

吸收式化学蓄能的研究综述

杨启超, 张晓灵, 王馨, 李先庭, 石文星*

清华大学建筑学院建筑技术科学系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: wxshi@mail.tsinghua.edu.cn

2010-11-01 收稿, 2011-02-24 接受

国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB227305)

摘要 吸收式化学蓄能是一种具有蓄能密度高、热损失小的热能储存技术, 在太阳能等可再生能源的有效利用、工业余热及冷热电联供系统的余热等中低品位能源利用领域具有良好的应用前景. 介绍了吸收式化学蓄能技术的基本原理和特点, 归纳和总结了国内外对吸收式化学蓄能在工质对遴选、系统和循环研究及样机研发等方面的研究现状和进展, 并提出了此项技术需要进一步研究和解决的关键技术问题.

关键词

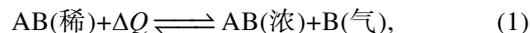
吸收式
化学蓄能
循环
工质对
系统

蓄能技术是用可解决能源供给和需求之间在时间和强度上的不匹配矛盾, 是提高能源利用率的一种手段, 也是一种重要的节能方式. 作为未来具有巨大发展潜力的太阳能等可再生能源, 由于其具有周期性、随机性、低密度、低品位的供能特点, 蓄能技术在其利用过程中将发挥至关重要的作用. 在各种热能蓄存技术中, 显热和潜热(相变)蓄能技术是最为广泛研究和应用的蓄能技术, 其发展也较为成熟, 而热化学蓄能技术目前则处于理论探索和实验室研究阶段. 作为热化学蓄能技术的一种, 基于吸收原理的化学溶液蓄能技术具有蓄能密度高、热损失小、可以利用低品位热能驱动(如太阳能、工业余热、冷热电联供系统排烟余热等), 并采用如溴化锂溶液、氨水等环保型工质对等优点, 对提高能源效率和保护环境都具有重要意义, 因此也吸引了越来越多的研究者的兴趣和关注. 欧盟和国际能源组织就开展了全球范围的合作研究, 如国际能源组织(IEA)的太阳能供热供冷计划中的 IEA-TASK 32 课题就是为低能耗建筑的供冷和供热寻找合适的蓄能方案, 其中就涉及研发吸收式化学蓄能技术^[1].

1 基本原理

吸收式化学蓄能是热化学蓄能的一种形式, 它

是通过蓄能工质对之间结合能的可逆变化来蓄存和释放能量的, 其基本原理可以用下面的可逆反应式来表示:



其中, AB 是两种物质混合形成的二元溶液, 称之为工质对, 其中 A 为吸收剂, B 为制冷剂(即被吸收物). 若按制冷剂进行分类, 水系工质对和氨系工质对溶液稀浓的表征不同, 在水系工质对中, 作为制冷剂的水的质量含量高时为稀溶液, 而氨系工质对的表征则与其相反. 为叙述方便, 这里以溴化锂溶液为例阐述其原理, 如公式(1)所示, 解吸过程是充能过程, 稀溶液 AB(稀)吸收外部热量 ΔQ 而成为浓溶液 AB(浓)和气态制冷剂 B, 分别储存浓溶液 AB(浓)和经冷凝后的液态制冷剂 B, 完成充能过程. 吸收过程为释能过程, 储存的液态制冷剂 B 流经蒸发器吸热气化后, 在吸收器内与浓溶液 AB(浓)发生吸收反应重新生成稀溶液 AB(稀), 吸收过程一般为放热过程. 充能与释能过程反复循环, 根据用户侧的用能需求, 可利用蒸发器产生的冷量用于供冷或利用吸收器产生的热量用于供热. 在此能量转换与储存过程中, 伴随有物质的状态和浓度变化, 因此, 能量是以物质化学潜能的形式来蓄存的.

英文引用格式: Yang Q C, Zhang X L, Wang X, et al. Review on absorption thermal energy storage technologies (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 669-678, doi: 10.1360/972010-2020

吸收式化学蓄能系统可分为开式和闭式系统^[2]. 开式系统是在大气压力下工作, 一种形式是制冷剂(水)直接进入蒸发器内蒸发产生冷量, 产生的水蒸气被工作溶液吸收后进入再生器内被加热解吸, 分离出的水蒸气直接排向外部环境^[3]. 另外一种更常见的开式系统是溶液除湿系统^[4], 利用浓溶液与被处理空气直接接触, 空气中的水蒸汽被浓溶液吸收, 从而实现对空气的除湿. 闭式吸收式化学蓄能系统的工质对在封闭系统中循环工作, 需经历反复的解吸和吸收等过程, 通过换热设备与外界环境进行热量交换, 从而达到供冷或供热的目的. 一般情况下闭式系统比开式系统需要更高的解吸温度, 可用于供冷或供热, 而开式系统常用于除湿.

以溴化锂溶液为工质对的典型闭式吸收式化学蓄能系统的工作原理如图1所示. 充能时, 来自稀溶液罐中的稀溶液进入解吸器(又称为发生器), 在外部驱动热源的加热下解吸出制冷剂蒸气, 制冷剂蒸气在冷凝器中凝结, 凝结热可以通过冷却塔排放至周围环境或提供给供热用户, 冷凝后的制冷剂以液态形式储存在制冷剂罐内, 而解吸后的浓溶液则储存在浓溶液罐内. 在释能阶段, 储存在制冷剂罐的液态制冷剂进入蒸发器气化, 其制冷剂蒸气与来自浓溶液罐的浓溶液在吸收器内接触发生吸收反应而放出热量. 充能与释能过程的切换通过安装在系统中的控制阀来实现. 根据用户侧的用能需求和系统设计形式, 在蒸发器侧产生的冷效应可用于供冷, 而吸收器放出的热量可用于供热. 闭式吸收式化学蓄能的工作方式与间歇工作的吸收式制冷机类似, 即介质

轮流地受到加热和冷却, 而连续工作的吸收式制冷机则没有这样的内部蓄能功能.

吸收式化学蓄能主要有以下特点: (1) 蓄存温度接近环境温度, 可在常温下无限期储存, 适合于长周期蓄能; (2) 可利用多种形式的驱动能量形式, 如太阳能、工业余热、电力等; (3) 供能形式多样, 可按照用户需求将溶液潜能转化为冷能、热能或除湿能; (4) 释能速率大, 可快速适应负荷需求; (5) 采用环保型工作介质, 如氨水和溴化锂溶液等, GWP 和 ODP 值都很低.

