少的状态，此时的熔盐状态如图 8 所示。

接着观察降温过程中熔盐表面的现象，当温度降至 228°C 时，通过观察口可以发现熔盐表面开始凝固。此时的熔盐表面状态如图 9 所示。

通过对比两次中试试验可视化结果可以得出，该熔盐的试验结果有着一致性。其高温下恒温 48 小时后的流动状态一致且都在降温至 230°C 左右开始凝固， 200°C 附近完全凝固。



图8 加热至580℃且恒温48小时后的熔盐状态
Fig. 8 State of the molten salt after heating to 580℃ and holding at that temperature for 48 hours



图9 发生凝固时的熔盐状态
Fig. 9 Molten salt condition during solidification

2.2 熔点、初晶点的测试

混合熔盐的熔点、初晶点在实际工程应用当中起到重要作用，较低的熔点能够有效阻止管道的堵塞问题。采用同步热分析仪对在不同温度下采集低熔点四元混合硝酸盐样品进行了DSC测试，测得的升温以及降温DSC曲线如图10及图11所示，通过对DSC曲线的分析获得了不同温度采样样品的熔点以及初晶点，如表1所示。

通过表1可以发现，在不同温度下采集样品的熔点及初晶点有所变化。在325℃下采集样品的熔点为89.77℃，初晶点为151.46℃，在500℃下采集样品的熔点升到了94℃，其后随着采样温度的升高样品熔点能够稳定在94℃左右，初晶点也随

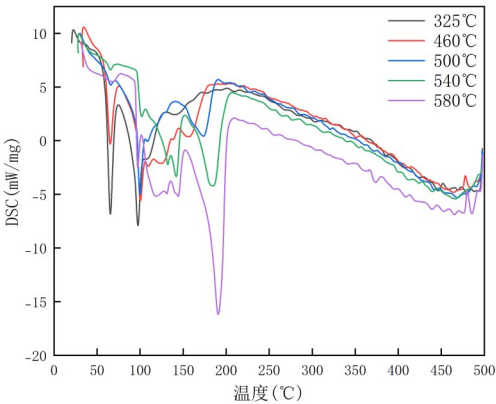


图10 SC升温曲线
Fig. 10 DSC heating curve

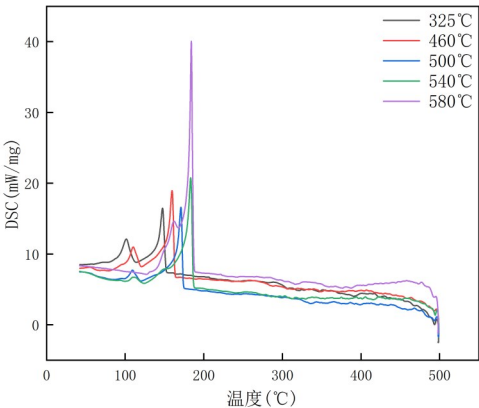


图11 DSC降温曲线
Fig. 11 DSC cooling curve

表1 不同处理温度下四元熔盐的熔点以及初晶点
Table 1 Melting point and initial crystal point of Molten salt samples collected at different temperatures

样品取样温度	熔点	初晶点
325℃	89.77	151.46
460℃	94.05	162.95
500℃	94.58	173.65
540℃	94.59	186.41
580℃	94.67	186.57

着采样温度升高而升高，到540℃样品初晶点升至186℃后趋于稳定。造成这种现象的原因是随着熔盐温度的升高，熔盐的组分比例有所变化，当升至一定温度后熔盐各组分达到了平衡，不再转化，从而实现了熔点和初晶点的稳定。

2.3 分解温度的测试

随后对升温至 580℃ 的样品进行了分解温度的测试。图 12 为低熔点四元混合硝酸熔盐在加热到 580℃ 后采集样品的分解温度 TG 曲线，按质量损失 3% 的方法测得该熔盐的分解温度可达到 616.2℃。结合相关标准，混合融盐在分解温度以下 30℃ 来记其最高使用上限温度，可以得出该混合熔盐的使用温度上限为 586℃。

