

热化学蓄热系统研究进展*

王智辉¹, 湊田光宏^{1,2}, 杨希贤¹, 刘学成¹,
何兆红¹, 大坂侑吾^{1,3}, 黄宏宇^{1†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 日本名古屋大学, 名古屋 4648603; 3. 日本金泽大学, 金泽 9201192)

摘 要: 热化学蓄热通过可逆化学反应来储存和释放热量, 其蓄热密度高于显热蓄热和相变蓄热, 且能够实现能量的长期储存, 在未来能源利用领域具有广阔前景。根据热化学蓄热系统的结构, 可将其分为开式系统和闭式系统。本文针对开式系统和闭式系统, 对蓄热材料、环境气氛条件、反应过程优化以及反应器设计等影响系统性能的重要因素进行概述与讨论, 为热化学蓄热系统的发展和实际应用提供参考。

关键词: 热化学蓄热; 开式系统; 闭式系统; 系统性能

中图分类号: TK02

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.04.008

Research Progress on Thermochemical Heat Storage System

WANG Zhi-hui¹, KUBOTA Mitsuhiro^{1,2}, YANG Xi-xian¹, LIU Xue-cheng¹,
HE Zhao-hong¹, OSAKA Yugo^{1,3}, HUANG Hong-yu¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Nagoya University, Nagoya 4648603, Japan; 3. Kanazawa University, Kanazawa 9201192, Japan)

Abstract: Thermochemical heat storage technology can store and discharge heat energy by reversible chemical reactions. It shows higher heat storage density and better long-term preservation ability than sensible heat storage and phase change heat storage, so that have a bright future in the energy application fields. According to the system configuration, thermochemical heat storage system is suggested to be divided into open and closed system. In terms of open and closed system, the crucial factors impacting on the system performance, such as heat storage materials, ambient atmosphere conditions, reaction progress optimization and reactor design, are discussed and summarized to provide some references for the development and practical applications of thermochemical heat storage system.

Key words: thermochemical heat storage; open system; closed system; system performance

0 引 言

能源为人类的生存发展提供了必要的动力, 随着社会进步和科技发展, 人们对能源的需求越来越具有时间性和空间性, 为了合理利用能源并提高其利用率, 储能技术得到越来越多研究者的关注。人们通常按蓄热方式不同, 将储能技术分为显热蓄热、潜热蓄热、热化学蓄热和吸附/吸收蓄热; 其中热化学蓄热可进一步被划分为纯化学反应 (Thermochemical without Sorption) 和化学吸附/吸收反应 (Chemisorption), 而吸附/吸收蓄热则包括

物理吸附/吸收 (Physisorption) 和化学吸附/吸收 (Chemisorption) [1-3], 如图 1 所示。一个完整的热化学蓄热系统包含纯化学反应和化学吸附/吸收反应二者其中的一种或者两种储放能方式, 其中纯化学反应通过可逆反应, 如合成/分解、重整/甲烷化等反应来储放大量热量; 而化学吸附/吸收反应相对而言储放能量较少, 反应温度较低, 但所需的反应活化能也更低。上海交通大学王如竹教授等 [2] 总结了常见的吸附/吸收热储存方法及相应材料, 如图 2 所示。一般来说, 显热蓄热方式简单, 成本相对较低, 但存在储热量小、储热时间短、放热不能恒温

* 收稿日期: 2015-04-02

修订日期: 2015-06-15

基金项目: 中国科学院国际人才计划资助 (2015VTC002); 广东省自然科学基金 (S2013010014709)

† 通信作者: 黄宏宇, E-mail: huanghy@ms.giec.ac.cn

等缺点。潜热蓄热也称相变蓄热,是传统的热点研究方向,具有蓄热密度高、蓄热体积小、放热温度恒定等优点,但其蓄热介质常具有易过冷、相分离、导热系数小等问题,应用过程中通常还需要将蓄热介质储存在绝热容器中以保持蓄热状态。热化学蓄热系统通过吸附/吸收和化学反应来储放能量,储能密度明显提高、储能过程热损失小、能稳定储存、应用温度范围广泛,极具代替其他两种蓄热系统的潜力^[1]。

虽然热化学蓄热材料的储能密度相当于显热蓄热材料的 8~10 倍以上、潜热蓄热的两倍以上,但是化学蓄热系统的效率同时也极大地受限于传热和传

质效率,而在显热和潜热蓄热系统中,系统效率通常只受传热影响。因此,热化学蓄热系统更为复杂。

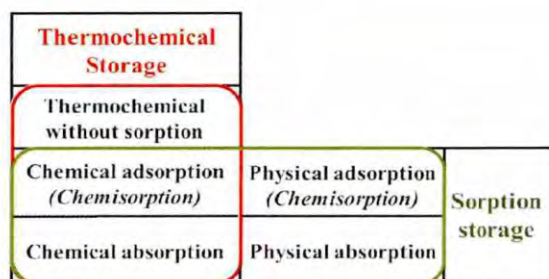


图 1 热化学蓄热和吸附/吸收蓄热的划分^[2,3]

Fig. 1 Thermochemical storage and sorption storage classification^[2,3]

