

储热储冷多场景应用专刊



通气管通电内加热钙基热化学储热直接式固定床仿真研究

李 玥¹, 姜 磊², 闫 君^{1,2}, 张叶龙³, ALI Muddassir⁴, ALI Muzaffar⁴

(¹上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 201100; ²上海交通大学工程热物理研究所, 上海 200240; ³江苏双良锅炉有限公司, 江苏 无锡 214400; ⁴塔克西拉工程技术大学能源工程系, 巴基斯坦 塔克西拉 47050)

摘 要: 随着能源供给结构的持续优化, 储能技术逐渐成为研究热点。直接式固定床反应器作为一种重要的热化学储热装置, 因其结构特性存在能量输入效率低、储热效率受传质能力限制等问题, 影响其工业化应用。为解决这些问题, 设计了一种新型热化学储热直接式固定床。该装置将通气管道同时作为电加热元件进行内加热, 提高了能量输入效率; 通过多流道设计, 有效提高传质性能。为评估装置储热效果, 采用了三维数值模拟方法, 研究气-固化学反应、多孔介质内的传热传质与流体流动等物理场分布规律, 并分析了压力、孔隙率、加热功率等参数对储热过程的影响。结果表明, 反应床具有高度对称性, 且反应床内存在明显的温度梯度; 水蒸气分压、孔隙率、放热功率都会从不同角度影响反应进度与平衡。本研究揭示了钙基热化学储热固定床内部多物理场耦合机理, 阐明了不同工况相互作用效果, 为固定床反应器设计提供理论依据。

关键词: 反应器; 数值模拟; 化学反应; 氢氧化钙; 电加热

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1029

中图分类号: TB 332; TK 02; TK 513

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 03-859-13

Simulation research on direct-fixed bed of calcium-based thermochemical heat storage with electrically heated ventilation tube

LI Yue¹, JIANG Lei², YAN Jun^{1,2}, ZHANG Yelong³, ALI Muddassir⁴, ALI Muzaffar⁴

(¹China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201100, China; ²School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; ³Jiangsu Shuangliang Boiler Co., Ltd, Wuxi 214400, Jiangsu, China; ⁴Energy Engineering Department, University of Engineering and Technology, Taxila 47050, Pakistan)

Abstract: With the continuous optimization of the energy supply structure, energy storage technologies have become a major research focus. Direct fixed-bed reactors, as key thermochemical energy storage devices, face challenges such as low energy input efficiency and limited heat storage efficiency due to mass transfer constraints, which hinder their industrial application. To address these issues, a novel thermochemical energy storage direct fixed-bed reactor was designed. This device integrates the ventilation pipeline as an electric

收稿日期: 2025-11-13; 修改稿日期: 2025-11-28。

基金项目: 上海市 2023 年度“科技创新行动计划”自然科学基金面上项目 (23ZR1434500); 上海市 2023 年度“科技创新行动计划”科技支撑碳达峰碳中和项目 (23DZ1200901); 江苏省前沿技术研发计划 (BF2024016)。

第一作者: 李玥 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为热化学储热, E-mail: 445931980@sjtu.edu.cn; 通信作者: 闫君, 博士, 副教授, 研究方向为热化学储热, E-mail: miraclebwh@sjtu.edu.cn; 张叶龙, 博士, 高级工程师, 研究方向为储热材料及系统, E-mail: zyl1988219@163.com。

引用本文: 李玥, 姜磊, 闫君, 等. 通气管通电内加热钙基热化学储热直接式固定床仿真研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(3): 859-871.

Citation: LI Yue, JIANG Lei, YAN Jun, et al. Simulation research on direct-fixed bed of calcium-based thermochemical heat storage with electrically heated ventilation tube[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(3): 859-871.

heating element for internal heating, thereby improving energy input efficiency, while a multi-channel design enhances mass transfer performance. The heat storage performance of the reactor was evaluated using three-dimensional numerical simulations to investigate the distribution of gas-solid chemical reactions, heat transfer, mass transfer, and fluid flow within the porous medium. The effects of operational parameters, including pressure, porosity, and heating power, on the heat storage process were also analyzed. Results indicate that the reactor bed exhibits high symmetry with a pronounced temperature gradient. Factors such as vapor pressure, porosity, and heat release power significantly influence reaction progress and equilibrium from different perspectives. This study elucidates the coupling mechanisms of multiple physical fields within a calcium-based thermochemical energy storage fixed bed, clarifies the interaction effects of various operational conditions, and provides a theoretical foundation for the design of fixed-bed reactors.