2.4 扫描电镜结果

通过 EDS 结合 SEM 分析，可以发现低熔点四元混合硝酸盐在 500℃ 至 580℃ 高温阶段其各元素均呈现均匀分布。图 13 至图 15 为高温段测得的 EDS 图。表 2 显示了该三组样品的 EDS 分析元素质量百分比数据。EDS 定量分析结果进一步验证了不同温度下体系的成分演化规律。随着温度由 500℃ 升高至 540℃，Na 的质量百分比由 11.03Wt% 提高至 12.99Wt%，表明 NaNO_3 在该温度下参与熔融与扩散最为充分；同时 N 含量基本保

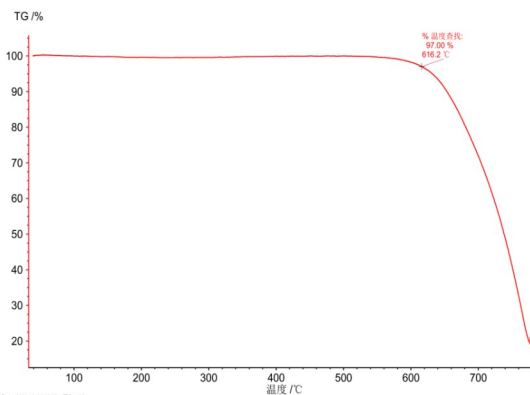


图 12 低熔点四元混合硝酸盐的分解温度

Fig. 12 Decomposition temperature of low melting point quaternary mixed nitrates

持稳定，说明硝酸根结构尚未发生显著分解。接着在 580℃ 时，Na 的质量百分比发生了下降，从 540℃ 时的 12.99Wt% 下降至 11.77Wt%。结合 Ca 的持续下降，可以认为， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的持续分解以及亚硝酸盐的氧化分解导致了熔点以及初晶点的轻微升高。

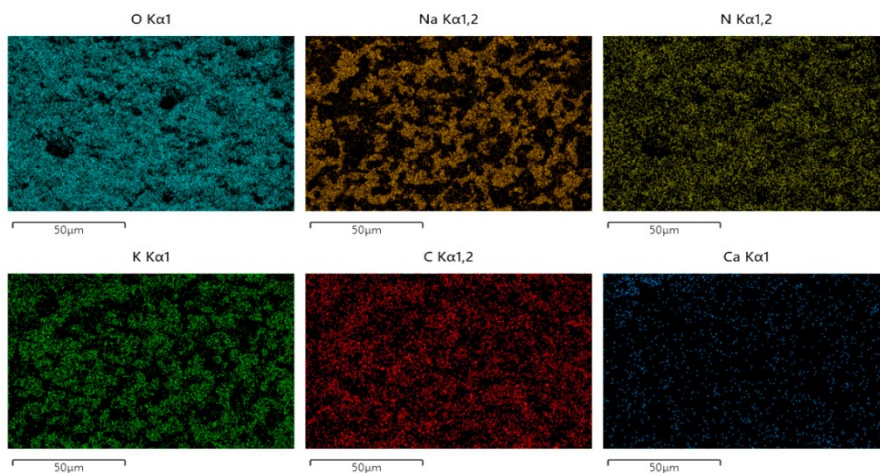


图 13 500℃ 样品的元素分布图

Fig. 13 The element distribution map of the sample at 500℃

图 16 为该熔盐体系在不同处理温度以及不同放大倍数下所获得的 SEM 云图。

SEM 主要反映表面形貌、颗粒轮廓、晶界特征与烧结状态，熔盐在处理温度为 500℃ 时，晶体边缘较为清晰，尚未形成连续的相区。而在经过 540℃ 时形成了规则多边形颗粒，晶界清晰且晶粒尺寸均匀。接着加热至 580℃ 时，晶粒发生了细微粗化。结合上述 EDS 分析结果，进一步说明了该熔盐体系高温段有着清晰的晶界且均匀的晶粒。

