

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-17
doi: 10.12465/issn.0253-4339.20260820002

吸收式热储能工质供冷/供热性能综合对比

隋云任^{1,2} 吴伟^{1,2}

(1 香港城市大学能源及环境学院 香港 999077; 2 香港城市大学深圳研究院 深圳 518057)

摘要 吸收式热储能技术能够有效缓解可再生能源供给与冷热需求在时间上和强度的不匹配问题,而工质筛选是影响其储能性能和适用性的关键因素。本文建立了统一的吸收式热储能工质综合评价方法,对传统无机盐、离子液体和深共熔溶剂3代工质材料进行系统对比,从供冷/供热循环性能、响应速率、可运行温域和经济性等方面评价其综合性能。结果表明:H₂O-离子液体在供冷和供热模式下均具有较高的循环性能,其中供冷模式下H₂O-[EMIM][OAc]的储能密度和储能效率最高,分别达到380 kJ/kg和0.86,供热模式下H₂O-[EMIM][EtSO₄]的储能密度和储能效率最高,分别达到375 kJ/kg和1.65。传统H₂O-LiBr具有较好的传热性能,但可运行温域受到结晶限制;随着供热温度升高,各工质所需的最低驱动蓄能温度随之升高,系统对蓄能热源的温度要求也进一步提高。氨系工质可满足0℃以下的低温供冷需求,NH₃-Glyceline在供热模式下的储能密度和储能效率分别达到227 kJ/kg和1.61,并具有较宽的运行温域。经济性方面,深共熔溶剂表现出明显优势,15年系统寿命下H₂O-Ethaline的平准化储能成本最低,为0.091 USD/(kW·h),较H₂O-LiBr降低36.5%。研究结果可为不同应用场景下吸收式热储能工质的选取提供参考。

关键词 吸收式热储能;工质;离子液体;深共熔溶剂;储能密度

中图分类号: TB61*6;TK02

文献标识码: A

Comprehensive Performance Comparison of Working Fluids for Absorption Thermal Energy Storage in Cooling and Heating

Sui Yunren^{1,2} Wu Wei^{1,2}

(1. School of Energy and Environment, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China; 2. City University of Hong Kong Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China)

Abstract Absorption thermal energy storage can effectively alleviate the temporal and intensity mismatches between renewable energy supply and heating/cooling demands. Working-fluid screening is a key factor affecting the energy storage performance and applicability. In this study, a unified comprehensive evaluation method for working fluids was established to systematically compare three generations of absorbents—conventional inorganic salts, ionic liquids, and deep eutectic solvents—in terms of cooling/heating cycle performance, response rate, feasible operational temperature range, and economic performance. The results showed that H₂O-ionic liquids delivered high cycle performance in both cooling and heating modes. In the cooling mode, H₂O-[EMIM][OAc] achieved an energy storage density (ESD) of 380 kJ/kg and an energy storage efficiency (ESE) of 0.86, whereas in the heating mode, H₂O-[EMIM][EtSO₄] achieved an ESD of 375 kJ/kg and an ESE of 1.65. Conventional H₂O-LiBr delivered favorable heat transfer performance, but its feasible operational temperature range was restricted by crystallization. As the heating temperature increased, the minimum charging temperature of each working fluid also increased, imposing a higher requirement on the temperature level of the charging heat source. Ammonia-based working fluids can meet subzero cooling demands. NH₃-glyceline achieved an ESD of 227 kJ/kg and an ESE of 1.61 in the heating mode, and maintained a wide operational temperature range. Deep eutectic solvents showed clear advantages in terms of economic performance. At a system lifetime of 15 years, H₂O-ethaline showed the lowest levelized cost of storage, i. e., at USD 0.091/(kW·h), which was 36.5% lower than that for H₂O-LiBr. These results provide useful guidance for selecting working fluids to be used in absorption thermal energy storage under various application scenarios.

Keywords absorption thermal energy storage; working fluid; ionic liquid; deep eutectic solvent; energy storage density

收稿日期:2026-08-20;修回日期:2026-09-07;录用日期:2026-09-07 责任编辑:王亚薇

基金项目:国家自然科学基金(52322812, 52476019)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52322812, No. 52476019).)



移动阅读

在碳中和进程持续推进、可再生能源利用比例不断提高的背景下,太阳能、地热能等低碳热源的供给强度及时间分布呈现显著波动性,而建筑空调和工业用热等负荷则具有不同的峰谷特征,由此造成热源供给时段、热源温度与冷热需求之间的多重不匹配^[1]。热储能技术能够在时间尺度上实现供能与用能过程的解耦,将暂时富余的热量进行储存,并在需求时段转化为可调度的热能,是提高低品位热源利用率、降低常规供能系统电耗的重要技术途径^[2]。

按照储能机理,热储能技术主要可分为显热储能、潜热储能和热化学储能。显热储能具有结构简单、成本较低等优点,但其储能密度相对较低,大容量应用通常需要配置较大体积的储罐,且长期储存过程中存在持续散热损失^[3]。潜热储能利用材料相变过程中的潜热提高储能密度,但多数相变材料导热系数较低,进而限制其传热速率和功率密度^[4]。相比之下,热化学储能通过可逆化学反应或可逆吸附/吸收过程实现能量的存储与释放;蓄能后的高能状态可在接近环境温度的条件下长期保持,因此兼具较高的储能密度和较低的待机热损失^[5-6]。根据能量存储方式的不同,热化学储能可进一步分为化学反应型、固体吸附型和液体吸收型。化学反应型储能通常需要较高的充能温度,因此与低品位余热热源的温度匹配性受到一定限制;固体吸附型储能虽然具有运行稳定等优势,但受限于吸附剂较低的导热系数及床层内部较大的传热传质阻力,其释能速率和功率密度通常受到制约^[7-9]。液体吸收式热储能技术则以可泵送的吸收剂溶液作为储能介质,可结合降膜式或微通道等高效传热结构强化热质传递过程,因此在储能密度、待机热损失和动态响应性能等方面展现出较好的综合应用潜力^[10]。

按照吸收剂材料体系及其发展演进过程,吸收式热储能的液体吸收剂材料可概括为3代。第1代吸收剂以LiBr、LiCl和LiNO₃等传统无机盐为代表。其中,H₂O-LiBr具有较强的水蒸气吸收能力、较低的黏度和较高的导热系数,是水系吸收式循环中技术最为成熟、应用最为广泛的工质之一;NH₃-LiNO₃和NH₃-NaSCN则利用氨较低的冰点,可满足更低蒸发温度下的制冷需求。然而,传统无机盐吸收剂普遍面临结晶、腐蚀及材料相容性等问题。对于无机盐材料体系,吸收式热储能的待机状态通常具有低溶液温度和高吸收剂浓度的特征,使其结晶风险较连续运行的常规吸收式热泵循环更为突出;一旦发生析晶,可能造成管路、阀门及泵等部件堵塞,进而导致系统运行失效^[9]。

第2代吸收剂以离子液体为代表。离子液体具有极低的蒸气压,且阴、阳离子结构具有较强的可设计性,可通过分子结构调控改变其与制冷剂之间的相互作用,同时避免传统无机盐体系因溶解度限制而产生的结晶问题^[11-12]。已有研究围绕H₂O-离子液体和NH₃-离子液体体系的气液平衡、过量焓及循环性能开展了较为系统的评价,部分H₂O-离子液体体系在储能效率和储能密度方面表现出较好的性能^[13-14]。然而,离子液体通常存在合成与纯化流程复杂、材料成本较高及黏度偏大等不足。随着系统规模及工质充注量的增加,高昂的材料成本、额外的传热强化需求以及较大的泵功消耗可能显著削弱其工程应用竞争力^[15]。

第3代吸收剂以深共熔溶剂为代表。深共熔溶剂通常由氢键受体与氢键供体按照特定摩尔比混合形成,组分之间的强相互作用可显著降低混合体系的熔点^[16-17],典型体系包括氯化胆碱-乙二醇和氯化胆碱-甘油等。与离子液体相比,深共熔溶剂通常具有原料易得、制备过程简单、蒸气压低及材料成本较低等优势,近年来在吸收式热泵、溶液除湿及吸收式热储能等领域展现出良好的应用潜力^[18-21]。但深共熔溶剂的吸收容量及输运性质对组分种类和配比高度敏感,部分体系仍存在黏度较高、导热系数较低及长期稳定性不足等问题。

工质材料的热力学与输运性质直接决定吸收式热储能的储能密度、储能效率、输出功率和运行温域。其中气液平衡关系决定吸收/解吸驱动力及循环浓度变化范围,混合焓影响发生器与吸收器的能量平衡和循环效率,密度关系到工质充注量和储罐尺寸,黏度与导热系数则共同影响流动阻力、泵功和传热速率^[22-23];与此同时,制冷剂凝固点和结晶点限定安全温域,材料价格、腐蚀性和长期稳定性又决定全寿命周期的经济性^[24-25]。这些因素相互耦合,使得单纯依据吸收能力、储能密度或循环效率中的任一指标进行筛选,都可能得到片面的工程结论。

综上所述,无机盐、离子液体和深共熔溶剂在热力性能、传热特性、可运行温域与成本方面各具优势,但现有研究多针对单一类别或单项指标,且物性模型、循环模型、设备尺度和经济假设并不统一,难以形成可直接用于科学研究和工程选型的横向对比。为此,本文在一致的热力学、材料物性与经济模型下,对无机盐类、离子液体类和深共熔溶剂类工质进行系统评估,为吸收式热储能工质的应用导向选型提供统一依据。

1 吸收式热储能运行原理

吸收式热储能原理如图1所示,吸收式热储能系统通常由溶液罐、制冷剂罐及连接两者的蒸气管路组成,2个储罐内部均布置换热器,并通过蒸气管路上的阀门控制系统不同运行阶段之间的切换。蓄能阶段,溶液罐作为发生器与外部热源相连,制冷剂罐则作为冷凝器与外部冷源耦合。低品位热源向发生器供热,驱动制冷剂从稀溶液中解吸并形成制冷剂蒸气。制冷剂蒸气经连接管路进入制冷剂罐,并在换热器表面冷凝为液态制冷剂。随着解吸过程持续进行,溶液中吸收剂浓度逐渐升高,浓溶液与液态制冷剂被分别储存,从而以浓度差的形式保存输入的热能。蓄能完成后,关闭蒸气管路上的阀门,使浓溶

液与制冷剂保持分离状态,以维持系统的储能状态。

当存在供冷或供热需求时,重新开启蒸气通道,系统进入释能阶段。供热模式下,溶液罐转变为吸收器并与热用户相连,制冷剂罐作为蒸发器从环境或其他低温热源获取热量。液态制冷剂在蒸发器中蒸发形成制冷剂蒸气,随后进入吸收器并被浓溶液吸收,吸收过程释放的热量经换热器输送至热用户,实现供热;与此同时,制冷剂持续蒸发并从低温热源吸收热量。供冷模式下,蒸发器与冷端用户相连,利用制冷剂蒸发吸热产生制冷效应,而吸收器则与外部散热装置相连,将吸收过程中释放的热量排向环境。随着释能过程进行,浓溶液不断吸收制冷剂并逐渐稀释,最终恢复至接近蓄能前的初始状态,完成一个完整的储能循环。

