

基于化学热泵储能技术的研究进展

邓建平*, 杨永平, 方俊飞, 孙林

(陕西理工大学陕西省工业自动化重点实验室, 陕西 汉中 723001)

摘要: 在阐述化学热泵工作原理的基础上, 详细地介绍了化学热泵工质对的发展以及用于固-气吸附循环与液-气吸收循环系统来提高化学热泵性能的各种方法, 尤其是纳米材料与纳米技术的引入为化学热泵性能的提高开辟了新的研究思路。关于化学热泵的基础研究与应用开发, 国内的发展非常薄弱, 最后提出几点化学热泵研究的展望与期望。

关键词: 反应精馏; 吸附; 吸收; 纳米技术; 化学热泵

中图分类号: TQ028.1; TQ031.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0039-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.010

A review of chemical heat pump technology in energy storage

DENG Jian-ping*, YANG Yong-ping, FANG Jun-fei, SUN Lin

(Shaanxi Key Laboratory of Industrial Automation, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723001, China)

Abstract: On the basis of the working mechanism of chemical heat pump, the working medium and the various methods for solid-gas adsorption cycle and liquid-gas absorption cycle to improve the performance of chemical heat pump are expounded in detail. Especially, the application of nano-materials and nano-technology provides a new approach to improve the performance of chemical heat pump. However, the basic research and the application development of chemical heat pump are very weak in China. The outlooks for the research of chemical heat pump in the future are put forward in the end.

Key words: reactive distillation; adsorption; absorption; nanotechnology; heat pump

低温余热是一个重要的潜在能源, 工业余热的回收与低温太阳能的开发响应了全世界提倡的节能减排与清洁能源利用的环保与能源政策。要实现低温热源的有效利用, 就必须使之升级到较高温度, 合适的热泵系统有望实现这一目标。近些年来迅速发展的化学热泵引起了人们的关注, 广义的化学热泵是指利用化学反应、吸收、吸附、浓度差等化学现象的热泵; 狭义的化学热泵是利用可逆的化学反应来提升热能温度等级的, 通过化学物质的吸热与放热过程来贮存和转移能量。因为化学热泵具有高的储能密度、稳定的储能物、低的热损失、大的提温范围等优点, 被认为是一种低温热源升级与储存的好方法。

本文中对近些年关于各类型化学热泵的研究工作做了综述。以化学热泵的工质状态为基础, 分析了固-气吸附循环与液-气吸收循环化学热泵的工作原理与技术现状, 并提出几点化学热泵研究的展望与期望。

1 化学热泵的工作原理

化学热泵工作在2个阶段: 吸附/合成/生产、脱附/再生/分解。合成阶段是制冷过程, 再生放热阶段后续发生, 这2个阶段是发生在同一反应器中还是不同反应器中, 根据系统的设计而定, 如图1^[1]。

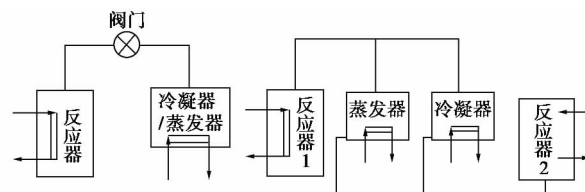


图1 化学热泵的简易系统

在化学热泵中发生的合成制冷与再生放热是2个相继的相态, 因此对于固-气吸附型化学热泵, 它不适合于持续的合成过程, 具体的工作状态以氨-氯盐体系为例: 合成阶段发生在低温的蒸发器中, 通过液-气氨的传输产生冷, 同时, 气态氨与固态盐在较高温阶段发生化学反应释放反应热; 分解阶段是

收稿日期: 2016-01-12; 修回日期: 2016-06-21

基金项目: 陕西省科技厅重点实验室科研项目(2014SZS16-K02); 陕西省教育厅重点实验室科研项目(16JS016); 陕西理工大学科研计划项目(SLGKYQD2-27)

作者简介: 邓建平(1979-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为新能源纳米材料与储能技术研究, 通讯联系人, 0916-2641715, jpdeng0214@snut.edu.cn。