2.5 X 射线衍射分析

通过对高温阶段所采取的样品进行 XRD 分析结果如图所示。高温 XRD 结果表明，样品主要由 KNO_3 、 NaNO_3 和 NaNO_2 三种晶相组成。在 500-580℃ 范围内未观察到新的晶体相生成，说明该温度范围内不存在明显固相反应。随着温度升高，在 30° 附近 NaNO_2 衍射峰逐渐下降，表明高温阶段 NaNO_2 发生轻微热分解以及氧化反应。

XRD 测试结果如图 17 所示。

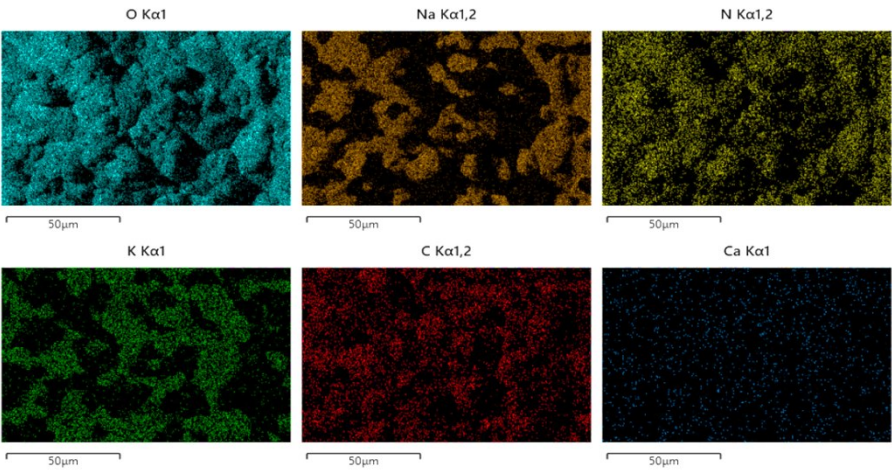


图 14 540 °C样品的元素分布图
Fig. 14 The element distribution map of the sample at 540 °C

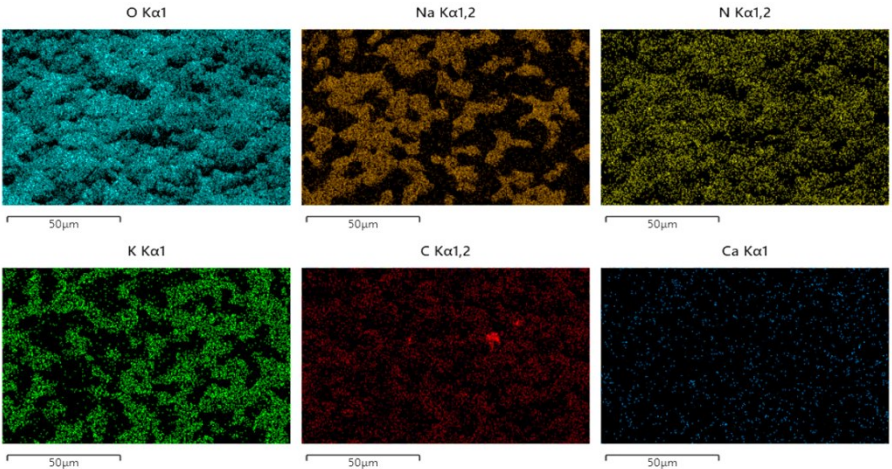


图 15 580 °C样品的元素分布图
Fig. 15 The element distribution map of the sample at 580 °C

表 2 EDS 分析各元素质量百分比
Table2 EDS analysis of the mass percentage of each element

温度 (°C)	元素 (Wt%)					
	C	N	O	Na	K	Ca
500	1.97	16.32	52.47	11.03	17.25	0.96
540	2.45	16.31	50.46	12.99	17.03	0.76
580	2.61	16.17	52.91	11.77	15.84	0.70

