基于双盐复合吸附剂的跨季节冷热自适应调控新策略

吴韶飞, 安国亮, 田宜聪, 王丽伟*, 张义恒, 张雪峰

上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200240

* E-mail: lwwang@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2020-12-23; 接受日期: 2021-02-04; 网络版发表日期: 2021-07-01

国家杰出青年科学基金(编号: 51825602)资助项目

摘要 跨季节高效利用太阳能和工业废热成为热量回收再利用的发展新方向. 热化学连续冷热联储/联供方法以其冷热储存密度大、长期稳定储存及输出温度可调等优势成为突破跨季节冷热调控再分配利用的关键手段. 然而该方法在新型吸附剂的筛选合成和冷热复合联储/联供系统的优化设计等方面仍然存在诸多挑战. 本文针对某工业园区工业废热的跨季节冷热自适应调控再利用过程中存在的冷热储存效率低、储存过程散热严重、输出冷热量不连续以及输出温度不可控等难点, 合成并筛选了高性能双盐固化复合吸附剂, 优化构建了跨季节冷热自适应调控系统, 研究了复合吸附剂的吸附/解吸特性, 测试了跨季节冷热自适应调控系统的冷热联储/联供性能, 该策略所采用的方法聚焦太阳能和工业废热等中低温能源的高效利用和关键需求, 从材料合成筛选、样品性能表征测试到冷热自适应调控系统优化构建和性能评价的各个角度, 提出中低温热能跨季节合理分配的全套技术解决方案, 从而为跨季节冷热联储/联供提供新策略.

关键词 跨季节, 工业废热, 冷热调控, 自适应, 热化学吸附/解吸

1 引言

伴随着经济社会的高速发展, 钢铁、电厂、造纸等高耗能企业数量呈现爆发式增长, 导致生态环境急剧恶化, 特别是温室气体的排放量居高不下, 另外大量的中低温工业余热作为废热直接排放, 造成了严重的环境热污染^[1]. 这亟需高效地回收利用这部分中低温废热以降低一次能源的消耗量, 从而可提高中低温热能的回收利用率同时达到保护生态环境的目的^[2]. 采用冷热复合储存的方法将废热用于室内的温度调

控, 这将有效地解决现有工业废热在时空上利用不平衡问题, 以作为突破跨季节冷热自适应调控再分配利用的关键手段, 从而有望成为潜在的发展方向^[3]. 冷热复合储存技术主要是采用变温变压吸附理论将低温废热调控到更高的温度或降低至更低的温度以实现夏季制冷和冬季取暖的需求, 便可以高效地回收利用中低温工业废热^[4,5]. 与显热储存和潜热储存技术不同的是, 吸附式冷热复合储存主要是利用可逆的化学反应进行吸附和解吸过程来储存能量的^[6]. 其中解吸过程的热量以化学能的形式储存在吸附反应器中, 循环工

引用格式: 吴韶飞, 安国亮, 田宜聪, 等. 基于双盐复合吸附剂的跨季节冷热自适应调控新策略. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 755–772
Wu S F, An G L, Tian Y C, et al. Cold-heat adaptive control for cross-season based on bi-salt composite sorbent (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 755–772, doi: [10.1360/SST-2020-0502](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0502)

质在加热过程中从吸附剂内被解吸, 并在环境温度下冷凝放热. 在吸附过程中, 循环工质在蒸发器中蒸发吸热而实现制冷, 另外吸附反应器在环境温度下放出吸附热. 冷热量以化学能的形式储存在吸附反应器中, 所以冷热储存密度大、储存过程热量损失极小, 并且热化学冷热复合储存系统无运动部件, 结构简单, 所以该方法在长期季节性储热中极具优势^[7]. 从而可作为跨季节冷热自适应调控策略的核心方案, 对发展跨季节冷热自适应调控再分配技术提供了崭新的思路.

热化学吸附储热方法的应用关键在于系统的高效紧凑性和吸附剂的稳定吸附性能, 因此开发高效紧凑的热化学储热系统和合成吸附性能优异的吸附剂极其重要^[8]. 考虑到夏季室内制冷和食品冷冻的双重需求, 金属卤化物-氨工质对是最佳选择^[9]. 与常见的无机盐-水工质对相比, 金属卤化物与氨之间的络合作用具有较高的理论储热密度、更宽的工作温度范围及满足低于0℃的冷冻需求^[10]. 在金属卤化物中, LiCl^[11], CaCl₂^[12~14], SrCl₂^[10], SrBr₂^[15~17], NaBr^[18], NiCl₂^[19], MgCl₂^[20~22], MnCl₂^[23]和NH₄Cl^[24]等都被不同的研究者遴选为潜在的氨吸附材料. 寻找合适的卤化物, 需要考虑的特性主要有较大的吸附量、较好的稳定性、无吸附滞后并且廉价易获取等^[25]. 其中较为常见的是CaCl₂与MnCl₂. 由于CaCl₂理论上存在四步固/气氨络合反应, 其生成物可能是[Ca(NH₃)₈]Cl₂, [Ca(NH₃)₄]Cl₂或[Ca(NH₃)₂]Cl₂和[Ca(NH₃)]Cl₂, 而MnCl₂理论上则只存在两步固/气氨络合反应, 产物则为[Mn(NH₃)₆]Cl₂和[Mn(NH₃)₂]Cl₂^[26], 不同的吸附剂其反应热力学和动力学不尽相同, 因此研究者首先对金属卤化物-氨工质对的吸附热力学和动力学展开了深入研究, 其中Younes等人^[27]首先综述了吸附剂-吸附质的平衡等温吸附模型用来估算吸附量. 此后An等人^[28]系统地总结了金属卤化物-氨工质对的非平衡反应动力学模型, 并且利用实验与仿真相结合的方法研究了MnCl₂, CaCl₂, NH₄Cl^[29]和SrCl₂^[30]的吸附热力学和动力学特性, 从而指出多卤化物能较好地消除吸附滞后圈的问题, 这为筛选性能优良的多卤化物-氨工质对提供了理论参考.

在利用实验和仿真手段进行吸附性能估算的基础上制备吸附性能优良的吸附剂显得更有针对性. 许多学者积极探索并制备了大量金属卤化物复合吸附剂并研究了材料的吸附性能, 进一步深入地分析了实验系统的储热与制冷效果, 其中Jiang等人^[31]制备并测试了

6种单一金属卤化物/膨胀硫化石墨吸附剂的再吸附行为, 利用两种不同温区的吸附剂形成高温盐(high temperature salt, HTS)与低温盐(low temperature salt, LTS)吸附床, 通过再吸附过程开展制冷性能的研究, 经过对比分析发现, SrCl₂(HTS)/NH₄Cl(LTS)-NH₃和CaCl₂-(HTS)/NaBr(LTS)-NH₃的最大吸附量分别为理论值的95.4%和88.6%. 其中CaCl₂(HTS)/NaBr(LTS)-NH₃具有较高的制冷性能, 其比制冷功率(specific cooling power, SCP)和COP (coefficient of performance)分别高达260.74 W/kg和0.285, 与CaCl₂(HTS)/BaCl₂(LTS)-NH₃相比分别提高了15.1%和5.6%, 并且指出ENG-TSA能够有效地提高SCP而可优选为金属卤化物复合吸附剂的导热基质^[32]. 而Alyousef等人^[33]又对BaCl₂/碳纤维-NH₃和MnCl₂/碳纤维-NH₃工质对组成的三床太阳能吸附式冷却器进行了实验研究. 结果表明三床比双床热力循环具有更高的冷却性能, 其SCP约为100 W/kg. 在工业废热的高效回收与储存方面, Jiang等人^[34]提出了混合式吸附热变压器能够显著提高废热的温升, 并进一步对混合式吸附热变压器的性能进行了研究. 结果表明, 与传统的单级吸附热变压器相比, 虽然混合式吸附热变压器的能量效率和焓效率都略有下降, 但比多级吸附热变压器的性能提高了约100%. 然而, 大多数研究都尚未探索多卤化物复合吸附剂与氨工质的冷热联储/联供性能. 值得关注的是, 最近也有文献报道了吸附性能更为出色的复合吸附材料并应用于空气集水、制冷、储热和海水淡化系统中, 如金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)^[35,36]. 考虑到MOFs制备比较困难以及产量较低等原因, 目前还无法用于冷热复合储存系统的研究, 因此ENG-TSA作为金属卤化物复合吸附剂的导热基质相比MOFs更适合构筑热化学冷热复合联储/联供系统.