2 技术进展

2.1 工质对遴选

吸收式化学蓄能系统的性能及能否得到成功应用在很大程度上取决于工质对的选用, 合适的工质对不仅能有效地利用不同品位的驱动源, 而且蓄能时热损失小, 蓄能密度和蓄能效率高, 用能时能快速释能, 以满足用户侧的负荷需求. 工质对的热力特性对系统的蓄能密度、效率等性能参数以及设备材料和一次性投资等影响很大, 还需根据实际驱动源的形式和温度的高低选择适宜的工质对, 并根据实际用能(供热或供冷)需求选择蓄能循环流程, 才能有效发挥此类蓄能系统的作用.

对于采用不同工质对的闭式吸收式化学蓄能系统, 其应用范围和工作特性也不同. 目前研究和采用的吸收式化学蓄能工质对大多是吸收式制冷机的工质对, 最常用的是溴化锂溶液和氨水溶液. 由于水的气化潜热大^[5], 因此以水作为制冷剂的工质对具有一定优势, 故目前对水系工质对的研究较多, 如 $H_2O-LiBr$ ^[6], $H_2O-NaOH$ ^[7], $H_2O-LiCl$ ^[8, 9]等. 但采用水系工质对要求系统的蒸发温度需在 $0^{\circ}C$ 以上, 因此在低温制冷系统中需采用蒸发温度更低的制冷剂, 如氨水溶液等. 常规吸收式制冷机采用水系工质对时应尽量避免溶液结晶带来的危险, 而在吸收式蓄能系统中, 采用晶体蓄存能有效地提高蓄能密度, 现在有学者开始研究带有晶体的闭式吸收式蓄能系统^[10]. 此外, 为克服传统工质对(氨水和溴化锂溶液)的固有缺点以及提高吸收式制冷机的性能, 研究人员对其他类型工质对开展了广泛研究, 包括氟利昂系和醇系等, 但目前这两类吸收式工质在吸收式化学蓄能系统中的应用性研究还较匮乏, 且缺乏系统的蓄能工质对遴选机理和方法的相关研究. 而对于

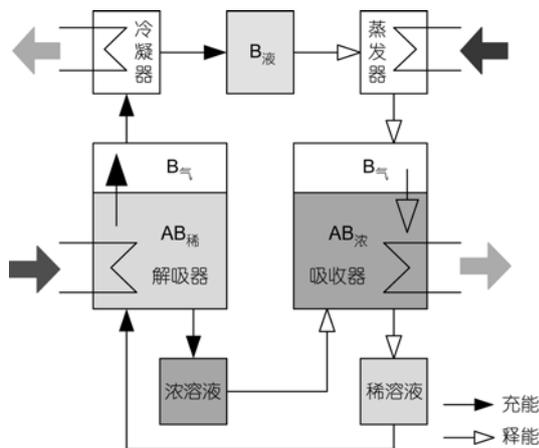


图1 闭式吸收式化学蓄能的基本原理

开式吸收式化学蓄能系统, 由于工作溶液与环境直接接触, 因此只有环境友好的水系工质对才可以采用, 如 $\text{H}_2\text{O-LiCl}$, $\text{H}_2\text{O-CaCl}_2$, $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ 等。

与吸收式制冷机类似, 选择蓄能工质对时需遵循一定的技术、经济和生态准则^[11]:

- (1) 环境可接受性: GWP 和 ODP 值低;
- (2) 吸收剂和制冷剂的沸点差大: 可省却精馏设备, 易于分离(解吸);
- (3) 优良的热物理性质: 压力适中, 热力系数高;
- (4) 高吸收性: 吸收剂吸收制冷剂的能力强, 避免发生结晶危险;
- (5) 热稳定性和化学稳定性好, 无腐蚀性, 无毒, 使用安全可靠;
- (6) 传热性和流动性好: 使系统结构紧凑, 流动损失小;
- (7) 价格低, 来源广, 降低费用。

此外, 为提高吸收式化学蓄能系统的蓄能密度和效率, 还要求工质对具有以下特征:

- (1) 制冷剂气化潜热大, 以减小蓄存罐体积, 获得更高的蓄能密度;
- (2) 当系统用于供热时, 吸收反应热大, 在制取相同热量时减少工质的循环量;
- (3) 溶解度大, 可利用溶液较宽范围的浓度差以提高蓄能密度;
- (4) 应用于太阳能领域时, 解吸温度应尽量低, 以利于提高集热器效率。

对于特定的应用系统, 很难找到符合所有条件的吸收式工质对, 因此必须根据系统的主要要求选择合适的工质对。

2.2 系统和循环研究

吸收式化学蓄能系统可以利用多种形式的驱动能量, 既可以利用太阳能、工业余热及冷热电联产系统的排烟等中低品位热源, 也可以利用蒸气压缩式压缩机的压缩热和热泵系统的冷凝热作为驱动热源来构建混合蓄能系统^[12], 并有单效、双效以及多级等不同循环形式。

(1) 中低品位热能驱动型. 中低品位热能是吸收式化学蓄能最常见的驱动热源, 由太阳能、工业余热及冷热电联供系统排烟直接提供解吸器所需的解吸热, 此类系统首先在 20 世纪 70 年代末应用于太阳能制冷空调领域. 为解决太阳能供能与冷负荷的不

平衡问题及提高太阳能的利用率, 提出了在吸收式制冷系统中蓄存制冷剂的技术思路^[13,14]. 图 2 示出了带储液罐的太阳能驱动的单效溴化锂吸收式制冷系统的基本原理^[13], 在冷凝器后配置制冷剂储液罐来储存液态制冷剂, 同时在吸收器侧设置溶液储存罐, 来蓄存溶液并保证吸收剂浓度在允许范围内^[11,13]. 当应用于太阳能的短期蓄能时, 其基本理念是在白天太阳能辐射强度较高时蓄存制冷剂, 在夜间或阴天时用蓄存的制冷剂流向蒸发器来满足制冷负荷的需求. 蒸发得到的制冷剂蒸气被吸收器的浓溶液不断吸收, 从而保持蒸发器的低压状态, 使得蒸发过程可以不断进行. 而吸收剂储存罐的作用就是向吸收器补充吸收剂, 保持吸收溶液的浓溶液状态, 使得吸收过程可以不断进行, 从而保证整个制冷流程的进行. 系统需要外部冷却系统, 与常规吸收式制冷机的冷却水回路不同, 进入吸收器和冷凝器的冷却水采用并联方式, 并联回路的优势是在充能过程停止工作时, 通过控制阀将通往冷凝器的冷却水回路切断。