2.6 离子色谱分析

离子色谱分析能够定量分析该熔盐体系中亚硝酸离子以及硝酸离子的转变情况，图 16 和图 17 为选取的三种不同处理温度下样品的NO₂,NO₃离子峰面积以及峰高。

空气气氛下，体系中的亚硝酸根向硝酸根进行转化。发生的主要化学反应如下：

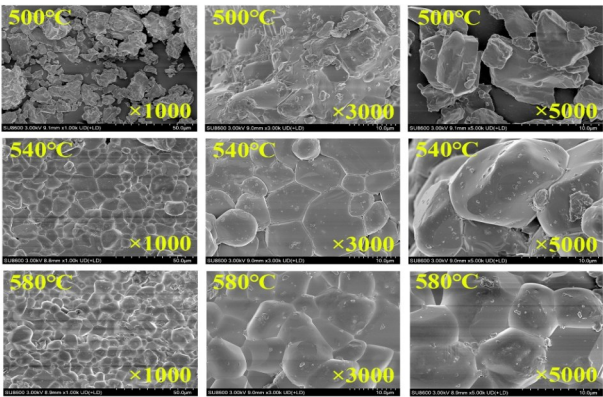
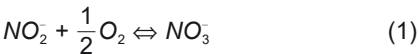


图 16 不同处理温度及不同放大倍数下的SEM云图
Fig. 16 SEM cloud images under different treatment temperatures and different magnifications

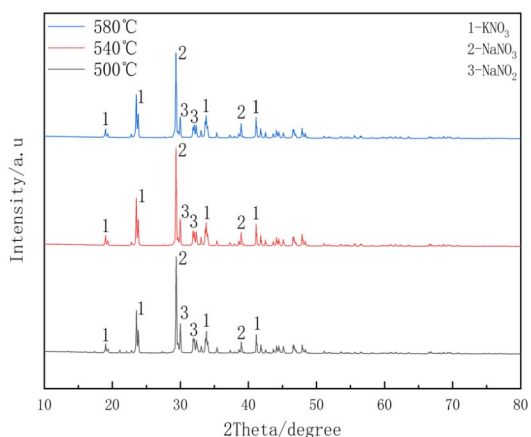


图17 不同处理温度下样品的XRD图

Fig. 17 XRD patterns of the samples at different treatment temperatures

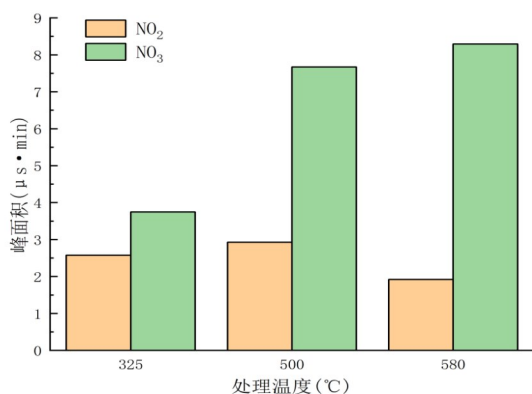
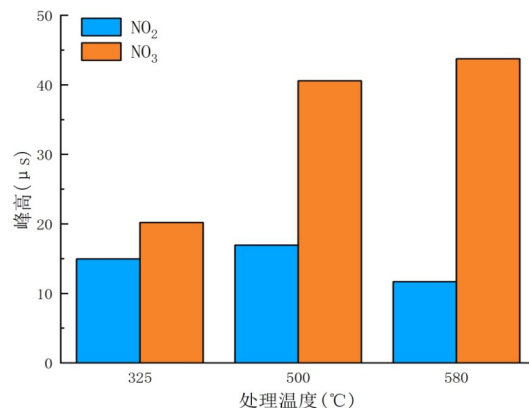
图18 不同处理温度下 NO_2 , NO_3 离子的峰面积Fig. 18 The peak area of NO_2 , NO_3 ions at different treatment temperatures

表3为两种离子在不同处理温度下离子浓度的具体数值。从表格中的数据可以看出 NO_2^- 的浓度在580℃时有着明显下降，而 NO_3^- 浓度随着温度的升高也随之变大。然而两个高温段所测得的 NO_3^- 离子浓度变化不大。

