基于水合盐热化学吸附的储热技术

马小琨, 徐超*, 于子博, 巨星

华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206

* 联系人, E-mail: mechxu@ncepu.edu.cn

2015-05-25 收稿, 2015-06-11 接受, 2015-09-09 网络版发表

国家自然科学基金(51406051, 51106149)资助

摘要 在跨季节储热技术中, 水合盐热化学吸附因具有储热密度高、长周期存储无热损、清洁环保、成本低廉等优势, 逐渐成为国内外研究热点. 本文对适用于建筑供暖的水合盐热化学吸附跨季节储热技术发展现状进行了系统综述, 着重回顾了水合盐储热材料研究的最新进展, 主要涉及水合盐储热材料的选择和基础热分析、复合储热材料的性能研究、使用少量储热材料的反应器热性能实验研究、储热系统/反应器的数值模拟及性能评价方法研究. 基于研究现状分析, 总结了水合盐热化学吸附跨季节储热的技术特点, 并指出了该技术未来的主要研究方向.

关键词

跨季节储热
热化学吸附
水合盐
复合材料
反应器

能源的紧缺和低利用率正在成为制约社会经济可持续发展的瓶颈. 在我国, 目前建筑能耗约占全社会总能耗的1/3, 其中最大的能耗是采暖/热水和制冷, 我国北方城镇仅供暖能耗就占全国建筑总能耗的36%. 而使用跨季节储热技术, 蓄存春、夏、秋季充足的太阳热能用于冬季采暖/热水, 是最大化的使用太阳能来提高建筑节能效益、实现减排目标的重要方式, 正在成为太阳能采暖/热水技术的重要发展方向^[1~4]. 科学技术部2012年《太阳能发电科技发展“十二五”专项规划》中, 将“突破太阳能中温热能在工业节能中的应用技术和太阳能建筑采暖的长周期储热技术, 并示范应用”列为重要发展目标. 国务院2014年最新发布的《能源发展战略行动计划(2014~2020)》中, 又将优化能源结构列为重点战略目标, 把发展以太阳能为代表的清洁能源作为主攻方向. 太阳能跨季节储热作为太阳能热利用过程中的一种关键技术, 有非常广阔的发展前景, 正在成为国内外太阳能热利用研究的一个热点.

适用于长周期的跨季节储热技术包括显热储热、潜热储热和热化学储热. 其中, 显热储热技术简单, 是目前最成熟且唯一得到较大规模商业示范的储热

技术. 根据储热材料和换热方式的不同, 显热储热技术又可以分为地下含水层储热、地下凿洞土壤储热、地下岩洞/矿井蓄水/岩石储热、及大型水箱储热等^[1,3]. 这些显热储热技术在国内外都得到了不同程度的示范应用. 但是, 显热储热技术具有储热容量大、热损失大、储热密度低(例如, 水在50℃温差下的储热密度约为0.2 GJ/m³)等缺点, 大规模应用受到一定制约. 潜热储热由于利用相变潜热从而具有较高的能量密度, 但是IEA SHC Task 32系列项目研究表明, 和显热储热相比, 潜热储热的实际储热密度和性能并没有显著提高^[3]. 相比于显热储热和潜热储热, 热化学储热具有储热密度高(0.7~3.0 GJ/m³)、长储热时间无热损等优点, 尤其适用于建筑采暖用、结构紧凑的跨季节储热^[1~8].

1 热化学储热原理及应用

热化学储热的技术原理是利用储热材料可逆化学反应的反应热进行储/释热. 储热阶段, 储热材料吸收热量, 分解为两种及以上易于分离的物质; 存储阶段, 将分解物分开保存, 避免相互反应造成能量损失; 释热阶段, 将分解物充分混合, 创造适宜条件使其发生化合反

引用格式: 马小琨, 徐超, 于子博, 等. 基于水合盐热化学吸附的储热技术. 科学通报, 2015, 60: 3569~3579

Ma X K, Xu C, Yu Z B, et al. A review of salt hydrate-based sorption technologies for long-term thermal energy storage (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3569~3579, doi: 10.1360/N972015-00572

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00572>

应, 释放存储的热能. 其基本流程及原理可由图1表示.

按照反应类型不同, 热化学储热技术又可以分成热化学吸附、热化学吸收和热化学反应储热. 热化学吸附和吸收储热区别于热化学反应储热, 储、释热过程中不发生物质分子结构的破坏与重组. 其释热原理为储热材料(吸附/收剂)对特定气体(被吸附/收剂)进行捕获和固定并释放反应热, 其实质为吸附/收剂分子与被吸附/收剂分子之间接触并形成强大的聚合力, 如范德华力、静电力、氢键等, 并释放能量^[9]. 通常热化学吸附是指吸附剂为固态的固/气反应对发生的储热反应; 热化学吸收是指吸收剂为液态的液/气反应对发生的储热反应.

应用于建筑采暖用的太阳能跨季节储热系统, 其储热材料需满足以下几方面的要求^[3,5,10-12]: (1) 在夏季太阳能集热器易于达到的温度范围内, 储热材料能充分吸热, 生成易于分离的两种产物, 实现太阳辐射热的存储; (2) 在冬季较低的温度条件下, 储热反应的两种产物能充分进行化合反应, 实现储热材料的循环重生, 并在此过程中释放热量, 用以建筑供暖; (3) 供热条件下, 储热材料具有与建筑供暖相匹配的热化学反应性能和良好的结构稳定性; (4) 储/释热反应过程对压力条件无过高要求; (5) 反应过程安全环保, 无有毒、腐蚀性气体产生; (6) 储热材料制备工艺成熟, 廉价易得.

