



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110193336 A

(43)申请公布日 2019. 09. 03

(21)申请号 201910468914.3

(22)申请日 2019.05.31

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72)发明人 曾敏 李威 郭昊 王秋旺

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 王艾华

(51)Int.Cl.

B01J 19/24(2006.01)

B01J 19/00(2006.01)

F28D 20/00(2006.01)

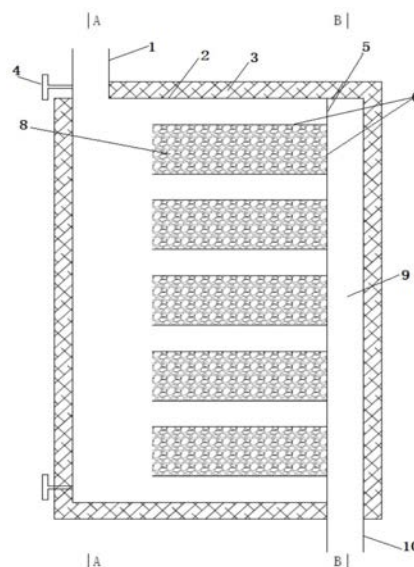
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种用于水合盐储热的分层单元式反应器

(57)摘要

本发明涉及一种用于水合盐储热的分层单元式反应器,该反应器用于盐水合物或其他颗粒物的脱附/吸附反应过程的热量储存与释放。反应器内布置金属筛网作为水合盐反应物的填充床,靠近气体入口段的一侧由上下一对螺栓固定,可进行拆卸以便反应颗粒盐的填充与取出。反应器的四周与上下面均由绝热材料包覆以防止反应过程中热量的散失。该反应器不仅可使水合盐吸附/脱附反应高效充分进行,显著提高反应过程中的传热传质效果,还能有效防止水合盐过度吸附水分而潮解。既避免了潮解后的水合盐腐蚀反应器和降低储热密度等问题,又提高了储热材料的循环运作周期,延长使用寿命。



1. 一种用于水合盐储热的分层单元式反应器,其特征在于,包括气体入口段(1),壳体(2),绝热包覆层(3),螺栓(4),隔板(5),金属筛网(6),网孔(7),水合盐(8),集气通道(9),气体出口段(10),所述的气体入口段(1)为圆柱管道,用于连接外部提供的干热空气或湿冷空气管道;垂直隔板(5)方向连接布置有若干对金属筛网(6),每对金属筛网(6)与中间填充的水合盐(8)构成一组反应单元层;每个反应单元层厚度所占据的隔板(5)段中间三分之一部分也由金属筛网(6)组成,与上下位置的隔板(5)连接;壳体(2)四周及上下表面均有绝热材料包裹作为绝热包覆层(3);靠近气体入口段(1)的壳体(2)前端面由螺栓(4)固定连接;每层反应床的邻侧有集气通道(9),集气通道下端为气体出口段(10)。

2. 根据权利要求1所述的用于水合盐储热的分层单元式反应器,其特征在于,每对金属筛网(6)之间留有一段间距,其距离为每个反应单元层厚度的 $1/3 \sim 4/3$ 。

3. 根据权利要求1所述的用于水合盐储热的分层单元式反应器,其特征在于,反应器内金属筛网(6)的孔隙率在0.95以上,孔径为数百微米级范围,金属筛网(6)厚度为数百微米级范围。