Keywords: reactors; numerical analysis; chemical reaction; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; electric heating

随着全球能源结构的不断优化, 低碳经济已成为各国推动可持续发展的核心战略。为了应对相关的气候变化和环境恶化, 面向可再生能源的战略转型势在必行^[1]。然而目前, 能源供给主要依靠化石燃料的燃烧, 其广泛使用会带来资源短缺和环境污染问题, 这导致过去十年来全球对可再生能源的持续高度关注^[2]。可再生能源在减少碳排放方面发挥着重要作用, 但由于存在着间歇性供应、不稳定的发电模式等问题, 给大规模工业化应用带来挑战^[3]。储热系统为解决这些问题提供了一个可行的方案, 近年来, 风能与太阳能发电系统和工业废热回收的案例都证明了其与可再生能源系统的兼容性^[4]。储热系统解决了能源供需之间的时空不匹配问题, 促进了间歇性可再生能源更广泛、更有效的利用^[5-7]。

热量的储存主要有三种形式: 显热储热、潜热储热和热化学储热^[8]。显热储热具有技术成熟度高、操作简便以及材料选择范围广等优点, 使其成为常用的热储存方式^[9-10]。但显热储热也存在一定的局限性, 主要表现为能量储存密度低、效率低、储热时间短、热量损失大以及需要较大规模的储热设备^[11]。相比之下, 潜热储热的能量储存密度显著超过显热储热。但潜热储热面临着诸如材料腐蚀严重、冷却过度和相分离等问题^[12]。与显热储热和潜热储热相比, 热化学储热(TCES)的能量储存密度分别高出 5 倍和 15 倍^[13]。此外, TCES 的储存期和运输距离在理论上是无限的^[14]。

热化学储热通过材料的吸热分解以化学能的形式储存能量, 在需要时通过可逆的放热反应释放能

量^[15]。作为一种新型的储热技术, 因其储热密度高、储存时间长、温度范围宽等优点备受关注^[16-17]。但由于目前成熟度较低、系统复杂, 故还处于实验室阶段^[16]。热化学储热材料主要包括氢氧化物、碳酸盐、金属氧化物、金属氢化物、硫酸盐、氨和有机材料^[18]。其中, 氢氧化钙因其储热密度高、储热时间长、反应温度适中、无毒、成本低、安全性好、环境友好等特点被认为是最有发展前景的材料之一^[19-23]。目前对氧化钙-氢氧化钙热化学储热系统的研究已经得到了热物性参数和动力学参数, Gupta 等^[24]研究了等温条件下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解反应的动力学机制, 为脱水反应提供一阶与多步反应模型参数, Rui 等^[25]系统梳理了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaO 在热化学储热中的结构参数、热容、热导率、反应焓与动力学速率常数等, 强调其对储热反应效率的显著影响。

储热装置的研究主要聚焦于实验室级别^[26-32], 对储热装置数值模拟的相关研究也主要聚焦于二维^[33-35]。其中, 固定床反应器因结构简单、制作成本满足工业化要求、操作便利等优势而被广泛研究^[36]。固定床反应器按照传热模式可分为直接式与间接式两类。直接式固定床反应器通过反应介质和换热流体直接接触的方式实现高效能量转化, 但是受限于气体低比热容的特性, 其热化学能量输入效率受限^[31], 间接式反应床采用换热器间隔换热介质与储热材料, 避免了传质干扰, 可以有效提高能量输入效率, 但热导率低, 传热效果较差^[30]。