通过EDS定量分析、结合之前XRD分析以及离子浓度的测试结果可以认为：空气气氛下，亚硝酸根离子逐渐被氧化为硝酸根离子，导致了熔盐体系中阴离子组分发生了变化。相比于亚硝酸根离子，硝酸根离子有着更好的化学稳定性以及更加规则的三角平面结构，更有序的离子配位结构提高了体系的晶格能以及熔化焓，同时，亚硝酸根离子的减少使原有由不同阴离子共同形成的深共晶效应逐

图19 不同处理温度下 NO_2 , NO_3 离子的峰高Fig. 19 The peak height of NO_2 , NO_3 ions at different treatment temperatures表3 不同处理温度下 NO_2^- , NO_3^- 离子浓度数值Table 3 The ion concentration of NO_2^- and NO_3^- at different treatment temperatures

处理温度	峰名称	离子浓度 (mg/kg)
325℃	NO_2^-	114981.5101
	NO_3^-	214800.4248
500℃	NO_2^-	114929.8751
	NO_3^-	387250.5927
580℃	NO_2^-	76956.3531
	NO_3^-	427089.0451

渐减弱，熔盐组成偏离最低共晶点，液相稳定性下降，晶体成核驱动力增强。因此，随着 NO_2^- 持续氧化为 NO_3^- ，熔盐体系的熔点和初晶点均逐渐升高。而在高温段熔点以及初晶点的升高不那么明显，表明了高温工况下低熔点四元盐有着良好的热稳定性。

3 总结与展望

本工作基于课题组自主研发的低熔点四元混合熔盐为基础，对其展开了工程级别中试试验，并对不同处理温度下的样品进行了详细的热物性测试。主要结论如下：

1) 工业级低熔点四元混合硝酸盐熔点低至89.77℃，初晶点为151.46℃，分解温度达到616.2℃。

2) 熔盐体系中亚硝酸根离子向硝酸根离子的转化以及硝酸钙的持续分解导致了该盐在不同处理温度下熔点以及初晶点的升高。

3) 中试试验结果表明, 多次高低温循环后的低熔点四元混合硝酸熔盐在 210°C - 580°C 范围内为可流动液体。高温阶段熔点以及初晶点的升高不显著, 说明该熔盐体系在高温阶段有着较好的热稳定性。

4) 降温试验可以发现, 低熔点四元混合硝酸熔盐在 205°C 左右发生凝固。

未来可以考虑从氮封装置入手, 将该装置应用于熔盐储热板块, 提高熔盐热稳定性, 从而延长使用寿命并降低运行维护成本。

参考文献

- [1] 范玮, 周忠波, 李炎辉. 热储能技术的发展现状与展望[J]. 煤质技术, 2025, 40(01): 1-8. DOI:10.3969/j.issn.1007-7677.2025.01.001.
FAN W, ZHOU Z B, LI Y H. Development status and prospect of thermal energy storage technology[J]. Coal Quality Technology, 2025, 40(01): 1-8. DOI:10.3969/j.issn.1007-7677.2025.01.001.
- [2] WU Y T, LI Y, REN N, et al. Experimental study on the thermal stability of a new molten salt with low melting point for thermal energy storage applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 176: 181-189. DOI:10.1016/j.solmat.2017.12.033.
- [3] MAHMOUDINEZHAD S, SADI M, GHASIRAD H, et al. A comprehensive review on the current technologies and recent developments in high-temperature heat exchangers[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 183: 113467. DOI:10.1016/j.rser.2023.113467.
- [4] Ren Nan, Wu Yuting, Ma Chongfang. Preparation and experimental study of molten salt with low melting point [A]. Solar PACES 2011 Conference[C], Granada, Spain, 2011.
- [5] 邹露璐, 吴玉庭, 马重芳. 低熔点四元混合硝酸盐的开发与实验研究[J]. 太阳能学报, 2020, 41 (5): 27-32. DOI:10.19912/j.0254-0096.tynxb.2018-0817.
ZOU L L, WU Y T, MA C F. Experimental study on development of quaternary mixed nitrate with low melting point[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2020, 41(05): 27-32. DOI: 10.19912/j.0254-0096.tynxb.2018-0817.