在热化学储热系统研究方面, Zhang等人^[37]回顾了开式和闭式吸附循环以及热化学储热/制冷反应器, 并且从输入/输出特性和系统性能参数等方面对典型的开式和闭式系统样机的运行性能进行了详细分析, 这为工业废热的高效储存和冷量输出提供了依据. 田宜聪等人^[38]通过实验测试了吸附式车载空调系统的制冷性能, 其结果表明系统的平均制冷量接近3 kW. Gao等人^[39,40]在冷藏车上测试了MnCl₂/CaCl₂-NH₃两级固体热化学冷冻系统的制冷效果, 其最大平均制冷量、COP和SCP分别为2.2 kW, 0.13和91.7 W/kg. 为适应冬季的

极端环境, Li等人^[10]提出了直接供热和升温供热的双模式热化学吸附储热系统. 其直接供热模式的有效储热密度和COP分别大于700 kJ/kg和0.41. 而在冬季环境温度低于0°C的条件下切换至升温供热模式, 即使冬季环境温度低至-15°C, 该系统仍可提供70°C以上的热量, 该方法对跨季节储热具有较好的实际应用价值.

对目前的冷/热储存技术进行分析, 已有的研究主要聚焦于单一的热能储存、制冷空调与发电等方面的研究^[41,42], 对于跨季节冷热自适应调控的研究相对较少, 尤其涉及双盐复合吸附剂与冷热复合储存系统相互耦合的实验研究极为稀缺. 本文提出基于双盐复合吸附剂的跨季节冷热自适应调控新策略, 旨在为室内全年环境的温度波动提供自适应调控的解决方案, 以构筑近零能耗的舒适环境. 本研究合成并表征了高性能双盐固化复合吸附剂, 研究了复合吸附剂的吸附/解吸特性, 优化构建了跨季节冷热自适应调控系统, 测试了跨季节冷热自适应调控系统的冷热联储/联供性能, 以期规模化推广应用提供有益的参考.

2 双盐固化复合吸附剂

2.1 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 固化复合吸附剂的合成及表征方法

2.1.1 实验材料

氯化钙(CaCl_2), 分析纯; 氯化锰(MnCl_2), 分析纯;

硫化膨胀石墨(expanded natural graphite treated with sulfuric acid, ENG-TSA), 含碳量>98%; 无水乙醇($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$), 优先级; 液氨(NH_3), 纯度≥99%.

热压机型号为JKZC-SRY10, 压力范围为0~30 MPa, 精度为0.1 MPa; 真空干燥箱型号为DZF-6050, 温度范围为RT+10°C~300°C, 温度波动度为±1°C; 电子天平型号为FB224, 量程为200 g, 精度为0.1 mg; 集热式恒温加热磁力搅拌器型号为DF-101S, 转速范围0~1000 r/min, 精度为1 r/min; 粉碎机型号为XL-20B, 粉碎细度为80~250目; 另外备有烧杯、玻璃棒、药匙等实验用品.

2.1.2 固化复合吸附剂的合成过程

本研究采用 CaCl_2 和 MnCl_2 为卤化物吸附盐, ENG-TSA为高导热多孔基质来合成固化复合吸附剂, 其合成过程如图1所示^[31]. 第1步为预处理过程, 利用电子天平按 $\text{CaCl}_2\text{:MnCl}_2\text{:ENG-TSA}$ 质量比为1:3:0.8称取一定量的实验材料, 在室温下先采用粉碎机将3种实验材料破碎处理后备用, 干燥后将按比例称量的 CaCl_2 和 MnCl_2 倒入磁力搅拌器中使两者混合均匀, 然后往混合物中加入少许去离子水, 两者完全溶解后得到饱和盐溶液后备用. 第2步为复合过程, 将双盐溶液缓慢加入至粉碎后的ENG-TSA中, 混合物在磁力搅拌器中以280 r/min的转速搅拌混合4 h, 使之均匀复合后在160°C

图1 (网络版彩图) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 固化复合吸附剂的制备过程示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of synthesis process of $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ consolidation composite sorbents.

的真空干燥箱中加热12 h直至烘干. 第3步为固化成形过程, 将烘干后的复合吸附剂转移至圆形磨具中用热压机将压力增大至10 MPa并保压60 s, 其样品的压制密度约为 500 kg/m^3 , 卸模后获得空心圆柱体外径为42 mm, 内径为12 mm, 高度为60 mm的 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 固化复合吸附剂样品. 与传统的粉末状吸附剂相比, 使用该方法获得的固化复合吸附剂能够显著降低卤化物与ENG-TSA之间的热阻而明显提高复合吸附剂与吸附质的传热传质性能.

2.1.3 表征测试仪器

本研究采用场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FESEM, 美国FEI公司, Quanta 400 FEG)在20 kV加速电压下测试复合吸附剂的微观形貌; 由傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform

infrared spectroscopy, FT-IR, 美国Thermo Fisher Scientific公司, Thermo Nicolet-iS50)来测试由样品和KBr充分混合研磨、压片获得的试样, 以表征样品的官能团分布, 该仪器的扫描范围为 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} ; X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, 日本Rigaku Smart-Lab, 3 kW)表征复合吸附剂的结晶相, 该仪器以Cu靶作为X射线光源, 波长为 $1.5406 \text{ \AA}$, 电压为40 kV, 电流为40 mA, 扫描角度 $2\theta \in [10^\circ, 90^\circ]$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$; 采用磁悬浮热重分析仪(Rubotherm, ISOSORP-MSB, 测试精度 $\pm 20 \mu\text{g}$)测试 $\text{CaCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 和 $\text{MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 复合吸附剂的吸附/解吸特性.

2.2 固化复合吸附剂的表征测试

2.2.1 复合吸附剂的微观形貌分析

图2是ENG-TSA, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 和复合吸附剂吸氨

图2 ENG-TSA, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 和复合吸附剂吸氨前后的FESEM图. (a) 纯ENG-TSA; (b) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$; (c) 氨吸附前; (d) 氨吸附后

Figure 2 FESEM of ENG-TSA, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ and composite sorbents before and after ammonia sorption. (a) Pure ENG-TSA; (b) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$; (c) before ammonia sorption; (d) after ammonia sorption.

前后的FESEM图像. $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 复合吸附剂可以简化为由 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA组成的两相复合物. 从图2(a)可以看出, ENG-TSA经过高温膨胀后具有典型的多孔网络结构, 其疏松的孔洞为卤化物提供了充足的填充空间. 而图2(b)则可以看出 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 呈现一定尺寸的块状颗粒, CaCl_2 与 MnCl_2 颗粒相互挤压而紧密结合. 另外, 图2(c)是 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 复合吸附剂吸附氨气前的图片, 可以观察到ENG-TSA的片层表面和孔隙中均匀分布有 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 球形小颗粒, 说明 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 在多孔网络状ENG-TSA的毛细管力作用下进入了ENG-TSA的大孔中, 这是因为经高温膨化和硫酸处理的ENG-TSA具有相对较高的表面活性, 对于干燥前的 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 溶液有较强的孔隙吸附作用. 另外ENG-TSA的网络状石墨片层充当了导热通路, 有效地促进了热声子传递. 对比吸附氨气前的图2(c), 图2(d)的FESEM图像明显看出在ENG-TSA的表面覆盖了一层 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 熔融物, 说明氨气分子与 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 发生了可逆的热化学反应而生成了氨络合物, 提高了卤化物与石墨片层的接触面积, 从而显著地增强了复合吸附剂与吸附质之间的传热性能.