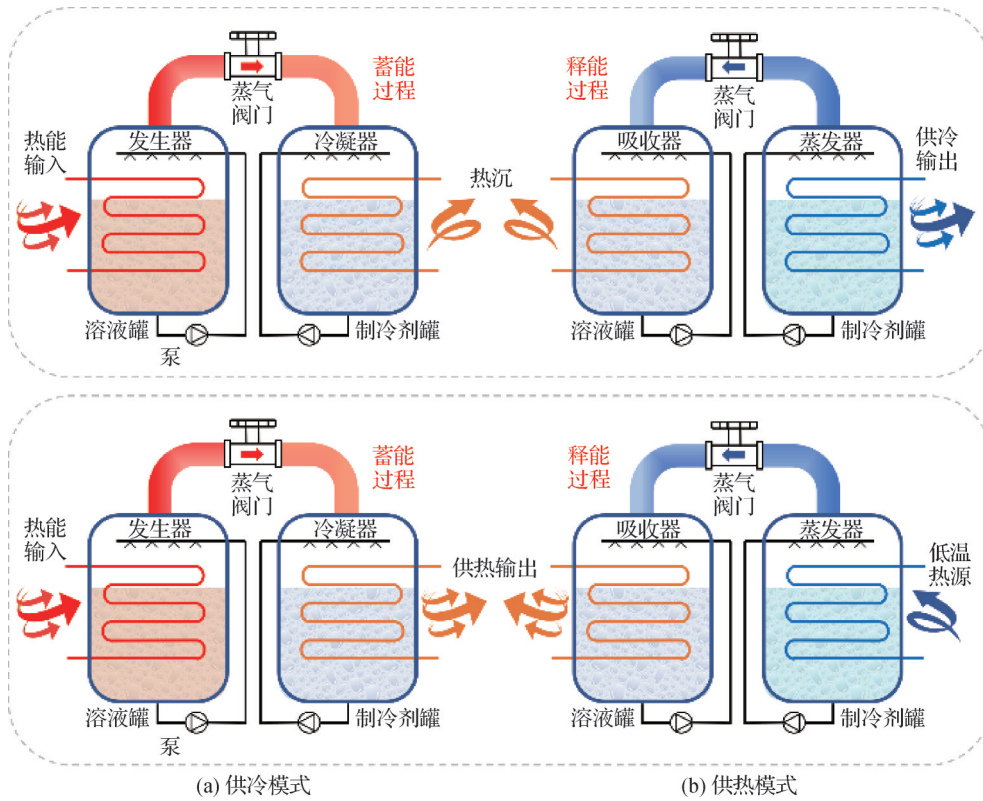


图1 吸收式热储能原理

Fig.1 Working principle of absorption thermal energy storage

2 模型与方法

2.1 工质热物性模型

本文选取3种制冷剂-盐,14种水-离子液体、4种氨-离子液体、5种水-深共熔溶剂、5种氨-深共熔溶剂进行综合性能对比,其中新型吸收剂的简称、组成及相对分子质量如表1所示。二元工质的气液平衡采用非随机双液(non-random two-liquid, NRTL)模型描述,两组分的活度系数分别为:

$$\ln \gamma_s = X_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(X_1 + X_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(X_2 + X_1 G_{12})^2} \right] \quad (1)$$

$$\ln \gamma_r = X_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(X_2 + X_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(X_1 + X_2 G_{21})^2} \right] \quad (2)$$

式中: γ_i 和 X_i 分别为组分 i 的活度系数和摩尔分数;下标s和r分别表示吸收剂和制冷剂; τ_{ij} 和 G_{ij} 为基于实验数据拟合的非随机参数。各工质NRTL模型的平均预测误差为1.43%~6.71%。溶液比焓由纯组分显

热项与混合焓共同计算,即:

$$H = H_1 X_1 + H_2 X_2 + \Delta H_{\text{mix}} \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = -RT^2 \left[X_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{p, X} + X_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{p, X} \right] \quad (4)$$

式中: H_1 和 H_2 分别为纯组分比焓, J/mol; ΔH_{mix} 为混合焓, J/mol; R 为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; p 为系统压力, Pa。

表1 不同吸收剂详细信息

Tab.1 Detailed information of different absorbents

编号	简称	离子液体全称/深共熔溶剂组分	相对分子质量
IL1	[EMIM][OAc]	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate	170.21
IL2	[EMIM][EtSO ₄]	1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate	236.29
IL3	[DMIM][DMP]	1,3-dimethylimidazolium dimethyl phosphate	222.18
IL4	[EMIM][DEP]	1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate	264.26
IL5	[DMIM][Cl]	1,3-dimethylimidazolium chloride	132.59
IL6	[DEMA][OMs]	diethylmethylanmonium methanesulfonate	183.27
IL7	[EMIM][DMP]	1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate	236.21
IL8	[DEIM][DEP]	diethylimidazolium diethyl phosphate	278.29
IL9	[BMIM][DBP]	1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate	348.42
IL10	[BMIM][BF ₄]	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	226.02
IL11	[EMIM][TFA]	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate	224.18
IL12	[BMIM][Br]	1-butyl-3-methylimidazolium bromide	219.12
IL13	[EMIM][TfO]	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	260.23
IL14	[DMIM][BF ₄]	1,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate	183.94
DES1	Ethaline	choline chloride: ethylene glycol (1:2)	87.92
DES2	Glyceline	choline chloride: glycerol (1:2)	107.93
DES3	Beta_EG	betaine: ethylene glycol (1:3)	75.84
DES4	Reline	choline chloride: urea (1:2)	86.58
DES5	Maline	choline chloride: malonic acid (1:1)	121.84
DES6	Taline	choline chloride: trifluoroacetamide (1:5)	117.47

2.2 吸收式热储能模型与性能指标

对发生/吸收过程和冷凝/蒸发过程分别建立质量守恒、组分守恒和能量守恒方程^[26-28]:

$$\sum \dot{m}_{\text{out}}(\tau) = \sum \dot{m}_{\text{in}}(\tau) \quad (5)$$

$$\sum \dot{m}_{\text{out}}(\tau) x_{\text{out}}(\tau) = \sum \dot{m}_{\text{in}}(\tau) x_{\text{in}}(\tau) \quad (6)$$

$$\dot{Q}(\tau) + \sum \dot{m}_{\text{in}}(\tau) H_{\text{in}}(\tau) = \sum \dot{m}_{\text{out}}(\tau) H_{\text{out}}(\tau) \quad (7)$$

式中: $\dot{m}_{\text{out}}$ 和 $\dot{m}_{\text{in}}$ 为部件出口和入口处的质量流量, kg; x_{out} 和 x_{in} 为部件出口和入口处的吸收剂质量分数; $\dot{Q}$ 为热流量, kW。将上述守恒方程与物性方程联立, 可求得给定蓄能温度、冷却水温度和释能温度下的溶液浓度和各部件热流量。为量化吸收式热储能的能量转换效率和紧凑性, 定义供冷模式下的储能效率 (energy storage efficiency, ESE) 和储能密度 (energy storage density, ESD) 为:

$$E_{\text{ES}} = \frac{\sum \dot{Q}_{\text{e}}}{\sum \dot{Q}_{\text{g}} + \frac{\sum \dot{W}_{\text{cp}}}{\eta_{\text{e}}}} \quad (8)$$

$$D_{\text{ES}} = \frac{\sum \dot{Q}_{\text{e}}}{M_{\text{s}} + M_{\text{r}}} \quad (9)$$

式中: E_{ES} 为储能效率; D_{ES} 为储能密度, kJ/kg; $\dot{Q}_{\text{e}}$ 和 $\dot{Q}_{\text{g}}$ 分别为释能阶段蒸发器输出冷量与蓄能阶段发生器输入热量, kW; $\dot{W}_{\text{cp}}$ 为循环泵电耗, kW; η_{e} 为电功折算为一次能源时的发电效率, 取0.40; M_{s} 和 M_{r} 分别为溶液质量和制冷剂质量, kg。

供热模式下的储能效率和储能密度为:

$$E_{\text{ES}} = \frac{\sum \dot{Q}_{\text{c}} + \dot{Q}_{\text{a}}}{\sum \dot{Q}_{\text{g}} + \frac{\sum \dot{W}_{\text{cp}}}{\eta_{\text{e}}}} \quad (10)$$

$$D_{ES} = \frac{\sum \dot{Q}_c + \dot{Q}_a}{M_s + M_r} \quad (11)$$

式中: $\dot{Q}_c$ 和 $\dot{Q}_a$ 分别为释能阶段冷凝过程热流量与蓄能阶段吸收过程热流量,kW。

2.3 动态模型实验验证

为验证动态吸收式热储能模型的可行性,本文将模拟结果与本实验室获得的实验数据进行了对比。所搭建的1 kW·h吸收式热储能实验平台主要由溶液罐和制冷剂罐组成。系统连接处采用真空法兰等密封部件,以保证系统具有较高的真空度。热源、冷却水和冷冻水的温度均由温控器进行调节,分别用于模拟外部驱动热源、热沉及用户侧冷量需求。在驱动热源温度为70℃、冷却水温度为25℃的工况下,对系统循环性能进行了实验研究。

图2所示为模拟结果与实验结果的参数对比,包括溶液/制冷剂温度、溶液侧热负荷及制冷剂侧热负荷。动态模型计算得到的各温度和热负荷与实验结

果均表现出相似的变化趋势,且数学模型与实验结果之间的偏差均低于5%。上述结果表明,所建立的动态模型具有较高的预测精度,能够满足后续研究与分析的需要。

本文采用1 kW·h吸收式热储能系统的实验数据对动态模型进行了验证,验证内容主要包括蓄/释能过程中的温度和热负荷变化。在运行工况及传热传质条件相近的情况下,工质物性、相平衡特性及不同工质储能性能的相对变化规律不会因系统额定容量的增加而发生根本改变,因此本文结果可为较大容量吸收式热储能系统的工质选择和运行参数确定提供参考。然而,随着系统容量增大,储罐及换热器尺寸、传热面积与工质质量的匹配关系、流动与压降、热损失和辅助功耗等均会受到尺度变化的影响,因此系统的蓄/释能速率、实际供冷/供热功率及经济性不能由1 kW·h原型系统的结果直接线性外推。对于较大容量系统,仍需结合实际设备尺寸和运行参数对模型进行相应修正和验证。