关于热化学跨季节储热技术, 目前国内外的研究仍然处于基础研究阶段^[4-8]. 适用于热化学储热的材料主要有硅胶^[13-17]、沸石^[18-20]、NaOH溶液^[21,22]、金属氧化物^[23]、液氨^[24]和水合盐^[25-49]等. 尤其是水合盐热化学吸附储热技术, 由于满足以上对环境适应性、储热能力、环保标准、以及制备成本的要求, 其

图1 热化学储热原理示意图^[7]

Figure 1 Schematic diagram of thermochemical heat storage/release principles^[7]

储热特性和在建筑供暖方面的应用逐渐得到国际上的广泛关注和研究, 水合盐热化学吸附储热技术的基本原理如图2所示: 脱附过程中, 水合盐吸热分解为无水盐和水蒸气, 将热能存储为化学能; 而吸附过程中, 无水盐和水蒸气的化合反应, 又将化学能转化为热能. 因此, 在太阳能资源丰富的春、夏、秋季节, 可利用太阳能集热器加热空气, 对水合盐材料进行充热, 使其进行脱附过程, 并存储热量; 而进入供暖季, 对反应器通入常温冷湿空气, 无水盐结合水蒸气, 吸附过程进行, 释放热量用以建筑供暖, 并重新生成水合盐储热材料, 以供循环利用. 目前基于水合盐吸附的跨季节储热技术具有较低的成熟度, 研究仍然处于基础研究阶段, 主要涉及水合盐储热材料的选择和基础热分析、复合储热材料的性能研究、使用少量储热材料的反应器热性能实验研究、以及储热系统/反应器的数值分析等. 下面将对基于水合盐吸附的跨季节储热技术的研究现状进行系统地综述.

2 水合盐热化学储热材料研究

2.1 单体储热材料基础实验研究

储热材料的选择需要考虑材料的反应温度、反应热、反应速率、稳定性、成本等因素, 目前被普遍看好的水合盐储热材料主要有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[25-35], $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[25-31,36-41], $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[25-31,42-46], $\text{SrBr}_2 \cdot$

图2 (网络版彩色)水合盐储/释热过程示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of heat storage process of hydrate salts

$6\text{H}_2\text{O}$ ^[25-31,47-49], $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ^[25-31], $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[26,49]等. 表1提供了几种常见水合盐储热材料的反应特性及优劣势对比.

荷兰能源研究中心(ECN, Energy Research Center of the Netherlands)对 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 材料进行了较深入地系列研究^[32-35]. TG/DSC(热重分析/差式扫描量热, Thermogravimetric Analysis/Differential Scanning Calorimetry), XRD, SEM等热分析和结构表征方法被用来研究 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的脱附/吸附性能, 研究发现 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的吸附/脱附过程至少涉及3步反应过程, 且在150℃下可以完成大部分脱水, 材料储热密度达到2.2 GJ/m³, 是显热储热(水在60℃温差下)的9倍. 但是, 反应条件(蒸气分压力、温度、气体总压力等)对 MgSO_4 的放热吸水能力及反应速率影响较大, 常压运行时水蒸气分压力过低会导致 MgSO_4 丧失吸水能力; 低温运行条件下, MgSO_4 吸水放热进程缓慢, 无明显温升. 研究同时发现, 在一定条件下的脱附过程中 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 颗粒容易出现液化, 导致颗粒孔隙率的下降, 从而阻碍水蒸气的传输和大幅降低反应

速率. 结构表征表明中间产物 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在55℃以上继续脱附时由晶体结构变成无定形结构, 导致大幅度降低其吸水放热能力, 且脱附过程会使得材料颗粒内部形成微尺度裂纹. 类似地, 同为硫酸盐类水合物的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 也具有上述特性, 且其储热过程对温度要求更高, 150℃温度条件下脱水不完全.

ECN对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 材料也进行了较深入地系列研究^[36-41]. 使用XRD, TG/DSC等材料分析方法研究了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在不同条件下的脱附/吸附反应过程, 发现 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在150℃下脱水时涉及两步反应, 分别形成 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 且反应动力性能受反应温度和蒸气分压力的影响较大. 研究表明使用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 材料的储热反应器可能实现0.71 GJ/m³的储热密度, 且在低温运行条件下, 表现出优良的反应性能, 且相较于其他单体水合盐储热材料, 其综合性能较好, 具有非常优秀的应用前景. 但是, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 材料也存在一些问题: (1) 储热过程中, 138℃以上容易分解形成HCl, 导致材料损失及形成

表1 常见水合盐储热材料的反应特性对比

Table 1 Comparison of different hydrate salts

储热材料	储能密度 (GJ/m ³)	反应适宜温度	优势	劣势
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.47	储热: 122~150℃ 释热: 60℃ 反应床和湿空气温度至少达到35℃, 吸附过程才能进行	储热温度适宜, 理论储能密度最大; 吸附过程不易过度吸水液化	释热过程进行缓慢, 温升小; 脱附过程造成晶体结构破坏, 循环性差
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.12	储热: 115~130℃ 释热: 35℃ 反应床预热到50℃, 湿空气温度10℃条件下, 吸附过程顺利进行	实际储热密度大, 温升高, 循环性相对较好	储热过程138℃以上分解形成HCl; 室温下颗粒表面易过度吸水液化
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.44	储热: 180℃以上 释热: 80℃ 常温下吸水液化, 物质相态改变, 反应不稳定	储/释热过程温度高, 适用于高温储热	为避免常温下吸水液化, 储/释热过程均需要较高温度条件; 腐蚀性强
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.27	储热: 70~80℃以上 释热: 35℃ 饱和湿空气温度需达到29℃(水蒸气分压 4×10^5 Pa, 吸附过程才能进行)	储热温度低, 储能密度较大, 较不容易吸水液化	释热过程对温度和压力条件要求高; 成本高
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2.16	储热: 150℃以上 释热: 80℃ 吸附过程常温下不易进行	理论储能密度较高, 吸附过程不易过度吸水液化	储热过程在太阳能集热器易于达到的温度范围内脱水不完全; 释热过程不易进行, 温升小
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.20	储热: 105~115℃ 释热: 60℃ 60℃温度条件下, 吸附过程能顺利进行	循环性最好, 若干次储/释热循环后仍保持物性不变; 实际储热密度大	释热过程需要稍高温条件