2.2.2 官能团表征

采用红外光谱对ENG-TSA, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和吸氨前后复合吸附剂的官能团进行表征, 以此来研究 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 与ENG-TSA的化学相容性. 图3为ENG-TSA, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和吸氨前后的复合吸附剂的FT-IR图谱. 在 3428 cm^{-1} 的位置处, 表现出O-H的弯曲振动吸收峰, 在 1630 cm^{-1} 处为吸附H-O-H对应平面外的弯曲振动峰, 说明复合吸附剂吸附了空气中的自由水, 在 1036 cm^{-1} 处表现出C=O官能团的拉伸振动, 这说明复合吸附剂还吸附了空气中的 CO_2 . 而通过吸氨后复合吸附剂的红外光谱可以看出, 在 3199 和 1403 cm^{-1} 的位置, 分别出现了N-H和C-N键的面内弯曲振动吸收峰, 说明在吸附前后 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 与氨气发生了可逆热化学反应而生成了氨络合物. 复合吸附剂和金属卤化物在 540 cm^{-1} 处出现了Ca-Cl和Mn-Cl的对称伸缩振动峰, 另外, 吸氨前 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 复合吸附剂也在 $3428, 1630, 1036$ 和 540 cm^{-1} 处出现了对应的吸收峰, 其FT-IR图谱包含了 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA的吸收峰, 没有明显的新峰出现. 但是, 吸氨后的复合吸附剂,

图3 (网络版彩图) ENG-TSA, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和吸氨前后的复合吸附剂的FT-IR图

Figure 3 (Color online) FT-IR spectra of ENG-TSA, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ and sorbent before and after ammonia sorption.

在 3428 和 1630 cm^{-1} 的位置处吸收峰明显减弱, 可能是由于吸附剂吸附氨气后表面羟基被氧化的原因^[43]. 但上述合成过程并未造成 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA的官能团之间发生化学反应生成新物质, 仅通过毛细管力和表面张力等物理吸附作用促使 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 分布在ENG-TSA的网状孔隙中, 因而可以说明复合吸附剂中 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA只是纯粹的物理混合, 并不影响 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 与ENG-TSA的化学结构, 上述结果与文献^[44]相吻合.

2.2.3 结晶相分布

图4为ENG-TSA, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和吸氨前后复合吸附剂的XRD图谱, 用来表征复合吸附剂的结晶相分布状况. 图中的ENG-TSA曲线显示, 其衍射峰在 $2\theta=26.30^\circ$ 和 54.38° 附近. 图中的 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 曲线显示, 由于卤化物具有一定的重结晶特性, 其X射线衍射峰出现在 15.68° 的位置处. 图中吸氨前复合吸附剂的曲线表明, 合成的复合吸附剂出现衍射峰的位置为 $15.68^\circ, 20.37^\circ, 26.30^\circ$ 和 32.64° 处, 与 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA的衍射峰基本一致, 吸氨前复合吸附剂的衍射峰是在 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA主峰的基础上产生的, 该复合吸附剂的XRD图谱中包含了 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 和ENG-TSA的所有衍射峰, 没有出现新的衍射现象, 说明采用该方法合成复合吸附剂的过程中, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$

图4 (网络版彩图) ENG-TSA, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 和吸氨前后的复合吸附剂的XRD图

Figure 4 (Color online) XRD of ENG-TSA, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ and sorbent before and after ammonia sorption.

的晶体结构并没有发生明显变化, $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 与ENG-TSA之间未发生化学反应, 这与FT-IR的分析结果相一致. 相比于 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 和ENG-TSA, 吸氨前复合吸附剂在 26.30° 处存在衍射峰强度的弱化并且在 20.37° 和 32.4° 处则出现了较强的衍射峰, 可能是因为石墨片在金属卤化物非均相结晶过程中充当了晶核以加快结晶进程而表现出细小的结晶颗粒, 其衍射峰强度降低; 另外极有可能是石墨含量较高且取向趋于一致, 导致复合吸附剂的衍射峰增强. 此外, 吸氨后的复合吸附剂也在 15.68° , 26.30° 和 32.64° 处出现了衍射峰, 但其强度均弱于吸氨前的复合吸附剂和 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$, 可能是吸氨后由于ENG-TSA孔隙对 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 晶体的限制或者氨络合物的形成对孔隙产生的影响, 导致 $\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2$ 的晶粒尺寸变小, 有利于提高复合吸附剂的循环稳定性.

2.3 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 复合吸附剂的吸附/解吸特性

2.3.1 吸附热力学特性分析

上述FT-IR与XRD的表征测试发现多卤化物吸附剂只是单一吸附剂的物理混合; 而课题组前期对单一卤化物吸附剂的吸附/解吸特性进行了深入的研究, 其结果说明多卤化物吸附剂内部并不发生相互吸附作用, 而是按顺序进行各自的吸附反应, 因此可以推断多卤化物吸附剂的热力学性能可以由单一卤化物的吸

附/解吸作用按比例进行组合^[29].

考虑到吸附剂实际应用的稳定性和吸附性能, CaCl_2 和 MnCl_2 作为多卤化物吸附剂具有较好的应用前景. 课题组前期采用磁悬浮热重分析仪分别对 CaCl_2 和 MnCl_2 单一卤化物的吸附/解吸性能进行了测试和分析. 在实际测试循环吸附/解吸过程中, 对于 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 工质对, 存在两个反应阶段, 如式(1)和(2); 而 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_3$ 工质对则只存在一个反应阶段, 如式(3).

这三个反应阶段可以分别简化为 Ca_{8-4-8} , Ca_{4-2-4} 和 Mn_{6-2-6} . 对蒸发温度为 0°C , 10°C , 20°C , 30°C 的4种典型工况下 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 双盐吸附剂的热力学性能进行了研究, 利用 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 和 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_3$ 的热力学测试结果, 通过式(4)和(5)可得到其等压吸附/解吸曲线, 如图5所示.

解吸过程中的实时吸附量 x 的计算公式:

$$x_{\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2} = 0.75 \times \left(2 + 4x_{\text{Mn}_{6-2}} \times \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{MnCl}_2}} \right) + 0.25 \times \left(2 + 6x_{\text{Ca}_{8-2}} \times \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{CaCl}_2}} \right) \quad (4)$$

吸附过程中的实时吸附量 x 的计算公式:

$$x_{\text{CaCl}_2/\text{MnCl}_2} = 0.75 \times \left(2 + 4x_{\text{Mn}_{2-6}} \times \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{MnCl}_2}} \right) + 0.25 \times \left(2 + 6x_{\text{Ca}_{2-8}} \times \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{CaCl}_2}} \right) \quad (5)$$

在吸附/解吸过程中, CaCl_2 的吸附/解吸温度低于 MnCl_2 , 随着蒸发压力的增大, 两者的吸附/解吸温度也逐渐提高. 由于 MnCl_2 与 CaCl_2 的质量比为3:1, 因此该复合吸附剂中 MnCl_2 的循环吸附量(0.406 g/g)要大于 CaCl_2 (0.23 g/g). 据图5所知, $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 的吸附/解吸线与理论线存在一定的差异, 并且吸附线和解吸线的差异明显, 说明存在较为严重的吸附滞后现象, 这样导致解吸过程需要较高的热源温度. 而对于 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_3$ 工质对, 只存在一个反应阶段, 在4种不同蒸发温度的典型测试工况下, 其最大循环吸附量约为 0.406 g/g . 从图中还可以得知, MnCl_2 的滞后现象随着蒸发压力的增加而有所缓解, 这可能是因为增大了氨

图 5 (网络版彩图) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 双盐吸附剂在不同平衡压力和温度条件下的理论和实验结果。(a) $p_s = 4.42$ bar (1 bar = 10^5 Pa), $T_s = 0^\circ\text{C}$; (b) $p_s = 6.31$ bar, $T_s = 10^\circ\text{C}$; (c) $p_s = 8.75$ bar, $T_s = 20^\circ\text{C}$; (d) $p_s = 11.8$ bar, $T_s = 30^\circ\text{C}$

Figure 5 (Color online) Theoretical and experimental results of $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ bi-salt sorbent under different equilibrium pressure and temperature. (a) $p_s = 4.42$ bar, $T_s = 0^\circ\text{C}$; (b) $p_s = 6.31$ bar, $T_s = 10^\circ\text{C}$; (c) $p_s = 8.75$ bar, $T_s = 20^\circ\text{C}$; (d) $p_s = 11.8$ bar, $T_s = 30^\circ\text{C}$.