Sheridan 等人^[14]认为系统中采用储液罐时也存在一定的问题, 即当距离日落尚有数小时, 蓄热水箱内还存储有足够丰富的能量时, 系统的发生器却难以产生蒸气. 其原因是由于过多的制冷剂(水)被储存在储液罐内, 导致系统循环中发生器内溶液浓度过高, 解吸(发生)过程被迫终止. 因此, 对于采用储液罐的太阳能吸收式系统, 需优化其储液罐容量, 以保证既有良好的储能效果, 又不影响正常状态下系统的运行性能. 同样, 在夜间制冷时, 制冷剂从蒸发器流向吸收器, 由于吸收器中溶液浓度越来越低, 导致吸收

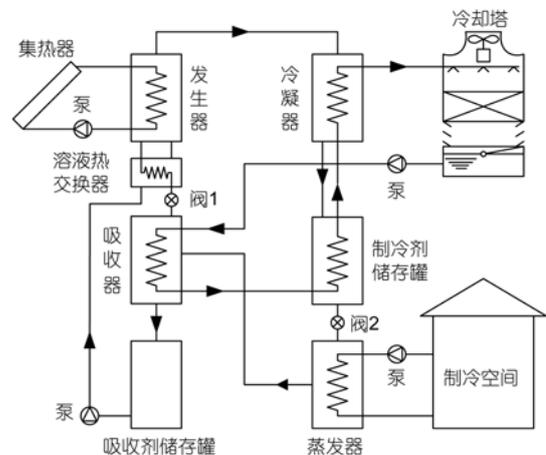


图 2 带储液罐的太阳能驱动溴化锂吸收式系统^[13]

能力下降, 蒸发器的压力与温度也就随之上升, 从而导致整体系统制冷能力下降. 幸运的是, 建筑在夜间的冷量需求也逐渐下降, 且与系统制冷能力下降程度基本一致.

除将闭式吸收式化学蓄能用于太阳能制冷之外, Kaushik 等人^[13]分析了太阳能驱动的吸收式蓄能系统的供热问题, 针对澳大利亚墨尔本典型冬季日工况建立数学模型, 指出采用氨水吸收式蓄能系统是一种有效的供热方式, 并分析了稀溶液和浓溶液单独存储和混合存储的优缺点. 单独存储是指将稀溶液和浓溶液分别储存, 而混合存储是将两种溶液共同储存在吸收-储存罐中^[14]. 前者的优势是在系统运行时发生器和吸收器中的溶液浓度比较恒定, 能保证蓄能系统的工作性能; 而后者由于溶液的混合导致吸收器内浓度下降, 进而导致解吸温度提高, 当热源温度一定时, 混合存储系统会影响溶液的浓度差进而影响其蓄能性能, 但与单独存储系统相比, 混合存储装置勿需在高压侧设置蓄存罐, 可减小蓄存体积, 提高其蓄能密度.

Wibur 等人^[15,16]也对太阳能空调系统中采用溶液蓄能的技术进行了研究. 夏季用于供冷时, 可在冷却塔和系统之间设置一水箱作为排热缓冲装置, 使得系统运行在较低的吸收/冷凝温度下(接近环境的湿球温度), 从而能够降低驱动热源温度. 此外, 分析结果表明采用排热缓冲装置的吸收式化学蓄能系

统, 其冷却塔尺寸比常规吸收式系统的冷却塔要小.

万忠民等人^[17,18]从储存溴化锂溶液浓度差的思想出发, 设计了一种闭式太阳能吸收式制冷蓄能循环, 在两级吸收式制冷系统基础之上增加一附加高压发生器、制冷剂储罐和溶液储罐, 溶液混合储存, 用于太阳能的短周期蓄冷, 结果表明蓄能密度为 116.7 kW h/m^3 , 能够用 1 m^3 的蓄能罐提供 $50\sim 60 \text{ m}^2$ 房间夜间所需的冷量. Qiu 等人^[19]研究了采用气泡泵的溴化锂闭式吸收式蓄能系统, 系统运行时的噪音和振动进一步降低; 采用全蓄能策略蓄能, 蓄存能量以满足整日所需, 分析结果显示, 其蓄能密度达到 206.69 MJ/m^3 .

目前关于吸收式化学蓄能已有大量研究, 表 1 给出了其主要进展情况. 值得注意的是表中所列的各种技术在计算其蓄能密度时基于的蓄存体积有所不同, 因此对吸收式蓄能系统的性能评价指标也需要进一步探讨.

上面所述的太阳能蓄能是为满足一日或几日常需, 称之为短周期蓄能. 总的来说, 太阳能驱动的短周期吸收式制冷剂蓄能系统的劣势在于^[5]: 日落前不能产生制冷剂蒸气导致太阳能浪费; 系统很复杂, 驱动热源与负荷大小的匹配控制比较困难; 虽然白天能够蓄存足够的热量供夜晚使用, 但实际运行时由于溶液浓度的变化导致系统的效率会降低.

除了将吸收式蓄能系统应用于太阳能的短周期

表 1 闭式吸收式化学蓄能的主要研究进展

工质对	系统形式	研究方法	蓄能密度(kW h/m^3)	计算蓄能密度时的蓄存体积基准	蓄能周期和应用	文献
$\text{H}_2\text{O-LiBr}$	太阳能驱动单效	理论分析	178.6 (无结晶) 215.7 (有结晶)	稀溶液体积和水体积	长周期, 供热	[6]
	压缩机驱动	理论分析 初步试验	111.7 (全量蓄能) 109.4 (分量蓄能)	混合存储体积和水体积	短周期, 供冷	[20]
	太阳能驱动单效	理论分析	58.2	稀浓溶液和水三者体积	短周期, 供冷	[19]
	太阳能驱动	理论分析	116.7	混合存储和水体积	短周期, 供冷	[18]
	热泵驱动	理论分析	约 90	稀浓溶液体积经过优化	短周期, 供冷	[21]
$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	压缩机驱动	理论分析	32.78 (有效蓄能密度) 182.7 (供冷) 163.1 (供热)	混合存储和水体积 只考虑浓溶液体积	短周期, 供冷 和供热	[22] [23, 24]
	热泵驱动	理论分析	33 (蒸发温度 -27°C)	稀浓溶液体积经过优化	短周期, 供冷	[25]
	闭式三相	理论分析	253 (材料)	带晶体的混合存储	短周期, 供冷 和供热	[10]
太阳能驱动	实验研究	85 (蓄热) 54 (蓄冷)				
$\text{H}_2\text{O-NaOH}$	闭式两相 太阳能	实验研究	250 (材料) 5 (实际)	稀浓溶液和水三者体积	长周期, 供热	[7]

