

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-10
doi: 10.12465/issn.0253-4339.20250818001

溴化锂热化学蓄能特性的实验研究

赵泳涵 王刚 陈泽华 杨晖

(北京建筑大学供热供燃气通风及空调工程北京市重点实验室 北京 100044)

摘要 热化学蓄能是解决太阳能作为供给侧与用能侧之间在时间、空间和能量强度上不匹配问题的关键技术。本文以溴化锂溶液为研究对象,实验研究了溴化锂溶液结晶过程热化学蓄能的蓄能密度、蓄能速率和蓄能效率等特性,分析了各因素的敏感性。结果表明:蓄能速率和蓄能效率与热源温度呈正相关,当溴化锂溶液质量分数为55%,热源温度由100 °C升至140 °C时,蓄能速率和蓄能效率分别提升89.1%和18%;溴化锂溶液质量分数对性能的影响呈非线性,并存在最优质量分数区间,溶液初始质量分数由55%升至63%,蓄能密度平均下降15.9%,蓄能效率提升31%;系统蓄能特性与冷却水温度呈负相关,冷却水温度由10 °C升至30 °C,蓄能速率与效率平均分别下降46.7%与35.4%。冷却水温度对蓄能速率与效率的影响最为强烈且稳定,是当前工况下限制系统性能的主导因子。

关键词 溴化锂;溶液;结晶;蓄能

中图分类号:TB61*6;TK115

文献标识码:A

Experimental Investigation on the Thermochemical Energy Storage Characteristics of Lithium Bromide

Zhao Yonghan Wang Gang Chen Zehua Yang Hui

(Beijing Key Laboratory of Heating, Gas Supply, Ventilation and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing, 100044, China)

Abstract Thermochemical energy storage is a promising solution for addressing the temporal, spatial, and intensity mismatch between solar energy supply and demand. This study experimentally investigates the crystallization-based energy storage characteristics of lithium bromide solution, focusing on the energy storage density, rate, and efficiency, along with a sensitivity analysis of key parameters. The results showed that the energy storage rate and efficiency increased with the source temperature. At a 55% mass fraction, increasing the heat source temperature from 100 °C to 140 °C enhances the energy storage rate and efficiency by 89.1% and 18%, respectively. The performance response to the solution mass fraction was nonlinear, with an optimal mass fraction range; as the initial mass fraction increased from 55% to 63%, the average storage density decreased by 15.9%, while the efficiency increased by 31%. Storage characteristics are negatively correlated with cooling water temperature; as it increases from 10 °C to 30 °C, the energy storage rate and efficiency decrease by an average of 46.7% and 35.4%, respectively. Of all the factors, the cooling water temperature exerts the most consistent and significant negative impact on system performance, making it the primary limiting factor under current operating conditions.

Keywords lithium bromide; solution; crystallization; energy storage

随着人类对化石能源的高度依赖,能源消耗与环境保护之间的矛盾日益加剧,清洁能源的开发与利用受到广泛关注^[1-2]。太阳能作为可再生能源代表,虽应用潜力巨大,但其波动性和受气候影响大,导致供能与实际用能在时间、空间和能量强度上存在显著不匹配^[3-4]。热化学蓄能技术凭借其高能量密度和低损失特性,成为实现蓄能的关键技术^[5]。其中,基于吸收工质结晶过程的热化学蓄能技术,可通过增大溶液质量分数梯度提升蓄能密度,并利用晶

体中所储存的热化学势能实现长期能量存储^[6-8],已成为当前太阳能热能跨季节储能领域的研究热点^[9-12]。

溶液结晶热化学蓄能具有蓄能密度高、热损失小、环境友好等优点^[13]。K. H. Choi等^[14]最早提出并验证了通过溶液结晶实现热能存储的概念。Li Gang等^[15]对短周期结晶蓄能的三相系统的焓效率与能量效率进行了实验分析,Yu N. 等^[16]扩展了系统至晶体固态区,实现了跨季节储能,但缺乏了对结晶干扰的

控制。J. Jeong 等^[17]研究了基于 H₂O-LiBr 的混合热储耦合系统,讨论了低品位热源驱动下的运行极限与结晶安全性问题,为实际工况下热源品位对性能与结晶行为的影响提供了背景。在系统结构设计方面,A. Padamurthy 等^[18]提出通过材料改性与工质循环设计提升系统能量密度与循环可靠性的路线,指出结晶控制是工程化的关键挑战。游锦方等^[19]进一步提出并验证了一种闭式结晶蓄能的三相储热系统,通过滤筒过滤、高位进液、电加热溶晶及循环冲洗等复合技术,初步解决了晶体堵塞循环管路的风险,其样机在供热时的储能密度可达到 220 kW·h/m³,但其结构复杂,工程应用的可行性仍有限。在材料选择方面,陈泽华等^[20]对比多种吸收工质后指出,溴化锂溶液(LiBr-H₂O)因其高蓄能密度和低成本,适合作为结晶蓄能的三相系统的工质。Zhang Xiaoling 等^[21]通过实验装置验证了该工质在制冷、生活热水与采暖中的储能性能,证明 LiBr-H₂O 也可以作为热能存储的工质。张晓灵等^[22]建立了动态数学模型,揭示了 LiBr 在结晶和溶解过程中的能量转化特性。此外,K. E. N'Tsoukpoe 等^[23-24]的研究表明,结晶率的提高显著增强了系统的蓄能密度;E. Courbon 等^[25]进一步指出,特定质量分数的 LiBr-H₂O 在复合吸附材料中可达到较高的能量密度。

针对 LiBr-H₂O 结晶蓄能技术虽已获得初步验证,但已有的防止固态晶体堵塞循环管路技术复杂且需外部能量输入,另外,关键运行参数对溶液结晶蓄能性能的作用机制缺乏深入研究。本文以溴化锂溶液为研究对象,搭建以蜂窝结构实现自动固液分离防循环管路堵塞的结晶蓄能特性测试试验台,开展运行参数对蓄能密度、蓄能速率及蓄能效率影响的实验研究,并进行各因素的敏感性分析。