为研究固定床反应器内部物理场分布规律与影

响因素,优化其储热性能。Yan等^[37]通过固定床反应装置研究了 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系热化学储热过程,发现纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水速率随温度升高而增加,且其掺杂锂后的蓄热动力学性能显著提升。Linder等^[38]设计了可以容纳25 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的固定床反应器实验装置,采用传热介质与反应物隔离的反应器结构,开展了更为接近实际应用的储热系统研究工作。研究表明,固定床结构简单、易于搭建,可承受高的工作压力,能够实现储热系统储热、释热及传热的基本过程。但是,反应物料的低导热系数、反应物易聚团、结块现象以及固定床反应器的大型化等问题仍需解决。孙霄龙等^[39]建立了 CaCO_3/CaO 体系二维非稳态多场耦合模型,系统分析了孔隙率、入口气速及固体导热系数等参数对储热过程温度场和转化率的影响,并通过在床层中引入高导热多孔通道实现传热传质协同强化,使储热时间缩短约45%,压降显著降低。Ali等^[40]在双通道太阳空气集热器研究中,将填充相变蓄热材料的铜管及内部高导热金属棒布置在空气通道内部,与仅采用平板吸热板的传统结构相比,最高热效率由普通结构的水平提高至约96%,并可在日落后额外维持约2 h的有效供热时间,表明在工质内部布置高导热蓄热结构能够显著缩短传热路径、减小温差并降低传热不可逆损失,从而提高系统的有效能利用率。Dai等^[41]发现固定床反应器存在导热性差、结块、烧结等问题,限制了其应用。为了提高固定床的性能,进行了一系列结构性优化。例如,设置金属翅片或泡沫可以增强反应器内的传热^[42-43]。余银生等^[44]构建了内热源式螺旋翅片 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 储能反应器的多场耦合模型,研究发现通过优化翅片数量和环绕圈数可显著强化轴向传热和流体扰动,在最优结构下热化学反应时间较传统结构缩短约85%。综上,现有固定床反应器方面的研究已在实验室尺度上系统开展了 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 等典型热化学体系的储放热行为研究,验证了固定床结构简单、易于搭建、可承受较高工作压力且能够完成储热—释热—传热全过程的可行性^[36-38];同时,通过在床层中引入金属翅片、金属泡沫等高导热结构,对改善床层内部传热条件、缩短充放热时间起到了积极作用^[42-43]。

总体来看,储热装置的研究仍主要停留在实验室规模,数值模拟工作也多集中于二维模型,难以

全面揭示实际三维固定床内的非均匀传热传质与反应特征;另外,反应物本身导热性差、在循环过程中易结块和烧结,以及固定床放大过程中的传热受限和结构复杂化等问题仍未得到有效解决,直接式装置还受到气体低比热容导致能量输入效率有限的约束^[39]。因此,有必要在现有实验研究基础上,结合更贴近工程工况的三维数值模拟与结构优化设计,进一步提高固定床热化学储热装置的传热性能和整体能量利用效率。总的来说,直接式固定床反应器具有传热效率高、结构简单、操作便利等优点,但仍存在因其结构特性所导致的能量输入效率受限,储热效率受传质能力影响,工业应用难等问题。

针对直接式固定床能量输入效率低,传质能力弱的问题,本研究创新性地设计了通气管道同时作为电加热元件的热化学储热直接式固定床装置。该设计优点如下:①通气管道同时作为电加热元件的布置方式,可有效节约装置内部空间,提高储热材料装填比例。沿流动方向焓逐级衰减主要源于传热过程中的不可逆损失^[1],本研究所提出的通气管直接通电加热式 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固定床相当于在床层内部布置体热源,使热量从多个内置通气管向外扩散传递,与传统仅依靠外壁加热的固定床相比,可有效缩短热传导距离、减小径向温差和熵产生,增加实际参与反应的床层体积分数,从而在热力学上更有利于提高热化学储热过程的能量利用效率和充放热速率。②通过对通气管道通电实现电加热,作为内加热的一种方式,电加热具有升温速率快、控制简便、响应迅速等优点,能够更好地应用于工业储能场景。③在管道下方开设多个排气孔,有效增加了多条气体流道以实现传质能力的提升。④在管道外表面环向布置金属翅片,可缓解电加热快速升温对结构的热冲击,同时强化传热过程,进一步提高能量输入效率。⑤采取水蒸气作为换热介质,在放热过程中与氧化钙反应同时直接换热,提高换热效率。综上,该装置具有能量输入效率高,功能性结构体积占比小,传质能力强,模块化程度高,适应工业化应用等优势。