4. 根据权利要求1所述的用于水合盐储热的分层单元式反应器,其特征在于,所述用于包裹壳体(2)的绝热包覆层(3)材料为气凝胶毡或真空板热工保温材料。

5. 根据权利要求1所述的用于水合盐储热的分层单元式反应器,其特征在于,所述集气通道(9)与每层水合盐(8)反应床中间金属筛网(6)段连通。

一种用于水合盐储热的分层单元式反应器

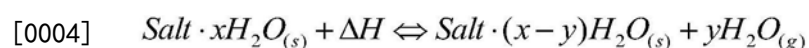
技术领域

[0001] 本发明属于热化学储热技术领域,特别涉及一种用于水合盐储热的分层单元式反应器。

背景技术

[0002] 能源是人类活动的物质基础。能源的不断开发与利用促进了人类文明的发展。随着能源危机问题的日愈严重,各种节能减排的措施正在不断发展和应用。在当今能源消耗中,建筑能耗最为突出,约占全国总能耗的1/3。为更加合理高效地利用能量,对热量进行有效存储是极为必要的。目前工程中常用的储热方式为相变潜热储能,其储热密度比显热储热大,技术也较为成熟。但是储热密度人有待提高,且热损失也较大。而化学储热相比于显热和潜热储热,其储热密度更大,可用于跨季节性热储存且热损失极小。热化学储热正不断受到相关学者的关注和研究,以期能够基于此在当前节能减排工作中做出突破性进展。结合热化学储热手段,将夏季或晴朗白天充足的太阳热能或工业生产中的高温余热转化成化学能进行储存,在冷季需要用热时将化学能以热能的形式进行释放利用,尤其适合于建筑节能领域。热化学储热的原理是基于可逆化学反应在反应过程中伴随着能量的吸收或释放。

[0003] 水合盐热化学储热作为其中一类化学蓄热体系,具有反应原理简单、储热材料廉价或易于制备、反应过程对压力温度等方面要求较低、反应产物清洁无害、无易燃易爆的危险等优点,因此被认为是一种相当有应用前景的储热方式。盐水合物化学储热的工质对是晶体盐/水蒸气,水合盐化学储热系统利用可逆气—固反应在储热(脱附)和释热(吸附)阶段来进行热量的储存和释放。其反应方程式如下所示:



[0005] 在水合盐脱附储热阶段,盐水合物被加热而生成无水或脱去部分水分子的晶体盐,此时能量以化学势能的形式储存在脱附后的盐床中;而释热(吸附)过程则是利用水蒸气或湿冷空气与脱附后的晶体盐反应,吸附过程中放出的热量提供给用户。目前,水合盐化学储热已被证明在建筑供暖及热量回收方面是可靠的。研究表明, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等水合盐均具有较高的储热密度,是极具应用前景的储热材料。然而,水合盐在脱附或吸附反应过程中都存在着各种问题。例如较小的导热系数影响了传热效果,导致反应过程缓慢;吸附过程中靠近水蒸汽进口段的盐层易过度吸水潮解或结块团聚,造成不可逆的损失,降低了储热密度和材料使用寿命,且潮解的水合盐会对反应器造成一定程度的腐蚀,而远离蒸汽入口的盐层却无法与水蒸气充分接触反应,从而降低整个储热系统的性能。

[0006] 因此,设计出有利于水合盐吸附/脱附的反应器,解决上述水合盐储热过程中存在的问题以提高反应过程中的传热传质效果和储热系统的性能尤为重要。经对现有技术的文献和专利检索发现,目前关于水合盐热化学储热的研究仅在实验室小规模范围内,且主要集中在储热材料本身以及反应机理方面,而未对反应器方面进行研究。例如,在文献