气的化学势而降低了其滞后温差。

2.3.2 吸附动力学特性分析

由于吸附剂通常会出现较为明显的吸附迟滞现象, 因此, 对于同等吸附量的吸附剂存在不同的吸附与解吸临界温度。在化学吸附过程中, 如果时间足够长, 只要吸附剂温度高于其临界解吸温度或者低于其临界吸附温度, 可以在理论上彻底完成吸附/解吸过程。一般来说, 化学吸附过程的动力学特性与吸附剂温度、压力和吸附/解吸反应等因素有关。

根据课题组前期对单一 CaCl_2 和 MnCl_2 吸附剂的指数模型、幂函数模型和线性模型拟合结果进行对比分析, 发现线性模型对 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 和 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_3$ 工质对的

动力学模拟结果与实验结果具有很好的一致性。此外对 CaCl_2 和 MnCl_2 的吸附动力学特性进行分析可知, CaCl_2 和 MnCl_2 具有相互独立的吸附-解吸温区, 其动力学吸附特性互不影响^[45]。因此, 本文选用 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 和 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_3$ 的线性动力学模型来评价 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 双盐复合吸附剂工质对的大温区吸附动力学特性。

$\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对吸附/解吸过程经历 $\text{Ca}_{8-4-8} \leftrightarrow \text{Ca}_{4-2-4} \leftrightarrow \text{Mn}_{6-2-6}$, 其线性动力学模型见课题组前期研究^[45]。将前期研究 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 和 $\text{MnCl}_2\text{-NH}_3$ 工质对的动力学参数(包括吸附速率、解吸速率和反应级数)代入线性动力学模型即可得到 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对的吸附/解吸动力学过程

函数.

(1) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对的解吸过程.

Ca_{8-4} :

$$\frac{dX}{dt} = -9.27 \times 10^{-4} \left(\frac{p_{\text{eq}}(T_s)}{p_c} - 1 \right) \left(\frac{3}{2}X - \frac{1}{2} \right)^{0.49}, X \in \left(1, \frac{1}{3} \right), \quad (6)$$

Ca_{4-2} :

$$\frac{dX}{dt} = -4.3 \times 10^{-4} \left(\frac{p_{\text{eq}}(T_s)}{p_c} - 1 \right) (3X)^{0.3}, X \in \left(\frac{1}{3}, 0 \right), \quad (7)$$

Mn_{6-2} :

$$\frac{dX}{dt} = -2.08 \times 10^{-3} \left(\frac{p_{\text{eq}}(T_s)}{p_c} - 1 \right) (X)^{0.36}, X \in (1, 0). \quad (8)$$

(2) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对的吸附过程.

Mn_{2-6} :

$$\frac{dX}{dt} = 1.19 \times 10^{-2} \left(1 - \frac{p_{\text{eq}}(T_s)}{p_c} \right) (1-X)^{0.64}, X \in (0, 1), \quad (9)$$

Ca_{2-4} :

$$\frac{dX}{dt} = 2.14 \times 10^{-3} \left(1 - \frac{p_{\text{eq}}(T_s)}{p_c} \right) (1-3X)^{0.17}, X \in \left(0, \frac{1}{3} \right), \quad (10)$$

Ca_{4-8} :

$$\frac{dX}{dt} = 2.6 \times 10^{-3} \left(1 - \frac{p_{\text{eq}}(T_s)}{p_c} \right) \left(\frac{3}{2} - \frac{3}{2}X \right)^{0.5}, X \in \left(\frac{1}{3}, 1 \right), \quad (11)$$

式中, p_{eq} : 吸附温度(T_s)对应的平衡压力(Pa), $\ln p_{\text{eq}} =$

$-\frac{\Delta H}{RT_s} + \frac{\Delta S}{R}$, p_c : 氨罐的限定压力(Pa), X : 归一化参数,

$X = \frac{m_{\text{NH}_3} \times M_{\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2}}{m_{\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2} \times M_{\text{NH}_3} \times \Delta X}$, ΔX : 循环吸附量(g/g).

根据上述的化学反应途径和式(4)~(11), 可以获得 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对的动力学性能, 其结果如图6所示. 选取了蒸发温度10°C和冷凝温度30°C的工况, 以真实地反映冬季和夏季的外界环境温度. 据图6(a)可知, 随着吸附温度的逐渐降低, 相同时间内其循环吸附量越大. 当吸附温度大于80°C时, CaCl_2 几乎无法完成吸附过程; 而吸附温度低于40°C时, 在吸附时间约为16 min时可以较快地完成吸附过程, 以满足夏季和冬季的制冷和储热工况. 而图6(b)则显示随着

解吸温度的升高, 相同时间内其循环吸附量越大. 当解吸温度低于140°C时, MnCl_2 很难完成解吸过程; 而解吸温度达到180°C以上, 复合吸附剂能够在反应时间约为5 min以内较快地完成解吸过程, 从而能够充分地利用工业园区高于180°C的工业废热.

$\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对的吸附/解吸速率对于构筑高效紧凑的冷热自适应调控系统也极为关键, 这直接决定了该系统对温度的快速响应能力以调节环境温度的波动, 进而实现最佳的冷热负荷二次分配. 图7是复合吸附剂的吸附/解吸速率随时间的变化曲线, 其中复合吸附剂的吸附/解吸速率为 dx/dt , x 为实时的循环吸附/解吸量, 计算关系式如式(4)和(5). 从图7(a)中可以看出, 吸附温度越低, 其吸附速率越大, 最大吸附速率为5.175 mg/(g s), 原因可能是吸附温度越低, 气源相和吸附相的化学势差值越大, 吸附速率越快. 另外, 吸附过程进行到200~250 s时, 吸附温度较低的吸附剂, 其反应速率急剧增大, 这可能是双盐中 CaCl_2 的反应从 Ca_{2-4} 切换到了 Ca_{4-8} 导致反应速率出现比较明显的波动. 从图7(b)观察到解吸温度升高, 解吸速率显著增大, 解吸速率的最大值达到了13.729 mg/(g s), 可以推断可能是由于冷凝器中吸附质的化学势和热源温度双重作用的影响, 从而能够快速提供解吸所需的活化能, 另外还可能是气源相和吸附剂相的化学势差值增大, 进而加快了解吸过程的发生. 同样, 解吸过程在反应一段时间后出现了反应速率的显著波动, 这可能是因为双盐中 CaCl_2 的反应从 Ca_{8-4} 切换到了 Ca_{4-2} , 反应速率在时间的衔接上出现了失配.

3 跨季节冷热自适应调控系统设计

3.1 热力循环与系统原理

3.1.1 选取系统运行环境

选取某工业园区钢铁厂排出约为260°C的工业废热作为跨季节冷热自适应调控系统的热源. 以上海为例, 夏天的环境温度约为30°C, 而冬天的环境温度约为10°C, 人体的舒适温度约为26°C. 在前期验证性实验测试系统中采用电加热器加热空气以模拟工业余热来驱动跨季节冷热自适应调控系统. 该系统的进口管表面包裹保温棉, 吸附床的热源进口温度约为260°C, 质量流量为0.210 kg/s, 而吸附剂的温度最高可达200°C. 根据上述双盐复合吸附剂的物性测试结果可知, 该系

图 6 (网络版彩图) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 双盐吸附剂的实时吸附/解吸量. (a) 饱和压力为 6.31 bar, 蒸发温度为 10°C 的吸附曲线; (b) 饱和压力为 11.8 bar, 冷凝温度为 30°C 的解吸曲线

Figure 6 (Color online) Real-time sorption/desorption capacity of $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ bi-salt sorbents. (a) Sorption curve at $p_s = 6.31$ bar, $T_s = 10^\circ\text{C}$; (b) desorption curve at $p_s = 11.8$ bar, $T_s = 30^\circ\text{C}$.