蓄存之外,近年来的研究开始涉足于太阳能的长周期(季节性)蓄能.法国 LOCIE 实验室的 Le Pierres^[6]理论分析了用于家庭采暖的季节性吸收式化学蓄能系统.采用 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 为工质对,利用夏季的太阳能产生的 80°C 热水作为热源驱动系统蓄存溶液潜能,在冬季蒸发温度为 $5\sim 10^\circ\text{C}$ 时用于制备 $25\sim 33^\circ\text{C}$ 的热水用于地板辐射采暖.初步研究结果表明,对于 120 m^2 的房间,需要两个 20 m^3 的储液罐,系统的蓄能密度介于 $180\sim 310\text{ kW h/m}^3$.目前,LOCIE 实验室只进行了吸收式化学蓄能系统用于季节性蓄能的初步分析,研究者计划进一步研究系统的动态特性,并准备研发储存带有溴化锂晶体的吸收式化学蓄能装置,以提高其蓄能密度.

瑞士国家联邦实验室(EMPA)建立了采用 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ 为工质对的闭式吸收式蓄能实验装置用于太阳能的季节性蓄热^[7].系统的工作原理如图 3 示,此系统的突出特点是,在夏季充能时的解吸器和冷凝器分别作为冬季释能时的吸收器和蒸发器.针对 120 m^2 住房的供热和生活热水需求搭建了实验装置,采用模块化设计思想以便于实验操作,并利用重力驱动方式布置系统中流动管路,用热水器作为实验系统的驱动热源.采用镍涂层的不锈钢管路材料以防止腐蚀.系统运行的局部压力低于 1 mbar (100 Pa),系统中采用油封的两级旋叶真空泵来保证和检测系统的真空度.测试结果表明达到了 EMPA 的预期结果:当蒸发温度为 5°C 时可提供 35°C 的采暖和 60°C 的生活热水,其蓄存罐和换热器的总体积约为 7 m^3 .太阳能保证率可达到 100% ,即利用夏季的太阳能完全可以保证冬季供热的需求.若制备 70°C 的热水,蓄能密度是水蓄能的 3 倍;若提供 40°C 的低温热水,其蓄能密度是水蓄能的 6 倍.

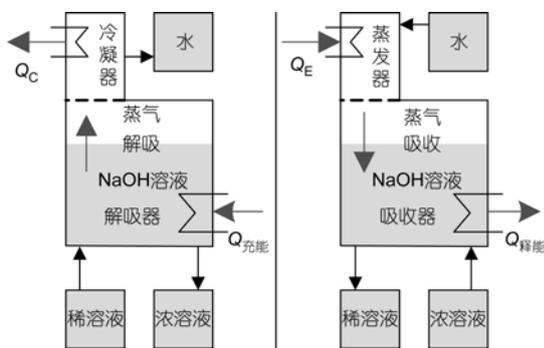


图3 NaOH吸收式蓄能系统的蓄能和释能过程^[7]

为提高供热温度,同时降低发生热源的温度,Weber等^[7]提出了双级系统方案,其工作原理如图4所示,双级系统的冷凝器2作为吸收器吸收来自解吸器2的制冷剂蒸气,产生的稀溶液流向解吸器1,解吸器2中可以得到高浓度的溶液,使得解吸热源温度降低,发生热源温度可以从单级的 150°C 降低到 95°C ,即可采用平板集热器驱动系统,从而提高了集热器效率.双级蓄能系统的主要缺点是由于需要较多的溶液罐和换热设备,会降低系统的蓄能密度和增加系统复杂性,而且NaOH具有强烈的腐蚀性,因此对系统中所用的材料提出了较高的要求.

瑞典 Dalarna 大学太阳能研究中心研发的热化学蓄热器(thermo-chemical accumulator, TCA)是闭式吸收式化学蓄能较为成功的研究成果.它采用 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$ 为工质对,其闭式三相吸收式蓄能技术于2000年获得专利^[26](“三相”分别是指LiCl溶液、LiCl晶体和蒸气^[10]),攻克了LiCl溶液结晶的瓶颈问题并用于提高系统的蓄能密度.此装置可以分别按照制冷模式和供热模式运行,其工作原理如图5所示.充能时的解吸器和冷凝器分别用作释能时的吸收器和蒸发器.为了保证充能和释能过程能够同时工作,TCA系统中装备两套如图5所示的装置,充能和释能过程通过复杂的控制系统进行调节.通过在释能过程中制冷剂蒸气与浓溶液的吸反应热来融化LiCl晶体,滤网装置是为了防止晶体阻塞泵体并保证晶体的溶解充分.他们对不同的TCA蓄能样机进行了较多的实验测试,利用电加热作为驱动热源,并分别测试常规工况下的长周期蓄能特性和充能/释能过程的动态特性.实验结果表明系统气密性对装置性能影响很大,在换热器设计、管路布置及流量控制等方面都有很大的改进余地.同时实验结果表明,

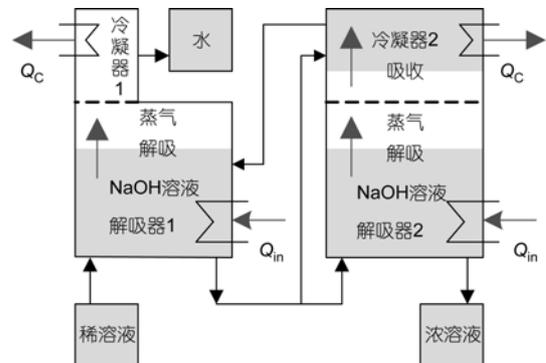


图4 NaOH双级系统的蓄能过程^[7]