通过加热反应器使固态温度升高而分解,实现系统的再生,同时使得制冷剂在蒸发器中浓缩,分解过程完成之后又进入新的合成阶段。然而,对于液-气吸收型化学热泵,更适合于连续运行的合成过程,在此类型的化学热泵中,反应物与产物能够持续地填充和移除,化学反应发生在反应物经过催化床的阶段。在液-气吸收型化学热泵中,生产与再生可发生在不同的反应器中,例如,在异丙醇/丙酮/氢气体系中,异丙醇脱氢的吸热反应与丙酮加氢的放热反应是在 2 个反应器中完成的^[2]。

利用 Klaperyon 图($\ln(p) - 1/T$) 对化学热泵的工作循环进行分析与系统设计^[3],其数学表达式如下:

$$\ln(p) = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1)$$

等式表达的是系统平衡压与平衡温度之间的关系,沿着 Klaperyon 图的平衡线,可以拟合化学热泵的工作循环。根据 Klaperyon 图,可对系统中的工作压力、升温范围、所需的工质量、能源消耗的量以及释放热的量等多方面特征进行预测。针对工作状态呈现间歇性的固-气吸附型化学热泵,可通过系统中平衡态工作流体的蒸气压与吸附温度在 Klaperyon 图进行工作循环的分析^[4]。

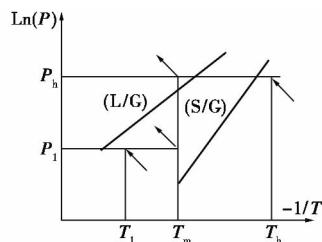


图 2 化学热泵的 Klaperyon

根据热泵的输出形式,化学热泵有 2 种循环模式^[5]:一种是“热泵”模式,该模式是在低温吸热制冷与中温放热;另一种是“热传输”模式,此模式是在中温供热与高温热利用。以“热泵”模式工作时,根据设计的目的,系统可用于加热和制冷,Klaperyon 图中的工作循环按逆时针进行,以氨-氯盐系统为例,首先在高温热源 T_h 下,反应器吸收热量进行氨的再生,然后在中温 T_m 下,高温传来的气态氨在冷凝器中形成液态氨;氨分解完成后,反应器停止加热,温度与压力下降,从冷凝器传输到蒸发器中的液态氨从低温热源 T_l 吸热蒸发,接着在中温 T_m 下,氨蒸气与氯盐反应释放热量,到此 1 个热泵循环完成,另外,Klaperyon 图中也可看出,“热泵”模式是高压分解与低压吸收的 2 个过程。以“热传输”模式工作时,Klaperyon 图中的工作循环按顺时针进行,所以“热传输”模式是低压分解与高压吸收的 2 个过程,此循环中吸收的热量来源于中温,而释放的热量在高温与低温,其作用是将中温提升到高温。

2 化学热泵的技术现状

2.1 工质对

化学热泵系统所采用的工质对都是化学物质,有些工质对是在没有改变本身机械和化学特性的条件下诱导热量的消耗与产生,例如氯盐-氨、沸石-水、碳-氨等;有些工质对是在催化剂的辅助下或是在高温的条件下利用可逆化学反应中化学键能量的变化来储能,例如异丙醇/丙酮/氢气、CaO-水等。Srivastava 等^[6]总结了固-气吸附化学热泵的工质对,在这些热化学过程中大量消耗或释放的热被用于加热和制冷。

(上接第 38 页)

- [19] Durham M D, Schlager R D, Ebner T G, et al. Method for removing undesired particles from gas streams: US, US5833736A [P]. 1998-11-10.
- [20] Rajniak P. Experiment study of wet granulation in fluidized bed: Impact of the binder properties on the granule morphology [J]. International Journal of Pharmaceutics 2007, 334(2): 92-102.
- [21] Mao D M, Edwards J R, Kuznetsov A V, et al. Three-dimensional numerical simulation of a circulating fluidized bed reactor for multi-pollutant control [J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(20): 4279-4289.
- [22] Gao Jihui, Liu Jiaxun, Gao Jianmin, et al. Modelling and experimental study on agglomeration of particles from coal combustion in multistage spouted fluidized tower [J]. Advanced Powder Technology, 2009, 20(4): 375-382.
- [23] 洪亮, 王礼鹏, 祁慧, 等. 细颗粒物团聚性能实验研究 [J]. 热力发电 2014, 43(09): 124-128.
- [24] 赵汶, 刘勇, 鲍静静, 等. 化学团聚促进燃煤细颗粒物脱除的试验研究 [J]. 中国电机工程学报 2013, 33(20): 52-58.
- [25] 刘加勋. 燃煤飞灰化学团聚实验研究及机理分析 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [26] 董勇, 齐国杰, 崔琳, 等. 循环流化床烟气脱硫工艺中颗粒增湿团聚现象的分析 [J]. 动力工程 2009, 29(7): 671-675.
- [27] 刘勇, 杨林军, 潘丹萍, 等. 化学团聚降低 WFCD 系统 PM2.5 排放的试验研究 [J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2015, 45(2): 320-327.
- [28] 李海龙, 张军营, 赵永椿, 等. 燃煤细颗粒固液团聚实验研究 [J]. 中国电机工程学报 2009, 29(29): 62-66. ■