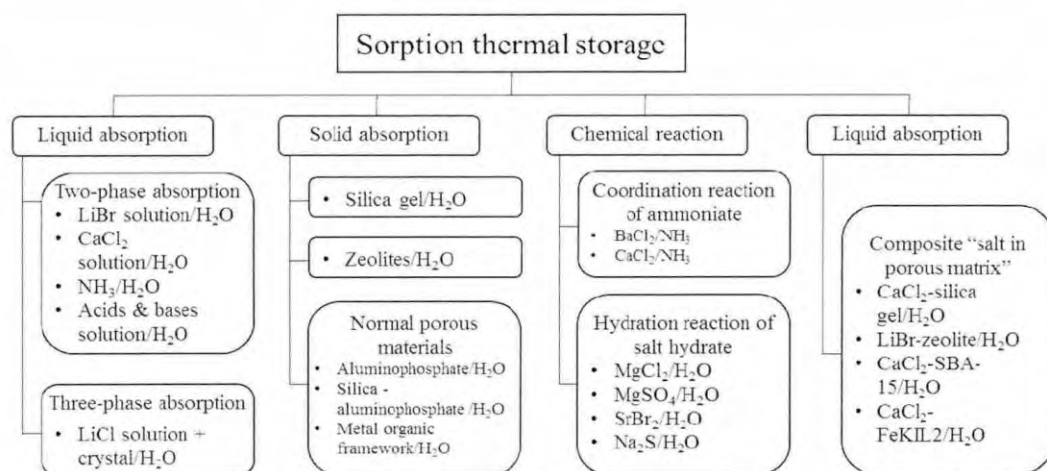


图 2 常见的吸附/吸收热储存方法及相应材料

Fig. 2 Sorption thermal storage classification^[2]

1 热化学蓄热系统特点

热化学蓄热系统反应前后物质状态一般分为气-固、气-液、液-固和气-气等,其中气-固和气-液反应最为常见,常常也被广义地分别称为“吸附”和“吸收”循环;而非吸附的热化学蓄热,即纯化学反应蓄热则多见于气-气反应类型。

吸附循环与吸收式系统类似^[4],不同之处只是吸附剂为固体介质代替液体盐类的吸收剂;吸附和解吸在同一容器中进行;固体吸附剂沸石较液态吸收剂溴化锂、氨等系统对设备的腐蚀性小,因而吸引不少学者对吸附器和吸附剂的传热传质特性进行研究。Chan 等^[5]总结了吸附床的特征,认为:①传热效率低会导致吸附和脱附时间增长,因而导致需要更大容量的吸附床以增加反应时间;②传质速率取决于流经吸附剂颗粒和吸附剂床层的吸附质;③吸附性能很大程度受限于有效表面积;④温度分布

和吸附质浓度受床层多孔性影响;⑤孔道增加会减弱热传导性和传质阻力,从而增加吸附时间。

反应过程方面,为了改善和提高系统的能效比,减少有效能的损失,研究者在单床基本循环的基础上发展了先进吸附循环,现有研究的先进吸附循环^[6]主要包括回热型循环、回质型循环、二级或多级循环、再吸附循环等。图 3 为单效吸附循环和多床循环的工作流程图。多床循环由两个或两个以上单效吸附循环联合而成,可以利用温度范围更广(313 K~368 K)的热源。不过需要注意的是,床层数增加虽然可以增加 COP,但是系统也变得更复杂,需要更多的泵和阀^[7],从而增加经济成本。Metcalf 等^[7]指出,多床循环有利于兼顾 COP 和功率密度,他们通过模拟计算,在典型的热泵适用条件下设计了一套 COP 为 1.53,比热功率为 2 kW/kg 的四床系统,有望实现家用。

不管采用何种吸附循环, 吸附系统普遍存在两大缺点^[8]: 输送气体需要能量, 传热过程不连续。目前传热性能可以通过以下三种方法进行强化^[5,9]: ①制备吸附剂和高热导性助剂复合的材料; ②将金属或碳纤维引入到床层中; ③将反应剂集成到换热器中。

相对而言,非吸附的热化学蓄热系统无需考虑

吸附床中的扩散作用，蓄热材料和蓄热介质本身都是气相，温度和压力是影响反应方向和反应程度的关键因素。

目前热化学蓄热研究多从蓄热材料设计角度出发,而对于一个热化学蓄热系统,除了蓄热材料之外,环境气氛条件、反应过程设计以及反应器设计也是影响系统性能的重要因素。

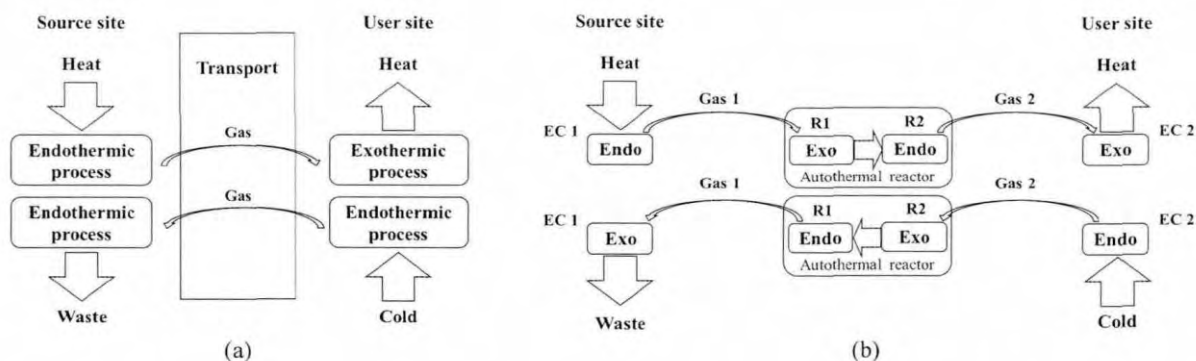
图3 传热单效吸附循环(a)与多床吸附循环(b)^[8]

Fig. 3 The single effect adsorption cycle(a), and the cascade adsorption cycle for heat transportation (b)^[8]

2 系统类型

根据系统操作条件可将系统分为开式和闭式两大类。开式系统，即在环境中敞开的系统，而闭式系统则是相对于环境密闭的系统。相比较而言，开式系统一般运行过程和操作条件较为简单，利用的热化学反应主要是水合/水解可逆反应，通过太阳能使水合物水解以储存能量，直接用湿空气或将环境中大气经加湿器加湿后与脱水物接触，水合放热，达到应用目的。