“H.A.Zondag, et al. Application of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for thermochemical seasonal solar heat storage. The 5th International Renewable Energy Storage Conference IRES [2010]”中, 研究人员为研究 MgCl_2 热化学储热与释热性能, 将其堆积在一小型圆柱容器内进行水蒸气吸附放热实验。结果发现, 反应堆积床上部过度吸附水蒸气而出现结块团聚现象, 阻碍了反应进一步进行, 而底部却始终未能与水蒸气反应。文献“S.Z.Xua, et al. Zeolite 13X/magnesium sulfate-water sorption thermal energy storage device for domestic heating, Energy Conversion and Management, 171 (2018) 98-109”提出以沸石分子筛为基质, 将 MgSO_4 与水合盐制备成复合材料, 如此提高水合盐导热系数和避免出现潮解等问题。但同时材料的储热密度有一定程度的降低。发明专利申请公开号为CN105571208A, 名称为: “吸附床结构”的专利, 提出一种用于制冷的吸附床结构, 包括套设在一起的金属管和金属网管, 二者同轴, 其间填充吸附剂, 用于吸附在金属网管中流动的制冷剂。该装置通过单元管实现外部介质和制冷剂之间的热交换, 吸附剂的填充密度较大。然而, 其本质上依旧是简单地将吸附剂颗粒堆积在一起, 仍存在传热传质过程受阻, 吸附不均匀等问题。发明专利CN103499230A提出一种太阳能热化学储能吸收器的工作方法, 将反应层和吸收层作为蓄热设备安装于腔体内, 外部进行保温隔热。利用化学反应将太阳热能转化为化学势能, 反应产物可长时间存储而不变, 以此实现能量长时间稳定储存。该发明装置结构紧凑, 反应物和生成物可长时间储存且便于运输。但该发明的储热设备制作工艺要求高, 系统结构复杂, 管路结构繁多, 维护和运行成本较大。发明专利CN101966439A提出一种固定床吸附反应器。反应器主体由上半部分和下半部分组成, 其中上半部分插入下半部分, 接口处采用磨砂方式。通过对反应器各部分尺寸, 例如变径角等参数的优化设计, 该反应器内填充的吸附剂颗粒可较好地吸附流进的气体。然而, 该反应器本质上依旧是将颗粒物堆积填充处理, 不利于反应的彻底进行和充分利用反应颗粒物。发明专利CN107289803A提出一种用于水合盐化学储能的反应器。该反应器包括绝热外壳和同轴镶嵌于内部的流体管道。管道与外壳之间由多个翅片分成多个区域, 每个区域内填充适量水合盐晶体颗粒, 所有盐床区域均由泡沫金属包覆以防止颗粒渗漏。储热阶段, 中间管道内通入的热流体加热四周的盐层, 水蒸气通过上部两根支管排出; 释热阶段, 水蒸气由上端两根支管流进, 穿过金属泡沫层与脱附后的水合盐反应, 放出的热量传递给中间管道内流动的冷流体, 加热后的热流体可供用户使用。该反应器通过将反应盐分成多个区域, 并且在翅片作用下, 大大提升了反应过程中的传热传质效果, 有效避免了水合盐潮解、反应不彻底等问题。但该反应器内水合盐反应吸收或释放的热量与管道内的流体换热属于非接触式换热, 系统热效率受到一定程度的限制。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种用于水合盐储热的分层单元式反应器, 设计一种结构简单, 易于加工制造的反应器以改善水合盐热化学储热反应过程中产热传质效果, 有效避免水合盐脱附不彻底、过度吸附结块或潮解而腐蚀反应器, 同时提高反应系统的热效率。

[0008] 实现本发明的技术方案为:

[0009] 一种用于水合盐储热的分层单元式反应器, 包括气体入口段, 壳体、绝热包覆层, 螺栓, 隔板、金属筛网, 网孔, 水合盐, 集气通道, 气体出口段, 所述的气体入口段为圆柱管

道,用于连接外部提供的干热空气或湿冷空气管道,垂直隔板方向连接有若干对金属筛网,每对金属筛网与中间填充的水合盐构成一组反应单元层;每个反应单元层厚度占据的隔板段中间三分之一部分也由金属筛网组成,与上下位置的隔板连接;壳体四周及上下表面均有绝热材料包裹作为绝热包覆层;靠近气体入口段的壳体前端面由螺栓固定连接;每层反应床的邻侧有集气通道,集气通道下端为气体出口段,与外部管道连接。

[0010] 每对金属筛网之间留有一段间距,其距离为每对床层厚度的 $1/3 \sim 4/3$ 。

[0011] 反应器内金属筛网的孔隙率在0.95以上,孔径为数百微米级范围,金属筛网厚度为数百微米级范围。

[0012] 气体入口段为圆柱管道,与外部空气集热装置和提供湿冷空气的装置连接。

[0013] 反应器的靠近气体入口段的前端面由螺栓与整体固定,可进行拆卸。

[0014] 用于包裹反应器壳体的绝热包覆层材料为气凝胶毡或真空板热工保温材料。

[0015] 集气通道与每层水合盐反应床中间金属筛网段连通。

[0016] 气体出口段为圆柱管道,作为集气通道中所有气体的出口,可与外部管道连接。

[0017] 本发明与现有技术相比,其显著优点:

[0018] (1) 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器将水合盐分隔成多个反应单元层,每个反应床盐层较薄,避免了传统的将反应盐简单堆积在反应容器内从而造成局部潮解或结块、反应不充分等问题,有利于反应的彻底进行。

[0019] (2) 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器将水合盐分隔成多个反应单元层,每个单元层之间留有一定的间隔,来流气体可从每层反应盐床的上部、前端以及下部三个方向与水合盐颗粒进行反应,加快了化学反应动力学过程,强化了传热传质效果。

[0020] (3) 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器中的反应床单元层,无论是脱附储热还是吸附释热阶段,来流气体都是与水合盐反应物颗粒直接接触,换热充分,提高了反应的热效率。

[0021] (4) 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器中的反应床单元层的气体流出位置处在每层的中间位置,迫使流体与每层水合盐的上部、前端和下部充分反应,然后由金属筛网流进集气通道,进一步强化了热传递效果和提高热效率。