为探索电加热过程中反应器物理场耦合及分布情况,分析热化学储热过程中的影响因素,建立性能评估体系,针对性地构建氧化钙—氢氧化钙三维非稳态模型,对储热过程进行数值模拟。通过数值

模拟方法,系统研究了装置内温度、压力、反应速率、流场和吸热功率的变化过程,揭示了压力、加热速率、反应床孔隙率等因素对储热性能的影响机理,为储热装置的优化提供了理论依据。

1 模型建立

1.1 物理模型

图1为本研究的物理模型,一个矩形的反应器,长610 mm,宽260 mm,高130 mm。内置U型通气管道,通气管道同时作为电加热元件。通气管均匀环绕圆环型散热翅片,翅片间隔8 mm,U型通气管弯曲处密封防止气体短路,在管壁下方设置多个半径为0.5 mm的圆孔,圆孔间隔为8 mm,形成多流道结构,从而有效提升传质性能。正面设置两个半径25 mm圆柱开孔作为气体的进出口,设定左端为进气口,右端为出气口。

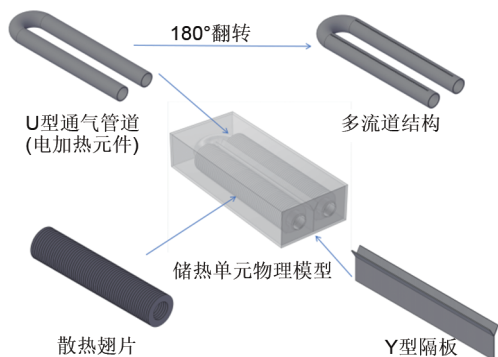


图1 储热装置结构图

Fig. 1 Structure of the heat storage device

在储热过程中,对U型通气管与散热翅片通电使其作为热源对储热材料进行内部电加热,储热材料吸热脱水,反应生成的气体由出口排出。反应器壁为厚度5 mm的不锈钢。如图2所示设置监测点1~9,为避开装置内部结构,监测点坐标分别为 P_1 (18.25, 5, 60), P_2 (108.75, 5, 60), P_3 (141.25, 5, 60), P_4 (231.75, 5, 60), P_5 (108.75, 5, 5), P_6 (108.75, 5, 115), P_7 (108.75, 255, 60), P_8 (108.75, 505, 60), P_9 (108.75, 595, 60),其中点 P_{1-4} 为X轴不同位置点位, P_{5-6} 为Z轴不同位置点位, P_{7-9} 为Y轴不同位置点位。

1.2 数学模型

数值模拟 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 的储热涉及化学、传热和流动过程的多物理场耦合,因此对模型进行简

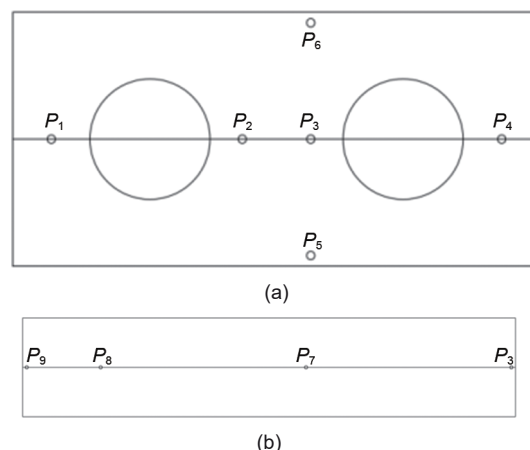


图2 储热装置温度监控点位分布: (a) XZ平面; (b) XY平面

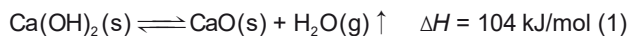
Fig. 2 Distribution of temperature monitoring points in the heat storage device: (a) XZ plane; (b) XY plane

化是必要的,故对装置模型进行以下合理的简化:

- (1) 反应床看作多孔介质;
- (2) 反应器中的气体看作理想气体;
- (3) 根据Ranjha等^[42]、Wang等^[45-46]、Risthaus等^[47]的研究,反应过程中固体颗粒的孔隙率、尺寸和导热系数假定为常数,模拟的准确性是可以保证的,故认为在反应过程中固体颗粒的孔隙率、尺寸和导热系数维持恒定;
- (4) 由于细颗粒之间的传热表面积大,可以假定细颗粒与水蒸气处于热平衡状态;
- (5) 反应过程中绝热,不考虑反应器壁面与外界换热。