然而, 由于在开式系统中, 蒸汽吸附时放热, 热量随即就会传递到周围环境中, 随着系统运行, 蒸汽扩散阻力逐渐增大, 传质受阻, 对环境的供热能力逐渐下降, 造成放热能力不稳定。而在闭式系统中, 吸附热或反应热相当于都被储存在密闭空间中, 通过调节系统参数来控制输出热量, 从而保证稳定的供热能力。

2.1 开式系统

根据开式系统的特点,反应过程设计要保证无毒无害,反应温度以中低温为主,因此通常只能利用含水的可逆反应过程,如水合/水解反应。

现有开式蓄热系统的研究热点集中在季节性蓄热系统方向^[10] (如图4)。在夏季,太阳能真空管收集热量,通过风机将热空气吹入填充有蓄热材料压

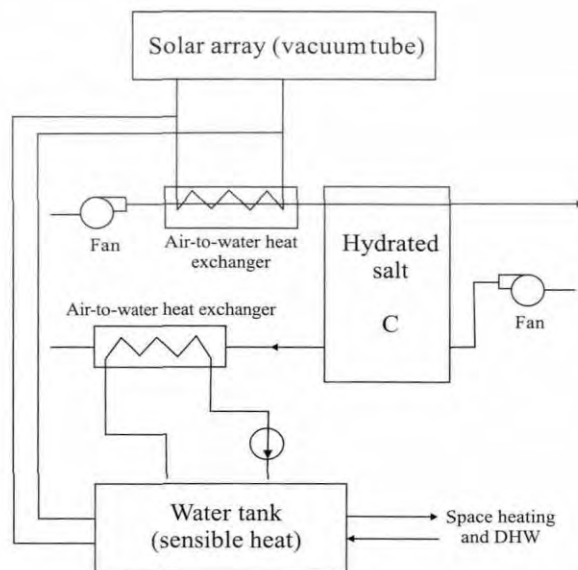
图 4 开式反应系统^[10]

Fig. 4 Open reaction system^[10]

缩床,蓄热材料脱水储能;到冬天,再把湿冷空气吹入压缩床,蓄热材料水合反应放热,排出干燥的热空气,实现系统的储放能。到目前为止,尽管受高昂的价格限制,且还没有完整成熟的化学蓄热工艺用于季节性蓄热系统,但考虑到长期蓄热系统的蓄热介质需求量多、蓄放热时间长,蓄热密度大、适配性强、反应速率可控的化学反应仍是最有吸引力的技术选择之一^[3,11]。Michel 等^[11]计算出用于家

庭供暖的季节性蓄热系统的热功率需求仅为 $0.3 \sim 0.7 \text{ W/kg}$, 而通过两个 2D 模型计算得当能量密度需求小于 $410 (\text{kW}\cdot\text{h})/\text{m}^3$ 时, 开式系统的输出热功率会高于闭式系统, 分别可达 1.13 W/kg 和 0.96 W/kg , 加上开式系统设计简单、管理方便、相对廉价, 使其成为长期蓄热系统极有前景的选择。

荷兰能源研究中心的 Van Essen 等^[12]选用硫酸镁作为季节性热化学蓄热材料, 研究在开式系统中其水合/水解反应的蓄放热性能。在夏季, 集热式太阳能真空管足以利用太阳能升温至 150°C , 并将 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水解; 在冬季, 湿空气与蓄热材料接触, 放出热量得到温暖的干燥空气 (图 5)。他们首先通过热重-差示扫描量热法 (TG-DSC) 明晰

MgSO_4 水合盐脱水的各结晶水阶段的吸放热情况, 然后从使用温度和生成焓角度考虑选取了 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MgSO}_4\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ 作为系统蓄放热反应工质对。采用不同温度、不同水汽分压的混合气对 MgSO_4 水合研究发现, 25°C 时, 当水汽分压从 1.3 kPa 升到 2.1 kPa , MgSO_4 的结合水能从 1 分子增至 6 分子; 而当水汽分压稳定在 2.1 kPa , 温度由 25°C 升到 50°C 时, MgSO_4 的水合能力急剧下降。因此实际应用于室内供热水或供暖的开式系统设计时 (水汽分压 1.3 kPa , 温度大于 40°C), MgSO_4 几乎无法直接从空气中吸水进行水合。而在温度压力更易控制的闭式填充床反应器中的试验结果表明, 即使初始操作压力较低, 系统输出温度也能提高 4°C 。

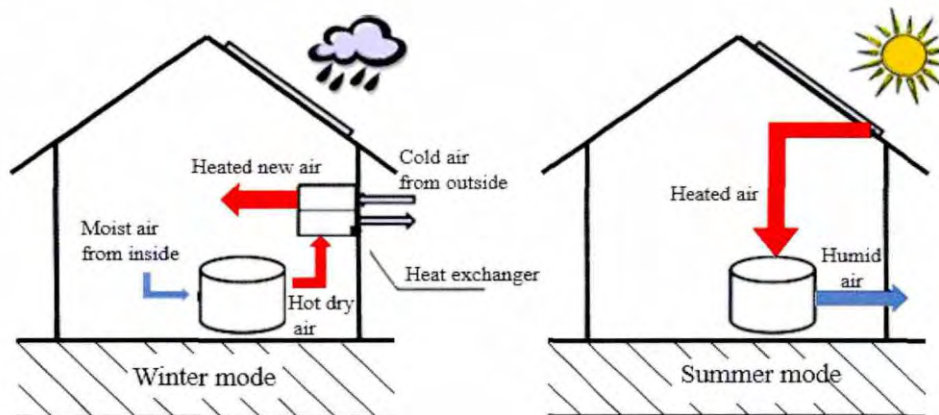


图 5 季节性化学蓄热材料的工作原理

Fig. 5 Working principle of seasonal chemical heat storage material^[13]