腐蚀性物质; (2) 室温下 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 颗粒表面易过度吸水液化, 脱附后在颗粒表面形成致密层, 从而阻碍水蒸气的传输和大幅降低反应速率; (3) 脱附过程同样存在晶体形态的改变, 使得后续的吸水放热能力有所下降, 但下降幅度要远小于 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 材料。

Molenda 等人^[46]研究了不同蒸气分压力下的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 吸附-脱附过程的反应步骤、可逆性及稳定性。研究发现 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱附在不同的蒸气分压下显示了两种不同的反应步骤, 并提出了 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱附反应的蒸气分压力和反应温度的关联公式, 研究认为 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 材料适用于 180°C 及以上高温热源的储热, 但由于储热温度过高, 超出太阳能集热器易于达到的温度范围, 故该储热材料在太阳能跨季节储热领域的应用受到一定限制。且在释热过程中, 为避免 CaCl_2 过度吸水形成常温下呈液态的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 释热反应对温度条件也有较高要求。

Michel 等人^[47]研究了 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的储热特性及实际应用性能。储/释热过程均设置与实际运行工况相近的实验条件, 应用 TG/DSC 分析方法对 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 储热材料在实际建筑供暖应用中的特性进行了研究, 研究表明 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱附过程易于实现, 80°C 加热条件足以使 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 失去大部分结晶水转化为 $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且储能密度高。吸附过程中, SrBr_2 较 MgSO_4 受水蒸气分压力影响小, 也较不容易吸水液化, 表现出优良的反应性能和可循环性。但释热反应仍对饱和湿空气温度要求较高, 为使吸附反应顺利进行, 饱和湿空气温度至少需达到 29°C 。且 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 材料价格高, 用于建筑储热成本高。

N'Tsoukpoe 等人^[26]在近期的工作中对 125 种有储热潜力的水合盐进行了性能分析和筛查, 研究发现除上述水合盐外, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 材料也具有良好的储热性能, 尤其循环性优于上述被广泛研究的水合盐, 若干次储释热循环后仍保持物性参数不变。 60°C 条件下释热反应顺利进行, 放热量可达到 0.55 GJ/m^3 。但对于 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 材料在建筑储热上的应用报道尚少, 值得进一步研究。

2.2 复合储热材料基础实验研究

上述各种单体储热材料的研究表明, 使用单体储热材料面临一些技术难题: 水蒸气在颗粒尺度和反应器尺度的传输阻力大引起的传质问题, 储热材料的导热系数低导致的传热问题, 以及反应过程微

结构变化、过度吸水液化、材料分解等引起的性能下降和稳定性差等问题。将单体储热材料注入多孔基体材料形成复合储热材料为解决上述难题提供了新思路, 近年来水合盐复合储热材料正在得到越来越多的研究^[5,34,37,43-46,50-58]。

选择多孔基体材料时需要考虑如下因素^[50-52]: 基体材料应具有有利于水蒸气传输的孔结构, 可结合足够的储热材料从而实现复合材料的高能量密度, 导热性能好, 稳定性好, 价格便宜等。目前研究中选用的基体材料包括具有储热功能的沸石、硅胶、多孔玻璃、硅镁土、蛭石和不具有储热功能的膨胀石墨等。

Posern 和 Kaps^[53]测量了多孔硅镁土颗粒- MgSO_4 - MgCl_2 复合材料的吸附反应热。同时使用 MgSO_4 和 MgCl_2 是为了利用 MgSO_4 具有较高的液化相对湿度 (DRH) 而不容易液化和 MgCl_2 具有较快的吸水反应速度而保证材料吸附能力。结果表明, 这种复合材料的性能优于其中任意一种单体材料, 相对于 MgSO_4 具有更好的反应性能, 更快的释热反应速度和更大的温升, 相对于 MgCl_2 不易过度吸水液化, 从而保证了结构稳定性。

Whiting 等人^[55]对沸石- MgSO_4 复合材料进行了材料热分析研究, 研究中使用 TG/DSC 测试了复合材料的吸附-脱附性能, 表征了不同比例 MgSO_4 添加对于复合材料比表面积的影响, 并测试了多种具有不同微孔结构的沸石, MgSO_4 质量含量为 5 wt%~15 wt%。研究发现沸石微结构对复合材料的吸附/脱附性能有显著影响, Na-Y 和 H-Y 型沸石搭载 15% MgSO_4 的复合材料具有更好的储热性能。

Liu 等人^[45]采用蜂窝陶瓷作为基体材料, 对蜂窝陶瓷- CaCl_2 复合材料进行了吸附/脱附性能研究, 研究发现 CaCl_2 可以均匀地分布在蜂窝陶瓷的微孔中, 释热过程 CaCl_2 吸水有液化趋势, 但无滴漏, 表现出较好的吸附/脱附能力。且经过 20 个吸附/脱附循环测试, 复合材料的反应性能和微结构基本保持不变。

上述研究均发现基体材料以及所形成复合材料的微结构会对传热传质、反应动力性能及材料稳定性产生重要影响, 因此基体材料的选择和复合材料制备对储热材料的性能非常重要。

3 反应器分类及性能研究

3.1 反应器分类

除上述储热材料的基础性能研究外, 热化学储

热技术的实际应用还需要对反应器的充/放热性能进行深入研究. 针对已有的热化学吸附储热反应器, 按储热材料在反应器内是否固定可分为固定床反应器和动态反应器两种类型, 动态反应器又分为流化床反应器和动力辅助反应器两种. 表2提供了3种反应器的分类及实例示意图(图3~5). 目前, 研究最多的是填充少量储热材料的微/小型固定床反应器^[31~34,37,42,43,47,54~61].