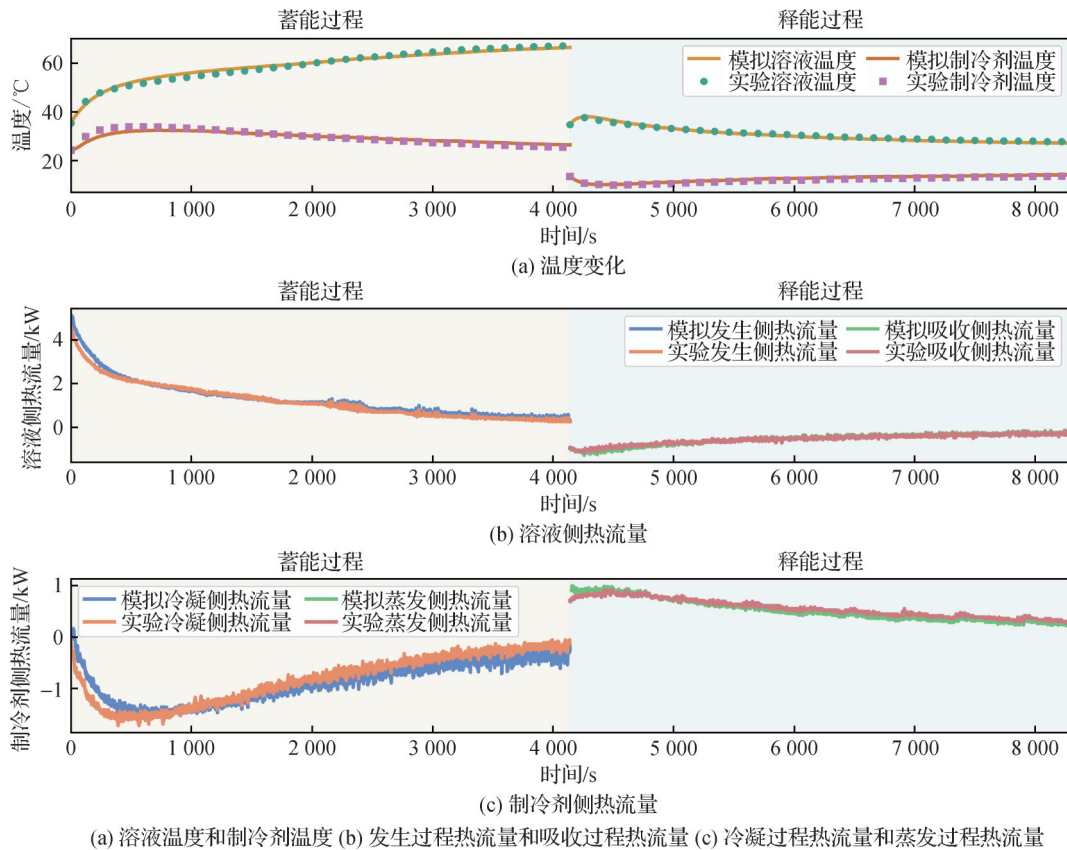


图2 蓄能/释能过程中模型计算结果与实验数据的对比验证

Fig.2 Model verification against experimental data during charging/discharging processes

2.4 经济性评价方法

经济性评价考虑设备成本、工质成本、运行成本、维护成本和环境成本。假设系统每天完成1个蓄

能/释能循环、每年运行300天。其中驱动热源来自太阳能或低品位余热,其热量成本不计;初始投资 $\dot{C}_{ic}$ 由储罐、换热器、阀门、泵、辅助设备和工质购置成本

构成,并按折现率和设备寿命折算为等效年化成本:

$$\dot{C}_{ic} = \frac{\sigma(\sigma+1)^{\varepsilon}}{(1+\sigma)^{LT}-1} C_{ic} \quad (12)$$

式中: σ 为折现率,取10%; ε 为系统寿命。维护成本 $\dot{C}_{mc}$ 按年化初始投资的2.5%估算,以统一反映常规设备维护支出。环境成本采用生命周期气候性能方法估算,核算制冷剂运行泄漏与寿命末期损失、用电间接排放,以及设备和工质制造、回收等环节的温室气体排放。以吸收式热储能系统在全寿命周期内累计输出冷量为基准,平准化储能成本(levelized cost of storage, LCOS)定义为:

$$\zeta_{lcos} = \frac{\dot{C}_{ic} + \dot{C}_{oc} + \dot{C}_{mc} + \dot{C}_{en}}{\sum \dot{Q}_e} \quad (13)$$

式中: $\dot{C}_{oc}$ 、 $\dot{C}_{mc}$ 和 $\dot{C}_{en}$ 分别为平准化运行成本、维护成本和环境成本,USD; $\dot{Q}_e$ 为全寿命累计输出冷量,kW。 ζ_{lcos} 为平准化储能成本,USD/(kW·h)。

3 结果与讨论

3.1 供冷模式循环性能

图3对比了基准工况下H₂O-LiBr、14种H₂O-离子液体和5种H₂O-深共熔溶剂类工质的ESD与ESE。不同候选工质间的性能差异较为显著,其中ESD区间为24~380 kJ/kg, ESE区间为0.23~0.87。作为传统工质,H₂O-LiBr的ESD和ESE分别为364 kJ/kg和0.82,在储能容量和能量利用效率方面具有较好的综合性能。部分H₂O-离子液体则表现出与H₂O-LiBr相当甚至更优的性能。其中,IL1([EMIM][OAc])的ESD达到380 kJ/kg,为所有水系候选工质中的最高值,同时ESE为0.86;IL2([EMIM][EtSO₄])的ESD和ESE分别为358 kJ/kg和0.86。上述结果表明,选择合适的离子液体作为吸收剂,可在避免传统无机盐析盐结晶问题的同时,获得较高的储能密度和储能效率。H₂O-深共熔溶剂的ESD主要集中在133~181 kJ/kg,整体低于H₂O-LiBr及性能较优的H₂O-离子液体,但其ESE相对稳定,为0.62~0.78。其中,H₂O-Ethaline的综合性能最好,ESD和ESE分别达到181 kJ/kg和0.78。虽然其储能密度低于H₂O-LiBr和高性能H₂O-离子液体,但深共熔溶剂通常具备制备过程简单、材料成本较低及无结晶等优点,在面向低成本和大规模储能应用时仍具有一定潜力。

综合ESD与ESE可见,不同工质具有各自的性能优势。H₂O-[EMIM][OAc]同时具有较高的ESD和ESE,更有利于提高系统紧凑性;H₂O-[DMIM][Cl]的ESE较高,在更加关注能量利用效率的应用场

景下具有一定优势;H₂O-Ethaline的ESD虽然相对较低,但其较低的材料成本可在一定程度上弥补热力性能方面的不足。

图4对比了基准工况下NH₃-LiNO₃、NH₃-NaSCN、4种NH₃-离子液体和4种NH₃-深共熔溶剂类工质的ESD与ESE。相比于水,氨的冰点较低,可满足0℃以下的释能需求,因此氨系工质在低温制冷领域具有应用优势,但同时系统承压能力和运行安全性提出了更高要求。传统盐类工质中,NH₃-LiNO₃的ESD最高,为286 kJ/kg, ESE为0.55;NH₃-NaSCN的ESD为224 kJ/kg,而ESE提高至0.68。相比之下,NH₃-LiNO₃的ESD更高,而NH₃-NaSCN具有更高的ESE,表明2种传统盐类工质在储能容量和能量利用效率方面具有不同的性能优势。所选的NH₃-离子液体整体性能相对较低,其ESD为39~68 kJ/kg, ESE为0.40~0.51。其中,NH₃-[DMIM][DMP]和NH₃-[BMIM][BF₄]的ESD分别为68、64 kJ/kg。与部分高性能H₂O-离子液体相比,NH₃-离子液体在氨系工质中的性能优势并不明显,说明离子液体的循环性能与制冷剂种类密切相关,适用于水系工质的离子液体并不一定能够在氨系工质中获得高性能。

3.2 供热模式循环性能

图5对比了基准工况下H₂O-LiBr、14种H₂O-离子液体和5种H₂O-深共熔溶剂类工质在供热模式下的ESD与ESE。与供冷模式相比,供热模式下各工质的ESE整体明显提高,且多数工质的ESE大于1。这主要是由于释能过程中供热量不仅来源于储存阶段输入的能量,还包括制冷剂蒸发过程中从低温热源吸收的热量,因此供热模式具有较高的能量利用效率。

水系工质之间仍表现出较为显著的性能差异。传统H₂O-LiBr的ESD和ESE分别为348 kJ/kg和1.59,表现出较好的综合性能。部分H₂O-离子液体具有与H₂O-LiBr相当甚至更优的性能,其中[EMIM][EtSO₄]的ESD达到375 kJ/kg,同时ESE为1.65,2项指标均高于H₂O-LiBr,是所考察水系工质中综合性能最优的工质之一。[EMIM][OAc]的ESD和ESE分别为356 kJ/kg和1.59,与H₂O-LiBr基本相当。此外,IL3~IL6的ESD为212~260 kJ/kg, ESE仍可达到1.53~1.57,表现出较高的能量利用效率。

H₂O-深共熔溶剂的ESD主要分布在127~182 kJ/kg,整体低于H₂O-LiBr和高性能H₂O-离子液体,而ESE为1.32~1.53。其中,Ethaline的综合性能最好,ESD和ESE分别达到182 kJ/kg和1.53;其余深共熔溶剂的储能密度相对接近,但储能效率存在一定差异。总体而言,H₂O-深共熔溶剂在供热模式下仍难以在