1.2.1 化学反应模型

氢氧化钙的反应可以表示为:



化学反应平衡压力与温度之间的关系描述如下^[48]:

$$\ln\left(\frac{P_{\text{eq}}}{10^5}\right) = 16.508 - \frac{12845}{T_{\text{eq}}} \quad (2)$$

式中, P_{eq} 表示平衡压力,Pa; T_{eq} 表示设备温度,K。

反应物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物质的量守恒方程计算如下:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -C_A \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的脱水反应的速率可以表示为^[49]:

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{T}{T_{\text{eq}}} - 1\right) (1 - X) \quad (4)$$

式中, C_A 和 C_{A0} 分别为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 的摩尔

浓度初始值, mol/m^3 ; X 为反应进度; A 为指前因子, 7.15×10^9 , $1/\text{s}$; E 为反应活化能, 1.87×10^5 J/mol ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

1.2.2 控制方程

水蒸气的质量守恒方程计算如下所示:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_w)}{\partial t} + \nabla(\rho_w v) = S_m \quad (5)$$

$$S_m = C_{Ao} M_w \frac{dX}{dt} \quad (6)$$

式中, ρ_w 表示水蒸气的密度, kg/m^3 ; v 表示水蒸气的速度, m/s ; S_m 是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水引起的质量变化, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; M_w 是水蒸气的摩尔质量, kg/mol 。

水蒸气在多孔床中的流动由达西定律描述^[50]:

$$v = -\frac{K}{\mu_w} \nabla p \quad (7)$$

$$K = \frac{D_{ps}^2 \varepsilon^3}{\psi(1 - \varepsilon)^2} \quad (8)$$

式中, K 表示渗透率; μ_w 为水蒸气的动态黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; D_{ps} 为粒径, $500 \mu\text{m}$; ε 为孔隙率, 0.55 。

由于设定颗粒和水蒸气之间的热平衡状态, 水蒸气和固体材料的能量守恒方程可以用以下方程描述:

$$\frac{\partial[(\rho C_p)_{\text{eff}} T]}{\partial t} + \nabla[(\rho C_p)_w T] = -\nabla(\lambda_{\text{eff}} \nabla T) + S_q \quad (9)$$

$$S_q = -C_{Ao} \frac{dX}{dt} \nabla H \quad (10)$$

$$(\rho C_p)_{\text{eff}} = \varepsilon \rho_w c_{pw} + (1 - \varepsilon) \rho_s c_{ps} \quad (11)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon \lambda_w + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (12)$$

$$\rho_s = (1 - X) \rho_A + X \rho_B \quad (13)$$

$$c_{ps} = (1 - X) c_{pA} + X c_{pB} \quad (14)$$

比热容 c_{pA} 和 c_{pB} 可以表示为温度的函数^[36]:

$$c_{pA} = 0.1634T + 799.15 \quad (15)$$

$$c_{pB} = 0.3829T + 1218.87 \quad (16)$$

式中, λ_{eff} , λ_w 和 λ_s 分别代表水蒸气的有效热导率、水蒸气热导率、固体热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 其中 $\lambda_s=2$; S_q 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热引起的功率源项, W/m^3 ; c_{pA} 、 c_{pB} 、 c_{ps} 分别是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、固体混合材料的比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; ρ_A 、 ρ_B 、 ρ_s 分别是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 、固体材料混合的密度, kg/m^3 , 其中 $\rho_A=2200$, $\rho_B=1665$ 。

本研究所使用的参数见表1。

1.3 求解器参数及初始条件

本研究模拟使用软件 COMSOL Multiphysics (6.2版本), 当残值减少小于 10^{-5} 则认为收敛, 表2显示了主要的边界条件。

表1 模拟中主要参数

Table 1 Main parameters used in the simulation

参数	符号	单位	数值
蒸气摩尔质量	M_w	kg/mol	0.018
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 摩尔质量	$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$	kg/mol	0.074
CaO 摩尔质量	M_{CaO}	kg/mol	0.056
指前因子	A	s^{-1}	7.15×10^9
反应活化能	E	J/mol	1.87×10^5
气体常数	R	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	8.314
材料粒径	D_{ps}	μm	500
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 密度	ρ_A	kg/m^3	2200
CaO 密度	ρ_B	kg/m^3	1665
材料导热效率	λ_s	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	2
孔隙率	ε	—	0.55