图 7 (网络版彩图) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 双盐吸附剂的实时吸附/解吸速率图. (a) 饱和压力为 6.31 bar, 蒸发温度为 10°C 的吸附速率; (b) 饱和压力为 11.8 bar, 冷凝温度为 30°C 的解吸速率

Figure 7 (Color online) Real-time sorption/desorption rate diagram of $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ bi-salt sorbents. (a) Sorption rate at $p_s = 6.31$ bar, $T_s = 10^\circ\text{C}$; (b) desorption rate at $p_s = 11.8$ bar, $T_s = 30^\circ\text{C}$.

统采用的 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 复合吸附剂适用于工业余热加热吸附剂温度达到 180°C 以上的驱动热源, 以适应更广泛的工业余热利用场合, 保证系统在中低温工业余热驱动的温度波动工况下正常运行。

3.1.2 构建理论热力循环

跨季节冷热自适应调控系统的热力循环原理如图 8 所示。一个完整的理论热力循环包括解吸和吸附两个过程。

(1) 吸附床的解吸过程。如图 8 所示, 在吸附床充热阶段, 吸附床在约 260°C 的工业废热作用下 Q_{in} 快速将吸附剂加热升温至 200°C 左右(I点), 吸附床中的氨气加热后从吸附剂中被解吸出来。首先 AD 和 BE 线之间表示 CaCl_2 的解吸过程, CaCl_2 由 $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ 变成 $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, 解吸出 4 mol/mol 的氨气; 而 BE 和 CF 线之间则表示 $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 变成 $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, 进一步解吸出 2 mol/mol 的氨气; 随着加热温度继续升高, MnCl_2 开始发生解吸, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 转变为 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, 继

图 8 (网络版彩图) $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ 工质对的热力循环

Figure 8 (Color online) Thermodynamic cycle of $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA-NH}_3$ working pair.

续解吸出 4 mol/mol 的氨气 (CF 线右侧)。紧接着氨气进入冷凝器中放热而凝结成液氨放出冷凝热 Q_{cond} (图 8 中的 F, E, D→H), 吸附盐的解吸过程发生在夏季对工业废热的储存阶段。H→G 说明跨季节冷热复合储存的过程

中, 液氨的温度和压力会随着环境温度变化有所降低。

(2) 吸附床的吸附过程. 该过程发生在冬季系统向热用户供热, 主要通过调节阀以保持吸附床与蒸发器连通。吸附盐在 CF 和 BE 线之间由 Mn_2 变成 Mn_6 , 吸附 4 mol/mol 的氨气; 在 BE 和 AD 线之间由 Ca_2 变成 Ca_4 , 吸附 2 mol/mol 的氨气; 在 AD 和 GH 线之间表示 Ca_4 变成 Ca_8 , 吸附 4 mol/mol 的氨气以完成金属卤化物的吸附过程。如图 8 中的 G→A, B, C 所示, 液氨在蒸发器中蒸发变成蒸汽产生冷量 Q_{evap} (G 点), 以带走冷冻室的热量, 进而达到食物冷冻保鲜的目的。随后, 氨气流向吸附床, 与吸附剂发生络合反应释放吸附热 Q_{out} (C 点) 以供热用户进行室内取暖 (J 点), 最终完成整个热力循环。跨季节冷热自适应调控系统能够连续输出冷量和热量, 可有效满足冷热用户对食品冷冻和冬季取暖的需求。

3.1.3 实验系统原理图

由于全年室内温度波动较大, 设计了一套利用工业余热的跨季节冷热自适应调控系统来实现全年室内温度的实时调控, 以达到人体舒适的效果。该冷热自适应调控系统的核心是设计了两台冷热量连续输出的吸附床。如图 9 所示, 除两台吸附床以外, 跨季节冷热自适

图 9 (网络版彩图) 跨季节冷热自适应调控系统设计图

Figure 9 (Color online) Design chart of a seasonal cold-heat adaptive control system.

应调控系统的主要部件还包括蒸发器、冷凝器、储液罐以及膨胀阀等部件. 两台吸附床相当于热压缩机, 利用从工业园区中钢铁厂排出的热量作为热源, 吸附床吸收热量以实现从低压氨气进行压缩. 当#1吸附床处于加热状态时, 从其中解吸出来的高压氨气进入冷凝器中凝结成液态, 再流入储液罐中得以储存, 此时完成冷热量的储存过程. 与此同时, 储液罐中的部分液氨流经膨胀阀, 压力迅速降低, 再进入蒸发器中蒸发吸热, 其中产生的氨气再流回冷却的#2吸附床中, 此时完成冷热量的输出过程. 通过切换两台吸附床的加热和冷却状态以达到连续的冷热联储/联供效果.

3.2 实验测试系统

本研究构建了跨季节冷热自适应调控系统的实验装置, 该装置的核心是两台连续输出冷热量的联储/联供吸附床的优化设计, 这直接决定了该系统的联储/联供效率和性能.

3.2.1 吸附床设计

吸附床由单元管、汇总管、排风扇、外壳等组成, 其中每台吸附床的单元管按 $8 \times 2 + 7 \times 2$ 排列30根单元管汇集于汇总管, 吸附床结构设计如图10所示. 根据上述固化复合吸附剂的筛选合成可知, 选用 CaCl_2 、 MnCl_2 和ENG-TSA的质量比为1:3:0.8作为原材料, 采用上述合成工艺制备的 CaCl_2 - MnCl_2 /ENG-TSA固化复合吸附剂作为实验系统的吸附材料. 单元管选用外径45 mm, 壁厚1.5 mm的无缝不锈钢管, 单根管长800 mm, 固化复合吸附剂的空心圆柱体直径为42 mm, 内置丝网直径为12 mm, 吸附剂填充密度约为 500 kg/m^3 , 每根单元管内部填充吸附剂约为510 g, 单个吸附床所需复合吸附剂质量约为7.65 kg, 系统的吸附剂总质量约为15.3 kg. 其中 MnCl_2 的质量约为9.5625 kg, CaCl_2 的质量约为3.1875 kg, 而ENG-TSA的质量约为2.55 kg.

3.2.2 组装实验测试系统

根据图9所示的系统设计图构筑了跨季节冷热自适应调控实验测试系统. 该系统兼顾夏季和冬季对冷量和热量自适应调控的功能, 提出吸附床作为跨季节连续冷热量联储/联供于一体的调控新策略, 试图探索一套行之有效的冷热调控再分配方法.

图10 (网络版彩图)吸附床结构设计图. (a) 单元管; (b) 汇总管; (c) 吸附床

Figure 10 (Color online) Structural design of sorption bed. (a) Unit tube; (b) aggregate tube; (c) sorption bed.

图11是跨季节冷热自适应调控系统实验系统图, 本系统的实验装置主要包括两台吸附床、冷凝器、蒸发器、储液罐、膨胀阀等. 其具体操作过程如下.

(1) #1吸附床加热解吸与#2吸附床冷却吸附. 打开风阀VE1和VE4, 关闭风阀VE2和VE3, #1吸附床的百叶窗和排风扇关闭, 工业余热加热#1吸附床, 其中吸附剂中的氨气逐渐被解吸并冷凝成液氨流入储液罐; 而#2吸附床的百叶窗和排风扇打开以冷却吸附床中的吸附剂, 储液罐的液氨在膨胀阀的节流作用下, 将液氨转变为饱和氨气进入蒸发器吸热制冷以实现氨气的吸附, 进而输出冷热量.

(2) #1吸附床冷却吸附与#2吸附床加热解吸. 打开风阀VE2和VE3, 关闭风阀VE1和VE4, #2吸附床的百叶窗和排风扇关闭, 工业余热加热#2吸附床, 其中的吸附剂中的氨气逐渐被解吸并冷凝成液氨流入储液罐;

图 11 (网络版彩图)跨季节冷热自适应调控系统实验装置图

Figure 11 (Color online) Experimental device diagram of a seasonal cold-heat adaptive control system.