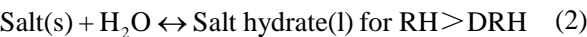
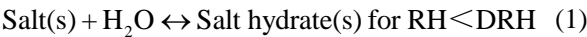
法国 Kuznik 等^[13]也以应用于室内供暖为目的, 改进了 MgSO_4 水合盐化学蓄热系统。他们将 MgSO_4 脱水盐和分子筛复合制得平均孔径为 $0.8 \sim 0.9 \text{ nm}$ 的复合材料, 并将实验样品用量放大到 200 g , 湿空气流量为 8 L , 相对湿度为 50% , 实验测得蓄热密度为 $166 (\text{kW}\cdot\text{h})/\text{m}^3$, 能达到复合材料理论蓄热密度的 45% , 并且能循环三次以上而保持不变。同时, 他们对湿空气相对湿度和流量条件进行讨论, 当空气相对湿度为 50% 时, 随着流量上升, 系统温度提升量 ΔT 最大值增加, 但 ΔT 值衰减也加快; 当保持湿空气流量, 只改变相对湿度时, 可以使 ΔT 最大值增加而不加速其衰退。

荷兰研究中心的 Zondag 等^[10,14]从适用温度范围、价格和安全性等考虑, 测试 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等几种材料的性能, 认为 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是最有前景的季节性化学蓄热材料。他们早期直接利用 MgCl_2 粉末

在开式反应器 (如图 4 所示) 中进行水合反应, 发现纯 MgCl_2 极易水合, 但也容易出现过度水合, 床层出现结块、膨胀、压降增大等问题。通过在 MgCl_2 中添加载体材料能有效解决这些问题^[14], 并能使系统温度提升量达到 20°C 。进一步的放大实验表明, 室温下, 3.5 kg 脱水后的复合材料经过 20 L/min 的湿空气 (露点 10°C) 24 h 水合后, 仍能继续反应, 表现出良好的家用供暖供热水应用前景。

MgSO_4 和 MgCl_2 的水合过程对相对湿度要求都较高, 不同的是前者在低湿度环境下难以水合, 后者在高湿度环境下容易结块影响进一步反应, 因此对于不同的实际应用环境选择合适的蓄热材料十分重要。由于各种材料单体适用湿度、温度等范围较窄, 越来越多研究者把目光投向复合材料。选择合适的单体组成复合材料, 需要考虑潮解相对湿度 (DRH)^[2,15] 这一个重要因素。潮解相对湿度作为一个临界值, 事实上就是平衡状态下饱和盐溶液气氛

下的相对湿度，决定了盐在平衡状态时结晶还是潮解成溶液，如式（1）、式（2）所示^[15]。Posern 等^[15]在 MgSO_4 中添加 DRH 值较低的 MgCl_2 ，浸渍凹凸棒颗粒制备复合储能材料，其中 MgSO_4 和 MgCl_2 的质量比为 1 : 4，在温度为 40℃、相对湿度为 75% 时储能密度为 1 100 kJ/kg，而在温度为 30℃、相对湿度为 85% 环境下，储能密度高达 1 590 kJ/kg。



尽管开式系统中不必考虑冷凝器、蒸发器和系

统抗压性等，但在选择开式系统前，必须分析环境湿度是否满足放热反应所需，若环境湿度低则需增设加湿器。此外，当将湿空气吹入反应系统时，需考察床层压降，增设鼓风机也需考虑电力能耗问题。

2.2 闭式系统

闭式系统与环境隔绝，所用的蓄热材料更加多样化，适用温度区间更广，而系统组成、过程控制更加复杂，设备要求更高，故多用于结构紧凑、性能高效的小型设施。表 1 列出了几种常见的热化学蓄热体系的反应类型、蓄热密度和蓄热温度，除水合物外，其他几种蓄热材料多见于闭式系统中。

表 1 常见热化学蓄热材料的蓄热密度及蓄热温度

Table 1 Heat storage densities and reaction temperatures for different thermochemical heat storage materials

蓄热材料	实例	蓄热密度	蓄热温度（℃）	参考文献
水合物	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 kJ/kg	50	[16]
	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{LiOH}$	1 440 kJ/kg	64	
氨合物	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	1 654 kJ/kg	48	[17]
	$\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	1 600 kJ/kg	96	
氢氧化物	$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-EG}/\text{MgO-EG}$	881 kJ/kg	400	[19]
	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$	1 860 kJ/kg	410	
氢化物	MgH_2/Mg	2 808 kJ/kg	280*	[21]
	CaH_2/Ca	4 284 kJ/kg	950*	
碳酸盐	CaCO_3/CaO	2 160 kJ/kg	890*	[22]
有机物	$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	27.72 MJ/m ³	700 ~ 860	

*当压力为 1 bar 时的平衡温度。

2.2.1 高温热化学蓄热

闭式系统因其储热损失小，在高温热化学蓄热领域十分普遍。通常可用于高温热化学蓄热闭式系统的反应剂包括氢氧化物、氢化物、碳酸盐等。

氢氧化物吸热分解成金属氧化物和水，一定条件下金属氧化物和水又可反应生成氢氧化物并放出热量，因此这一循环可逆的反应可以用来蓄热。图 6 是不同氢氧化物反应平衡时水蒸汽压力-温度关系^[23]，从图中可以看出，50℃到 1 000℃的热量理论上都可用氢氧化物/氧化物的反应进行蓄热。

目前对于氢氧化物的蓄热研究主要集中在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 上^[24-27]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 系统循环稳定性好、反应活性高、蓄热性能突出、价格相对低廉，常见于化学蓄热、化学热泵研究，并且该反应体系对压力不敏感，可以在常压下进行。有研究表明， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系统储能密度可高达 1.86 MJ/kg CaO ^[20]； $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 化学热泵^[28]用于制热和制冷