3.2 反应器热性能实验研究

ECN^[31,37,58]使用 MgSO_4 和 MgCl_2 等储热材料, 测

试了填充40 g, 344 g, 3.5 kg, 及17 L单体储热材料等不同大小的固定床反应器的吸附/脱附性能. 研究显示, 25℃条件下 MgCl_2 反应器可以实现大于60℃的温度提升, 而 MgSO_4 反应器实现的温度提升小于10℃, 表明 MgCl_2 比 MgSO_4 具有更好的吸附放热性能. 但是由于 MgCl_2 易过度吸水液化, 使得反应器内的 MgCl_2 颗粒发生团聚, 降低反应器性能. 基于容量为17 L的 MgCl_2 堆积床反应器的热性能测试表明, 反应器可以持续40 h放热, 实际储热密度达到 0.5 GJ/m^3 , 研究同时发现反应器内的水蒸气传输对于系统性能有显著影响.

图3 (网络版彩图)整合气流通道反应器^[19]

Figure 3 (Color online) Integrated flow channel reactor^[19]

图4 普通循环流化床反应器^[60]

Figure 4 Ordinary circulating fluidized bed reactor^[60]

图 5 重力辅助反应器^[61]
Figure 5 Gravity assisted reactor^[61]

表 2 反应器分类
Table 2 Classification and comparison of reactors

反应器类型	适用条件及优劣势
固定床反应器, 包括: 普通堆积床反应器、整合气流通道反应器, 见图3	颗粒直径 ^[59] : 1.5~6.0 mm, 颗粒均匀 优势: 构造简单, 无辅助能耗 劣势: 导热性能差, 释热过程易造成反应器内热量积聚, 从而使反应器内部温度过高, 影响释热反应进程, 从而影响反应器性能和效率
流化床反应器, 包括: 普通流化床反应器(图4)、循环流化床反应器、气动输运反应器	颗粒直径: 0.5~6.0 mm, 对颗粒均匀性无要求 优势: 利用流体通过储热材料颗粒, 使颗粒处于悬浮运动状态, 进行吸附/脱附反应, 对进入其中的储热材料颗粒大小、均匀性等要求低, 反应物接触充分, 有良好的传热性能, 反应性能好 劣势: 磨损严重, 辅助能耗大
动力辅助反应器, 包括: 重力辅助反应器(图5)、扭力辅助反应器	颗粒直径: 1.0~5.0 mm, 颗粒较均匀 优势: 储热材料借助自身重力或外加动力与流体充分混合, 进行吸附/脱附反应, 多余的热量及时导出, 有较强的传热能力和较好的反应性能, 也适用于易吸水液化结晶的储热材料, 能耗少, 能效比高 劣势: 构造复杂, 成本较高, 并需要定期维护

Bertsch等人^[32]采用颗粒堆积床反应器, 研究了填充 MgSO_4 和 CuSO_4 储热颗粒的堆积床反应器(长20 cm×直径3.5 cm)的吸水放热性能. 实验中测试了不同的温度和水蒸气分压力. 结果表明, 反应器吸水过程水蒸气传输阻力逐渐增大, 反应速度逐渐下降, 且提高水蒸气分压力可以显著提高反应速度和材料吸水能力. 使用相同的反应器, Kerskes等人^[33]继续研究了填充两种复合储热材料(沸石颗粒+5 wt% MgSO_4 和42 wt% CaCl_2 +膨润土)颗粒的反应器吸水放热性能, 发现复合材料中的水合盐比单体水合盐的反应速度更快.

Hongois等人^[56]使用填充200 g直径为2 mm的沸

石- MgSO_4 复合材料颗粒的堆积床反应器, 研究了反应器在不同条件下的吸附放热性能. 研究发现添加15 wt% MgSO_4 复合材料的反应器实现了 0.6 GJ/m^3 的储热密度, 为理论储能密度的45%, 且储能密度在3个充放热循环后保持不变. Mette等人^[57]测试了填充沸石+9 wt% MgSO_4 +1%LiBr复合材料反应器的吸水放热性能, 反应器体积约130 mL. 实验中发现复合材料的吸水能力和沸石相比没有提高, 其原因为沸石中的部分孔被盐堵住, 降低了沸石的吸水能力.