[0022] (5) 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器结构简单,易于加工制造,单位体积内换热面积大。

[0023] (6) 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的尺寸可根据实际使用情况来设计,可事先对反应器内各参数进行优化,从而确保反应系统的最大热效率,尤其适用于建筑供热系统。

附图说明

[0024] 图1为本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的沿气体入口或出口截面的正面剖视图;

[0025] 图2为本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的单个金属筛板结构示意图;

[0026] 图3为本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的沿气体入口段的侧面剖视图;

[0027] 图4为本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的沿气体出口段的侧面剖视图;

图;

[0028] 下面结合附图对本发明作进一步描述。

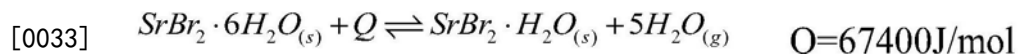
具体实施方式

[0029] 实施例1:

[0030] 如图1和图2,一种用于水合盐储热的分层单元式反应器,包括气体入口段1,壳体2,绝热包覆,3,螺栓4,隔板5,金属筛网6,网孔7,水合盐8,集气通道9,气体出口段10;所述的气体入口段1为圆柱管道,用于连接外部提供的干热空气或湿冷空气管道。所述的垂直隔板5方向布置的金属筛网4作为水合盐6的反应床,每个反应单元层厚度所占据的隔板5段中间三分之一部分也由金属筛网6组成,所有金属筛网6都具有厚度薄、孔径小、孔隙率大的特点,如此,既能防止填充的水合盐渗漏,又不阻碍来流气体与水合盐8颗粒物正常反应;由于反应器内分布多个反应床层单元,在水合盐8反应物总量一定的前提下,每个单元层内反应物填充量较少,因此水合盐8脱附和吸附过程可充分进行;所述的壳体四周及上下表面均有绝热材料包裹作为绝热包覆层3,绝热层为气凝胶毡或真空板热工保温材料,以避免反应器内吸附和脱附反应过程中出现热量散失;靠近气体入口段的壳体2前端面由螺栓4固定连接,此面可进行拆卸以填充或取出水合盐8储热材料;每组反应单元层厚度方向上的中间金属筛网6段作为气体出口通向集气通道9;经各层反应盐床流出的反应后气体在集气通道9汇聚后由气体出口段10排出。另外,以反应完成所需的时间 t 或热效率 η (水合盐理论储热量与实际输入热量的比值)为评判指标,并结合实际生产制造可行性、成本等方面,可对反应床的层数 N ,反应床长度 L 、宽度 W 、厚度 D ,每层水合盐反应床间距 h ,入口气体的初始温度 T_0 、流速 u 或流量 q_v 等参数进行优化,以提升反应器装置的整体储热性能。

[0031] 本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的工作原理:

[0032] 现以 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合盐作为储热材料为例,对本发明用于水合盐储热的分层单元式反应器的储热与释热的工作过程进行介绍。实验研究表明, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 85°C 左右可很大程度上发生脱附,其可逆反应方程式为:



[0034] 一、储热过程:经工业余热或太阳能空气集热器加热后的热空气(85°C 左右)经外部管道输送,从反应器的气体入口段1流进,加热各层金属筛网6上填充的水合盐8,由于每层水合盐的上部、前端和下部均可受到热空气的加热作用,水合盐8可以较快地吸收热空气的热量进而发生水蒸气的脱附反应并产生水蒸气;加热盐床后的热空气温度降低,与产生的水蒸气混合形成温度较低的湿空气,混合气体穿透盐层,由盐层最内侧厚度方向的中间金属筛网6部分流进集气通道9,最终经气体出口段10将湿空气排出室外;反应过程持续进行直至水合盐8的脱附完全结束,至此完成脱附储热阶段,此阶段是热能向化学势能转化的过程。

[0035] 二、释热过程:当温度较低需要获得热量时,由外界提供的冷空气(可进行预先加湿)从反应器的气体入口段1流进,湿冷空气沿着横向和纵向与脱附后的水合盐8进行水合反应,同样的,由于每层水合盐8的横向和纵向均能与湿冷空气反应,反应过程传热传质效果好;水蒸气被水合盐8吸附的同时放出反应热,原先的湿空气成为温度较高的干空气,然