时，能量效率的模拟结果能达到 58.7% 和 12.7%，焓效率可分别达到 61.6% 和 4.5%；循环稳定性方面，德国宇航中心研究人员在实验测试中发现，即使将水蒸汽分压提升至 95.6 kPa， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系统的转化率和转化速率在循环 100 圈之后几乎不衰减^[29]。

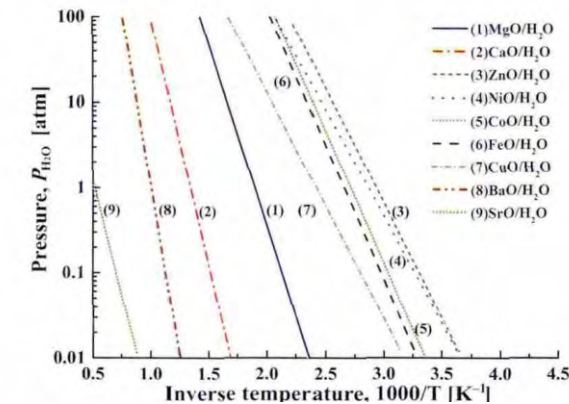


图 6 不同氢氧化物反应平衡时水蒸汽压力-温度关系^[23]
Fig. 6 Reaction equilibrium lines for metal oxide/water reaction systems^[23]

相比于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 系统的蓄放热温度更低,近年来也受到广泛关注。将不同的金属氢氧化物混合,并控制混合比例,可以调控蓄热反应的适用温度区间;此外一些氧化物如 NiO 、 CoO 等与水蒸汽反应活性低,而 MgO 与水蒸汽反应活性高,混合氧化物还可改变水合反应活性。Kato 等^[23]将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 混合,蓄热温度可以达到 $200 \sim 300^\circ\text{C}$,而这一温度下纯 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难以发生水解反应进行蓄热。他们在内径为 11.6 mm 、长为 100 mm 压缩床反应器内进行测试,发现增加水蒸汽压力到一定程度时还可以提高水合放热反应的操作温度,更加宽广的温度操作区间体现了闭式系统的优势。然而,尽管 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解温度更低,但其反应稳定性却远不及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[26]。另一方面,氢氧化物的分解速率也与温度有很大关系,低温虽利于减轻反应剂颗粒团聚程度,但温度过低反应物质分解困难或分解缓慢,无疑也影响蓄热系统实际应用。因此,越来越多研究者们把目光放在改善蓄热系统的传质传热性能方面^[27]:其一,反应界面的水会阻碍水解反应,将成块的反应剂分解成微小颗粒可以促进水解动力学进程;其二,优化反应器设计与操作条件设定,加强反应器内传热过程。

多孔材料如膨胀石墨、膨胀蛭石等,可以将氢氧化物颗粒限制在孔内起到隔离作用,多孔基质提供水蒸汽的输送通道、热量传输介质,还能有效减小化学变化中固体反应物的膨胀收缩影响。日本 Kato 和俄罗斯 Shkatulov 等在采用膨胀石墨^[19,30-32]、膨胀蛭石^[33]等多孔基质负载 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为复合化学蓄热材料方面做了大量研究。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 通过和膨胀石墨混合,得到了更高的水解水合活性和更加均匀的温度分布,并且水解速率也和膨胀石墨的混入质量比例有关^[19]。Ishitobi 等^[34]曾对 $\text{LiCl-Mg}(\text{OH})_2$ 体系的水解机理进行研究,发现纯的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 水解是一步反应,而 $\text{LiCl-Mg}(\text{OH})_2$ 水解却是两步反应,此外添加 LiCl 后一级水解反应活化能减小,反应速率增加,可见 LiCl 盐的吸湿性对复合材料的水解性能有着极大的影响。而在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /膨胀石墨/ LiBr 三元体系中^[32], LiBr 的引入使得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和膨胀石墨结合得更加紧密,同时还降低了水解和水合反应的活化能。在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /膨胀蛭石体系^[33]中,TG 和 DSC 结果显示被限制在膨胀蛭石孔道中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 比体

相 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解温度要低大约 50°C ,而其原因则很可能是由于孔内 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解反应明显加速所导致。总的来说,多孔材料、吸湿材料被用于改进蓄热材料蓄热性能,多归因其对传热传质过程的强化作用,然而微观尺度下,在氢氧化物的水解或氧化物的水合过程中,水分子在氢氧化物/氧化物、多孔介质、吸湿盐三者间的传递或反应历程始终不够明晰,还有待进一步研究。

科研工作者们在对材料组成、结构方面进行改进的同时,在反应器设计和操作条件优化方面也做了大量研究。上海交通大学赵长颖等^[35-37]基于 MgH_2/Mg 系统进行了系统的深入模拟分析。顾清之等^[35]采用 MgH_2/Mg 蓄热系统的二维非稳态数学模型研究了不同边界条件对系统的影响,结果表明在系统蓄放热过程中存在化学反应速率较快的面,化学反应从外向内进行,热量的传递则是影响蓄放热效率的关键因素。沈丹等^[36]主要针对 MgH_2/Mg 系统的放热过程进行研究,认为反应床的换热能力比蓄热材料本身对系统性能影响更大,在反应床中加入合适孔隙率的泡沫金属时,系统可获得更快的反应速率和放热速率。除反应器壁面温度外,他们还从反应床有效导热系数的角度对反应器进行考察,结果表明反应床的换热能力并非越大越好,而是存在最佳的当量值,目的是确保反应床获得最佳温度。当壁面温度较高 ($\geq 620 \text{ K}$) 时,提高反应床当量导热系数可以降低反应床温度接近最佳值,而当壁面温度较低 (560 K) 时,提高反应床换热能力反而造成反应床温度更加低于最佳值,造成反应速率降低。