而#1吸附床的百叶窗和排风扇打开以冷却其中的吸附剂, 储液罐的液氨在膨胀阀的节流作用下, 将液氨转变为饱和氨气进入蒸发器吸热制冷以实现氨气的吸附, 以完成冷热量的持续输出。

3.3 跨季节冷热自适应调控系统的性能分析

在环境温度为 30°C 左右, 热源温度为 260°C 左右的实验条件下, 通过上述实验系统测试了吸附床在加热和冷却过程中的冷热调控性能, 包括对冷热联储/联供系统的膨胀阀开度、循环周期、制冷功率、储热性能、联储/联供效率和焓效率等方面进行研究。

3.3.1 不同膨胀阀开度对系统性能的影响

膨胀阀的开度直接影响冷热量的稳定输出, 因此有必要进一步探索不同膨胀阀开度对系统性能的影响。该系统的循环周期假定为 60 min , 选取膨胀阀闭合与断开时间比分别为 $1:2$, $1:3$, $1:4$, $1:5$ 和 $1:6$ 的5种工况进行测试, 其实验结果如图12所示。据图可知, 5种不同

的膨胀阀开度对应的平均制冷功率分别为 2097.69 , 2222.40 , 2046.36 , 2109.18 和 1777.73 W 。原因是膨胀阀开度太大, 流向蒸发器的饱和氨气量增大, 流过蒸发器中工质的吸附能力降低, 此时吸附速率大于解吸速率, 制冷温度较高; 而膨胀阀开度太小, 从储液罐中流出的液氨流量较小, 流向蒸发器的饱和氨气量降低, 流过蒸发器中工质的吸附能力提高, 此时解吸速率大于吸附速率, 制冷剂温度较低。因此选择合适的膨胀阀开度, 能够平衡氨的吸附/解吸速率和制冷温度, 进而保持系统较长时间稳定的冷热量输出。基于此, 本研究选择膨胀阀开度为 $1:3$ 进行实验, 此时对应的平均制冷功率为 2222.40 W 。此外, 在空气湿度为 50% 的条件下对系统的湿负荷进行核算, 对应的平均潜热比为 0.3125 , 其平均制冷量约为显热的 1.45 倍。

3.3.2 不同循环周期对系统性能的影响

由3.3.1小节的实验结果可知, 设定膨胀阀开度为 $1:3$, 对该系统的4种循环周期的制冷量进行了测试, 以

探索最佳的循环时间, 其测试结果如图13所示. 系统的循环周期为40, 50, 60, 70 min, 对应的平均制冷功率分别为2168.22, 2853.75, 2609.19, 2558.39 W. 于是选取吸附床的加热和冷却时间分别约为25 min为宜, 原因是循环周期太短, 吸附剂的吸附/解吸过程尚未完成, 导致其平均制冷功率较低; 而根据图7中吸附剂的吸附/解吸速率变化曲线可知, 循环周期太长, 其吸附剂的吸附/解吸速率迅速降低, 虽然总制冷功率有所提高, 但是平均制冷功率呈现出明显下降的趋势.

3.3.3 最佳测试条件下系统冷热联储/联供性能

根据上述实验结果, 选取循环周期为50 min, 膨胀

图12 (网络版彩图)膨胀阀的不同开度对吸附床平均制冷功率的变化曲线

Figure 12 (Color online) Variation curve of average refrigeration power of sorption bed with different opening of expansion valve.

图13 (网络版彩图)不同循环周期对吸附床的平均制冷功率的变化曲线

Figure 13 (Color online) Variation curve of average refrigeration power of sorption bed under different cycle periods.

阀开度1:3, 对该系统的冷热联储/联供性能进行了测试. 在260°C的热源条件下吸附床的进出口温度变化如图14所示. 加热#2吸附床, 打开#1吸附床的风阀, #2吸附床解吸, 氨气进入冷凝器后变成液氨, 汇集于储液罐中而进行冷量储存和热量输出; 而加热#1吸附床, 打开#2吸附床的风阀, #2吸附床吸附, 液氨经过蒸发器后转变为氨气而进行冷量输出和热量储存. 伴随着加热时间的增加, 吸附床进出口热空气的温差逐渐减小, 在加热过程结束时进口热空气的温度为260.5°C, 出口热空气最低温度为118.7°C, 热空气质量流量约为0.091 kg/s. 切换工况对进口热空气的温度波动(26.1°C)远小于出口热空气的温度波动(76.9°C), 这是因为热源温度基本恒定, 而吸附床的吸附/解吸速率影响单元管与热空气的换热性能.

另外, 在热源温度设定为260°C, 空气湿度设定为50%, 平均风量为0.210 kg/s的条件下, 选定循环周期为50 min, 膨胀阀开度1:3, 跨季节冷热自适应调控系统的制冷性能如图15所示. 蒸发器制冷剂的进口温度能降低至-10.9°C, 制冷剂的出口温度最低约为-7.8°C, 而蒸发器的送风和回风温度分别为17.06°C和26.40°C, 平均温差为9.34°C, 其平均制冷功率达到了2853.75 W, 说明该系统具有较好的制冷性能.

进一步研究了系统冷却吸附过程的储热性能. 对最佳测试条件下吸附床的排风扇和百叶窗的温度进行测量, 以获取系统持续输出的热量用于冬季家庭取暖

图14 (网络版彩图)循环周期为50 min和膨胀阀开度1:3时, 吸附床的加热空气进出口温度变化曲线

Figure 14 (Color online) Variation curve of the inlet and outlet temperature of sorption bed with the cycle time of 50 min and the expansion valve opening of 1:3.

和生活热水, 测试结果如图16所示. 冷却过程的两台冷却风扇的风量较大, 总风量约为0.906 kg/s, 吸附床的冷却空气进出口的最大温差(144.4°C)相比于加热过程(见图14)的最大温差(121.3°C)大, 这主要是因为CaCl₂和MnCl₂会放出大量吸附热而导致冷却空气的进出口温差变大. 此外, 由图16可以看出, #2吸附床加热解吸, #1吸附床冷却吸附, 其输出温度最高达到155.9°C, 冷却空气的温度约为40°C; 而#1吸附床加热解吸, #2吸附床冷却吸附, 其输出温度最高达到174.4°C, 冷却空

图 15 (网络版彩图)冷却过程中蒸发器的进出口制冷剂温度和送风/回风温度随时间的变化关系

Figure 15 (Color online) Relationship between the temperature of the inlet and outlet refrigerant and the temperature of the supply air/return air with time during the cooling process.

图 16 (网络版彩图)吸附床冷却空气进出口温度随时间的变化曲线

Figure 16 (Color online) Variation curve of inlet and outlet temperature of sorption bed with time during cooling process.

气温度最终接近于40°C. 显然, 吸附床冷却吸附过程输出的较高温度完全能够满足冬季家庭取暖和生活热水的需求.

此外, 为了综合评价该系统的联储/联供性能, 对系统的冷热量、联储/联供效率和焓效率进行了计算和分析, 其中冷量 Q_c 、热量 Q_h 、冷热量总收益 Q_t 的计算公式如下:

$$Q_c = \int_0^{t_{cha}} c_{air} \mu_{air} (T_{return_in} - T_{supply_out}) dt, \quad (12)$$

$$Q_h = \int_0^{t_{cha}} c_{bed_air} \mu_{bed_air} (T_{bed_in} - T_{bed_out}) dt, \quad (13)$$

$$Q_t = Q_c + Q_h. \quad (14)$$

制冷效率 η_c 、储热效率 η_h 、总效率 η_t 的计算公式如下:

$$\eta_c = \frac{Q_c}{\int_0^{t_{cha}} c_{WH_air} \mu_{WH_air} (T_{WH_in} - T_{WH_out}) dt}, \quad (15)$$

$$\eta_h = \frac{Q_h}{\int_0^{t_{cha}} c_{WH_air} \mu_{WH_air} (T_{WH_in} - T_{WH_out}) dt}, \quad (16)$$

$$\eta_t = \eta_c + \eta_h. \quad (17)$$

制冷焓效率 $ECOP_c$ 、储热焓效率 $ECOP_h$ 、总焓效率 $ECOP_t$ 的计算公式如下:

$$ECOP_c = \frac{\int_0^{t_{dis}} \mu_{air} \left[T_{AC_air} \ln \frac{T_{supply_out}}{T_{return_in}} - c_{air} (T_{supply_out} - T_{return_in}) \right] dt}{\int_0^{t_{cha}} \mu_{WH_air} \left[c_{WH_air} (T_{WH_out} - T_{WH_in}) - T_{AC_WH_air} \ln \frac{T_{WH_out}}{T_{WH_in}} \right] dt}, \quad (18)$$

$$ECOP_h = \frac{\int_0^{t_{dis}} \mu_{bed_air} \left[c_{bed_air} (T_{bed_out} - T_{bed_in}) - T_{AC_bed_air} \ln \frac{T_{bed_out}}{T_{bed_in}} \right] dt}{\int_0^{t_{cha}} \mu_{WH_air} \left[c_{WH_air} (T_{WH_out} - T_{WH_in}) - T_{AC_WH_air} \ln \frac{T_{WH_out}}{T_{WH_in}} \right] dt}, \quad (19)$$

$$ECOP_t = ECOP_c + ECOP_h, \quad (20)$$

式中 c_{air} 、 c_{bed_air} 、 c_{WH_air} 分别为蒸发器送风、冷却吸附床空气和工业余热加热空气的比热, μ_{air} 、 μ_{bed_air} 、 μ_{WH_air} 分别为蒸发器送风、冷却吸附床空气和工业余热加热空

气的质量流量, $T_{\text{return_in}}$ 为蒸发器的回风温度, $T_{\text{supply_out}}$ 为蒸发器的送风温度; $T_{\text{bed_in}}$ 为进入吸附床的冷却风温度, $T_{\text{bed_out}}$ 为流出吸附床的热风温度; $T_{\text{WH_in}}$ 为工业余热加热空气的入口温度, $T_{\text{WH_out}}$ 为工业余热加热空气的出口温度; t_{dis} 为有效放热/制冷时间, t_{cha} 为有效储热/解吸时间, T_A 为绝对环境温度。

通过上述式(12)~(20), 得到如图17的柱状图, 从图中可以看出, 系统输出的冷量、热量和冷热量总收益分别为5912.22, 14373.81和20286.03 kJ; 制冷效率、储热效率和总效率分别为26.81%, 65.19%和92%; 制冷焓效率、储热焓效率和总焓效率分别为1.77%, 9.97%和11.74%, 这说明该系统具有优异的联储/联供性能。对优化设计自适应调控跨季节冷热负荷的再分配策略具有重要的参考价值。

4 结论与讨论

本文提出了一种跨季节冷热自适应调控新策略, 合成并筛选了高性能双盐固化复合吸附剂, 优化构建了跨季节冷热自适应调控系统, 研究了复合吸附剂的化学兼容性和吸附/解吸特性, 并进一步探索了跨季节冷热自适应调控实验系统的冷热量联储/联供性能, 主要结论如下。

(1) 合成了 $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2/\text{ENG-TSA}$ 固化复合吸附剂, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 在 ENG-TSA 孔隙中均匀分布, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 与 ENG-TSA 紧密复合。通过 FT-IR 和 XRD 表征发现, $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 与 ENG-TSA 之间只是物理复合并没有发生化学反应。 CaCl_2 和 MnCl_2 具有相互独立的吸附-解吸温区, 多卤化物吸附剂内部并不发生相互吸附作用, 而是按顺序进行各自的吸附反应, 其热力学和动力学吸附特性互不影响, 因此可以推断多卤化物吸附剂的热力学和动力学吸附性能可以由单一卤化物的吸附/解吸作用按比例进行组合。

(2) 从实验测试和模型预测的角度研究了复合吸附剂的热力学和动力学吸附/解吸特性, 结果表明, 该

图 17 (网络版彩图)跨季节冷热自适应调控系统在最佳运行工况下的冷热联储/联供性能指标

Figure 17 (Color online) Performance index of cold-heat adaptive control system under the best operating conditions.

复合吸附剂中 CaCl_2 和 MnCl_2 的循环吸附量分别为 0.23 g/g 和 0.406 g/g。吸附温度低于 40°C 时, 在吸附时间约为 16 min 内以较快速率完成吸附过程, 而解吸温度达到 180°C 以上, 复合吸附剂能够在约 5 min 的反应时间内迅速地完成解吸过程。吸附温度越低, 其吸附速率越大, 最大吸附速率为 5.175 mg/(g s), 解吸温度升高, 其解吸速率显著提高, 其解吸速率的最大值达到 13.729 mg/(g s)。

(3) 构建了一套跨季节冷热自适应调控实验系统, 测试结果显示, 在热源温度为 260°C, 循环周期为 50 min, 膨胀阀开度为 1:3 时, 整套系统的冷热量总收益为 20286.03 kJ, 总效率为 92%, 总焓效率为 11.74%, 说明该系统具有优异的冷热联储/联供性能。

综上所述, 跨季节冷热自适应调控系统为工业余热、太阳能等中低温热能的高效回收利用等方面提供了全新的研究视角和可靠的解决方案。

致谢 跨季节冷热自适应调控系统在上海海立特种制冷设备有限公司、苏州元华气体设备有限公司和上海领晟制冷科技有限公司的通力协助下得以顺利实施, 在此深表谢忱。

参考文献

- 1 Li W, Klemeš J J, Wang Q, et al. Energy storage of low potential heat using lithium hydroxide based sorbent for domestic heat supply. *J Cleaner Production*, 2021, 285: 124907
- 2 Yu N, Wang R Z, Wang L W. Sorption thermal storage for solar energy. *Prog Energy Combust Sci*, 2013, 39: 489–514
- 3 Wu S, Yan T, Kuai Z, et al. Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 251–295
- 4 Wongsuwan W, Kumar S, Neveu P, et al. A review of chemical heat pump technology and applications. *Appl Thermal Eng*, 2001, 21: 1489–1519
- 5 Cuypers R, Maraz N, Eversdijk J, et al. Development of a seasonal thermochemical storage system. *Energy Procedia*, 2012, 30: 207–214
- 6 Yan T, Wang R Z, Li T X, et al. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 43: 13–31
- 7 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 Sustain Energy Rev*, 2011, 15: 3341–3359
- 8 Wu S F, Yan T, Kuai Z H, et al. Preparation and thermal energy storage properties of high heat conduction expanded graphite/palmitic acid form-stable phase change materials (in Chinese). *CIESC J*, 2019, 70: 3553–3564 [吴韶飞, 闫霆, 蒯子函, 等. 高导热膨胀石墨/棕榈酸定形复合相变材料的制备及储热性能研究. *化工学报*, 2019, 70: 3553–3564]
- 9 Wu W, Wang B, Shi W, et al. An overview of ammonia-based absorption chillers and heat pumps. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 31: 681–707
- 10 Li T X, Wu S, Yan T, et al. Experimental investigation on a dual-mode thermochemical sorption energy storage system. *Energy*, 2017, 140: 383–394
- 11 Kiplagat J K, Wang R Z, Oliveira R G, et al. Lithium chloride—Expanded graphite composite sorbent for solar powered ice maker. *Sol Energy*, 2010, 84: 1587–1594
- 12 Jiang L, Wang L, Wang R, et al. Experimental investigation on an innovative resorption system for energy storage and upgrade. *Energy Convers Manage*, 2017, 138: 651–658
- 13 Jiang L, Roskilly A P, Wang R Z, et al. Analysis on innovative modular sorption and resorption thermal cell for cold and heat cogeneration. *Appl Energy*, 2017, 204: 767–779
- 14 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. *Energy*, 2013, 50: 454–467
- 15 Li W, Guo H, Zeng M, et al. Performance of $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ based seasonal thermochemical heat storage in a novel multilayered sieve reactor. *Energy Convers Manage*, 2019, 198: 111843
- 16 Zhao Y J, Wang R Z, Zhang Y N, et al. Development of SrBr_2 composite sorbents for a sorption thermal energy storage system to store low-temperature heat. *Energy*, 2016, 115: 129–139
- 17 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
- 18 Yan T, Wang R Z, Li H, et al. Study on the energy storage performance of thermochemical heat transformer coupled with pressure-reducing desorption and temperature-lift adsorption (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2014, 35: 1470–1474 [闫霆, 王如竹, 李卉, 等. 耦合变压解吸-变温吸附技术的热化学变温器储能特性研究. *工程热物理学报*, 2014, 35: 1470–1474]
- 19 Yan T, Kuai Z H, Wu S F. Multi-mode solid-gas thermochemical resorption heat transformer using $\text{NiCl}_2\text{-SrCl}_2/\text{NH}_3$. *Appl Thermal Eng*, 2020, 167: 114800
- 20 Scapino L, Zondag H A, Van Bael J, et al. Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 76: 1314–1331
- 21 Li T X, Xu J X, Yan T, et al. Development of sorption thermal battery for low-grade waste heat recovery and combined cold and heat energy storage. *Energy*, 2016, 107: 347–359
- 22 Li T X, Wang R Z, Yan T, et al. Integrated energy storage and energy upgrade, combined cooling and heating supply, and waste heat recovery with solid-gas thermochemical sorption heat transformer. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 76: 237–246
- 23 Yan T, Kuai Z H, Wu S F. Experimental investigation on a $\text{MnCl}_2\text{-SrCl}_2/\text{NH}_3$ thermochemical resorption heat storage system. *Renew Energy*, 2020, 147: 874–883