后穿透盐层,由盐层内侧厚度方向的中间金属筛网8部分流进集气通道9,最终经气体出口段10将热空气排出排向室内供热或供用户使用;此阶段是化学能向热能转化的过程。

[0036] 综上所述,用于水合盐储热的分层单元式反应器可有效的使反应盐发生吸附和脱附反应。在实际实验或应用中,不仅能够使反应更快、更彻底进行,从而显著提高反应过程中的传热传质效果,还能有效避免反应不彻底、局部过度吸附潮解或结块团聚而造成不可逆损失和腐蚀金属反应器等问题,同时也提高了储热材料的循环使用次数或运行周期。

[0037] 此外,在实际应用中,一般以反应完成所需的时间 t 或热效率 η (水合盐理论储热量与实际输入热量的比值)为评判指标,并结合实际生产制造可行性、成本等方面,可对反应床的层数 N ,反应床长度 L 、宽度 W 、厚度 D ,每层水合盐反应床间距 h ,入口气体的初始温度 T_0 、流速 u 或流量 q_v 等参数进行优化。

[0038] 例如:

[0039] 当需要脱附的水合盐的量一定时,理论上反应床层数越多,每对金属筛网间填充的水合盐就越少,也就更利于反应的进行,然而过多的反应床层数也增大了制造成本,且床层数超过一定数量后,反应过程中效果的提升幅值并不大,此时就需选择或设计合适的床层数;

[0040] 当反应器内各参数一定时,储热阶段期望在输入反应器内的热量尽可能小的情况下使其完全脱附,则需要充分利用流入热空气的热量,速度过大则会导致热空气未能及时将热量传递给盐层即流出,热效率会降低;而当流入的空气流速过低时,流体扰动效果不够强烈,传热效果受限,且过小的速度难以准确控制,故应调整流入空气的流速或流量,结合实际情况选择合理的值。

[0041] 现以一种具体案例进行参数优化分析。选取 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为脱附储热材料,反应所用的量一定(0.14kg,完全脱附后可储热26557J),假设其在 85°C 可完全脱附成 $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,反应床的宽度(垂直纸面方向)为8cm,反应器气体入口段半径为1cm,干热空气的入口温度 85°C ,流速0.04m/s,反应盐床填充的孔隙率0.7。利用文献中所获取的关于材料的物性参数的数据,通过数值模拟方法对该脱附储热过程进行反应器参数优化。结果表明,结合实际情况,反应床层数 $N=5$,当反应床长度 $L=8\text{cm}$,填充厚度 $D=3\text{cm}$,床层间距 $h=1.5\text{cm}$,可作为一种优化结果。例如,随着反应床层数的增加,每层水合盐量减少,越有利于脱附过程进行,当层数 $N<5$ 时,随着 N 的增大,脱附反应完成的时间大幅缩短;而当 $N>5$ 时,反应完成时间缩短的幅度变小,而实际生产制造中却增大了成本,故可认为层数 $N=5$ 时是一种较优的选择。相比于将水合盐简单堆积在容器内($N=1$)的情况,脱附反应完成时间约缩短为原来的35%。