Michel等人^[47]研究了填充 SrBr_2 和 SrBr_2 +5 wt%多孔蛭石黏接复合材料的反应器的等温吸附性能, 反应器尺寸为长46.7 cm×直径10 cm, 并通过测试不同

大小材料颗粒、测量反应动力参数和反应器渗透率等来分析反应器内的蒸气传输特性。结果发现由于具有有利于水蒸气传输的颗粒间空间结构,使用大颗粒单体 SrBr_2 材料的反应速度比使用小颗粒的快,同时发现添加5 wt%多孔蛭石并未能有效改善空隙结构,反而对水蒸气传输和反应速度有阻碍作用。

Liu等人^[45]先后研究了应用WSS蜂窝陶瓷基体(长10 cm×宽10 cm×高20 cm)搭载22.4 wt% CaCl_2 和9.6 wt% LiCl 的反应器在不同温度和湿空气流速下反应的热性能。结果表明搭载不同储热材料的反应器反应温度不同, CaCl_2 需80~120℃条件下才能有效吸水放热,而 LiCl 在60℃条件下就能够连续5 h吸水放热。其次,搭载不同储热材料的反应器对湿空气流速的响应性能不同,搭载 CaCl_2 反应器出口温度对湿空气流速十分敏感,而 LiCl 反应器出口温度随空气流速升高几乎保持不变。这是由于 LiCl 较 CaCl_2 具有更高的导热系数,湿空气流速增加、放热进程加快导致的固侧放热量增加能及时传至气侧被加速流动的流体带走,不会对反应器温度造成影响。

4 反应器数值模拟及性能评价方法研究

4.1 反应器数值模拟研究

过去的水合盐吸附储热技术研究主要是基于实验方法,但是仅通过实验方法难以深入揭示材料颗粒尺度以及反应器尺度的热质传输机理及与之耦合的热化学动力学特性,部分学者对反应器内的热质传输和热化学反应过程进行了初步的数值研究^[40,47,48,59,62~72]。

Puri课题组^[62,63]针对填充 MgSO_4 储热材料的封闭空间的充热过程和放热过程建立了二维数值模型进行研究,模型中采用固体-气体温度平衡假设,且忽略流体和固体的对流传热和传质阻力,热化学反应采用一步反应假设,边界条件采用简单的常热流边界。Rubino和de Boer^[40]开发二维模型研究了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应器的吸水放热过程,建模时采用宏观多孔介质理论,忽略颗粒内部热质传输过程并采用固体-气体温度平衡假设,热化学反应考虑了两步反应过程。

Lahmidi等人^[48]针对填充 SrBr_2 -膨胀石墨复合材料的反应器建立了一维模型进行性能研究,模型中同样采用固体-气体温度平衡假设,没有考虑反应速度和微结构内蒸气传输。Michel等人^[47]针对 SrBr_2 堆

积床反应器建立了一维界面反应(sharp front)模型。模型中假设存在一个快速的反应界面,反应只在界面发生,随着反应进行界面发生移动,模型中只考虑传质而忽略传热,反应器温度为恒定。

Michel等人^[72]在最新的研究成果中引进二维模型,借助商用软件Comsol对储热材料为 SrBr_2 的开口和闭口反应器释热过程进行了模拟,并对反应结果进行了对比。传热模型考虑了床体内的对流和导热,质量传递遵循达西定律。对于闭口反应器,影响释热进程的主要因素是床体的导热性能,导热系数低直接导致床体温度急剧升高,可逆反应达到化学平衡,从而抑制放热反应持续进行,模拟结果表明床体导热率增加1倍,反应时间减少14%。对于开口反应器,传质速率是影响释热进程的主要因素,提高床体孔隙率可缩短反应时间,孔隙率增大1倍,反应时间约减少50%。

4.2 性能评价方法研究

针对水合盐储热系统储/释热过程能量利用特点,基于热力学第一和第二定律的性能评价方法也在不断完善^[64,65,73,74]。现有性能评价方法分为能量分析法和焓分析法两类,利用这两类方法进行性能评价的基本效率定义如表3所示。

Caliskan等人^[73]提供了用能量分析法和焓分析法评价储热系统的总体思路,分别从能量转化效率、焓效率、环境影响评估和可持续性评价4个角度对现有储热系统,即显热储热、潜热储热和热化学储热系统,进行了评价和对比。此外,Caliskan等人^[74]还针对其设计的一套热化学反应储热与显热储热相结合的建筑供暖系统采用能量分析法和焓分析法对系统中各元件的能量转化效率进行了具体描述。Abedin和Rosen^[65]针对热化学反应储热系统的特点,提出了能量分析法和焓分析法评价能量转化效率和热性能的表达式,并分别对以 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为储热材料的闭式反应系统和以沸石为储热材料的开式能量系统充放热过程进行了实例计算^[64]。

但Caliskan等人^[74]提出的评价方法针对能量在储热系统各个元件转化情况,只提供了效率评价的思路和普适表达,其中环境因素及运行工况对储热效率的影响尚不能清晰解释。而Abedin和Rosen^[65]提出的效率评价方法虽能具体描述热化学反应储热方法储/释热过程中能量的转化效率,但在计算实例

表 3 能量分析法和焓分析法性能评价表达式^{a)}

Table 3 Energy and exergy efficiencies of different processes

评价方法	评价过程	效率表达
能量分析法	储热过程	$\eta_c = \frac{\Delta H_{\text{reac}}}{m_c C_{\text{pw}}(T_1 - T_2)}$
	释热过程	$\eta_d = \frac{m_d C_{\text{pw}}(T_4 - T_3)}{\Delta H_{\text{reac}}}$
	储/释热过程	$\eta_o = \frac{m_d C_{\text{pw}}(T_4 - T_3)}{m_c C_{\text{pw}}(T_1 - T_2)}$
焓分析法	储热过程	$\psi_c = \frac{\Delta \zeta_{\text{reac}}}{m_c [h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2)]}$
	释热过程	$\psi_d = \frac{m_d [h_4 - h_3 - T_0(s_4 - s_3)]}{\Delta \zeta_{\text{reac}}}$
	储/释热过程	$\psi_o = \frac{m_d [h_4 - h_3 - T_0(s_4 - s_3)]}{m_c [h_1 - h_2 - T_0(s_1 - s_2)]}$

a) ΔH_{reac} 为储热材料化学反应焓变; mC_{pw} 为工作流体质量与定压热容的乘积; $\Delta \zeta_{\text{reac}}$ 为储热材料化学反应焓变; h 为工作流体的焓; s 为工作流体的熵; T 为工作流体温度. 各下标的含义如下: 0 为环境状态; 1 为储热过程工作流体入口状态; 2 为储热过程工作流体出口状态; 3 为释热过程工作流体入口状态; 4 为释热过程工作流体出口状态

中, 同样未考虑环境因素对储/释热反应热效率带来的影响, 无法准确揭示不同运行工况下系统效率的变化情况, 针对特定的储热介质和运行工况还需结合化学反应特性具体计算. 且上述性能评价方法研究并未对具体储热材料的实际化学反应特性加以考虑.