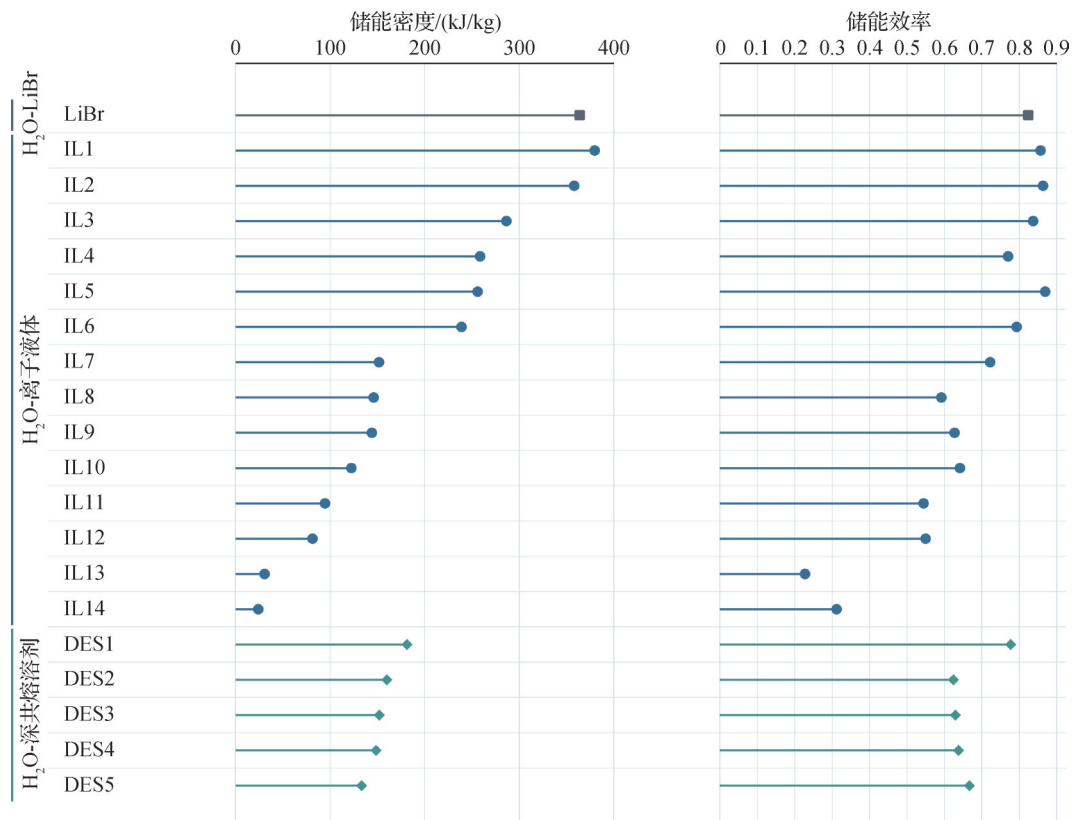


图3 供冷模式下水系工质的储能密度与储能效率

Fig.3 ESDs and ESEs of water-based working fluids for cooling mode

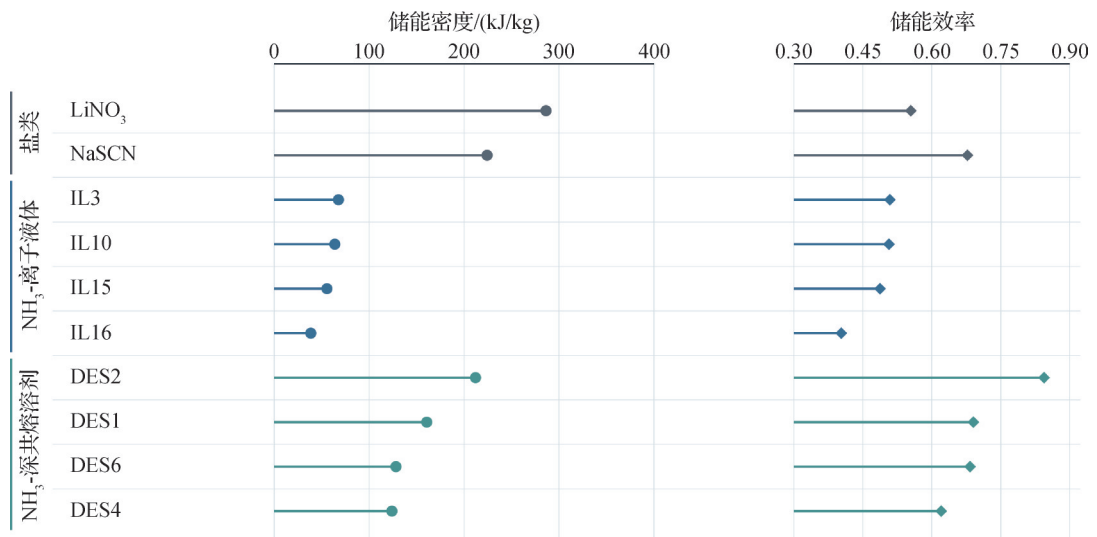


图4 供冷模式氨系工质的储能密度与储能效率

Fig.4 ESDs and ESEs of ammonia-based working fluids for cooling mode

储能密度方面与 H₂O-LiBr 及高性能离子液体竞争,但其较低的材料成本、制备过程简单及无结晶等特点,使其在对成本和运行稳定性要求较高的应用中仍具有一定潜力。综合 ESD 与 ESE 考虑, H₂O-[EMIM][EtSO₄]在供热模式下同时具有较高的储能容量和能量利用效率,更有利于实现高效、紧凑的热储能系统。

图6进一步对比了基准工况下 NH₃-LiNO₃、NH₃-

NaSCN、4种 NH₃-离子液体和4种 NH₃-深共熔溶剂类工质的供热性能。传统盐类工质中, NH₃-LiNO₃ 的 ESD 最高,达到 306 kJ/kg, ESE 为 1.29; NH₃-NaSCN 的 ESD 为 206 kJ/kg, 而 ESE 提高至 1.40。因此, NH₃-LiNO₃ 更有利于获得较高的单位质量储热容量, 而 NH₃-NaSCN 在能量利用效率方面具有一定优势, 这与供冷模式下 2 种传统盐类工质表现出的性能权衡规律基本一致。

所选 NH_3 -离子液体的供热性能整体仍相对较低,其ESD仅为28~67 kJ/kg,ESE为1.10~1.25。其中,IL3的性能相对最好,ESD和ESE分别约为67 kJ/kg和1.25;IL10、IL15和IL16的储能密度则进一步降低。由此可见,与水系工质中IL1和IL2所表现出的明显性能优势不同,离子液体在 NH_3 系工质中并未表现出对传统盐类工质的明显替代优势。相比之下, NH_3 -深共熔溶剂在供热模式下表现出较好的性能。其中,Glyceline的ESD达到227 kJ/kg,高于 NH_3 -NaSCN,同时其ESE达到1.61,为所有所考察氨系工质中的最高值。虽然其储能密度仍低于 NH_3 - LiNO_3 ,但较高的储能效率使其在综合性能方面具有较强竞争力。DES1、DES6、DES4的ESD分别约为157、125、120 kJ/kg,ESE分别约为1.41、1.40、1.34,整体性能同样优于所选 NH_3 -离子液体。由此可见,与水系工

质中高性能离子液体占据优势的情况不同,深共熔溶剂在氨系供热循环中表现出更大的应用潜力。

气象条件主要通过影响外部热源温度和冷却水温度改变吸收式热储能系统的循环性能。供冷工况下,室外干球温度和湿度会影响冷却塔所能达到的冷却水温度,进而影响系统的冷凝和吸收过程;供热工况下,环境温度会影响外部低温热源温度,从而改变蒸发侧的运行状态。若系统采用太阳能作为蓄能热源,太阳辐照度和环境温度还会影响蓄能温度及蓄能时段。本文通过改变蓄能温度、冷却水温度和释能温度,考察不同运行温度条件下各工质的储能密度、储能效率及可运行温域。对于具体地区的应用,可进一步结合当地气象条件确定相应的外部热源温度和冷却水温度,并在此基础上评价不同工质的供冷/供热性能。

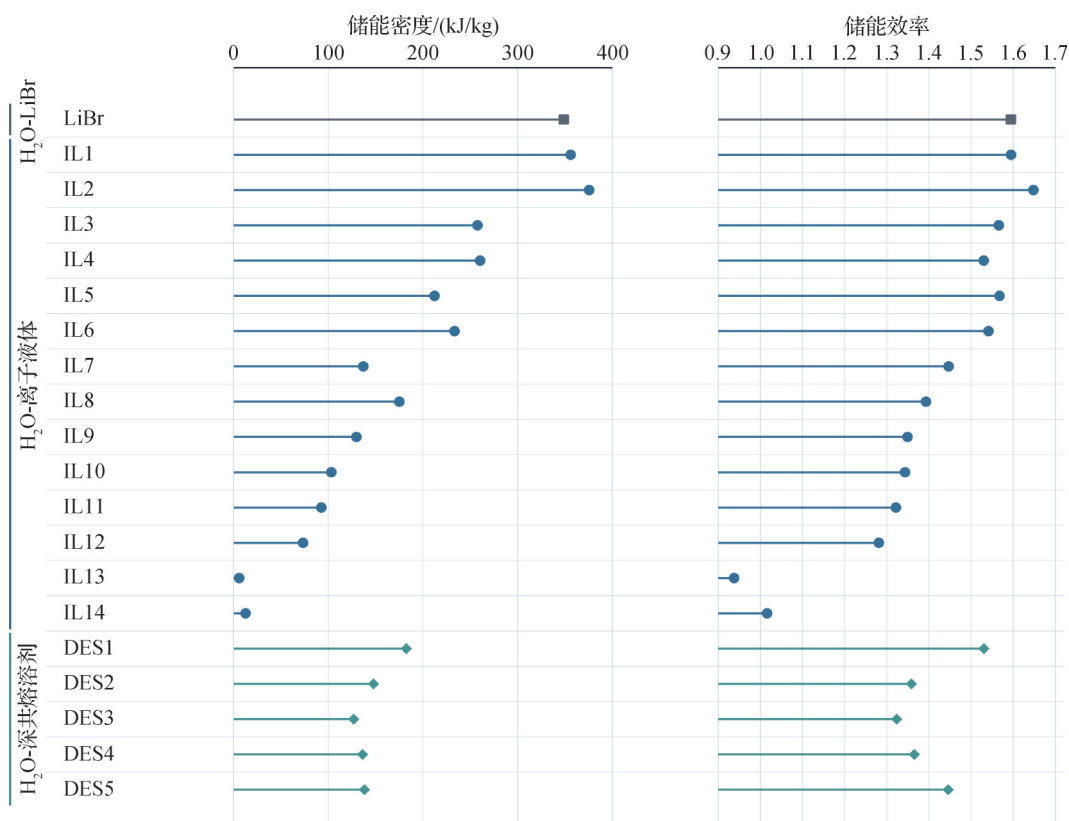


图5 供热模式下水系工质的储能密度与储能效率

Fig.5 ESDs and ESEs of water-based working fluids for heating mode

3.3 输运性质

循环性能主要决定吸收式热储能的储能密度和储能效率,而黏度和导热系数等输运性质则直接影响系统的蓄/释能功率。较高的溶液黏度会降低雷诺数(Re),增加流动压降和泵功,同时不利于液膜更新和传质;较低的导热系数则会削弱溶液侧传热能力。因此,仅通过热力模型计算得的ESD和ESE难以全

面反映工质的实际蓄/释能性能,新型工质的评价还需进一步考虑黏度、导热系数及其对传热和流动性能的影响。

为公平对比不同工质在循环过程中的输运性质,本文首先计算了代表性工质的运行质量浓度范围,其中浓度范围的下限称为稀溶液浓度,由释能温度和冷却水温度决定;浓度范围的上限称为浓溶液

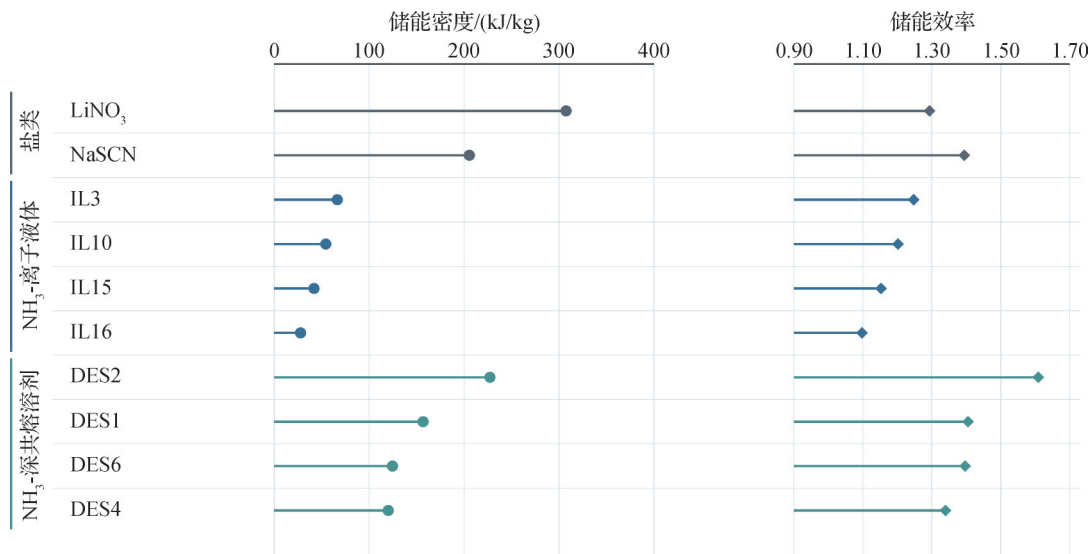


图6 供热模式下氨系工质的储能密度与储能效率

Fig.6 ESDs and ESEs of ammonia-based working fluids for heating mode

浓度,由蓄能温度和冷却水温度决定。由图7可知, H₂O-LiBr 在运行过程中的黏度区间为 3.189~3.437 mPa·s,在5种代表性工质中最低;对应的导热系数区间为 0.479~0.461 W/(m·K),也高于其他工质。较低