2 实验设计与数据处理

2.1 实验装置及原理

溴化锂结晶蓄能的原理是在溶液加热浓缩过程中同时发生结晶析出与水蒸气冷凝,从而实现热能的存储与转移。如图 1 和图 2 所示,系统的蓄能过程可在 $p-T$ 图上用 1-2-3 三个状态点表示:1-2 阶段为加热解吸过程,稀溶液在蜂窝反应床内受热,温度升高并逐渐浓缩,部分水分以蒸汽形式逸出并进入冷凝器,与冷却水换热并凝结成液态水释放潜热。2-3 阶段为持续浓缩与结晶过程,当溶液中溴化锂的质量分数(下文简称质量分数)超过相应温度下的饱和质量分数时,晶体开始在蜂窝槽表面析出并伴随脱附,进一步以相变潜热的形式储存热能。

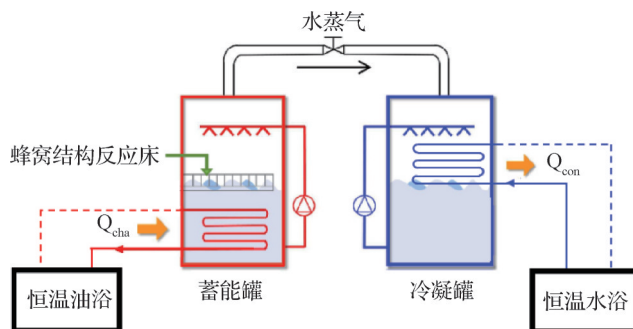
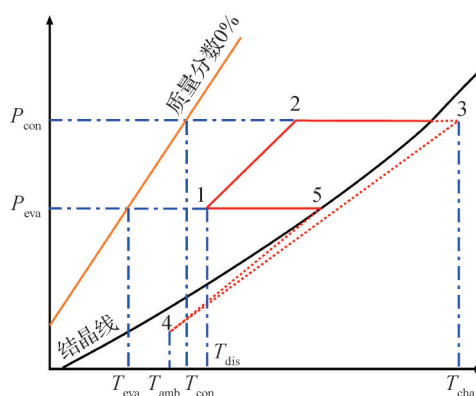


图 1 蜂窝反应床结晶蓄能特性实验原理

Fig.1 Experimental schematic of crystallization energy storage in a honeycomb bed



T_{eva} 蒸发温度; T_{amb} 环境温度; T_{con} 冷凝温度; T_{cha} 蓄能阶段的加热温度。

图 2 吸收式蓄能循环 $p-T$ 图

Fig.2 Absorption storage cycle $p-T$ diagram

蜂窝反应床内溶液结晶蓄能特性试验台如图 3 所示。由蓄能罐、冷凝罐、恒温油浴、恒温水浴、溶液泵、冷凝水泵、真空泵和数据采集系统组成。恒温油浴和恒温水浴分别为蓄能罐和冷凝罐提供热源和冷源,溶液循环泵为溶液循环提供动力,冷凝水循环泵为冷凝水喷淋提供动力,真空泵为系统提供真空度。蓄能罐是实现溶液结晶蓄能的关键部件,主要由蜂窝结构反应床、喷淋嘴及不锈钢罐体构成,蜂窝结构反应床是蓄能罐的核心单元,由蜂窝单元结构、溢流板、底层铜基换热器组成,在运行过程中,溶液通过蜂窝结构内受热浓缩并析出晶体,液态溶液经溢流板排出,而固态晶体则留滞于蜂窝槽内,从而实现固液自动分离,有效避免了结晶堵塞问题,以简单的蜂窝溢流结构替代复杂的防结晶系统,在保证系统稳定运行的同时显著降低了结构复杂度和能耗。如图 4 所示,其结构尺寸为 150 mm × 100 mm × 20 mm,单个蜂窝孔径为 10 mm,边长为 6 mm,高度为 20 mm。数据采集系统主要由温度传感器、压力传感器、流量计、数据采集仪和 PC 机组成,仪器仪表参数如表 1 所示。

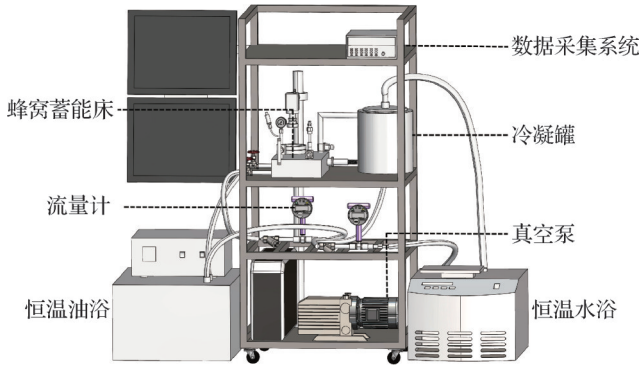


图3 蜂窝反应床内溶液结晶蓄能特性试验台

Fig.3 The experimental setup for crystallization-based energy storage characteristics of solution in a honeycomb bed

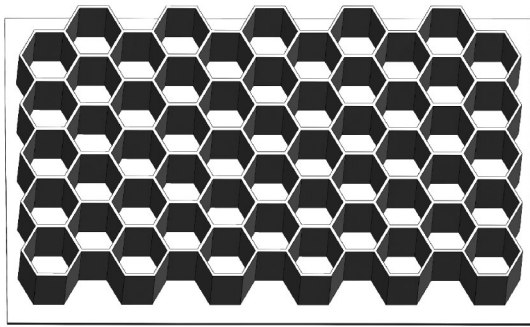


图4 蜂窝传热结构效果图

Fig.4 Structural diagram of honeycomb bed

表1 实验设备参数

Tab.1 Specifications of experimental equipment

装置	型号	参数
涡轮流量计	BPMLWGY-10DLESNH	测量范围:0.2~1.2 m ³ /h 精度:1.0%
真空计	SU02000310	测量范围:-0.1~0.9 MPa 精度:2.5%
电动微型隔膜泵	12V30W	扬程:40 m 孔流2.8 L/min
真空温度传感器	T型	测量范围:-40~150 °C 精度:±0.5 °C
压力变送器	NEXON PA2000	测量范围:0~100 kPa 精度:±0.25% FS
流道热电偶	OMEGA 5TC-TT-T-30-72	测量范围:-267~260 °C 精度:±1 °C