5 结论

热化学储热技术具有储热密度高、长时间储热无

热损等优点, 适用于 80~150℃ 的低温余热利用过程, 尤其适用于建筑采暖用、结构紧凑的太阳能跨季节储热. 基于水合盐热化学吸附的跨季节储热技术不仅具有适宜的温度响应区间, 更具有突出的环境友好性, 因而受到广泛关注. 本文详述了水合盐热化学吸附储热技术的研究现状. 虽然目前该技术的成熟度仍然较低, 但是使用 MgSO_4 , MgCl_2 等无机盐的复合储热材料的固定床反应器体现了较好的综合性能, 该技术体现了广泛的应用前景. 目前研究表明该技术具有如下特点: 该技术涉及与多步吸附/脱附热化学反应耦合的多孔、多尺度、非稳态传热传质过程, 且传热传质是影响储热材料热化学反应动力性能、材料稳定性及反应器总体性能的主要因素; 热化学反应动力性能与储热材料微结构、系统运行条件和反应器结构密切相关; 使用复合储热材料有望有效改善单体储热材料的物理/化学稳定性不足等问题, 且复合材料微结构会对传热传质、反应动力性能及材料稳定性产生重要影响. 因此, 对储热材料进行深入的机理研究和微结构优化是提高储热材料热质传输能力、反应动力性能和物理/化学稳定性的根本前提, 也是当前水合盐热化学吸附储热技术研究的首要工作. 而进行反应器结构创新和优化研究从而保证反应器的稳定和高效率运行是反应器研究的首要目标. 随着储热材料和反应器研究的不断突破, 储热系统与传统供暖系统的结合、与建筑热性能的匹配、全系统能效分析等实际应用问题也将成为水合盐热化学吸附跨季节储热技术的重要研究方向.

参考文献

- Xu J, Wang R Z, Li Y. A review of available technologies for seasonal thermal energy storage. *Sol Energy*, 2014, 103: 610–638
- Yu N, Wang R Z, Wang L W. Sorption thermal storage for solar energy. *Prog Energ Combust Sci*, 2013, 39: 489–514
- Pinel P, Cruickshank C A, Beausoleil-Morrison I, et al. A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications. *Renew Sust Energ Rev*, 2011, 15: 3341–3359
- N'Tsoukpoe K E, Liu H, Le Pierrès N, et al. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renew Sust Energ Rev*, 2009, 13: 2385–2396
- Tatsidjodoung P, Le Pierrès N, Luo L. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications. *Renew Sust Energ Rev*, 2013, 18: 327–349
- Cot-Gores J, Castell A, Cabeza L F. Thermochemical energy storage and conversion: A state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16: 5207–5224
- Ding Y, Riffat S B. Thermochemical energy storage technologies for building applications: A state-of-the-art review. *Int J Low-Carbon Technol*, 2013, 8: 106–116
- Pauken M, Emis N, Watkins B. Thermal energy storage technology developments. In: *AIP Conference Proceedings*. New Mexico: AIP Publishing, 2007. 412–420