的黏度有利于减小溶液循环过程中的流动阻力,而较高的导热系数有利于强化发生器和吸收器中的传热,这也是 H₂O-LiBr 在实际传热性能方面仍具有明显优势的重要原因。

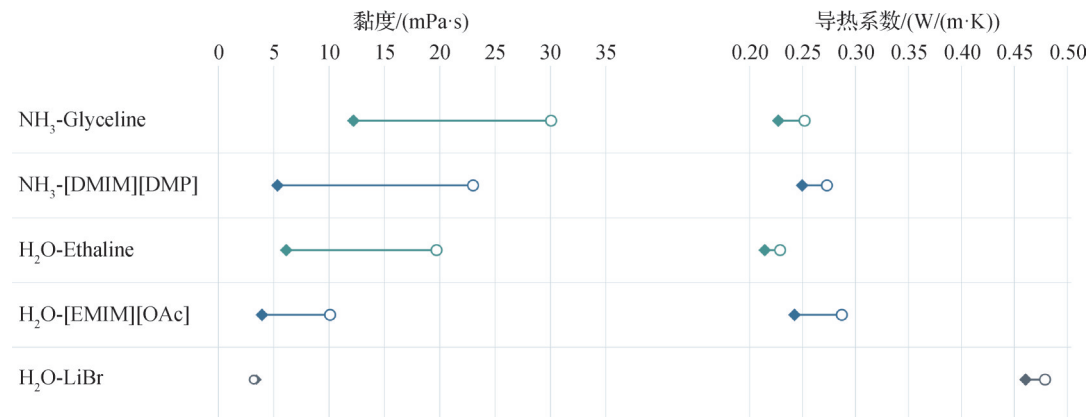


图7 代表性工质在运行过程中的黏度与导热系数

Fig.7 Viscosities and thermal conductivities of representative working fluids during operation

相比之下,离子液体类和深共熔溶剂类工质的黏度整体较高,且稀、浓溶液状态之间存在较大差异。H₂O-[EMIM][OAc]、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline 和 NH₃-Glyceline 在所选稀、浓溶液状态下的黏度分别由 10.086 降至 3.931、23.005 降至 5.335、19.702 降至 6.126 和 30.053 降至 12.198 mPa·s。导热系数方面,5种代表性工质的浓溶液均低于对应稀溶液,降幅为 3.8%~15.6%。其中, H₂O-[EMIM][OAc]、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline 和 NH₃-Glyceline 的导热系数约为 H₂O-LiBr 的 45%~62%。较低的导热系数会增加溶液侧的传热阻力,在相同传热面积和热流条件下通常需要更大的传热温差;若

需维持相同的蓄/释能功率,则需要通过增加传热面积或强化流动等方式改善传热性能。

3.4 供冷/供热模式的可行运行温域

图8对比了释能温度为 0、5、10、15℃时5种代表性工质的可行蓄能温域。当释能温度为 0℃时,仅 NH₃-Glyceline 和 NH₃-[DMIM][DMP] 能够正常运行,对应的蓄能温域分别为 60~100℃和 66~100℃,而 H₂O-Ethaline、H₂O-[EMIM][OAc] 和 H₂O-LiBr 均无法满足运行要求。这是由于水的凝固点较高,以水作为制冷剂时,蒸发温度受到 0℃附近凝固温度的限制,难以实现 0℃以下的供冷;相比之下, NH₃ 的凝固点远低于 0℃,能够在较低温度下保持蒸发过程,

因此氨系工质更适用于低温供冷。

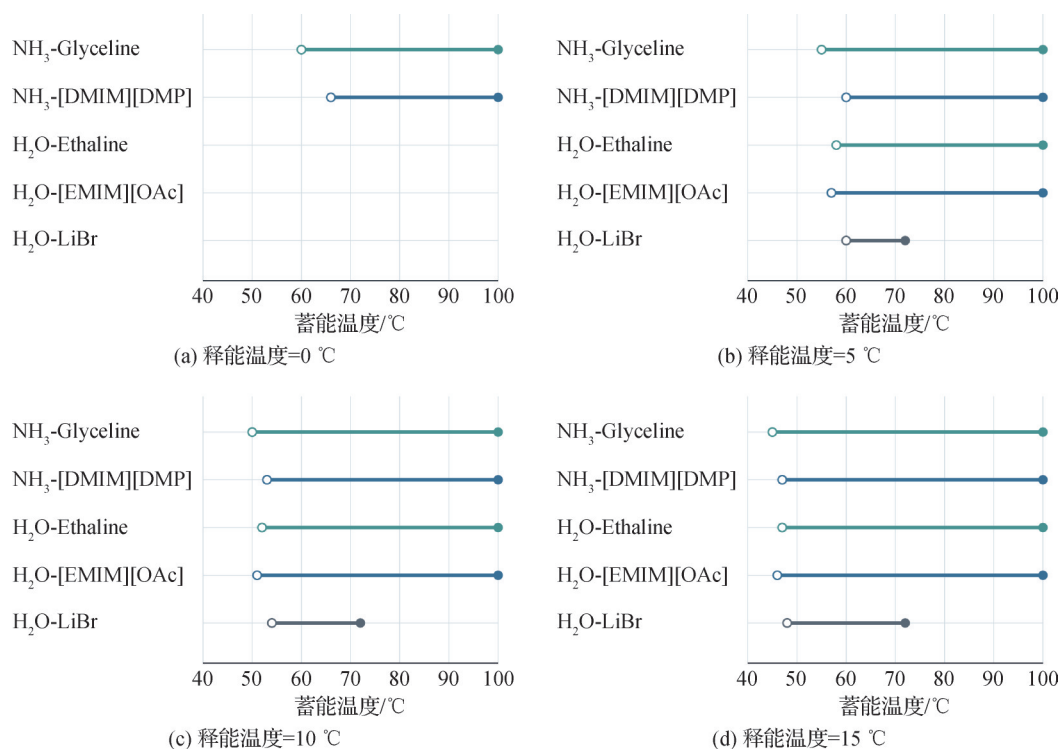


图8 供冷模式下不同释能温度下代表性工质的可运行温域

Fig.8 Feasible temperature ranges of representative working fluids at different discharging temperatures for cooling

当释能温度升高至 5 °C 时, 5 种工质均能够正常运行, 但可运行温域存在明显差异。NH₃-Glyceline、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline、H₂O-[EMIM][OAc] 的蓄能温域分别为 55~100、60~100、58~100、57~100 °C, 温域宽度达到 40~45 °C; 相比之下, H₂O-LiBr 的蓄能温域仅为 60~72 °C。H₂O-LiBr 的最低蓄能温度与其他工质较为接近, 但最高蓄能温度明显偏低, 主要受到高浓度 LiBr 溶液结晶的限制。

随着释能温度进一步升高, 各工质的最低蓄能温度均呈下降趋势。当释能温度为 10 °C 时, NH₃-Glyceline、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline、H₂O-[EMIM][OAc]、H₂O-LiBr 的最低蓄能温度分别为 50、53、52、51、54 °C; 当释能温度提高至 15 °C 时, 则进一步降低至 45、47、47、46、48 °C。其中, 前 4 种工质的最高蓄能温度均可达到 100 °C, 而 H₂O-LiBr 的最高蓄能温度始终维持在约 72 °C。与 5 °C 释能工况相比, 各工质的最低蓄能温度降低约 10~13 °C, 说明提高释能温度能够降低系统对蓄能热源温度的要求, 从而增强对低品位热源的适应能力。

综上, 不同工质的可运行温域具有明显差异。水系工质难以满足 0 °C 以下的供冷需求, 而 NH₃-Glyceline 和 NH₃-[DMIM][DMP] 在较低释能温度下仍具有较宽的蓄能温域, 体现出氨系工质在低温制

冷方面的优势。其中, NH₃-Glyceline 在不同释能温度下均具有较低的最低蓄能温度, 对中低温热源具有较好的适应性。H₂O-LiBr 虽然在 5 °C 以上能够正常运行, 但受高浓度溶液结晶影响, 其最高蓄能温度受到明显限制, 因此可运行温域相对较窄。

综合可运行温域与实际应用需求, NH₃-Glyceline 更适用于低温供冷及热源温度变化较大的应用场景, 但仍需考虑氨的安全性和较高溶液黏度对系统运行的影响; H₂O-[EMIM][OAc] 和 H₂O-Ethaline 在释能温度不低于 5 °C 时均具有较宽的蓄能温域, 可适应多种中低温热源; H₂O-LiBr 的可运行温域虽然较窄, 但其黏度较低、导热性能较好, 在运行条件相对稳定的常规制冷系统中仍具有一定优势。

图 9 对比了释能温度为 30~45 °C 时代代表性工质在供热模式下的可运行蓄能温域。当释能温度为 30 °C 时, 5 种工质均能够正常运行, 其中 NH₃-Glyceline、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline、H₂O-[EMIM][OAc] 的蓄能温域分别为 45~100、47~100、47~100、44~100 °C, 温域宽度均超过 50 °C。相比之下, H₂O-LiBr 的可运行温域仅为 47~73 °C。其最低蓄能温度与其他工质较为接近, 但最高蓄能温度明显偏低, 表明 LiBr 结晶仍是限制其供热模式运行温域的主要因素。