除了温度,压力是闭式系统中影响蓄热性能的另一关键因素,压力控制是闭式系统的最明显特征。仍以 MgH_2/Mg 系统^[21,26,38]为例,如图 7 所示,当系统状态在平衡压力线的上方为储氢放热反应,在平衡线下方则为脱氢蓄热反应。在操作范围内的某一温度下,若系统压力低于平衡压力, MgH_2 则会发生分解,放出氢气使得系统压力增大;反之,若系统压力大于这一温度下的平衡压力时,金属 Mg 就会发生吸氢反应。理论上,在操作温度区间内通过调节系统压力,可以控制氢气的储放或热量的储放,但是当温度升高时,平衡压力随之急剧增大,对容器设备要求增高。德国马普研究所制备的 Mg_2FeH_6 合金氢化物^[21,38],在同等温度下 (500°C) 与 MgH_2

相比, 实现了较低平衡压力(减小三分之一)的化学蓄热, 如图 7。因此, 随着将来太阳能集热技术的进步, 合金氢化物相对于单一金属氢化物或许更具蓄热优势。

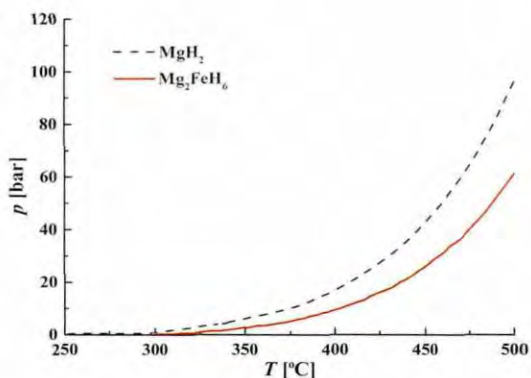


图7 MgH_2 和 Mg_2FeH_6 的分解平衡压力随温度的变化^[21,38]

Fig. 7 Equilibrium pressure of MgH_2 and Mg_2FeH_6 depending on the temperature^[21,38]

高温热化学蓄热的热点研究对象还有碳酸盐蓄热系统(500℃以上)^[24], 类似地, 通过调变系统的 CO_2 分压和温度可以控制反应方向。在众多碳酸盐中, 综合考虑储能密度、反应温度、毒性、腐蚀性等因素, CaCO_3/CaO 是最具潜力的蓄热材料^[26,39]。Kato等^[40]调研了可用于化学热泵的碳酸盐体系, 通过反应速率经验方程进行数值计算, 发现 PbCO_3/PbO 也极具应用前景。但是, 碳酸盐体系存在诸多问题而难以投入实际工程应用。在早期对 CaCO_3/CaO 的研究中发现^[41], 当 CaCO_3 颗粒达到10 μm以上时, 其蓄放热循环反应将不完全可逆, 并且随着循环反应次数增加, 反应可逆程度进一步减弱。这是因为反应过程中, 颗粒钝化结块阻碍了 CO_2 扩散, 因此研究者们将 CaCO_3/CaO 颗粒设计在亚微米或纳米级, 使得碳酸化反应不再受扩散控制, 从而可以进行完全可逆的循环反应^[24,41]。除了高温颗粒烧结问题, 另一大问题是 CO_2 的储存空间。由于 CO_2 难以液化, 系统内 CO_2 的压力又影响 CaCO_3/CaO 相互转化的反应程度, 因此需要大量空间来存储 CO_2 。针对这一问题, 目前解决方法主要包括^[27,39]: 将 CO_2 单独压缩; 利用其他金属氧化物与 CO_2 反应; 利用吸附剂吸附 CO_2 。Kyaw等^[39]采用三种方法来储存碳酸盐分解的 CO_2 , 结果发现将 CO_2 单独压缩储存的形式, 即 $\text{CaO}-\text{CO}_2$ -压缩机系统最适合在相同的温度下储运能量。但是这一系统需要用到机械压缩, 也必然会造成额外能量消耗。

2.2.2 低温热化学蓄热

无论是高温还是低温热化学蓄热, 闭式系统的一大优势是可以用于含有毒有害气体的反应过程, 或与空气接触易发生副反应的过程。低温常用的化学吸附工质对研究主要以金属氯化物-氨吸附为主。李廷贤等^[42]开发的基于 $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3$ 的双模热化学吸附储能系统同时具有储能和提升能量品位的功能, 当环境温度为0℃时, 系统的制热能效比可达到0.6, 相应材料储能密度达到1 043 kJ/kg。他们^[43]还以四种典型温区的吸附储热工质对($\text{CaCl}_2-\text{NH}_3$ 、 $\text{MnCl}_2-\text{NH}_3$ 、 $\text{MgCl}_2-\text{NH}_3$ 、 $\text{NiCl}_2-\text{NH}_3$)为例, 对热化学吸附储热热力循环特性及其工作性能进行了理论研究。结果表明, 尽管不同工质对反应盐的工作温度相差较大, 但其蓄放热过程的工作压力却基本相同, 这是因为蓄放热过程的运行压力由工作介质氨的冷凝温度和蒸发温度所决定, 当各工况的外界环境温度相同时, 不同的化学盐吸脱附氨的温度基本相同。因此当不同的热化学吸附循环应用于不同温级时, 虽然工作温度不同, 但系统运行压力可保持不变, 从而简化了蓄热容器压力的设计工作。