化学热泵对工作介质的要求较为严格,需具备以下特性:高的储能能力,良好的热稳定性,高的导热系数,高的外部传热系数,能量密度高,易于操作、存储,比体积小,环境友好,黏性系数和表面张力低等。Lebrun 等^[7]对适合于化学热泵工质对的选择提出了以下几方面的标准:经济标准(工质对自身成本与装备成本)、特性标准(升温幅度、比能产量、工质对质量)、成本与特性平衡标准(单位质量与单位交换面的比功率,或单位质量与单位交换面的升温幅度)除此之外,工质对的选择还需要建立在对目标温度与装置特征依存关系理解的基础上^[8]。

在大范围覆盖的温度内,工质对的特性不仅直接影响着系统的工作温度范围,也决定着设备设计和操作工艺。表 1 呈现了用于不同制冷范围的可能系统^[9]。表 1 中可以看出,利用化学反应系统可实现较大的冷却温度范围(−40 ~ +10℃),利用吸附循环系统实现的制冷温度范围(−20 ~ +10℃)较窄,金属氢化物系统更适合于 −30 ~ 0℃ 的制冷范围。

表 1 固-气型制冷系统

应用/温度范围	系统
空调/冷冻水(+2 ~ +10℃)	吸附、化学反应
制冷(−20 ~ 0℃)	化学反应、吸附、金属氢化物
冻结(−40 ~ −30℃)	化学反应、金属氢化物

2.2 化学热泵的特性

化学热泵的特性可通过不同的参数来表达,例如实际的提升温度、比功率、COP、COA、SCP 以及 η_{ex} 。实际的提升温度是指从低温热源到提升目标温度之距;比功率是化学热泵所产生或者抽取的热能与工作物质的量之比;COP 是指单位功耗所能获得的冷量;COA 是有用热与供给反应器的热量之比;SCP 是单位质量吸附剂的制冷功率; η_{ex} 是输出能量与输入能量之比。这些参数的数学公式表达如下^[10]:

$$COP = Q_{ev} / Q_{reg} \quad (2)$$

$$COA = (Q_{cond} + Q_{abs}) / Q_{reg} \quad (3)$$

$$SCP = L_m / t \quad (4)$$

$$\eta_{ex} = COA [(1 - T_0 / T_h) / (1 - T_0 / T_s)] \quad (5)$$

一般来说,化学热泵的工作循环不是涉及液-气吸收过程,就是涉及固-气吸附过程,其中固-气吸附过程又可细分为化学吸附过程和物理吸附过程^[11]。化学吸附是通过发生在吸附剂表面的化学反应来驱动,吸附质和吸附剂之间的络合、配位、氢化等化学反应产生电子束缚、离子键或共价键,此相

互作用力是强作用,例如金属氢化物-氢、金属氧化物-水、金属氯化物/溴化物-氨等;物理吸附主要依靠于分子间的范德瓦耳力来吸附,此作用力非常弱,例如活性炭-甲醇、活性炭-氨、沸石-水以及硅胶-水等。

2.2.1 固-气吸附型化学热泵

固-气吸附型化学热泵已取得巨大进展,几种类型的热泵系统已处于商业化应用的初级阶段,例如工业制冷与空调,运输中的冷热储存,工业冷库等,但其系统的稳定性、可靠性以及大规模商业化的应用还需要科研工作者的更多努力。目前,吸附循环系统的发展主要存在 2 方面挑战:一是由于吸附剂材料低的热导率、很低的功率密度(单位质量或体积功率输出)导致高成本的大型仪器;二是基本单元的吸附循环 COP 系数很低。虽然,可通过热回收或再生手段来提高系统的 COP,但是再生所需的热能在经历复杂的循环系统之后会降低功率密度,因此,两者之间只能做出取舍或平衡。