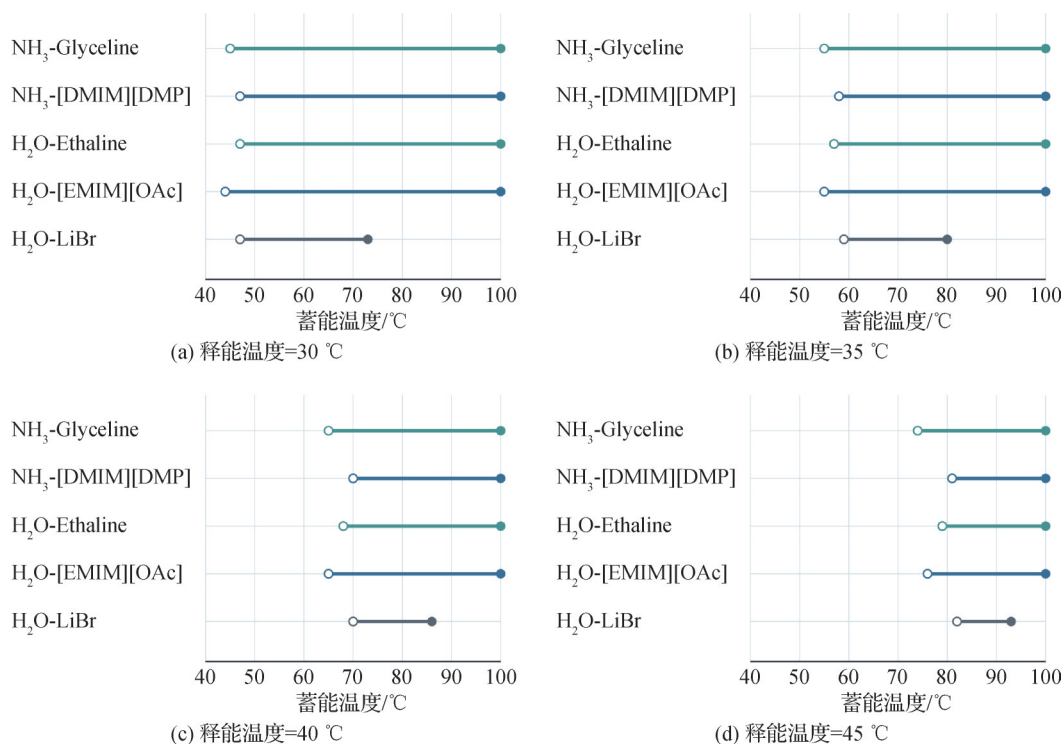


图9 供热模式下不同释能温度下代表性工质的可运行温域

Fig.9 Feasible temperature ranges of representative working fluids at different discharging temperatures for heating

当释能温度升高至 35 °C 时,各工质的最低蓄能温度均有所提高。NH₃-Glyceline、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline、H₂O-[EMIM][OAc] 的蓄能温域分别为 55~100、58~100、57~100、55~100 °C,仍保持约 42~45 °C 的可运行温域;H₂O-LiBr 的蓄能温域则为 59~80 °C。与 30 °C 释能工况相比,前 4 种工质的最高蓄能温度仍可达到 100 °C,而最低蓄能温度提高约 10~11 °C,说明供热温度的提高会增加系统对蓄能热源温度的要求。

随着释能温度进一步提高至 40 °C 和 45 °C,上述趋势更加明显。当释能温度为 40 °C 时,NH₃-Glyceline、NH₃-[DMIM][DMP]、H₂O-Ethaline、H₂O-[EMIM][OAc]、H₂O-LiBr 的最低蓄能温度分别为 65、70、68、65、70 °C;当释能温度提高至 45 °C 时,则进一步升高至约 74、81、79、76、82 °C。其中,除 H₂O-LiBr 外,其余 4 种工质的最高蓄能温度在所考察范围内始终能够达到 100 °C,而 H₂O-LiBr 的最高蓄能温度由 30 °C 释能工况下的约 73 °C 逐渐提高至 35、40、45 °C 释能工况下的约 80、86、93 °C。虽然其最高蓄能温度随释能温度的升高而提高,但最低蓄能温度的增幅更为明显,使 H₂O-LiBr 的可运行温域由约 26 °C 逐渐缩小至约 11 °C。

与供冷模式下提高释能温度能够降低最低蓄能温度的变化规律不同,供热模式下最低蓄能温度随

释能温度的升高而明显增加。这主要是由于提高供热温度意味着吸收和冷凝过程需要在更高温度水平下进行,对工质的吸收能力及循环驱动力提出了更高要求,因此需要更高的蓄能温度以实现足够程度的制冷剂解吸。对于 H₂O-LiBr,较高的释能温度能够在一定程度上缓解高浓度溶液的结晶限制,使其最高允许蓄能温度相应提高,但仍无法消除结晶对运行温域的约束。

综上,供热模式下释能温度对系统可运行温域具有显著影响。随着释能温度由 30 °C 提高至 45 °C,各工质的最低蓄能温度持续升高,可运行温域整体逐渐缩小,表明实现更高供热温度需要更高温度的蓄能热源。其中,NH₃-Glyceline 在不同释能温度下均保持较低的最低蓄能温度,在 45 °C 释能条件下仍具有约 74~100 °C 的运行范围,对中低温及波动热源具有较好的适应性;H₂O-[EMIM][OAc] 的表现与其较为接近,并避免了氨工质在安全性和系统承压方面的要求。H₂O-Ethaline 和 NH₃-[DMIM][DMP] 同样能够在所考察范围内保持 100 °C 的最高蓄能温度,但在较高供热温度下最低蓄能温度相对更高。H₂O-LiBr 虽然具有成熟的应用基础和较好的传热/传质性能,但其可运行温域始终受到结晶边界限制,尤其在较高供热温度下温域明显收窄。因此,在面向较高温度供热或热源温度波动较大的应用场景时,离子

液体和深共熔溶剂类工质在拓宽系统运行温域方面表现出更大的潜力。

3.5 经济性分析

图 10 对比了不同代表性工质的年化成本构成。由于各方案采用相同的供冷容量,其储罐、换热器、

阀门和泵等设备成本较为接近,约为 90~110 kUSD/a;运行成本和环境成本在总成本中的占比较低,维护成本同样处于较低水平。不同方案之间的成本差异主要来源于工质成本,其中材料价格和工质充注量对总成本的影响最为明显。

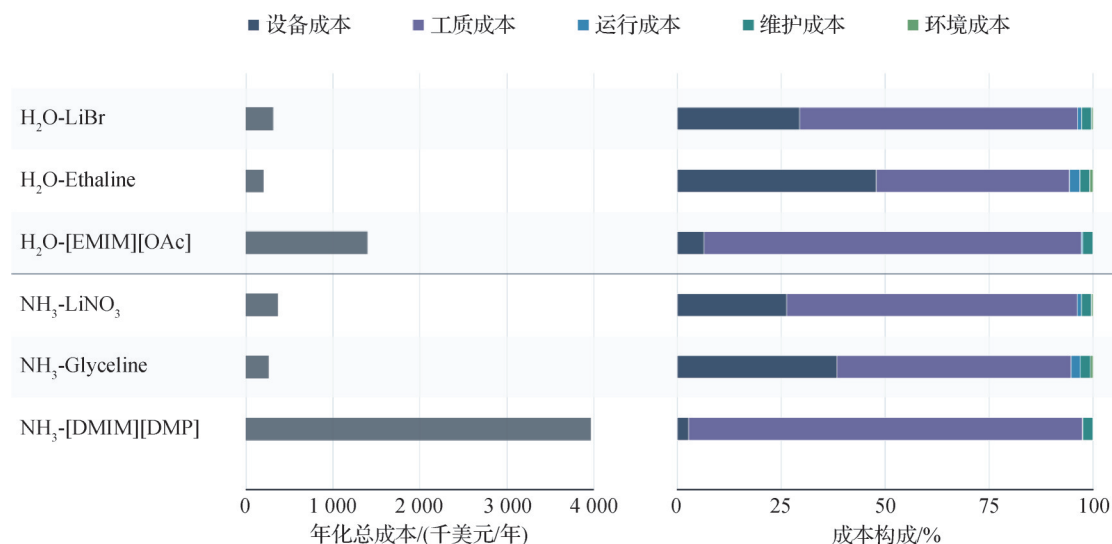


图 10 使用不同工质的吸收式热储能系统的年化成本构成

Fig.10 Annualized cost breakdown of absorption thermal energy storage systems using different working fluids

离子液体类工质的材料成本明显高于传统盐类和深共熔溶剂。H₂O-[EMIM][OAc]和NH₃-[DMIM][DMP]的年化工质成本分别超过 1 000 和 3 000 kUSD/a,使其总成本显著增加。相比之下,H₂O-Ethaline 和 NH₃-Glyceline 的工质成本较低,即使其部分热力性能指标低于高性能离子液体,仍表现出更好的经济性。深共熔溶剂较低的材料成本使其在大规模储能应用中具有明显优势。

图 11 对比了系统寿命对不同工质平准化储能成本的影响。随着系统寿命由 5 a 延长至 15 a,各方案的 LCOS 均持续下降,主要原因是初始设备投资和工质成本被分摊至更长的运行周期。当系统寿命为 5 a 时,H₂O-Ethaline 的 LCOS 为 0.182 USD/(kW·h),低于 H₂O-LiBr 的 0.287 USD/(kW·h) 和 NH₃-Glyceline 的 0.233 USD/(kW·h);当系统寿命延长至 15 a 时,H₂O-Ethaline 的 LCOS 进一步降至 0.091 USD/(kW·h),为所对比工质中的最低值。

在 15 a 系统寿命下,H₂O-Ethaline 的 LCOS 较 H₂O-LiBr 降低 36.5%;NH₃-Glyceline 的 LCOS 为 0.116 USD/(kW·h),较 NH₃-LiNO₃ 低约 30.2%。H₂O-[EMIM][OAc] 和 NH₃-[DMIM][DMP] 的 LCOS 则分别约为 0.641 和 1.826 USD/(kW·h),明显高于传统盐类和深共熔溶剂类工质。当前材料价格下,离子液体的热力性能优势尚不足以抵消其较高的工质成

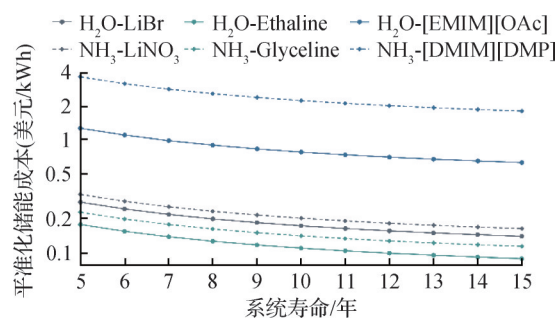


图 11 系统寿命对各工质平准化储能成本的影响

Fig.11 Effect of system lifetime on the levelized cost of storage for different working fluids

本,材料价格仍是影响其经济性的主要因素。

离子液体类工质的经济性同时受到材料单价和工质充注量的影响。H₂O-[EMIM][OAc] 具有较高的 ESD,可降低单位储能能量所需的工质质量,但其材料价格较高,15 a 的 LCOS 仍约为 H₂O-Ethaline 的 7 倍。NH₃-[DMIM][DMP] 的 ESD 较低,需要更大的工质充注量,高材料价格与较大充注量共同导致其 LCOS 进一步升高。若离子液体材料价格能够明显下降,其经济性仍具有改善空间。

从经济性结果看,H₂O-Ethaline 表现最好,在不同系统寿命下均具有最低的 LCOS,15 a 寿命时仅为 0.091 USD/(kW·h),是所对比工质中最具经济优势的方案。NH₃-Glyceline 的 LCOS 次低,在氨系工质中