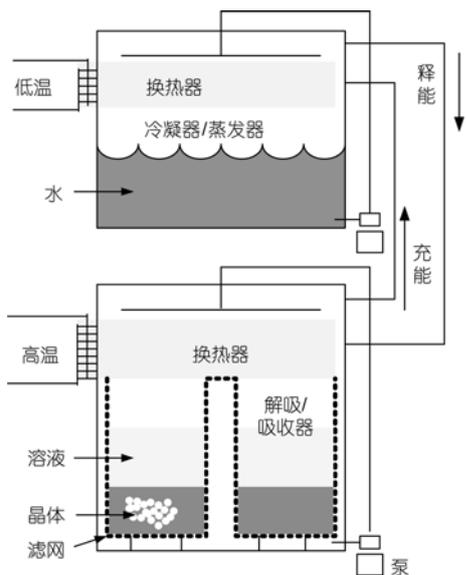


图5 TCA三相蓄能装置^[10]

LiCl 溶液的蓄能密度为 253 kW h/m^3 ，在蓄存 1000 kW h 的热量时，蓄冷密度是水的 4.7 倍(水蓄冷可利用温差为 10°C)，而蓄热密度仅为水的 1.2 倍(可利用温差为 $25/85^\circ\text{C}$)。此系统的最大缺点是 LiCl 费用很高，约 3600 €/m^3 ，因此不适于长周期蓄能装置^[8]。目前研究者正努力提高换热器的性能和改善装置的整体设计以降低费用^[27]，同时对采用其他工质对的蓄能系统也处于研究之中。

瑞典 ClimateWell 公司基于此技术开发了 CW10 和 CW20 等具有不同工作特性的系列商用产品^[27,28]。此公司是第一个在市场上供应具有内部蓄能功能的热驱动热泵厂商，2007 年售出 500 台，主要针对地中海地区利用太阳能夏季供冷、冬季供热并全年提供生活热水^[9]。

(2) 热泵驱动型。热泵驱动型吸收式化学蓄能系统的基本原理如图 6 所示。解吸器中需要的解吸热由热泵系统的冷凝热提供，若解吸出来的气体需要精馏与冷凝，则精馏热(冷凝热)传递给热泵系统的蒸发器。此类系统可以与常规热泵系统结合起来构建混合蓄能系统进行供冷或供热，利用低谷电力储存化学溶液潜能，在高峰负荷时蓄能系统工作释放其化学潜能用于供冷，可以降低常规系统的装机容量，起到移峰填谷的作用。

Rizza^[29]提出了与常规制冷系统结合的溴化锂吸收式化学蓄能系统方案，其蒸发器和发生器与常规吸收机相同，然而其发生器的热量却由电驱动热泵

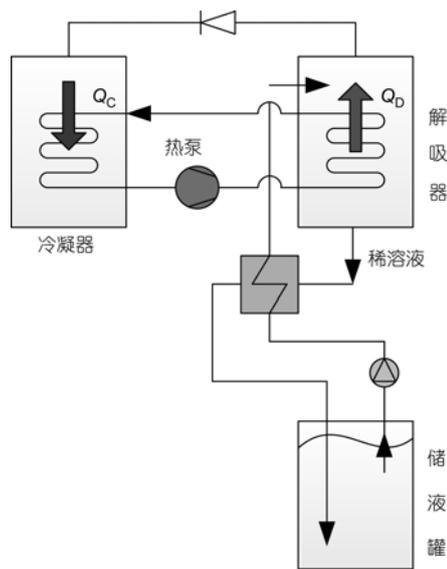
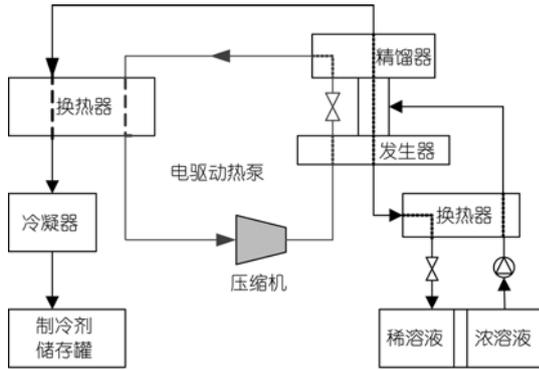


图6 热泵驱动型闭式吸收式化学蓄能系统

系统来提供，即在用电低谷时依靠热泵系统的冷凝热驱动蓄能系统蓄存溶液潜能，在电力高峰时刻利用蓄存的制冷剂进行制冷。研究表明，此系统在夏季可与冰蓄冷系统竞争，在冬季可与水蓄热系统竞争。

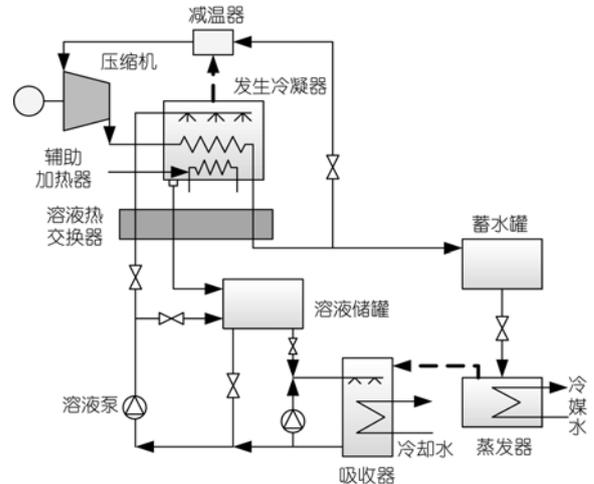
此外，Rizza 还分析了采用氨水为工质对的吸收式蓄能系统，可用于蒸发温度为 -27°C 的低温工况^[25]，并与共晶盐蓄冷进行比较。结果表明，此系统不需要保温措施，适应于低温存储温度的变化，且无共晶盐经过多次充/释能过程后性能下降的缺陷，是一种较优良的蓄冷方式。在系统构建方面，研究了三种不同的系统循环形式，分别是内部热泵系统、太阳能辅助系统和外部热泵系统。在内部热泵蓄能系统中，热泵系统的工质与化学蓄能的工质对中的制冷剂组分相同。目前化学蓄能系统多采用溴化锂或氨水溶液为工作介质，因此需要的压缩机是水蒸气压缩机或氨压缩机。由于水蒸气压缩机单位容积制冷量小，以及从氨压缩机的安全性方面考虑使得这两种类型的压缩机不易获得，为了能够利用常规制冷工质的压缩机，提出了外部热泵系统，此系统中热泵循环是独立封闭的回路，如图 7 所示，可以采用不同的工质组合，如将 R11 热泵系统与化学蓄能系统相结合的系统或将 R123 压缩机制冷系统与 LiBr 溶液为工质对的蓄能系统相结合来设计蓄能空调系统^[21]。