- 9 Srivastava N C, Eames I W. A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. *Appl Therm Eng*, 1998, 18: 707–714
- 10 Haji Abedin A. Thermochemical energy storage systems: Modelling, analysis and design. Dissertation for Masteral Degree. Oshawa: University of Ontario, 2010
- 11 Abedin A H, Rosen M A. A critical review of thermochemical energy storage systems. *Open Renew Energ J*, 2011, 4: 42–46
- 12 Bales C, Gantenbein P, Hauer A, et al. Thermal properties of materials for thermo-chemical storage of solar heat. In: Bales C, ed. A Report of IEA Solar Heating and Cooling Programme-Task 32. Borlänge: Solar Energy Research Center, 2005
- 13 Bales C, Gantenbein P, Jaenig D, et al. Laboratory tests of chemical reactions and prototype sorption storage units. In: Bales C, ed. A Report of IEA Solar Heating and Cooling Programme-Task 32. Borlänge: Solar Energy Research Center, 2008
- 14 Gartler G, Jähnig D, Purkarthofer G, et al. Development of a high energy density sorption storage system. In: Proceedings of the EuroSun. Freiburg: EuroSun Press, 2004
- 15 Hauer A. Adsorption Systems for TES—Design and Demonstration Projects. In: Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption. Netherlands: Springer Netherlands Press, 2007. 409–427
- 16 Jähnig D, Hausner R, Wagner W, et al. Thermo-chemical storage for solar space heating in single-family house. In: Proceeding of Ecstock Conference. New Jersey, 2006
- 17 Knez Z, Novak Z. Adsorption of water vapor on silica, alumina, and their mixed oxide aerogels. *J Chem Eng Data*, 2001, 46: 858–860
- 18 Hauer A. Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications. In: Proceedings of 3rd Workshop of Annex. 2002, 17. 1–2
- 19 Mette B, Kerskes H, Drück H, et al. Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X. *Int J Heat Mass Transf*, 2014, 71: 555–561
- 20 Gorbach A, Stegmaier M, Eigenberger G. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A—Equilibria and kinetics. *Adsorption*, 2004, 10: 29–46
- 21 Weber R, Dorer V. Long-term heat storage with NaOH. *Vacuum*, 2008, 82: 708–716
- 22 Mette B, Kerskes H, Drück H, et al. New highly efficient regeneration process for thermochemical energy storage. *Appl Energy*, 2013, 109: 352–359
- 23 Visscher K, Veldhuis J B J. Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable energy system. In: Ninth International IBPSA Conference. Montréal, 2005
- 24 Dunn R, Lovegrove K, Burgess G. A review of ammonia-based thermochemical energy storage for concentrating solar power. In: Proceedings of the IEEE. New York: IEEE Press, 2012, 100. 391–400
- 25 Trausel F, de Jong A J, Cuypers R. A review on the properties of salt hydrates for thermochemical storage. *Energy Procedia*, 2014, 48: 447–452
- 26 N'Tsoukpoe K E, Schmidt T, Rammelberg H U, et al. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Appl Energy*, 2014, 124: 1–16
- 27 Aydin D, Casey S P, Riffat S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renew Sust Energ Rev*, 2015, 41: 356–367
- 28 Van Essen V M, Gores J C, Bleijendaal L P J, et al. Characterization of Salt Hydrates for Compact Seasonal Thermochemical Storage. In: ASME 2009 3rd International Conference on Energy Sustainability collocated with the Heat Transfer and InterPACK09 Conferences. California: ASME Press, 2009. 825–830
- 29 Van Essen V M, Bleijendaal L P J, Kikkert B W J, et al. Development of a compact heat storage system based on salt hydrates. In: Proceedings of the EuroSun. Freiburg: EuroSun Press, 2010
- 30 Van Essen V M, Zondag H A, Gores J C, et al. Characterization of MgSO_4 hydrate for thermochemical seasonal heat storage. *J Sol Energy Eng*, 2009, 131: 041014
- 31 Ferchaud C J, Zondag H A, Veldhuis J B J, et al. Study of the reversible water vapour sorption process of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under the conditions of seasonal solar heat storage. *J Phys Conf Ser*, 2012, 395: 012069
- 32 Bertsch F, Mette B, Asenbeck S, et al. Low temperature chemical heat storage—An investigation of hydration reactions. In: Proceedings of the Effstock Conference. Stockholm, 2009
- 33 Kerskes H, Mette B, Asenbeck S, et al. Experimental and numerical investigations on thermo-chemical heat storage. In: Proceedings of the EuroSun. Freiburg: EuroSun Press, 2010
- 34 Van Essen V M, Zondag H A, Schuitema R, et al. Materials for thermochemical storage: Characterization of magnesium sulfate. In: Proceedings Eurosun. Freiburg: EuroSun Press, 2008
- 35 Zondag H A, Van Essen M, Bleijendaal L, et al. Comparison of reactor concepts for thermochemical storage of solar heat. In: Proceeding of the 3rd International Renewable Energy Storage Conference. Berlin, 2008
- 36 Opel O, Rammelberg H U, Gérard M, et al. Thermochemical storage materials research-TGA/DSC-hydration studies. In: Proceedings of the International Conference for Sustainable Energy Storage, 2011. 21–24