2.2 实验材料

实验的主要材料是溴化锂溶液,由溴化锂晶体和超纯蒸馏水配制。高温热源材料是二甲基导热硅油。冷却水取自市政自来水。实验用材料的具体参数如表2所示。

表2 实验材料参数

Tab.2 Experimental material parameters

实验材料	参数	数值
溴化锂溶液	质量分数/%	55~63
	密度/(kg/m ³)	1 573~1 715
	焓值/(kJ/kg)	217.9~317.6
	运动黏度/(m ² /s)	1.0×10 ⁻⁴
二甲基导热硅油	黏度温度系数	0.59
	热导率/[W/(m·K)]	0.15
	相对密度(25 °C)	0.965

2.3 数据处理

通过实验采集的数据,构建系统蓄能特性的计算模型,从理论角度揭示关键参数的作用规律,具体数据处理与计算方法如下。

LiBr 溶液质量分数:

$$X = \frac{m_{\text{LiBr}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{LiBr}}} \quad (1)$$

式中: X 为LiBr溶液质量分数,%; m_{LiBr} 为LiBr溶液中LiBr的质量,kg; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 为LiBr溶液中水的质量,kg。

高温油浴供热量:

$$Q_{\text{oil}} = c_{\text{oil}} m_{\text{oil}} \Delta t_{\text{hs}} \quad (2)$$

式中: Q_{oil} 为高温油浴供热量,kJ; c_{oil} 为导热硅油的比热容,kJ/(kg·°C); m_{oil} 为导热硅油的质量,kg; Δt_{hs} 为蓄能罐的进出口温差,°C。

溴化锂溶液吸收热量:

$$Q_{\text{LiBr}} = h_{\text{cry}} m_{\text{s,LiBr}} - h_{\text{LiBr}} m_1 \quad (3)$$

式中: Q_{LiBr} 为溴化锂溶液吸收热量,kJ; h_{cry} 为溴化锂晶体焓值,kJ/kg; $m_{\text{s,LiBr}}$ 为溴化锂晶体质量,kg; h_{LiBr} 为溴化锂溶液初始温度下的焓值,kJ/kg; m_1 为溴化锂初始溶液质量,kg。

冷却水吸收热量:

$$Q_{\text{water}} = c_{\text{water}} m_{\text{water}} \Delta t_{\text{cs}} \quad (4)$$

式中: Q_{water} 为冷却水吸收热量,kJ; c_{water} 为冷却水的比热容,kJ/(kg·°C); m_{water} 为冷却水质量,kg; Δt_{cs} 为冷却水进出口温差,°C。

蓄能罐储存热量:

$$Q_{\text{dis}} = Q_{\text{LiBr}} + Q_{\text{water}} \quad (5)$$

式中: Q_{dis} 为蓄能罐储存热量,kJ。

蓄能密度:

$$D_{\text{ES}} = \frac{Q_{\text{dis}}}{V} \quad (6)$$

式中: D_{ES} 为溶液罐蓄能密度,kW·h/m³; V 为蜂窝反应器体积,m³。

蓄能速率:

$$R_{ES} = \frac{Q_{dis}}{t} \quad (7)$$

式中: R_{ES} 为溶液罐蓄能速率, $\text{kW}\cdot\text{h}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$; t 为蓄能所用时长, h 。

蓄能效率:

$$E_{ES} = \frac{Q_{dis}}{Q_{Oil}} \quad (8)$$

式中: E_{ES} 为储能系统的储热效率, %。

2.4 可靠性分析

为确保实验的可靠性,本文通过系统压力泄漏率来衡量实验可靠性。试验台压力泄漏率测试,先充注制冷剂,利用电子卤素检漏仪和肥皂水对系统进行检漏,确认无漏点后,在真空环境下测量试验台的压力泄漏率。

真空压力泄漏率:

$$Q = \frac{V_{sys}\Delta p}{\Delta t} \quad (9)$$

式中: Q 为系统真空泄漏率, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$; V_{sys} 为系统体积, m^3 ; Δp 为系统压力变化值, Pa ; Δt 为系统测试时长, s 。

系统压力随时间的变化率如图5所示,试验台静置24 h后,系统压力增加540.96 Pa,计算得系统真空泄漏率为 $3.2\times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$,低于GB/T 3163—2024《真空技术术语》^[26]规定的 $1\times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 工业设备允许泄漏标准,因此,系统气密性良好,实验具有良好的可靠性。

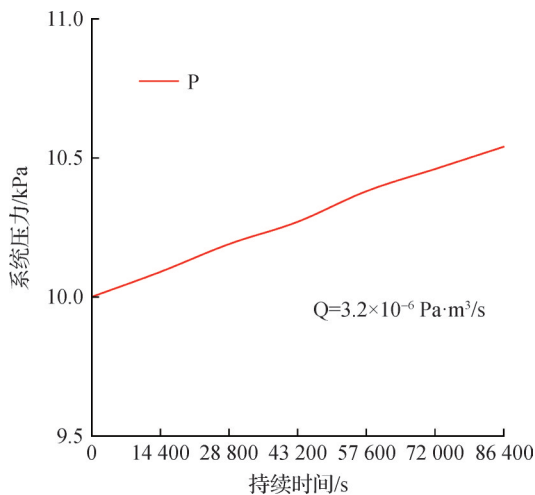


图5 系统压力随时间的变化率

Fig.5 Variation rate of system pressure with time

2.5 不确定度分析

主要实验参数包括温度、流量、压力和溶液质量分数。其中,温度、流量和压力为直接测量参量,溶液质量分数为间接计算参量,根据密度-质量分数关系换算得到质量分数,误差来源于溶液配制过程和