(3) 压缩机驱动型。此类吸收式化学蓄能系统解吸器中需要的解吸热由压缩机的冷凝热提供，稀

图7 外部热泵驱动混合蓄能系统^[25]

溶液通过热交换器、冷凝热和压缩机热逐步达到充分解吸，同时解吸出来的制冷剂气体经压缩机压缩后再将压缩热提供给解吸器，因此在启动阶段需要预加热设备来提供初始的解吸热量。

大连理工大学的徐士鸣等人^[30,31]从改变化学溶液浓度差以储存其潜能出发，提出了变质量能量转换及储存技术(variable mass energy transformation and storage, VMETS). 利用低谷电驱动 VMETS 系统，即利用低价谷电时压缩机消耗的电能部分转换成溶液的化学势能并储存在储罐内，有效地平衡电网峰谷负荷差，其基本原理如图 8 所示. 采用的工质对是氨水或溴化锂溶液，当用户需要热能或冷能时，可以通过一定的手段将储存的潜能转换成需要的能量形式，压缩机是水蒸气或氨压缩机. 他们建立了采用氨水溶液和溴化锂溶液为工质对的 VMETS 系统充能和释能过程的动态数学模型，并在此基础之上，以长江流域较为典型的办公建筑中夏季空调冬季供热条件下，分别按照全量蓄能和分量蓄能策略进行数值模拟. 结果表明，当溶液存储罐内溴化锂浓度相差 11% 时，蓄能系统中仅用一个 0.6 m³ 的溶液罐和一个 0.17 m³ 的水储罐可储存 109 kW h 的制冷潜能，转移电网负荷 23.3 kW h，蓄能系统运行的 COP 值可达到 4.67^[32]. 基于理论研究成果，刘通^[33]搭建了 VMETS 蓄能实验装置，用加热管代替压缩机进行了制冷工况的初步试验，操作经验和初步实验结果为下一步进行化学蓄能实验提供基础并为系统的模拟计算提供参考依据. 他们还进一步对多温级蓄能制冷系统进行了模拟和分析^[34]，将低谷电的电能通过压缩机将其转换为氨水溶液的制冷潜能并储存在溶液储罐内，当用户需要一个或一个以上温度等级的冷能时，如在工业和商业领域，采用逐级蒸发、吸收的方法将储存

图8 变质量能量转换与储存技术^[32]

的制冷潜能转换成所需的冷能，起到对电网的移峰填谷作用. 若将图中的压缩机以集热器来替代，则可将此技术应用太阳能制冷和空调领域，胡艳等人^[35]同时也对开式太阳能蓄能热泵循环进行了理论分析.

VMETS 技术可以在用户侧调节负荷，解决因空调、制冷等耗电设备集中使用所产生的用电高峰时段电力供应短缺问题，从而提高电力系统的运行效率.

2.3 理论研究

对封闭式吸收式化学蓄能的研究大部分集中在理论研究层面，理论分析模型可分为稳态和动态模型. 利用稳态模型研究系统在稳定工况时各部件之间的匹配关系，适合于系统的优化设计. 稳态模型作为动态模型的基础，由于蓄能系统是随驱动源的变化和用户侧负荷的变化而动态运行，在充能和释能过程中，制冷剂、溶液及冷却水等都在不断循环流动，其状态参数随时间变化而变化，特别对于启停过程或变负荷工况，动态过程的模拟更为重要. Sheridan 等人^[14]针对澳大利亚布里斯班的气象条件建立了分析吸收式蓄能系统的运行特性的数学模型. Kaushik 等人^[36]建立了采用氨水作为工质的蓄能制冷系统的动态数学模型，综合考虑了气象条件和负荷特性，结果表明采用蓄存制冷剂并结合其他的蓄能方式效果更好，但整个系统的优化匹配很重要. 在建立数学模型时，对于制冷剂储存罐和溶液储存罐依据能量和质量守恒有以下关系式：

$$\frac{dm_s}{dt} = m_{in} - m_{out},$$

$$\frac{dU_s}{dt} = m_{in}h_{in} - m_{out}h_{out} - Q_s.$$

徐士鸣等人^[20,23,24,37]分别对采用溴化锂溶液和氨水溶液的压缩机驱动的闭式吸收式化学蓄能系统的充能/释能过程建立了动态热力计算模型和系统运行性能参数计算模型,并结合长江流域较典型的办公建筑夏季空调冬季供热条件,以全量蓄能策略运行进行数值模拟,得到不同工作条件下系统运行参数和工作特性、溶液充注及各设备工作特性参数随时间和外部条件的变化关系。然而目前较多的理论分析是以能量和质量守恒的热力学第一定律为基础进行,在实际过程不可避免存在不可逆因素,因此有必要在目前研究工作基础上,考虑系统中的不可逆因素,利用热力学第二定律及焓分析方法来研究系统的性能特性、优化关系和优化准则等。

2.4 开式循环的研究

溶液除湿系统即是开式循环化学蓄能系统最常见的形式之一。在溶液除湿系统中,若将再生后的浓溶液和除湿后的稀溶液分别存储,就形成了具有蓄能功能的溶液除湿系统。开式系统再生温度较低,一般在 60~80℃ 的较低温度下能够有效再生,适合于利用太阳能、余热等低品质热源驱动。蓄能密度大小主要与溶液浓度差有关,溶液浓度差不同,除湿能力就不同,表现在溶液对空气中水分子的吸湿能力的差异。一般情况下蓄能型溶液除湿的蓄能密度可达到 1000 MJ/m³,是常规冰蓄冷密度的 4~6 倍^[38]。Kessling 等人首先在此方面做了较多研究工作,并采用 H₂O-LiCl 溶液建立了示范工程^[38]。刘晓华等将蓄能型溶液除湿系统应用于建筑物冷热电联供系统,研究结果证实蓄能够延长联供系统运行时间,降低装机容量,提高系统效率等重要作用,并对溶液除湿系统中的热质交换进行了深入研究^[39]。张小松等人构建了以 LiCl 为除湿溶液的蓄能型溶液除湿冷却空调系统实验台并进行理论和实验研究^[40,41],分析环境参数对系统性能系数的影响,研究结果也表明此系统蓄能密度在 1000 MJ/m³ 以上,且能够很好地利用低品位热源。施明恒^[42]和丛大勇^[43]等人对影响蓄能密度大小的因素,如再生温度,空气溶液质量比(MR)进行了分析,并与其他常规的蓄能方式进行对比。然而目前溶液除湿空调装置普遍存在除湿装置进出口溶液浓度差小,溶液的除湿能力没有被充分利用的问题。