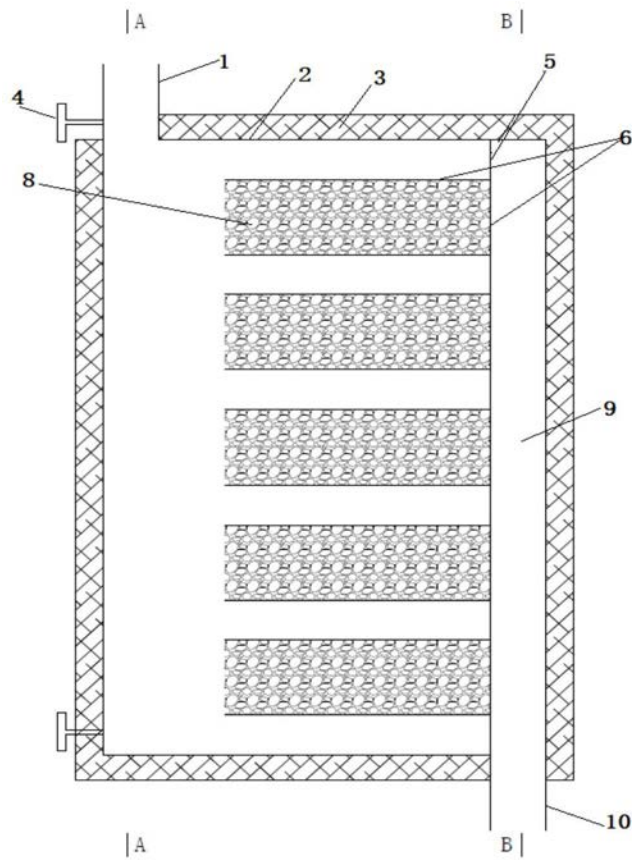


图1

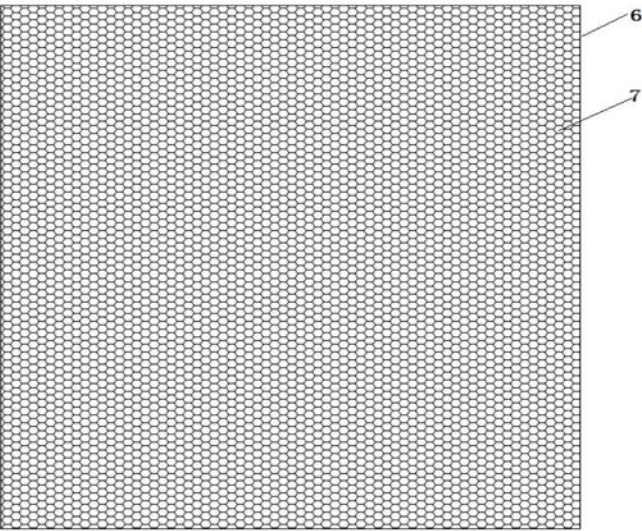


图2

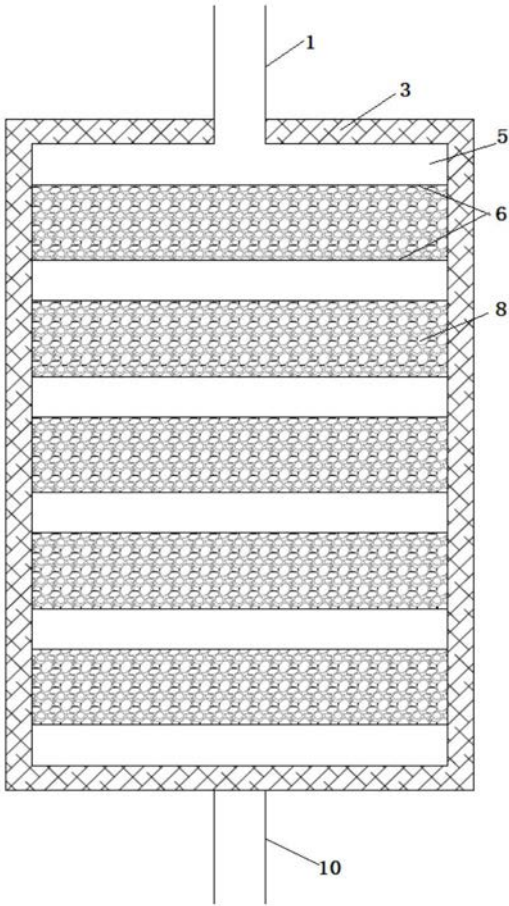


图3

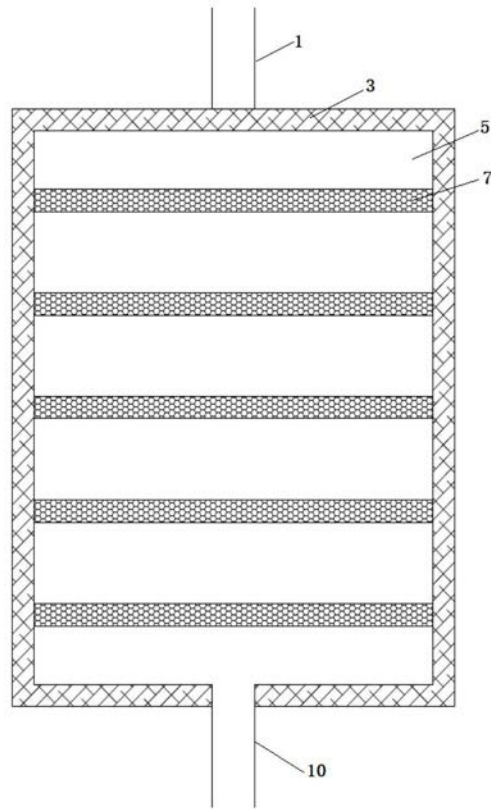


图4