密度测量。本实验的测量误差如表3所示。

表3 实验测量误差

Tab.3 Measurement uncertainty in experiments

参数	测量误差值
温度	0.5 °C
流量	0.005 L/min
压力	0.25%FS
密度	$5\times 10^{-5} \text{ g}/\text{cm}^3$

采用合成标准不确定度评定方式,分别对储能密度、储能效率和储能速率的不确定度进行了分析。对间接测量,其不确定度计算入下^[27]:

$$\sigma_Y = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)^2 \sigma_{X_i}^2} \quad (10)$$

式中: f 为计算量(如储能密度); X_i 为各输入量; σ_{X_i} 为各输入量的标准不确定度。

本文中蓄能密度的最大合成标准不确定度为1.45%,蓄能速率的最大合成标准不确定度为1.72%,储能速率的最大合成标准不确定度为1.67%。结果表明实验具有良好的重复性和可接受的测量精度,可靠性满足研究需求。

3 结果与分析

本实验在热源温度为120~140 °C,溶液质量分数为55%~59%,冷却水温度为10~30 °C的工况条件下,开展了不同影响因素对蓄能特性影响的实验研究。

3.1 热源进口温度的影响

图6所示为热源温度对蓄能密度的影响。蓄能密度随热源温度的升高逐渐增大,随初始质量分数的增加逐渐降低。当溶液质量分数为55%时,蓄能密度由229.7 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 增至237.0 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,提升了3.18%,同理,当溶液质量分数为57%和59%时,蓄能密度分别提升5.9%和5.1%。相同温度下,溶液质量分数增加2%,蓄能密度的平均降低约11.6 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。热源温度升高,蓄能器内溶液的水蒸气平衡分压升高,当冷凝压力不变时,系统的压差驱动增强,使溶液中的水分子更易脱离液相表面。同时,较高温度强化了分子热运动,加速了配位结构的破坏,降低了水分子蒸发和晶体成核的活化能,从而提高了传质速率。随着水分子的持续逸出,溶液质量分数逐渐升高,其化学势能显著增加,促进了过饱和状态的形成和稳定水合物晶体的析出。该结晶过程伴随大量相变潜热的释放,实现了能量的高效存储。因而在高温条件下,蓄能密度表现出显著的上升趋势,

尤其在热源温度 ≥ 130 °C区间,配位键的快速解离和结晶动力学的加速作用叠加,使得性能提升呈现明显的非线性增强效应。

图7所示为热源温度对蓄能速率的影响。蓄能速率随热源温度和初始溶液质量分数的升高逐渐增大。当溶液质量分数为55%时,蓄能速率由 $35.8 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 增至 $67.7 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{h}$,提升了89.1%。同理,当质量分数溶液为57%和59%时,蓄能速率分别提升了119.4%和168.1%。相同温度下,溶液质量分数增加2%,蓄能速率平均升高约 $6.56 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 。热源温度升高增强了溶液分子的热运动,使水分子更易克服表面张力和分子间作用力而脱离液相界面,从而加快了蒸发与传质过程;同时晶体中的水原子或分子振动增强,加速了水分子与锂离子间的配位键断裂,使晶体表面水分子更易释放,特别是在高温区间(>130 °C),体系表现出非线性增强特征,这与过饱和驱动下晶体快速成核和团簇生长有关^[28],进一步放大了蓄能速率的提升幅度。即热源温度升高实质上通过强化气液与固液界面上的分子逸出动力,协同促进了蓄能速率的提升。

图8所示为热源温度对蓄能效率的影响。蓄能效率随着热源温度的升高和溶液质量分数的增加逐渐增大,在高温热源(>120 °C)段的蓄能效率增大明显。当溶液质量分数为55%时,蓄能效率由41.2%增至48.6%,提升了7.4%。同理,当溶液质量分数为57%和59%时,蓄能效率分别提升了15.6%和23%。相同温度下,溶液质量分数增加2%,蓄能效率平均升高约4.82%。热源温度的升高减少了蓄能系统内的不可逆损失,优化了能量品位的匹配,同时提升了水蒸气逸出速率,使水分子更快进入气相,形成稳定晶体结构的速率加快。输入热量转化为溶液的化学势能增大,溶液结晶中输入能量转化为高品位的相变潜热,减少了系统热损失。

3.2 溶液初始质量分数的影响

图9所示为溶液初始质量分数对蓄能密度的影响。蓄能密度随初始质量分数的升高而逐渐降低,随热源温度的升高而略有增加。热源温度为 120 °C时,蓄能密度由 $234 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 降至 $194.9 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$,降低16.7%;同理,在热源温度为 130 、 140 °C时,蓄能密度分别降低了15.8%和15.6%,相同热源温度下,溶液质量分数每增加2%,蓄能密度平均下降约 $11.5 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。溶液初始质量分数越低,与结晶终止质量分数之间的梯度越大,增强了水蒸气逸出驱动力和传质速率,释放出更多结晶潜热,使溶液更快达到过饱和状态,促进晶核成核并稳定析出,进而提升了单