熊珍琴等人^[44]提出了反复利用溶液,增加溶液工作浓度差的方法来增加溶液工作浓度差进而提高蓄能密度,改进系统的运行性能以适应太阳能等不稳定热源。除湿器和再生器是溶液除湿系统中的关键设备。Kessling 等人^[38]建造了一台内冷型的平板降膜式除湿器。采用了聚丙烯为制作材料,从而对除湿溶液的腐蚀性起到了抵抗作用。实验中获得了一定的数据,来反映空气溶液流量比(MR)对除湿量的影响,研究结果表明空气溶液流量比对蓄能密度和除湿特性的影响不同,高的空气溶液流量比可以获得较高的蓄能密度,却导致除湿性能下降。因此需要设计特别的吸收过程,并分析了吸收温度和进口溶液浓度等关键参数对吸收过程的影响。张小松等人^[45]也对不同类型除湿器对系统性能的影响进行了理论分析。

3 结论和展望

吸收式化学蓄能系统最初是用于太阳能的短周期蓄能,系统设计是在吸收式制冷机的基础上改进而来,发展到目前利用太阳能的季节性蓄能系统来进行供冷或供热;系统设计理念从基于吸收式制冷机的改进设计到专门设计;采用的工质对也从常规的溴化锂和氨水发展到采用其他形式的工质对。总之,在循环设计、性能评价以及实验开发等方面都取得了一定的有指导意义的结果。但作为一种具有发展潜力和应用前景的热能储存技术,其理论和实验研究还处于发展和探索阶段,有待于研发相应的高效蓄能设备,还有许多问题需要进行深入的研究。

(1) 工质对遴选。工质对的选取是吸收式蓄能技术的研究重点之一。吸收式工质对的热物性对蓄能系统的运行特性起着决定性的作用。采用不同工质对的系统具有不同的工作特性和适用范围。目前研究中涉及的吸收式工质对大多是常规的溴化锂溶液和氨水溶液,对水系工质对需要对晶体蓄存时的融晶方法和控制策略进一步研究。此外需要研究和开发更多的工质对并评价其对系统性能的影响程度和经济性,并提出适用于不同应用领域的吸收式化学蓄能系统的工质对遴选方法。

(2) 循环、系统与部件研究。探索和构建具有较高蓄能密度和效率的系统循环形式,如应用于太阳能短周期蓄能时,为提高集热器的利用效率,设计低温驱动的吸收式化学蓄能循环形式;应用于较高温余热时,设计双效或多效蓄能循环;系统的蓄能特性

不但与蓄能工质对有关, 也与各换热器和蓄存罐的体积有关, 因此需设计高效紧凑的蓄存装置和换热器形式来提高性能以及降低费用; 对于开式循环系统, 即需设计高效紧凑的除湿器结构形式。

(3) 理论和实验研究. 建立兼顾蓄能密度和效率的高效闭式吸收式蓄能技术的理论设计方法; 在稳态模型分析的基础上建立动态热力学模型, 不仅要考虑工质对的蓄能密度和系统效率, 还要考虑蓄能和释能速率的大小, 研究其动态性能和传热传质性能及浓度、温度、压力等参数对蓄能密度和蓄能时间的影响规律; 并进一步研发闭式吸收式化学蓄能试验装置并验证数学模型。

(4) 控制技术. 蓄能技术是为协调供能侧与用户侧的供需矛盾, 伴随着外界驱动源和用户侧负荷的变化, 蓄能系统也处于动态变化的工作过程, 充能/

释能过程中各溶液股质量流率变化复杂, 对溶液泵和各阀的控制提出较高的动态控制要求, 需要探索蓄能系统的性能变化规律和动态特性, 掌握调控机理和先进的控制技术。

(5) 拓展应用领域. 目前的研究大多集中在太阳能热利用领域, 而在工业余热利用、电力调峰及冷热电联供系统中的应用还较少. 可利用冷热电联供系统中较高的排烟温度设计出蓄能密度较大的循环系统, 并可与联供系统中常用的吸收机进行耦合, 构建具有高效蓄能功能的冷热电联供系统集成方案, 从而提高冷热电系统的整体运行效率. 此外, 吸收式化学蓄能技术在低品位热能远距离输送系统中^[46], 能够将工业余热、核电站或其他难以利用的远距离废热用于大城市空调制冷、供暖和生活热水, 将有利于削减城市供电压力, 大量节省资源, 具备大规模应用的潜力。

参考文献

- Bales C, Hadorn J C, Druck H, et al. Advanced storage concepts for solar houses and low energy buildings. IEA-SHC Task 32. In: Proceedings of ISES, 2005
- Paksoy H O. Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption Fundamentals, Case studies and Design. Berlin: Springer, 2007
- Ameel T A, Gee K G, Wood B D. Performance predictions of alternative, low cost absorbents for open-cycle absorption solar cooling. Sol Energy, 1995, 54: 65-73
- Kessling W, Laevemann E, Peltzer M. Energy storage in open cycle liquid desiccant cooling systems. Int J Refrig, 1998, 21: 150-156
- Li Z F, Sumathy K. Technology development in the solar absorption air-conditioning systems. Renew Sust Energ Rev, 2000, 4: 267-293
- Le Pierres N, Luo L G, Liu H L. Solar thermal energy storage for house heating through LiBr/H₂O absorption process: Preliminary energy evaluation. Proceedings of global conference on global warming-2008 (GCGW-08). Istanbul, Turkey, 2008. 329-340
- Weber R, Dorer V. Long-term heat storage with NaOH. Vacuum, 2008, 82: 708-716
- Bales C. Final report of Subtask B "Chemical and sorption Storage" the overview. 2008. www.iea-shc.org
- Bales C. Modelling of commercial absorption heat pump with integral storage. In: Proceedings of 11th International Conference on Thermal Energy Storage. Stockholm, Sweden. 2009
- Bales C, Nordlander S. TCA Evaluation, Lab Measurements, Modelling and System Simulations. SERC Report. 2005
- Kaushik S C, Lam K T, Chandra S, et al. Mass and energy storage analysis of an absorption heat pump with simulated time dependent generator heat input. Energ Convers Manage, 1982, 22: 183-196
- Ruiter J P. Thermal energy storage by means of an absorption cycle. Doctoral Dissertation. Delft: Delft University of Technology, 1987
- Grassie S L, Sheridan N R. Modelling of a solar-operated absorption air conditioner system with refrigerant storage. Sol Energy, 1977, 19: 691-700
- Sheridan N R, Kaushik S C. A novel latent heat storage for solar space heating systems: Refrigerant storage. Appl Energy, 1981, 9: 165-172
- Wilbur P J, Mitchell C E. Solar absorption air conditioning alternatives. Sol Energy, 1975, 17: 193-199
- Wilbur P J, Mancini T R. Comparison of solar absorption air conditioning systems. Sol Energy, 1976, 18: 569-576
- 万忠民, 舒水明, 郭义明. 一种新的太阳能吸收式制冷系统中的蓄能技术. 华中科技大学学报(自然科学版), 2002, 30: 14-16
- 万忠民, 舒水明, 胡兴华. 新型太阳能混合吸收式制冷系统的蓄能研究. 制冷与空调, 2006, 6: 36-39
- Qiu J, Liang J, Chen G M, et al. Modeling and numerical simulation of a novel solar-powered absorption air conditioning system driven by a bubble pump with energy storage. Chinese Sci Bull, 2009, 54: 504-515
- 徐士鸣, 徐长红, 张莉. 溴化锂溶液蓄能空调/供热系统工作特性模拟与分析. 大连理工大学学报, 2008, 48: 503-508
- Rizza J J. Aqueous lithium bromide TES and R-123 chiller in series. J Sol Energy-T-ASME, 2003, 125: 49-54