- 24 An G L, Wang L W, Zhang Y H. Overall evaluation of single- and multi-halide composites for multi-mode thermal-energy storage. *Energy*, 2020, 212: 118756
- 25 Gao J, Tian Y C, Wang L W, et al. Investigation on bi-salt chemisorption system for long term energy storage. *Chem Eng Sci*, 2020, 221: 115699
- 26 An G L, Wang L W, Gao J. Two-stage cascading desorption cycle for sorption thermal energy storage. *Energy*, 2019, 174: 1091–1099
- 27 Younes M M, El-Sharkawy I I, Kabeel A E, et al. A review on adsorbent-adsorbate pairs for cooling applications. *Appl Thermal Eng*, 2017, 114: 394–414
- 28 An G L, Wang L W, Gao J, et al. A review on the solid sorption mechanism and kinetic models of metal halide-ammonia working pairs. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 91: 783–792
- 29 An G, Wang L, Gao J, et al. Mechanism of hysteresis for composite multi-halide and its superior performance for low grade energy recovery. *Sci Rep*, 2019, 9: 1563
- 30 An G L, Wang L W, Zhou Z S, et al. Non-equilibrium sorption kinetic models of SrCl_2 and its application for refrigeration (in Chinese). *CIESC J*, 2017, 68: 2483–2490 [安国亮, 王丽伟, 周志松, 等. 氯化锶非平衡吸附动力学模型及其在制冷中的应用. *化工学报*, 2017, 68: 2483–2490]
- 31 Jiang L, Wang L W, Luo W L, et al. Experimental study on working pairs for two-stage chemisorption freezing cycle. *Renew Energy*, 2015, 74: 287–297
- 32 Wang K, Wu J Y, Wang R Z, et al. Effective thermal conductivity of expanded graphite- CaCl_2 composite adsorbent for chemical adsorption chillers. *Energy Convers Manage*, 2006, 47: 1902–1912
- 33 Alyousef Y, Antukh A A, Tsitovich A P, et al. Three adsorbers solar cooler with composite sorbent bed and heat pipe thermal control. *Appl Thermal Eng*, 2012, 38: 124–130
- 34 Jiang L, Wang R Q, Tao X, et al. A hybrid resorption-compression heat transformer for energy storage and upgrade with a large temperature lift. *Appl Energy*, 2020, 280: 115910
- 35 Wang S, Lee J S, Wahiduzzaman M, et al. A robust large-pore zirconium carboxylate metal-organic framework for energy-efficient water-sorption-driven refrigeration. *Nat Energy*, 2018, 3: 985–993
- 36 Elsayed E, Anderson P, AL-Dadah R, et al. MIL-101(Cr)/calcium chloride composites for enhanced adsorption cooling and water desalination. *J Solid State Chem*, 2019, 277: 123–132
- 37 Zhang Y, Wang R. Sorption thermal energy storage: Concept, process, applications and perspectives. *Energy Storage Mater*, 2020, 27: 352–369
- 38 Tian Y C, Gao J, Li Y F, et al. Simulation and test of solid sorption vehicle air-conditioning system driven by exhaust heat (in Chinese). *CIESC J*, 2020, 71: 3691–3698 [田宜聪, 高娇, 李云飞, 等. 发动机尾气余热驱动的吸附式空调系统仿真与测试. *化工学报*, 2020, 71: 3691–3698]
- 39 Gao P, Zhang X F, Wang L W, et al. Study on $\text{MnCl}_2/\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ two-stage solid sorption freezing cycle for refrigerated trucks at low engine load in summer. *Energy Convers Manage*, 2016, 109: 1–9
- 40 Gao P, Wang L W, Wang R Z, et al. Experimental investigation of a $\text{MnCl}_2/\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ two-stage solid sorption freezing system for a refrigerated truck. *Energy*, 2016, 103: 16–26
- 41 Godefroy A, Perier-Muzet M, Mazet N. Thermodynamic analyses on hybrid sorption cycles for low-grade heat storage and cogeneration of power and refrigeration. *Appl Energy*, 2019, 255: 113751
- 42 Fitó J, Coronas A, Maura S, et al. Hybrid system combining mechanical compression and thermochemical storage of ammonia vapor for cold production. *Energy Convers Manage*, 2019, 180: 709–723
- 43 Feng X X. Synthesis and characterization of monodentate-coordinate manganese (II) complexes with Schiff bases containing adamantyl group (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Shenyang: Liaoning University, 2018 [冯晓雪. 含金刚烷基Schiff碱与锰(II)单齿配合物的合成与表征. 硕士学位论文. 沈阳: 辽宁大学, 2018]
- 44 An G, Zhang Y, Wang L, et al. An advanced composite sorbent with high thermal stability and superior sorption capacity without hysteresis for a better thermal battery. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 11849–11858
- 45 An G, Li Y, Wang L, et al. Wide applicability of analogical models coupled with hysteresis effect for halide/ammonia working pairs. *Chem Eng J*, 2020, 394: 125020

Cold-heat adaptive control for cross-season based on bi-salt composite sorbent

WU ShaoFei, AN GuoLiang, TIAN YiCong, WANG LiWei, ZHANG YiHeng & ZHANG XueFeng

Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Efficient utilization of solar energy and industrial waste heat has become an important research topic in heat recovery. The sorption continuous cool-heat storage method can be used for cross-season cold-heat adaptive control owing to its advantages of high cooling and heating storage density, long-term and stable storage, and adjustable output temperature. However, this method involves the screening and synthesis of novel sorbents and optimal design of the cross-season combined cold-heat storage system. To solve the problems of low heat storage rate, high heat dissipation in the storage process, intermittent output of cold-heat, and uncontrollable temperature output in the process of adaptive control of industrial waste heat in an industrial area, a high-performance bi-salt consolidated composite sorbent is synthesized and screened in this work. Moreover, an optimized cross-season cold-heat adaptive control system is developed. Additionally, we investigate the sorption/desorption characteristics of the composite sorbent and then test the cold-hot storage/output effect of the seasonal cold-heat adaptive control system. The method adopted in the strategy mainly focuses on the efficient utilization and critical requirements of low-grade energy, such as solar energy and industrial waste heat. From the aspects of material synthesis and screening, sample performance characterization test, construction optimization, and performance evaluation of cold-heat adaptive control system, a complete set of technical solutions for the reasonable seasonal distribution of low-grade thermal energy is proposed. It provides insights for seasonal cold-heat combined storage/output.

cross season, industrial waste heat, cold-heat control, adaptive, thermochemical sorption-desorption

doi: [10.1360/SST-2020-0502](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0502)