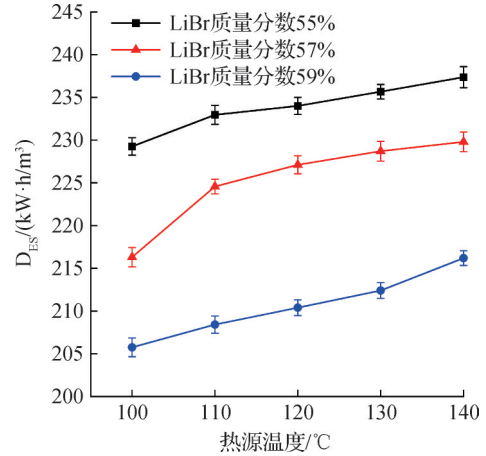


图6 热源温度对蓄能密度的影响

Fig.6 Effect of heat source temperature on D_{ES}

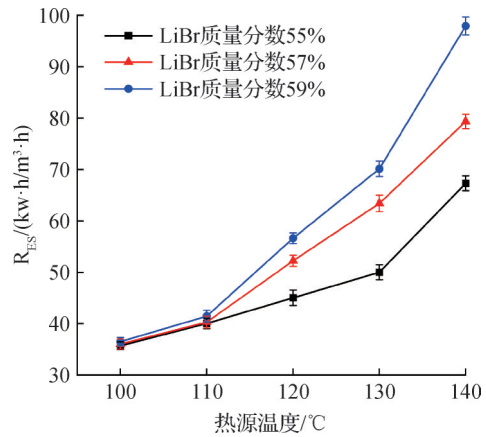


图7 热源温度对蓄能速率的影响

Fig.7 Effect of heat source temperature on R_{ES}

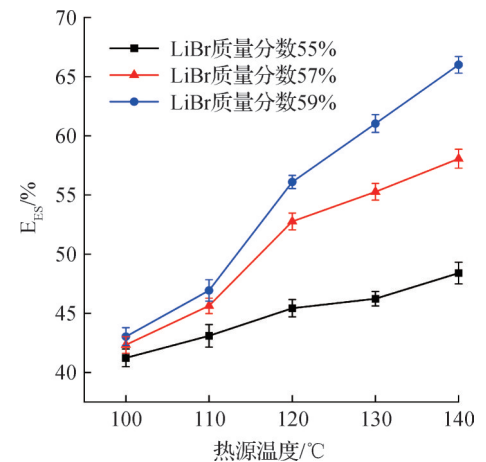


图8 热源温度对蓄能效率的影响

Fig.8 Effect of heat source temperature on E_{ES}

位容积的蓄能能力^[29-30]。

图10所示为溶液初始质量分数对蓄能速率的影响。蓄能速率随初始质量分数和热源温度的升高均呈现增长趋势,尤其在高温区表现更为显著。热源温度为 120 °C时,蓄能速率由 $52.7 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 提升至

59.0 kW·h/m³·h,提升了11.6%,同理,热源温度为130、140 °C时,蓄能速率分别提升了58.4%和48%。相同热源温度下,溶液质量分数每增加2%,蓄能速率平均上升7.31 kW·h/m³·h。在59%以上的高质量分数区间增幅趋缓,此时虽然溶质量充足,但过高的黏度与传质阻力限制了水分子迁移速率,易引发结晶饱和^[30],限制进一步速率提升。相反,在57%~59%区间,动力学与热力学条件达到较优平衡,因而表现出更高的蓄能速率。热源温度升高加速了结晶临界质量分数的到达过程,质量分数升高则增强了晶核形成与释放潜热的速率,二者协同促成蓄能速率的提升。

图11所示为溶液初始质量分数对蓄能效率的影响。蓄能效率随质量分数和热源温度的升高而显著增大,且在高质量分数区间的提升趋势更为强烈。热源温度为120 °C时,蓄能效率由45.7%增至62%,增大16.3%;热源温度为130 °C时,蓄能效率由46%增至64%,增大18%;热源温度为140 °C时,蓄能效率由48%增至76%,增大28%。溶液初始质量分数越高,所含结晶溶质量越多,有利于实现更高比例的相变潜热转化,进而提升能量利用效率;而高温条件进一步增强分子运动和逸出能力,使系统对温度变化的响应呈现非线性增强。因此,蓄能效率不仅取决于结晶潜热转化比例,还受限于体系内部能量匹配程度,即高温与高质量分数共同作用降低了能量的不可逆损失,提升了能量利用率。

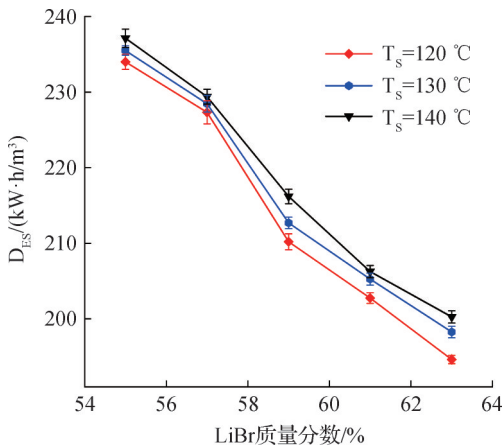


图9 溶液初始质量分数对蓄能密度的影响
Fig.9 Effect of initial mass fraction on D_{ES}

3.3 冷却水温度的影响

图12所示为冷却水温度对蓄能密度的影响。蓄能密度随冷却水温度的升高而略有下降,随溶液质量分数的升高而降低。溶液质量分数为55%时,蓄能密度由237.5 kW·h/m³降至233.5 kW·h/m³,降低

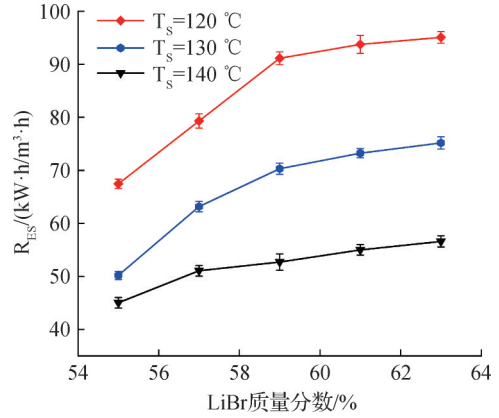


图10 溶液初始质量分数对蓄能速率的影响
Fig.10 Effect of initial mass fraction on R_{ES}

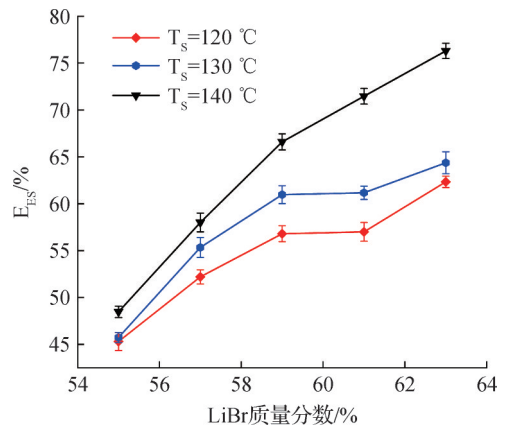


图11 溶液初始质量分数对蓄能效率的影响
Fig.11 Effect of initial mass fraction on E_{ES}

了1.6%,同理,溶液质量分数为57%及59%时,蓄能密度分别降低了1.5%和1.0%,相同条件下,冷却水每升高5 °C,蓄能密度平均下降约0.88 kW·h/m³。冷却水温度升高,冷凝器端与水蒸气之间的温差减小,降低了水蒸气的冷凝速率,削弱了溶液的解吸与浓缩过程;溶液初始质量分数越低,与结晶终止质量分数之间的梯度越大,潜热释放量增加。