- 22 徐士鸣, 张莉, 李革, 等. 以水-溴化锂溶液为工质的制冷/制热潜能储存系统特性研究. 大连理工大学学报, 2005, 45: 194-200
- 23 徐士鸣, 张莉. 采用氨水溶液的先进蓄能系统工作特性研究(1)——工作原理及过程动态模型. 太阳能学报, 2007, 28: 457-463
- 24 徐士鸣, 张莉. 采用氨水溶液的先进蓄能系统工作特性研究(2)——全量蓄能策略下工作过程模拟及分析. 太阳能学报, 2007, 28: 1380-1388
- 25 Rizza J J. Ammonia-water low-temperature thermal storage system. J Sol Energy-T-ASME, 1998, 120: 25-31
- 26 Olsson R, Kaarebring-Olsson M, Jonsson S. A chemical Heat Pump, in WO0037864, W.P. Register, Editor, 2000
- 27 Bales C. Thermal storage with the Thermo-chemical Accumulator (TCA). In Ecostock 2006. Pomona, NJ, USA, 2006
- 28 Victor A. The importance of business networks of small-to medium sized enterprises in environmental technology industry. Master Thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2010
- 29 Rizza J J. Lithium bromide and water thermal storage system. J Sol Energy-T-ASME, 1988, 110: 327-334
- 30 徐士鸣, 张莉, 郭亚丽, 等. 变质量能量转换及储存技术在暖通空调中的应用. 暖通空调, 2005, 35: 109-113
- 31 徐士鸣. 蓄能技术新概念——制冷/制热潜能储存技术. 电力需求侧管理, 2003, 5: 43-48
- 32 徐士鸣, 姜俊华, 张莉, 等. 变质量体系能量转换及储存系统充能过程动态特性研究. 热科学与技术, 2004, 297-303
- 33 刘通. 以溴化锂溶液为工质的蓄能空调系统实验台的搭建与实验研究. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2009
- 34 郭伟杰, 徐士鸣. 多级蓄能制冷系统动态特性模拟及分析. 低温与特气, 2008, 26: 19-24
- 35 胡艳, 徐士鸣. 以空气为携热介质的开式太阳能蓄能热泵循环研究与分析. 能源技术, 2004, 25: 108-111
- 36 Kaushik S C, Rao S K, Kumari R. Dynamic simulation of an aqua-ammonia absorption cooling system with refrigerant storage. Energy Convers Manage, 1991, 32: 197-206
- 37 徐士鸣, 张莉, 徐长红. 采用溴化锂溶液的蓄能空调/供热系统及其数学模型. 大连理工大学学报, 2007, 47: 803-808
- 38 Kessling W, Laevemann E, Kapfhammer C. Energy storage for desiccant cooling systems component development. Sol Energy, 1998, 64: 209-221
- 39 Liu X H, Geng K C, Lin B R, et al. Combined cogeneration and liquid-desiccant system applied in a demonstration building. Energy Build, 2004, 36: 945-953
- 40 张小松, 殷勇高, 曹毅然. 蓄能型液体除湿冷却空调系统的建立与实验研究. 工程热物理学报, 2004, 25: 546-549
- 41 殷勇高, 张小松, 管振水. 盐溶液除湿冷却系统的潜能蓄冷研究. 太阳能学报, 2006, 27: 451-455
- 42 施明恒, 杜斌, 赵云. 太阳能液体除湿空调系统再生和蓄能特性的研究. 太阳能学报, 2006, 27: 49-54
- 43 丛大勇, 柳建华, 安守超, 等. 太阳能液体除湿空调系统蓄能特性实验研究. 制冷, 2008, 27: 1-5
- 44 Xiong Z Q, Dai Y J, Wang R Z. Investigation on a two-stage solar liquid-desiccant (LiBr) dehumidification system assisted by CaCl₂ solution. Appl Therm Eng, 2009, 29: 1209-1215
- 45 张小松, 费秀峰, 施明恒, 等. 蓄能型溶液除湿蒸发冷却空调系统中除湿器研究. 东南大学学报(自然科学版), 2003, 33: 72-75
- 46 马强, 王如竹, 夏再忠, 等. 基于氨水吸收技术的低品位热能远距离输送系统. 科学通报, 2008, 53: 3030-3038

Review on absorption thermal energy storage technologies

YANG QiChao, ZHANG XiaoLing, WANG Xin, LI XianTing & SHI WenXing

Department of Building Science, School of Architecture, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Absorption thermal energy storage technology has the advantages of high energy storage density and negligible heat loss. It is a promising thermal energy storage method that can be applied in renewable energy effective utilization such as solar thermal energy and low temperature waste heat utilization such as industrial waste heat and waste heat from combined cooling, heating and power system. The basic principle and characteristics of the Absorption thermal energy storage are introduced firstly. The research status and developments in working pairs selection, cycles investigation, theoretical and experimental studies are summarized in detail. Lastly, the key technologies on absorption thermal energy storage needed to research are pointed out.

absorption, thermal energy storage, cycle, working pairs, system

doi: 10.1360/972010-2020