根据再生循环系统的特点,吸附循环主要分为 2 类,多床级联循环和热波循环^[12-13]。图 3(a) 与 (b) 分别阐述了低品质热传输的单效吸附循环与多床级联循环系统^[14]。多床吸附循环系统因其灵活的热源温度范围(313 ~ 368 K)而有着广泛的潜在应用^[15]。在该系统中,多床呈级联式分布在不同的温度水平,每一吸附床内部不同部位呈等温均匀分布过程。

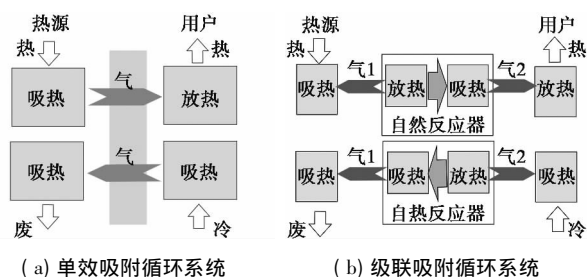


图 3 吸附循环系统的传热

Metcalf 等^[16]通过计算模型研究了双床循环与四床循环系统,模拟结果表明,随着床数的增加,循环系统的 COP 系数与复杂性增加,系统复杂性的增加必然导致高的设备与运行成本,因此系统中床数的设计必须与 COP 以及经济成本之间取得平衡。多床循环系统除了复杂性导致高的成本之外,多床之间存在的传热温差也导致低的回热率,然而,热波循环系统可克服这一问题。热波循环系统的结构包括有 2 个或者多个吸收器(吸附床),1 个浓缩器和 1 个蒸发器,其中多个吸附床沿流体流程的方向存

在很大的温度梯度,即热波,此循环系统是利用流体温度梯度在回路中的移动来实现高效的回热,从而提高系统的 COP 系数。图 4^[17] 展示了在热波循环系统中热前缘移动通过吸附床和解吸床装置的过程,当热前缘移动到“突破”点时,传热的流体将逆转流动,这一过程可有效地控制床层从吸附到解吸附过程的功能。关于吸附床材料的开发已有大量的研究, Ma 等^[14] 对吸附循环中 200 多种反应盐做了调研。Demir 等^[18] 总结出吸附床的共同特点:低的热导性使吸附和解吸附花费较长的时间,长的反应时间需要较大的仪器装备来弥补;吸附质在吸附剂和吸附床中的流动特性决定了传质速率;吸附床中实际可用的表面积制约着吸附性能,可结合纳米技术提高吸附床的比表面;吸附床的孔隙度影响着温度和吸附质浓度的分布,均匀的孔隙分布更利于热传输。

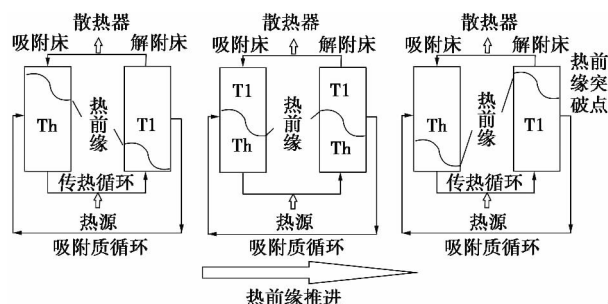


图 4 吸附剂床中的温度前缘推移

吸附床传热性能的优劣决定了化学热泵的性能。为了提高热泵系统的传热效果,一些有效的方法被应用在吸附床的制备^[19]: ①复合的反应物/吸附剂与高热导率传热介质的结合,例如在 CaCl_2 反应床中沉积膨胀石墨与无机盐的复合颗粒,可大幅度提高热导率; ②反应床层中添加适量的金属或碳纤维,例如在反应床的填充层之间插入一定体积分数的碳纤维刷可使导热系数增倍; ③将反应物集成进热交换器,例如吸附剂层包覆在热交换器的翅片之间,可减小反应循环时间。