表现最好,15 a寿命时为0.116 USD/(kW·h),明显低于NH₃-LiNO₃。H₂O-LiBr和NH₃-LiNO₃的经济性处于中等水平,虽然材料成本较低,但其LCOS仍高于对应的深共熔溶剂类工质。相比之下,H₂O-[EMIM][OAc]和NH₃-[DMIM][DMP]的经济性最差,其中NH₃-[DMIM][DMP]的LCOS最高,主要受较高材料价格和较大工质装填量影响。因此,在当前材料价格条件下,H₂O-Ethalin和NH₃-Glyceline分别是水系和氨系工质中更具经济优势的选择,而2种离子液体类工质尚不具备明显的成本竞争力。

4 供冷/供热模式的多指标综合性能对比

单一性能指标难以同时反映吸收式热储能的紧凑性、储能效率、蓄/释能速率、温度适应性和经济性。为对比不同工质的综合性能,本文选取6类代表性工质,分别以ESD表征系统紧凑性,以ESE表征能量转换效率,以传热速率反映系统响应速率,以可运行温域反映工质热源温度和释能需求的适应能力,并采用LCOS表征经济性。在此基础上,对不同指标进行归一化处理,实现热力性能、响应速率、灵活性和经济性的统一对比。

对于ESD、ESE、传热性能和运行温域等效益型指标,采用极差归一化消除量纲差异,即:

$$S_{i,j} = \frac{s_{i,j} - s_{jmin}}{s_{jmax} - s_{jmin}} \quad (14)$$

对于LCOS等数值越低越优的成本型指标,采用

反向极差归一化,即:

$$S_{iLCOS} = \frac{s_{LCOSmax} - s_{iLCOS}}{s_{LCOSmax} - s_{LCOSmin}} \quad (15)$$

式中: $s_{i,j}$ 为第*i*种工质的第*j*项原始指标; s_{jmin} 和 s_{jmax} 分别为候选集合中该指标的最小值和最大值; $S_{i,j}$ 为归一化得分。 $s_{LCOS,max}$ 和 $s_{LCOS,min}$ 分别为候选集合中LCOS指标的最小值和最大值; $s_{i,LCOS}$ 为第*i*种工质的LCOS原始指标; $S_{i,LCOS}$ 为归一化LCOS指标得分。

图12和图13所示分别为供冷和供热模式下6类代表性工质的多指标归一化评价结果。由于2种运行模式的释能目标及循环过程不同,各类工质在ESD、ESE和可运行温域等指标上的相对表现存在一定差异,而响应速率和经济性则主要由工质自身的热物性、输运性质及材料成本决定。在供冷模式下,如图12所示,H₂O-LiBr在ESD、ESE和响应速率3个维度均表现出较高水平,体现出传统LiBr水溶液在紧凑性、能效及响应速率方面的综合优势。较高的ESD有利于减小储液装置尺寸,而较好的传热性能能够提高蓄能和释能过程的响应速率,因此H₂O-LiBr在对系统紧凑性和功率密度要求较高的常规建筑制冷场景中仍具有较强竞争力。但其可运行温域明显受到高浓度LiBr溶液结晶的限制,尤其在较高蓄能温度下,结晶边界限制了系统进一步扩大运行温域。因此,H₂O-LiBr更适用于热源温度和冷却条件相对稳定的应用,而在热源波动较大或需要宽温域运行的场景中存在一定局限。

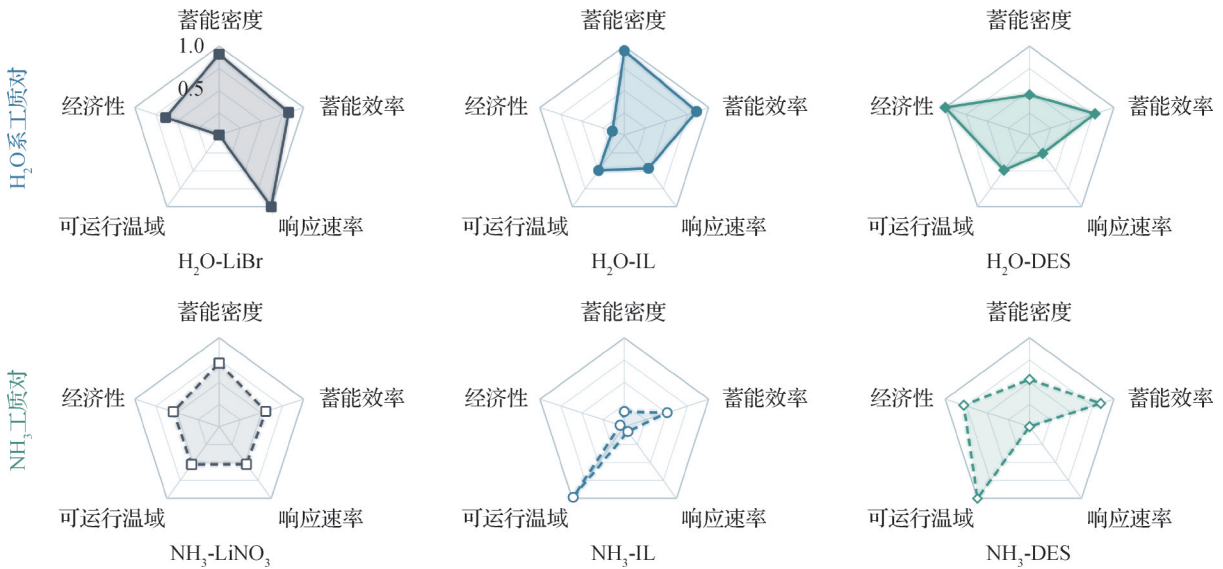


图12 供冷模式下不同工质的多指标归一化评价

Fig.12 Normalized multi-criteria evaluation for different types of working fluids for cooling mode

H₂O-IL的主要优势集中在较高的ESD或ESE以及较宽的可运行温域。前述结果表明,部分水系离

子液体工质能够获得与H₂O-LiBr相当甚至更高的储能密度和储能效率,同时不存在传统无机盐溶液的

结晶问题,因此在高温蓄能和热源温度变化较大的工况下具有更好的运行灵活性。然而,离子液体通常具有较高的黏度,导致其传热传质性能下降,不仅降低系统响应速率,也可能增加溶液循环过程中的泵功消耗。此外,现阶段离子液体材料成本仍相对较高,使其LCOS较高。虽然可通过强化传热和传质措施改善系统响应特性,但由此带来的传热面积增加和设备投资可能进一步削弱其经济性。因此, $\text{H}_2\text{O-IL}$ 更适用于热源温度较高、对储能密度或储能效率要求较高且对材料成本敏感性相对较低的应用场景。

相比之下, $\text{H}_2\text{O-DES}$ 的ESD和响应速率总体低于 $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ 及性能较优的 $\text{H}_2\text{O-IL}$,但在可运行温域和经济性方面具有一定优势。深共熔溶剂通常具有原料来源广泛、制备过程简单和材料成本较低等特点,同时不存在传统盐溶液的结晶问题,因此能够在较宽的蓄能温度范围内运行。对于数据中心余热等热源供应相对连续、系统规模较大且对成本较为敏感的应用场景, $\text{H}_2\text{O-DES}$ 虽然单项热力性能并不突出,但较低的材料成本能够在一定程度上弥补储能密度和响应速率方面的不足。

氨系工质在供冷模式下的突出优势在于能够满足 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的低温释能需求。 $\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$ 具有较高的

储能密度,在紧凑性方面具有一定优势,但其他指标的均衡性相对有限。所考察 $\text{NH}_3\text{-IL}$ 的ESD和ESE整体低于性能较好的水系离子液体,同时高黏度和较高材料成本进一步削弱了其响应速率与经济性,因此综合优势并不明显。相比之下, $\text{NH}_3\text{-DES}$ 在ESE、可运行温域和经济性之间表现出较好的平衡,不仅能够实现低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的供冷,还可在较宽的热源温度范围内运行。其中,以 $\text{NH}_3\text{-Glyceline}$ 为代表的工质具有较好的储能效率、温度适应性和成本优势,因此在冷链运输及其他低温制冷场景中具有较大的应用潜力。但氨具有毒性且系统运行压力较高,实际应用中仍需加强设备承压、密封、泄漏检测及材料相容性等方面的设计。

图13进一步对比了供热模式下不同类型工质的多指标综合性能。与供冷模式相比,各类工质在储能密度、响应速率和经济性方面的相对优势变化较小,但ESE和可运行温域表现出更明显的模式差异。供热模式下各工质的ESE整体高于供冷模式,多数工质的ESE均大于1,因此不同吸收剂之间的效率差距有所调整。同时,供热温度升高会使最低蓄能温度提高、可运行温域逐渐缩小,这与供冷模式下提高释能温度能够降低最低蓄能温度的变化趋势相反,说明高温供热对蓄能热源温度提出了更高要求。

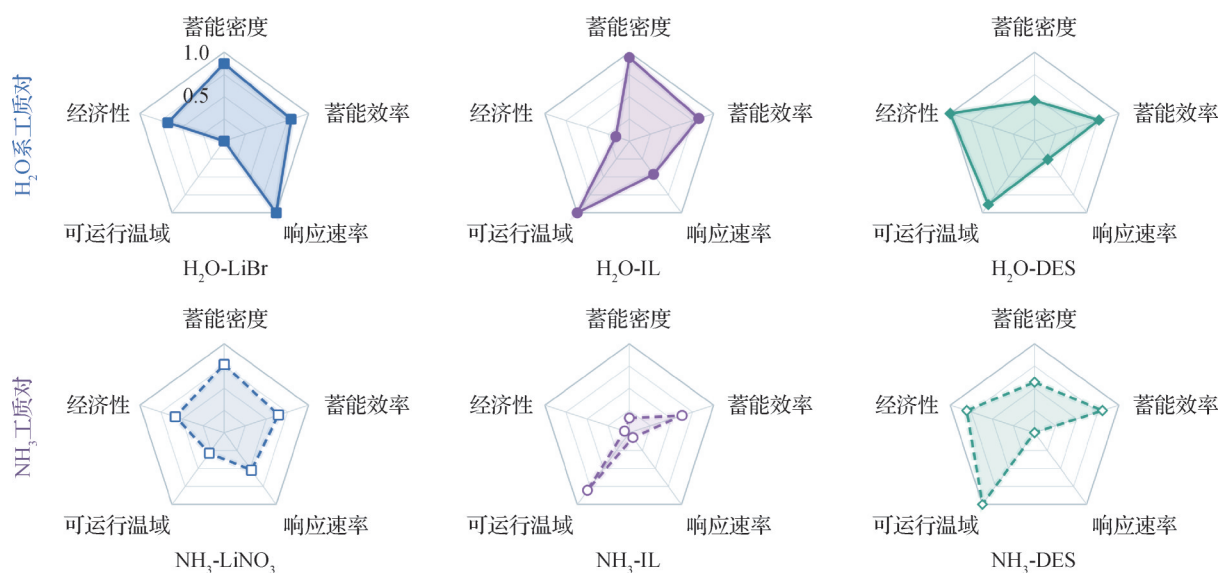


图13 供热模式下不同工质的多指标归一化评价

Fig.13 Normalized multi-criteria evaluation for different types of working fluids for heating mode

对于水系工质, $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ 在2种模式下均具有较高的ESD、ESE和响应速率,但其运行温域始终受到结晶限制。区别在于,供冷模式下其最高蓄能温度主要受结晶边界限制,而供热模式下随着释能温度升高,最低蓄能温度也明显上升,使可运行温域进一