- 37 Zondag H A, Kikkert B W J, Smeding S, et al. Thermochemical seasonal solar heat storage with $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: First upscaling of the reactor. In: Proceedings of the IC-SES Conference. Petten, 2011
- 38 Zondag H A, Van Essen V M, Bleijendaal L P J, et al. Application of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for thermochemical seasonal solar heat storage. In: Proceedings of the 5th International Renewable Energy Storage Conference Berlin, 2010. 22–24
- 39 Ferchaud C J, Zondag H, Rubino A, et al. Seasonal sorption heat storage—Research on thermochemical materials and storage performance. In: Heat Powered Cycles Conference. Bristol, 2012
- 40 Rubino A, de Boer R. Seasonal storage of solar energy: Reactor modeling. In: Proceedings of the 10th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids. Delft, 2012
- 41 Pilar R, Svoboda L, Honcova P, et al. Study of magnesium chloride hexahydrate as heat storage material. *Thermochim Acta*, 2012, 546: 81–86
- 42 Jänchen J, Ackermann D, Weiler E, et al. Calorimetric investigation on zeolites, AlPO_4 's and CaCl_2 impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. *Thermochim Acta*, 2005, 434: 37–41
- 43 Stach H, Mugele J, Jänchen J, et al. Influence of cycle temperatures on the thermochemical heat storage densities in the systems water/microporous and water/mesoporous adsorbents. *Adsorption*, 2005, 11: 393–404
- 44 Yu N, Wang R Z, Wang L W, et al. Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage. *Chem Eng Sci*, 2014, 111: 73–84
- 45 Liu H, Nagano K, Sugiyama D, et al. Honeycomb filters made from mesoporous composite material for an open sorption thermal energy storage system to store low-temperature industrial waste heat. *Int J Heat Mass Transf*, 2013, 65: 471–480
- 46 Molenda M, Stengler J, Linder M, et al. Reversible hydration behavior of CaCl_2 at high H_2O partial pressures for thermochemical energy storage. *Thermochim Acta*, 2013, 560: 76–81
- 47 Michel B, Mazet N, Mauran S, et al. Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed. *Energy*, 2012, 47: 553–563
- 48 Lahmidi H, Mauran S, Goetz V. Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems. *Sol Energy*, 2006, 80: 883–893
- 49 Mauran S, Lahmidi H, Goetz V. Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kW h by a solid/gas reaction. *Sol Energy*, 2008, 82: 623–636
- 50 Aristov Y I. New family of solid sorbents for adsorptive cooling: Material scientist approach. *J Eng Thermophys*, 2007, 16: 63–72
- 51 Solé A, Fontanet X, Barreneche C, et al. Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage. *Sol Energy*, 2013, 97: 398–404
- 52 Gordeeva L G, Aristov Y I. Composites ‘salt inside porous matrix’ for adsorption heat transformation: A current state-of-the-art and new trends. *Int J Low-Carbon Tech*, 2012, 7: 288–302
- 53 Posern K, Kaps C. Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO_4 and MgCl_2 . *Thermochim Acta*, 2010, 502: 73–76
- 54 Cuypers R, Maraz N, Eversdijk J, et al. Development of a seasonal thermochemical storage system. *Energy Procedia*, 2012, 30: 207–214
- 55 Whiting G, Grondin D, Bennici S, et al. Heats of water sorption studies on zeolite- MgSO_4 composites as potential thermochemical heat storage materials. *Sol Energy Mat Solar Cells*, 2013, 112: 112–119
- 56 Hongois S, Kuznik F, Stevens P, et al. Development and characterisation of a new MgSO_4 -zeolite composite for long-term thermal energy storage. *Sol Energy Mat Sol Cells*, 2011, 95: 1831–1837
- 57 Mette B, Kerskes H, Drück H. Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications—Selected examples. *Energy Procedia*, 2012, 30: 321–330
- 58 Zondag H, Kikkert B, Smeding S, et al. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Appl Energy*, 2013, 109: 360–365
- 59 de Miguel S Á, Gonzalez-Aguilar J, Romero M. 100-Wh multi-purpose particle reactor for thermochemical heat storage in concentrating solar power plants. *Energy Procedia*, 2014, 49: 676–683
- 60 Hajji A, Khalloufi S. Improving the performance of adsorption heat exchangers using a finned structure. *Int J Heat Mass Transf*, 1996, 39: 1677–1686
- 61 Kerskes H, Mette B, Bertsch F, et al. Development of a thermo-chemical energy storage for solar thermal applications. In: ISES Solar World Congress. Kassel, 2011
- 62 Balasubramanian G, Ghommem M, Hajj M R, et al. Modeling of thermochemical energy storage by salt hydrates. *Int J Heat Mass Transf*, 2010, 53: 5700–5706
- 63 Ghommem M, Balasubramanian G, Hajj M R, et al. Release of stored thermochemical energy from dehydrated salts. *Int J Heat Mass Transf*, 2011, 54: 4856–4863

- 64 Abedin A H, Rosen M A. Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons. *Energy*, 2012, 41: 83–92
- 65 Abedin A H, Rosen M A. Assessment of a closed thermochemical energy storage using energy and exergy methods. *Appl Energy*, 2012, 93: 18–23
- 66 Lu H B, Mazet N, Spinner B. Modelling of gas-solid reaction—Coupling of heat and mass transfer with chemical reaction. *Chem Eng Sci*, 1996, 51: 3829–3845
- 67 Kerskes H, Mette B, Bertsch F, et al. Chemical energy storage using reversible solid/gas-reactions (CWS)—Results of the research project. *Energy Procedia*, 2012, 30: 294–304
- 68 Zondag H A, Van Essen V, Schuitema R, et al. Engineering assessment of reactor designs for thermochemical storage of solar heat. In: *Proceeding of Effstock Conference*. Stockholm, 2009
- 69 Mette B, Kerskes H, Drück H. Experimental and numerical investigations of different reactor concepts for thermochemical energy storage. *Energy Procedia*, 2014, 57: 2380–2389
- 70 Mette B, Kerskes H, Drück H. Process and reactor design for thermo-chemical energy stores. In: *ISES Solar World Congress*. Kassel, 2011
- 71 Liu H Z, Nagano K, Sugiyama D, et al. A composite mesoporous material for an open sorption thermal energy storage system. In: *Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference*. Kyoto, 2014
- 72 Michel B, Neveu P, Mazet N. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy*, 2014, 72: 702–716
- 73 Caliskan H, Dincer I, Hepbasli A. Thermodynamic analyses and assessments of various thermal energy storage systems for buildings. *Energy Conv Manag*, 2012, 62: 109–122
- 74 Caliskan H, Dincer I, Hepbasli A. Energy and exergy analyses of combined thermochemical and sensible thermal energy storage systems for building heating applications. *Energ Buildings*, 2012, 48: 103–111

A review of salt hydrate-based sorption technologies for long-term thermal energy storage

MA XiaoKun, XU Chao, YU ZiBo & JU Xing

School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Thermochemical heat storage appears to be an attractive alternative solution for long-term heat storage, as it offers large energy capacity and negligible heat loss during long-term storage. Salt hydrate-based sorption is a typical thermochemical heat storage technology, and has become a new research hotspot for long-term thermal storage. It is featured by combined beneficial parameters such as low cost, benign environmental impact, high energy density, and safety operation. In this paper, the advances in the salt hydrate-based sorption technology for long-term heat storage are comprehensively reviewed. Special attentions are paid on the research of sorption properties of pure hydrate salts and composite materials, thermal performance of various sorption reactors, numerical investigation and performance evaluation of the sorption reactor and the whole thermochemical storage system. Finally, based on the understanding of the state of the art, characteristics of the salt hydrates-based seasonal thermochemical storage technology are summarized and the future research directions are discussed.

seasonal thermal energy storage, thermochemical heat storage, salt hydrates, composite materials, reactor

doi: 10.1360/N972015-00572