2.2.2 液-气吸收型化学热泵

与吸附循环化学热泵比较,吸收循环化学热泵更适合低品位热源的利用。其中 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 和 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 吸收化学热泵是最常用的循环系统,已商业化多年。在 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 循环中 H_2O 作为吸收物质,而在 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 循环中 NH_3 作为吸收物质。吸收循环的效率和应用的温度范围取决于级数(蒸发器/吸收器)和效数(发生器或解吸塔)。 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 和 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 循环在取得巨大进步的同时,还存在

着一些问题^[19]: 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 体系中, 昂贵的成本、材料对装备的腐蚀性、系统真空度的损失; 在 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 略有的毒性、发生器中氨蒸气中残留水蒸汽的去除问题; 另外, 在盐体系中, 盐结晶成为影响系统效率的重要因素, Wang 等^[20]在前人研究的基础上, 对可能导致结晶的原因做了详细的总结。为了防止或减少因盐结晶对系统带来的危害, 可采用适当的化学抑制剂 (LiCrO_4 、 LiNO_3 等) 与合适的机械设计等方法, Chan 等^[19]对 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 系统中抑制盐结晶的技术做了详细的总结。

表面活性剂也被广泛应用在吸收循环系统中, 可通过诱导 Marangoni 效应来降低液-气界面的表面张力, 提高吸收物质的吸收速率, 从而促进对流加速和提高热、质的传输。表面活性剂的使用可缩短吸收时间, 同时降低吸收器和生成器的操作温度。实验证实高分子质量的醇是 $\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}$ 体系工作中温范围(293 ~ 333 K) 的良好添加剂, 正辛醇是最突出的一种^[21]。然而, 关于减少 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中液-气界面表面张力的活性剂很少, 仅仅处于研究的初期。同时, 关于应用 Marangoni 效应来提高吸收式系统的吸收能力和能源效率方面的研究也很少。

纳米材料与技术的发展为化学热泵的研究注入了新的活力。在吸收循环系统中,粒子在流体中的分散很重要,在不改变其黏度、密度等物理性质的情况下,可采用纳米尺寸的颗粒来提高分散性。纳米流体在化学热泵中的使用不仅可以提高质量扩散系数和辐射传热,也可能提高热泵的吸收循环性能^[19]。Lee 等^[22]通过添加体积分数为 0.02% 的碳纳米管,使系统的传热速率和吸收率增加了 17% 与 16%;通过添加体积分数为 0.02% 的氧化铝纳米颗粒,使系统的传热速率和吸收率增加了 29% 和 18%。相对于体相材料,纳米材料在流体中的使用已具有很好的分散性,但是在微观尺度上,纳米材料存在的主要问题还是分散性。纳米颗粒在液体中很容易分散,但其表面缺少大量的邻近配位原子,悬空键的存在使表面具有很高的活性,因而也很容易出现团聚。因此,要吸纳纳米技术的优势,就必须消除纳米颗粒在液体中的团聚现象。根据不同的团聚原理(一种是由于静电力与范德华力导致的软团聚,一种是由于化学键导致的硬团聚),可采用不同的防团聚的方法^[19]:针对软团聚的物理方法,例如高剪切搅拌和超声破碎法,但它们不能获得长期的稳定性;针对硬团聚的化学稳定法,所采用的化学稳定

法有静电分散与空间分散,以及表面自组装单层膜的改性法。长远来看,纳米技术的应用将成为化学热泵材料方面研究的热点,比如催化剂、反应床等。

3 展望

化学热泵作为一个独立的系统,除了从自身技术方面提高之外,还需要从理论(模型设计、模拟计算、评估/验证技术)与实验研究的结合上提高系统的性能;另外,化学热泵与其他系统集合的研究也将成为科研的热点,从而拓宽其应用领域,例如热电联产系统,甚至形成冷却、加热和电力联合系统。

节能减排以及提高能源的利用效率已是全世界能源改革的目标,提高工业废热利用的热泵系统也将成为发展的必然,化学热泵是一种低温热源升级与储存的好方法。查阅大量的文献资料,发现国内关于化学热泵的研究非常少,文献的欠缺也正反映了国内对于化学热泵研究的不足。虽然化学热泵已可商业化应用,但是在生活中很少发现应用。总之,国内在化学热泵方面的研究与发展还远落后于国外,存在很大差距和问题,这就需要采取措施予以解决。首先,调动科研工作者的研究热情,例如政策倾向和支持;其次,鼓励科研成果的商业转化,让科研与企业的需求相结合,科研工作者参与到企业一线,解决生产中实际问题;最后,科研资金的投入与研究队伍的建设,提高国内的研究水平,加快化学热泵的应用。