步收窄。相比之下, $\text{H}_2\text{O-IL}$ 和 $\text{H}_2\text{O-DES}$ 不存在结晶限制,因此在供热温度提高时仍能够维持较高的最高蓄能温度,其运行灵活性优势更加突出。其中, $\text{H}_2\text{O-IL}$ 在供热模式下仍具有较高的ESD和ESE,但高黏度和高材料成本带来的响应速率和经济性劣势

与供冷模式基本一致; H_2O -DES则继续表现出热力性能相对较低,但运行温域和经济性较好的特点。

氨系工质的模式差异则更为明显。在供冷模式下, NH_3 系工质的主要优势是能够满足 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温供冷需求,其中 NH_3 -DES凭借较宽的运行温域和较好的经济性表现出较强竞争力;而在供热模式下,其低凝固点优势不再是主要因素,综合性能更多取决于ESE、运行温域和经济性的平衡。 NH_3 -DES在这些指标上仍保持较好的综合表现,且部分工质的供热储能效率高于传统 NH_3 盐类工质,说明其优势能够由低温供冷进一步延伸至供热应用。总体而言,供冷模式下工质选择更受低温适应性和结晶边界影响,而供热模式下则更加关注高供热温度对运行温域的要求。

综合图12和图13可知,吸收式热储能工质不存在适用于所有运行模式和应用场景的单一最优选择,工质选择本质上是储能密度、储能效率、响应速率、温度适应性和经济性之间的综合权衡。对于运行工况稳定、强调储能密度和蓄/释能功率的常规建筑供冷与供热, H_2O -LiBr仍是具有竞争力的选择;对于热源温度较高、波动范围较大或强调高储能密度和高储能效率的工业余热利用场景, H_2O -IL具有一定潜力,但需要进一步解决高黏度和高成本问题;对于连续低品位余热、大规模储能及成本敏感型应用, H_2O -DES的经济性和运行灵活性更具优势;对于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下低温供冷以及具有冷、热双重需求的应用场景, NH_3 -DES则表现出更好的综合适用性。因此,实际工质筛选应根据目标释能温度、热源温度及波动范围、系统响应要求、储能规模和全寿命周期成本进行针对性匹配,而不宜仅依据单一热力性能指标确定最优工质。

5 结论

本文以吸收式热储能工质为研究对象,对传统无机盐、离子液体和深共熔溶剂3代吸收剂组成的水系和氨系工质进行了系统对比,并从供冷/供热循环性能、响应速率、可运行温域和经济性等方面分析了不同工质的性能差异。得到结论如下:

1)不同工质在供冷和供热模式下表现出明显的循环性能差异。供冷模式下,水系工质中 H_2O -[EMIM][OAc]的循环性能最优,储能密度(ESD)达到 380 kJ/kg ,为所对比水系工质中的最高值,储能效率(ESE)为 0.86 ;氨系工质中 NH_3 -Glyceline表现最优,ESD和ESE分别达到 212 kJ/kg 和 0.84 。供热模式下,水系工质中 H_2O -[EMIM][EtSO₄]的ESD和

ESE分别达到 375 kJ/kg 和 1.65 ,表现出最高的循环性能;氨系工质中 NH_3 -Glyceline的ESD和ESE分别达到 227 kJ/kg 和 1.61

2)工质输运性质和可运行温域直接影响系统响应速率和运行灵活性。 H_2O -LiBr具有较低的黏度和较高的导热系数,传热性能优于所对比的离子液体和深共熔溶剂,但其运行温域受到结晶限制。氨系工质能够满足 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温供冷需求;在供热模式下,随着释能温度由 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $45\text{ }^\circ\text{C}$,各工质最低蓄能温度持续升高、可运行温域逐渐缩小。

3)材料成本是决定不同工质经济性的关键因素。系统寿命为 15 a 时, H_2O -Ethaline的LCOS最低,为 $0.091\text{ USD}/(\text{kW}\cdot\text{h})$,较 H_2O -LiBr降低 36.5% ; NH_3 -Glyceline的LCOS为 $0.116\text{ USD}/(\text{kW}\cdot\text{h})$,较 NH_3 -LiNO₃降低约 30.2% 。深共熔溶剂较低的材料成本能够弥补部分热力性能和输运性质的不足,而离子液体受较高材料价格影响,不利于规模化推广。

4)多指标评价表明,不同工质在储能密度、储能效率、响应速率、可运行温域和经济性之间存在明显权衡,不存在适用于所有场景的单一最优工质。 H_2O -LiBr适用于运行条件稳定且强调紧凑性/响应速率的常规供冷/供热场景; H_2O -离子液体在热力性能和宽温域运行方面具有优势; H_2O -深共熔溶剂更适合连续低品位余热和大规模低成本储能; NH_3 -深共熔溶剂则在低温供冷及冷/热双需求场景中表现出较好的综合适用性。

本文受深圳市科技计划项目(JCYJ20230807114905012, JCYJ20240813153108012)资助。(The project was supported by the Shenzhen Science and Technology Program (No. JCYJ20230807114905012, No. JCYJ20240813153108012).)

参考文献

- [1] Rogelj J, Huppmann D, Krey V, et al. A new scenario logic for the Paris Agreement long-term temperature goal [J]. *Nature*, 2019, 573(7774): 357-363.
- [2] 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.)
- [3] Ahmed N, Elfeky K E, Lu Lin, et al. Thermal and economic evaluation of thermocline combined sensible-latent heat thermal energy storage system for medium temperature applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 189: 14-23.
- [4] Dinker A, Agarwal M, Agarwal G D. Heat storage

- materials, geometry and applications: a review [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(1): 1–11.
- [5] Choi H W, Jung D Y, Doseong Y, et al. Sorption thermal battery with solar powered absorption chiller for various building cooling applications [J]. *Energy and Buildings*, 2024, 317: 114373.
- [6] Zhang Yannan, Wang Ruzhu. Sorption thermal energy storage: Concept, process, applications and perspectives [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27: 352–369.
- [7] Lee G J, Lee J W, Choi H W, et al. CO₂ thermochemical sorption battery driven by low temperature heat source for plus energy building application [J]. *Applied Energy*, 2025, 377: 124401.
- [8] Ding Zhixiong, Wu Wei. A phase-change-material-assisted absorption thermal battery for space heating under low ambient temperatures [J]. *Energy*, 2024, 299: 131407.
- [9] Sui Yunren, Wu Wei. Ionic liquid screening and performance optimization of transcritical carbon dioxide absorption heat pump enhanced by expander [J]. *Energy*, 2023, 263: 125689.
- [10] Ding Zhixiong, Sui Yunren, Lin Haosheng, et al. Experimental study on a two-stage absorption thermal battery with absorption-enhanced generation for high storage density and extremely low charging temperature (~50 °C) [J]. *Applied Energy*, 2024, 363: 123050.
- [11] Sui Yunren, Zhai Chong, Wu Wei, et al. Multi-scale Computer-aided molecular design of Ionic liquid for absorption heat transformer based on Machine learning [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 261: 115617.
- [12] Sui Yunren, Zhai Chong, Lin Haosheng, et al. How to rationally screen refrigerant/ionic liquids for thermal cooling: a multi-criteria approach based on machine learning [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 282: 116853.
- [13] Wu Wei, Bai Yu, Huang Hongyu, et al. Charging and discharging characteristics of absorption thermal energy storage using ionic-liquid-based working fluids [J]. *Energy*, 2019, 189: 116126.
- [14] Wu Wei, Ding Zhixiong, Sui Yunren, et al. Comparative dynamic performance of hybrid absorption thermal batteries using H₂O/1, 3-dimethylimidazolium dimethylphosphate [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 228: 113690.
- [15] Mehari A, Xu Z Y, Wang R Z. Thermal energy storage using absorption cycle and system: a comprehensive review [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 206: 112482.
- [16] Sui Yunren, Ding Zhixiong, Sui Zengguang, et al. Seasonal thermochemical energy storage with affordable and high-energy-density deep eutectic solvents [J]. *Applied Energy*, 2025, 386: 125577.
- [17] Liu Yang, Friesen J B, McAlpine J B, et al. Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives [J]. *Journal of Natural Products*, 2018, 81(3): 679–690.
- [18] Abedin R, Heidarian S, Flake J C, et al. Computational evaluation of mixtures of hydrofluorocarbons and deep eutectic solvents for absorption refrigeration systems [J]. *Langmuir*, 2017, 33(42): 11611–11625.
- [19] Abedin R, Shen Yan, Flake J C, et al. Deep eutectic solvents mixed with fluorinated refrigerants for absorption refrigeration: a molecular simulation study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(22): 4536–4550.
- [20] Haghighbakhsh R, Peyrovedin H, Raeissi S, et al. Investigating the performance of novel green solvents in absorption refrigeration cycles: Energy and exergy analyses [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 113: 174–186.
- [21] Sui Yunren, Ding Zhixiong, Zhai Chong, et al. Crystallization-free and low-cost deep eutectic solvents for absorption thermal battery utilizing ultra-low-grade energy [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 284: 116984.
- [22] Sui Zengguang, Wu Wei. AI-assisted maldistribution minimization of membrane-based heat/mass exchangers for compact absorption cooling [J]. *Energy*, 2023, 263: 125922.
- [23] Sui Zengguang, Zhai Chong, Wu Wei. Swirling flow for performance improvement of a microchannel membrane-based absorber with discrete inclined grooves [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2021, 130: 382–391.
- [24] Altamirano A, Le Pierrès N, Stutz B. Review of small-capacity single-stage continuous absorption systems operating on binary working fluids for cooling: Theoretical, experimental and commercial cycles [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019, 106: 350–373.
- [25] Sui Yunren, Ding Zhixiong, Sui Zengguang, et al. A flexible hybrid-energy heat pump using efficient ionic liquids for sustainable solar cooling [J]. *Applied Energy*, 2026, 408: 127372.
- [26] Ding Zhixiong, Sui Yunren, Sui Zengguang, et al. Solar-driven hygroscopic-material-based absorption thermal battery for global heating decarbonization [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 77: 104184.
- [27] Ding Zhixiong, Sui Yunren, Zhai Chong, et al. Transient supply-demand matching and numerical parametric study of solar absorption thermal battery for space cooling [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 288: 117177.

- [28] Sui Yunren, Lin Haosheng, Ding Zhixiong, et al. Compact, efficient, and affordable absorption Carnot battery for long-term renewable energy storage [J]. Applied Energy, 2024, 357: 122504.

通信作者简介

吴伟,男,教授,香港城市大学能源及环境学院,852-34424436, E-mail: weiwu53@cityu.edu.hk。研究方向:高效热

泵、高密度储能、先进热管理、可再生能源利用、零能耗建筑等。

About the corresponding author

Wu Wei, male, full professor, School of Energy and Environment, City University of Hong Kong, 852-34424436, E-mail: weiwu53@cityu.edu.hk. Research fields: advanced heat pumps, thermal energy storage, advanced thermal management, renewable energy utilization, net-zero energy buildings, etc.