2.2.3 非吸附热化学蓄热

热化学蓄热行为中, 还有一类是不含吸附/吸收过程的纯化学反应过程, 以均相反应如气-气反应为主。实际上, 即使在反应原料和产物均为气相的反应中, 当加入固体催化剂后, 反应过程中不可避免会发生吸脱附行为, 不过相对于反应剂来说, 催化剂的量通常可忽略不计, 吸脱附热对蓄热的影响也非常小。Yan等^[27]总结了几种纯化学反应的特点, 如表2所示。表2中均为气-气反应, 相对于气-固反应, 反应物分散更加均匀, 接触面更大, 反应更容易进行, 但反应体系常常更复杂, 副反应也相对更多。中山大学丁静等研究了固定床反应器内甲烷二氧化碳重整热化学蓄热过程, 发现提高一定温度能够提高反应物的转化率和化学储能效率, 但随着温度进一步升高, 热损失增大而使系统储能效率降低^[44], 且会造成反应器轴向温差变大而降低系统稳定性; 改变反应物流速或 CO_2 含量, 也都会对系统储能效率造成影响^[45]。此外, 纯的气相反应所需反应容器空间更大, 或者对容器压力要求更高, 在实际生产应用中, 研究者们提出了将一步气相反应转化为两步液相反应工艺的新思路^[46], 从而降低反应温度和压力, 提高系统的传热效率。

表 2 几种非吸附的热化学蓄热系统^[27]Table 2 Several kinds of thermochemical heat storage without sorption^[27]

蓄热系统工作机理	系统特点
$2\text{NH}_3(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{放热反应}]{\text{蓄热反应}} \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	①易控制、无副反应；②吸热反应可利用太阳能；③氨与氢、氮易分离；④合成氨工艺成熟
$2\text{SO}_3(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{放热反应}]{\text{蓄热反应}} 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	①无副反应；②在催化剂作用下反应活性高
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{放热反应}]{\text{蓄热反应}} 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	①反应温度低；②价格便宜、无污染；③储运方便；④可分解为两步气-液相反应，从而减小操作温度、压力，提高传热效率
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{放热反应}]{\text{蓄热反应}} \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	①反应焓大、工艺成熟；②试剂纯度要求高，易引发副反应
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{放热反应}]{\text{蓄热反应}} \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	①可用于提升太阳能品位，减少 CO_2 排放；②存在副反应
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{放热反应}]{\text{蓄热反应}} 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	

3 结 语

蓄热是一项有前景的资源节约、环境友好技术，在众多蓄热方式中，热化学蓄热储能密度高，利于能量的长期储存，可供选择的材料较多，适用温区广，因此在余废热利用、太阳能储存、化学热泵等方面有极大的应用价值。对于一个热化学蓄热系统，蓄热材料、环境气氛条件、反应过程设计以及反应器设计都是影响系统性能的重要因素。针对不同的应用要求，可将蓄热系统设计为开式或闭式。其中开式系统过程简单，不必考虑冷凝器、蒸发器和系统抗压性等，但受限于使用环境的温湿度条件；闭式系统相对于环境受束缚程度小，但系统组成、过程控制更加复杂，设备要求更高，而多用于结构紧凑、性能高效的小型设施。

总体而言，目前热化学蓄热技术还面临着诸多挑战：过程总体复杂、安全性要求较高、一次性投资较大、整体效率较低，因此还没有得到有效的规模化应用。根据现有研究可以预见，未来热化学蓄热技术的主要发展方向包含以下几个方面：