图13所示为冷却水温度对蓄能速率的影响。蓄能速率随冷却水温度的升高而显著下降,高冷却温度对系统性能抑制作用明显。溶液质量分数为55%时,蓄能速率由94.8 kW·h/m³·h降至42.4 kW·h/m³·h,降低了55%,同理,溶液质量分数为57%及59%时,蓄能速率分别降低了41.9%和43.3%,冷却水温度升高,冷凝压力随之增加,系统压差减小,在压差驱动不足的情况下,溶液中水分子更难脱离液相表面,导致蒸发与迁移过程受限。固液界面的晶体析出速率下降,相变潜热的释放过程被延缓。由于气液与固液两方面的传质动力均被削弱,单位时间内的热量转移速率显著降低,即冷却水温度上升抑制了系统的蓄能速率。

图 14 所示为冷却水温度对蓄能效率的影响。蓄能效率随冷却水温度升高而大幅下降,且高质量分数溶液的效率衰减最为明显。溶液质量分数为 55% 时,蓄能效率由 74% 降至 37.9%,降幅为 36.1%,同理,溶液质量分数为 57% 及 59% 时,蓄能效率分别降低了 57% 和 59%,平均降幅达到 50% 以上。冷却水温度升高,冷凝器与水蒸气之间的温差减小,冷凝速率下降,水分子在气液界面上的逸出与冷凝过程均受阻。系统压差减弱进一步降低了水分子在固液界面的迁移与晶体生长速率,导致输入热量难以充分转化为相变潜热而被存储。能量转换效率降低,即冷却水温度升高导致蓄能效率显著衰减。

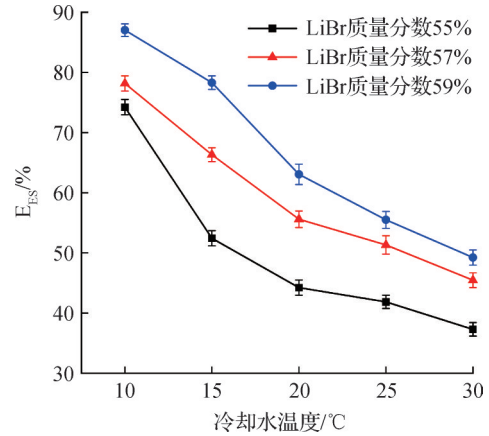


图 14 冷却水温度对蓄能效率的影响

Fig.14 Effect of cooling water temperature on E_{ES}

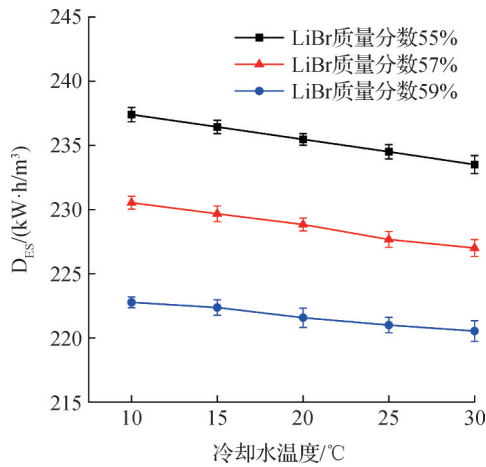


图 12 冷却水温度对蓄能密度的影响

Fig.12 Effect of cooling water temperature on D_{ES}

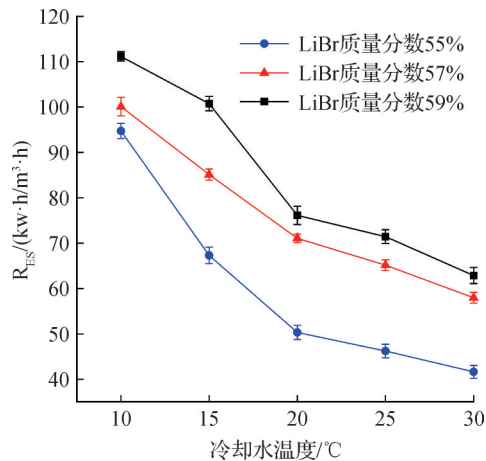


图 13 冷却水温度对蓄能速率的影响

Fig.13 Effect of cooling water temperature on R_{ES}

3.4 敏感性分析

为评估溶液吸收式结晶蓄能系统中关键参数对系统蓄能性能的影响,分析了热源温度、溶液初始质量分数及冷却水温度等因素对系统蓄能特性的敏感程度,如表 4 所示。敏感度分析式如下:

$$S = \frac{\Delta Y/Y_0}{\Delta X/X_0} \quad (11)$$

式中: S 为性能指标对影响因素的相对敏感度; ΔY 、 ΔX 分别为参数改变前后系统性能指标和自变量值的差值; Y_0 、 X_0 分别为参数改变前系统性能指标值和自变量值。敏感度计算结果如表 4 所示。