参考文献

- [1] Gardie P, Goetz V. Thermal energy storage system by solid absorption for electric automobile heating and air-conditioning [C]. SAE Technical Paper Series, International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, 1995.
- [2] 刘培, 蒋方明, 岑继文. 异丙醇/丙酮/氢气化学热泵的热力学研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(5): 809–812.
- [3] Fadhel M I, Sopian K, Daud W R W. Performance analysis of solar-assisted chemical heat-pump dryer [J]. Solar Energy, 2010, 84: 1920–1928.
- [4] 胡芫, 蔡北虎, 陈则韶, 等. 沸石分子筛/泡沫铝复合吸附剂及其吸附制冷性能[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(2): 185–188.
- [5] Lebrun M, Neveu P. Conception, simulation, dimensioning and testing of an experimental chemical heat pump [J]. ASHRAE Transactions, 1991, 98: 420–429.
- [6] Srivastava N C, Eames I W. A review of adsorbents and adsorbates in solid vapor adsorption heat pump systems [C]. Proceedings of the 1997 International Heat Cycles Conference, Nottingham, UK, 15–18 September, 1997: 44–53.
- [7] Lebrun M, Neveu P. Conception, simulation, dimensioning and testing of an experimental chemical heat pump [J]. ASHRAE Transactions, 1991, 98: 420–429.
- [8] Neveu P, Castaang J. Solid-gas chemical heat pumps: field of application and performance of the internal heat recovery process [J]. Heat Recovery System and CHP, 1993, 13: 233–251.
- [9] Meunier F. Solid sorption: An alternative to CFCs [J]. Heat Recovery Systems and CHP, 1993, 13: 289–295.
- [10] 宋鹏翔, 丁玉龙. 化学热泵系统在储热技术中的理论与应用[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(3): 227–235.
- [11] Fadhel M I, Sopian K, Daud W R W, et al. Review on advanced of solar assisted chemical heat pump dryer for agriculture produce [J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15: 1152–1168.
- [12] 赖海明, 曹新波, 朱光辉. 气固化学热泵技术的研究进展[J]. 化工进展, 1998, 17(5): 3–8.
- [13] Metcalf S J, Critoph R E, Tamainot-Telto Z. Optimal cycle selection in carbon-ammonia adsorption cycles [J]. International Journal of Refrigeration, 2015, 35: 571–580.
- [14] Ma Q, Luo L, Wang R Z, et al. A review on transportation of heat energy over long distance: exploratory development [J]. Renew Sust Energ Rev, 2009, 13: 1532–1540.
- [15] Saha B B, Koyama S, Ng C K, et al. Study on a dual-mode, multi-stage, multi-bed regenerative adsorption chiller [J]. Renew Energ, 2006, 31: 2076–2090.
- [16] Metcalf S J, Critoph R E, Tamainot-Telto Z. Optimal cycle selection in carbon-ammonia adsorption cycles [J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35: 571–580.
- [17] Sward B K, Douglas L M, Meunier F. Adsorption heat pump modeling: The thermal wave process with local equilibrium [J]. Appl Therm Eng, 2000, 20: 759–780.
- [18] Demiri H, Monedi M, Ülku S. A review on adsorption heat pump: problems and solutions [J]. Renew Sust Energ Rev, 2008, 12: 2381–2403.
- [19] 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 utilization [J]. Appl Therm Eng, 2013, 50: 1257–1273.
- [20] Wang K, Abdelaziz O, Kisari P, et al. State-of-the-art review on crystallization control technologies for water/LiBr absorption heat pumps [J]. International Journal of Refrigeration, 2011, 34: 1325–1337.
- [21] Delucas A, Donato M, Rodriguez J F. Applying surfactants to improve the absorption capacity of mixtures of lithium bromide and formic acid in absorption refrigeration coolers [J]. International Journal of Refrigeration, 2008, 31: 1073–1080.
- [22] Lee J K, Koo J, Hong K, et al. The effects of nanoparticles on absorption heat and mass transfer performance in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ binary nano-fluids [J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33: 267–275. ■