(1) 蓄热材料是蓄热技术的核心所在，制备蓄热密度高、循环稳定性好的热化学蓄热材料有利于推动化学储能的规模化应用；

(2) 通过优化反应器设计，获得高效的传热传热效率，从而提高系统性能；

(3) 根据热源温度、放热温度、反应气氛等环境特点和应用要求，从系统安全性角度出发，合理设计开式或闭式系统；

(4) 在设计系统类型时，还应考虑增湿机、真空泵等设备的成本和能耗，兼顾系统的可靠性和经济性。

参考文献：

- [1] Aydin D, Casey S P, Riffat S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 356-367.
- [2] Yu N, Wang R Z, Wang L W. Sorption thermal storage for solar energy[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2013, 39(5): 489-514.
- [3] N'tsoukpoe K E, Liu H, Le Pierrès N, et al. A review on long-term sorption solar energy storage[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(9): 2385-2396.
- [4] 朱冬生, 谭盈科. “沸石-水”封闭吸附循环的传热传质特性[J]. 高校化学工程学报, 1993, 7(1): 62-67.
- [5] Chan C W, Ling-Chin J, Roskilly A P. A review of chemical heat pumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilisation[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 50(1): 1257-1273.
- [6] Li T X, Wang R Z, Li H. Progress in the development of solid-gas sorption refrigeration thermodynamic cycle driven by low-grade thermal energy[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2014, 40: 1-58.
- [7] Metcalf S J, Critoph R E, Tamainot-Telto Z. Optimal cycle selection in carbon-ammonia adsorption cycles[J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35(3): 571-580.
- [8] Ma Q, Luo L, Wang R Z, et al. A review on transportation of heat energy over long distance: Exploratory development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(6/7): 1532-1540.
- [9] Fujioka K, Hatanaka K, Hirata Y. Composite reactants of calcium chloride combined with functional carbon materials for chemical heat pumps[J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28(4): 304-310.
- [10] Zondag H, Kikkert B, 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[C]//proceedings of the IC-SES Conference, F, 2011.
- [11] Michel B, Neveu P, Mazet N. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications[J]. *Energy*, 2014, 72: 702-716.
- [12] Van Essen V, Zondag H, Gores J C, et al. Characterization of MgSO_4 hydrate for thermochemical seasonal heat storage[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2009, 131(4): 0410141-0410147.
- [13] Hongois S, Kuznik F, Stevens P, et al. Development and characterisation of a new MgSO_4 -zeolite composite for long-term thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(7): 1831-1837.
- [14] Zondag H, Van Essen V, Bleijendaal L, et al. Application of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for thermochemical seasonal solar heat storage[C]//proceedings of the Proceedings IRES 2010 conference, Berlin, F, 2010.
- [15] Posern K, Kaps C. Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO_4 and MgCl_2 [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 502(1/2): 73-76.
- [16] Kubota M, Matsumoto S, Matsuda H, et al. Chemical Heat Storage with $\text{LiOH}/\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Reaction for Low-Temperature Heat below 373 K[C]//proceedings of the Advanced Materials Research, F, 2014. Trans Tech Publ.
- [17] Li T, Wang R, Kiplagat J K. A target-oriented solid-gas thermochemical sorption heat transformer for integrated energy storage and energy upgrade[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(4): 1334-1347.
- [18] Li T X, Wang R Z, Yan T. Solid-gas thermochemical sorption thermal battery for solar cooling and heating energy storage and heat transformer[J]. *Energy*, 2015, 84: 745-758.
- [19] Zamengo M, Ryu J, Kato Y. Thermochemical performance of magnesium hydroxide-expanded graphite pellets for chemical heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 64(1/2): 339-47.
- [20] Ogura H, Yamamoto T, Kage H. Efficiencies of $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical heat pump for heat storing and heating/cooling[J]. *Energy*, 2003, 28(14): 1479-1493.
- [21] Felderhoff M, Bogdanovic B. High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(1): 325-344.
- [22] 吴娟, 龙新峰. 太阳能热化学储能研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(12): 3238-3245.
- [23] Kato Y, Takahashi R, Sekiguchi T, et al. Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2009, 32(4): 661-666.
- [24] Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 32: 591-610.
- [25] 杨希贤, 湟田光宏, 何兆红, 等. 化学蓄热材料的开发与应用研究进展[J]. *新能源进展*, 2014, 2(5): 1-6.
- [26] Felderhoff M, Urbanczyk R, Peil S. Thermochemical Heat Storage for High Temperature Applications – A Review[J]. *Green*, 2013, 3(2): 113-123.
- [27] Yan T, Wang R Z, Li T X, et al. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 13-31.
- [28] Fujimoto S, Bilgen E, Ogura H. Dynamic simulation of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical heat pump systems[J]. *Exergy, An International Journal*, 2002, 2(1): 6-14.
- [29] Schaube F, Koch L, Wörner A, et al. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high H_2O partial pressures for thermo-chemical heat storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 538: 9-20.
- [30] Kim S T, Ryu J, Kato Y. The optimization of mixing ratio of expanded graphite mixed chemical heat storage material for magnesium oxide/water chemical heat pump[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 66(1/2): 274-281.
- [31] Tae Kim S, Ryu J, Kato Y. Reactivity enhancement of chemical materials used in packed bed reactor of chemical heat pump[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2011, 53(7): 1027-1033.
- [32] Myagmarjav O, Ryu J, Kato Y. Lithium bromide-mediated reaction performance enhancement of a chemical heat-storage material for magnesium oxide/water chemical heat pumps[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 63(1): 170-176.
- [33] Shkatulov A, Ryu J, Kato Y, et al. Composite material “ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /vermiculite”: A promising new candidate for storage of middle temperature heat[J]. *Energy*, 2012, 44(1): 1028-1034.
- [34] Ishitobi H, Uruma K, Takeuchi M, et al. Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 50(2): 1639-1644.
- [35] 顾清之, 赵长颖. 镁-氢化镁热化学蓄热系统数值分析[J]. *化工学报*, 2012, 63(12): 3776-3783.
- [36] Shen D, Zhao C Y. Thermal analysis of exothermic process in a magnesium hydride reactor with porous metals[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 98: 273-281.
- [37] 沈丹, 赵长颖. 镁/氢化镁储热系统放热过程优化分析[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(1): 36-41.
- [38] Bogdanović B, Reiser A, Schlichte K, et al. Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal energy storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 345(1/2): 77-89.
- [39] Kyaw K, Matsuda H, Hasatani M. Applicability of carbonation/decarbonation reactions to high-temperature thermal energy storage and temperature upgrading[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1996, 29(1): 119-125.
- [40] Kato Y, Watanabe Y, Yoshizawa Y. Application of inorganic oxide/carbon dioxide reaction system to a chemical heat pump[C]//proceedings of the Energy Conversion Engineering Conference, 1996 IECEC 96, Proceedings of the 31st Intersociety, F 11-16 Aug, 1996: 763-768.
- [41] Barker R. The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage[J]. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 1974, 24(4/5): 221-227.
- [42] Li T, Wang R, Kiplagat J K, et al. Performance analysis of an integrated energy storage and energy upgrade thermochemical solid-gas sorption system for seasonal

- storage of solar thermal energy[J]. Energy, 2013, 50: 454-467.
- [43] 李廷贤, 李卉, 闫霆, 等. 大容量热化学吸附储热原理及性能分析[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(3): 236-243.
- [44] Lu J, Chen Y, Ding J, et al. High temperature energy storage performances of methane reforming with carbon dioxide in tubular packed reactor[J]. Energy Procedia, 2014, 61: 407-410.
- [45] 陈源, 丁静, 陆建峰, 等. 甲烷二氧化碳重整热化学储能实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2014, 35(8): 1591-1594.
- [46] Liu Q, Yabe A, Kajiyama S, et al. A review of study on

thermal energy transport system by synthesis and decomposition reactions of methanol[J]. JSME International Journal Series B, 2002, 45(3): 473-480.

作者简介:

王智辉 (1988-), 男, 硕士, 研究实习员, 主要从事化学蓄热材料与工艺研究。

黄宏宇 (1978-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 中国科学院“百人计划”项目引进人才, 主要从事低品位能提质增效利用方面的研究。