表 4 敏感度计算结果

Fig.4 Results of sensitivity analysis

参数	中间值	蓄能密度 敏感度	蓄能速率 敏感度	蓄能效率 敏感度
热源温度/°C	105	0.15	1.06	0.49
	115	0.04	1.03	0.63
	125	0.09	1.21	0.60
	135	0.07	3.04	0.70
溶液质量分数/%	56	-1.67	2.60	5.31
	58	-3.52	3.43	4.00
	60	-1.58	0.76	3.57
	62	-1.32	0.89	2.23
冷却水温度/°C	12.5	-0.01	-3.46	-0.57
	17.5	-0.01	-2.63	-0.50
	22.5	-0.01	-0.82	-0.20
	27.5	-0.02	-0.87	-0.47

蓄能密度对热源温度的敏感度较低,最大值为 0.15;对溶液质量分数的敏感度成负值,在 57%~59% 质量分数区间, S 值最低为 -3.52;对冷却水温度的敏感度较小且恒定, S 值为 -0.01。蓄能速率对热源温度最为敏感,其变化的响应呈现非线性增强, S 值由 1.06 增至 3.04, 140~150 °C 高温区间显著增大;对溶液质量分数的敏感度先升高后降低,在 57%~59% 质量分数区间, S 值最高达到 3.43;对冷却水温度的敏

感度成负值且逐渐降低,在10~15℃温度区间, S 值最低为-3.46。蓄能效率对热源温度在中温段的敏感度较大,在120~130℃和140~150℃温区, S 值分别达到0.63和0.70的峰值;对溶液溶度的敏感度逐渐降低,在55%~57%低质量分数区, S 值最高为5.31;对冷却水温度的敏感度在低温段 S 值最低为-0.57,中高温区略有波动。综合3项性能指标的敏感性特征可知,虽然冷却水温度对蓄能密度影响有限,但在蓄能速率与效率上均表现出持续而显著的负向抑制效应, S 值绝对值大、趋势稳定,表明其是限制系统性能的主要影响因子。在现有工况与系统结构条件下,冷却水温度对系统整体性能的约束作用最强,应作为系统优化与调控策略中的优先控制变量加以关注与改善。

4 结论

本文以溴化锂溶液为研究对象,搭建了蜂窝结构反应床溶液结晶蓄能特性测试试验台,将局部控晶与传热强化结构结合,避免结晶对系统运行干扰。系统研究了热源温度、溶液质量分数与冷却水温度对溴化锂结晶蓄能性能的影响规律,并量化各参数对蓄能特性的作用强度,得到结论如下:

1)热源温度从100℃升至140℃,蓄能密度小幅提升,而蓄能速率与效率显著增强,溶液质量分数为55%下,蓄能密度增长3.2%,蓄能速率由35.8 kW·h/m³·h增至67.7 kW·h/m³·h,蓄能效率由41.2%升至48.6%。在高温段(≥130℃),蓄能性能提升趋势表现出明显的非线性增强,热源温度是蓄能速率与蓄能效率提升的主导因素,是影响动力学过程的关键参数。

2)在热源温度为130℃时,随着初始质量分数从55%增至63%,蓄能密度由235.7 kW·h/m³降至198.3 kW·h/m³,而蓄能速率和蓄能效率随质量分数的增高先上升后趋于饱和,高质量分数有助于快速达到过饱和状态,缩短结晶滞后,提升速率与效率。溶液质量分数的设定需综合考虑蓄能速率与蓄能密度之间的平衡,57%~59%溶液质量分数区间蓄能性能较优。

3)冷却水温度从10℃升至30℃时,蓄能速率与蓄能效率均出现显著下降。55%质量分数溶液下,蓄能密度下降4 kW·h/m³,蓄能速率下降52.4 kW·h/m³·h,蓄能效率降低36.1%。冷却水温度对蓄能速率影响极为敏感,但对蓄能密度影响较小,控制冷却水温度是提升系统动态响应能力的重要手段。

本研究结果表明,基于蜂窝结构反应床的溴化

锂溶液蓄能系统在提升蓄能特性和避免结晶堵塞方面具有优势,为其在太阳能集热利用、工业余热回收及跨季节储能等领域的应用提供了可行性依据。未来将聚焦蜂窝槽单元尺寸与溢流结构的优化,系统运行控制策略以及溶液结晶的微观机理研究,以实现装置性能与可靠性的协同提升。

参考文献

- [1] 蔡伟光,于艳辉,刘源.中国城乡建设领域碳排放研究报告(2024年)[J].建筑,2025(2):56-63.(Cai Weiguang, Yu Yanhui, Liu Yuan. Research report on carbon emissions in urban and rural construction in China (2024)[J]. Construction and Architecture, 2025(2): 56-63.)
- [2] Yang Tianrun, Liu Wen, Kramer G J, et al. Seasonal thermal energy storage: a techno-economic literature review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 139: 110732
- [3] 唐云霓,闫如雪,周艳玲.碳中和愿景下能源政策的结构表征与优化路径[J].清华大学学报(自然科学版),2023,63(1):1-14.(Tang Yunni, Yan Ruxue, Zhou Yanling. Structural representation and optimization path of energy policy under the carbon neutral vision[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2023, 63(1): 1-14.)
- [4] 张春伟,陈静,王成刚,等.相变储能技术的传热强化方法综述[J].制冷学报,2023,44(1):1-13.(Zhang Chunwei, Chen Jing, Wang Chenggang, et al. Review on heat transfer enhancement methods of latent heat storage technology[J]. Journal of Refrigeration, 2023, 44(1): 1-13.)
- [5] Zhang Yannan, Wang Ruzhu. Sorption thermal energy storage: Concept, process, applications and perspectives[J]. Energy Storage Materials, 2020, 27: 352-369.
- [6] 李召金,毕月虹,刘林威,等.吸收式蓄能技术及其热力学研究现状及展望[J].制冷与空调(北京),2024,24(6):1-13.(Li Zhaojin, Bi Yuehong, Liu Linwei, et al. Status and prospect of absorption energy storage technology and thermodynamics research[J]. Refrigeration and Air-Conditioning, 2024, 24(6): 1-13.)
- [7] 余楠,王如竹,陆紫生,等.三相吸收跨季节储能循环的理论分析[J].工程热物理学报,2014,35(3):423-427.(Yu Nan, Wang Ruzhu, Lu Zisheng, et al. Theoretical analysis of a three-phase absorption cycle for seasonal heat storage[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(3): 423-427.)
- [8] 胡涛涛,杨丽,刘鹏,等.溶液结晶热力学与过程分析研究进展[J].化学工业与工程,2023,40(4):67-77.

- (Hu Taotao, Yang Li, Liu Peng, et al. Research and application of solution crystallization thermodynamics and process analysis [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2023, 40(4): 67–77.)
- [9] Mehari A, Xu Z Y, Wang R Z. Multi-functional three-phase sorption solar thermal energy storage cycles for cooling, heating, and heat transformer [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 189: 116765.
- [10] Mehari A, Xu Z Y, Wang R Z. Thermodynamic evaluation of three-phase absorption thermal storage in humid air with energy storage density over $600 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 258: 115476.
- [11] Wang Lingshi, Liu Xiaobing, Yang Zhiyao, et al. Experimental study on a novel three-phase absorption thermal battery with high energy density applied to buildings [J]. *Energy*, 2020, 208: 118311.
- [12] Lin Yao, Xiao Fu, Wang Shengwei. A novel modified LiCl solution for three-phase absorption thermal energy storage and its thermal and physical properties [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2021, 130: 44–55.
- [13] 丁志雄, 隋云任, 吴伟. 吸收式储能研究进展 [J]. *制冷学报*, 2025, 46(3): 11–23. (Ding Zhixiong, Sui Yunren, Wu Wei. Research progress in absorption thermal energy storage [J]. *Journal of Refrigeration*, 2025, 46(3): 11–23.)
- [14] Choi K H, Kimura K. Experiments of a dryness storage tank in a solar heated dehumidifying/drying system of open cycle absorption type [M]//*Clean and Safe Energy Forever*. Amsterdam: Elsevier, 1990: 860–864.
- [15] Li Gang, Qian Suxin, Lee H, et al. Experimental investigation of energy and exergy performance of short term adsorption heat storage for residential application [J]. *Energy*, 2014, 65: 675–691.
- [16] Yu N, Wang R Z, Lu Z S, et al. Evaluation of a three-phase sorption cycle for thermal energy storage [J]. *Energy*, 2014, 67: 468–478.
- [17] Jeong J, Jung H S, Lee J W, et al. Hybrid cooling and heating absorption heat pump cycle with thermal energy storage [J]. *Energy*, 2023, 283: 129027.
- [18] Padamurthy A, Gandla P K, Sheelwant A, et al. Emerging trends and future prospects of thermochemical energy storage systems for building space and water heating applications [J]. *International Journal of Energy Research*, 2025, 2025(1): 6685290.
- [19] 游锦方, 高金彤, 闵恒, 等. 高储能密度三相吸收式储热系统的设计与测试 [J]. *制冷学报*, 2024, 45(6): 33–40. (You Jinfang, Gao Jintong, Min Heng, et al. Design and test of a three-phase absorption thermal storage system with high energy storage density [J]. *Journal of Refrigeration*, 2024, 45(6): 33–40.)
- [20] 陈泽华, 王刚, 赵泳涵, 等. 溶液吸收式蓄能循环特性分析 [J]. *制冷学报*, 2025, 46(3): 32–38. (Chen Zehua, Wang Gang, Zhao Yonghan, et al. Analysis of the characteristics of solution absorption heat storage cycles [J]. *Journal of Refrigeration*, 2025, 46(3): 32–38.)
- [21] Zhang Xiaoling, Li Minzhi, Shi Wenxing, et al. Experimental investigation on charging and discharging performance of absorption thermal energy storage system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 85: 425–434.
- [22] 张晓灵, 石文星, 王宝龙, 等. 基于增压吸收的吸收式蓄能装置的性能分析 [J]. *化工学报*, 2014, 65(6): 2241–2248. (Zhang Xiaoling, Shi Wenxing, Wang Baolong, et al. Performance analysis of pressurized absorption thermal storage equipment [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(6): 2241–2248.)
- [23] N' Tsoukpo K E, Le Pierrès N, Luo Lingai. Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system [J]. *Energy*, 2012, 37(1): 346–358.
- [24] 蒋明贺, 毕月虹, 刘肖, 等. 溴化锂-水工质对的三相蓄能系统热力学性能分析 [J]. *制冷与空调(北京)*, 2015, 15(6): 86–92. (Jiang Minghe, Bi Yuehong, Liu Xiao, et al. Thermodynamic performance analysis on LiBr-H₂O three-phase thermal energy storage system [J]. *Refrigeration and Air-Conditioning*, 2015, 15(6): 86–92.)
- [25] Courbon E, D'Ans P, Skrylnyk O, et al. New prominent lithium bromide-based composites for thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101699.
- [26] GB/T 3163—2024 真空技术术语 [S]. (GB/T 3163—(2024 Vacuum technology—vocabulary [S].)
- [27] Meyer V R. Measurement uncertainty [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1158(1/2): 15–24.
- [28] Løge I A, Anabaraonye B U, Bovet N, et al. Crystal nucleation and growth: supersaturation and crystal resilience determine stickability [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(4): 2619–2627.
- [29] 张晓灵. 吸收式蓄能与释能的动态特性及其性能改善方法 [D]. 北京: 清华大学, 2014. (Zhang Xiaoling. Charging and discharging characteristics and performance improvement of absorption thermal energy storage system [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.)
- [30] Ding Zhixiong, Wu Wei. Large-temperature-lift energy storage heat transformer for deep thermal energy utilization [J]. *Applied Energy*, 2025, 384: 125481.

通信作者简介

王刚,男,副教授,北京建筑大学环境与能源工程学院,

15911066230, E-mail: wanggang@bucea.edu.cn。研究方向: 吸收式热泵及热化学蓄能技术。

About the corresponding author

Wang Gang, male, associate professor, School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering

and Architecture, 86-15911066230, E-mail: wanggang@bucea.edu.cn. Research fields: absorption heat pumps and thermochemical energystorage technology.

(责任编辑:王亚薇)