表2 主要边界条件

Table 2 Main boundary conditions

初始/边界条件	描述
$T_{\text{in}} = T_{\text{wall}} = 300 \text{ K}$	反应器初始温度
$P_{\text{int}} = 1 \text{ bar}^{\text{①}}$	反应器初始压强
$P_{\text{out}} = 1 \text{ bar}$	出口处压强
$Q = 3000 \text{ W} \cdot 7 \text{ h}$	总热量及加热功率
$-n \cdot Q = 0$	装置热绝缘
$u = 0 \text{ m/s}$	无移速滑移

注: ①1 bar=100 kPa。

1.4 准确性与网格无关性分析

网格的数量和质量显著影响模拟的时间、准确性与收敛性。过粗过少的网格会使计算结果精度不足, 但过于密集的网格会显著增加运算时间, 因此需要对计算模型进行网格独立性检测。本研究使用 4.7×10^5 、 2.08×10^6 、 3.73×10^6 、 9.71×10^6 四种数量的四边形网格对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水储热过程进行计算。图3记录了不同网格数量下反应物转化率和温度随时间的变化以及相应的计算时间。当网格增大到 2.08×10^6 时, 其与高精度结果相差0.2%, 符合精度要求, 继续增大网格数对计算结果影响不大。因此基于计算能力和数值精度, 本研究最终选择网格数量为 2.08×10^6 。计算的时间步长根据物理场自适应设置, 相对容差取0.001。

模型准确性在先前的研究中已经得到了论证^[31]。Yan等^[37]研究了固定床反应器中 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 热化学储热过程。纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在壁温为 455°C 时的实验和模拟结果如图4所示。反应程度的变化趋势相似, 但在反应初期, 由于测试过程中反应器内部温度不均匀, 模拟时的初始温度条件致使误差

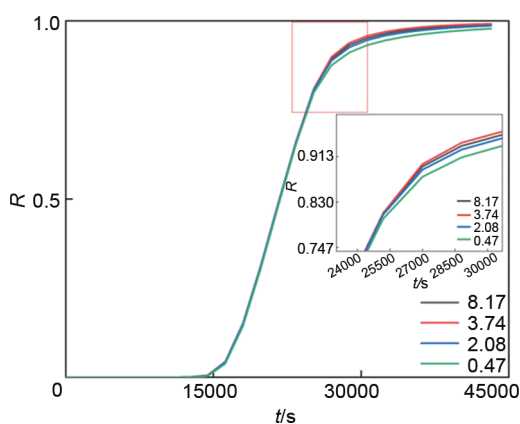


图3 不同网格数结果反应进度对比图

Fig. 3 Comparison of reaction progress with different grid numbers

产生。然而,随着反应的进行,模拟结果与实验结果之间的差距逐渐缩小。

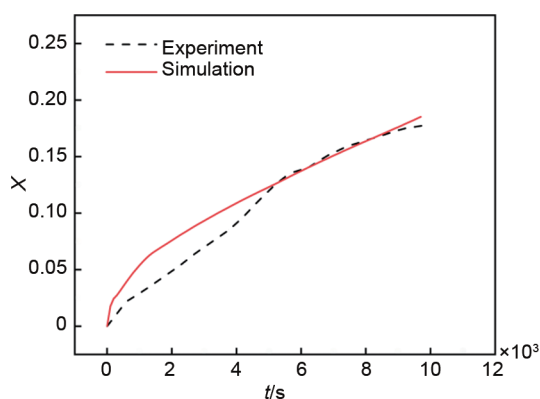


图4 实验与模拟对比图

Fig. 4 Comparison of experimental and simulated results

将模型进一步与装置预实验的结果进行对比。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在恒定功率5 kW电加热的实验和模拟结果如图5所示。反应程度的变化趋势相似,但在反应初期,由于功能性结构在电加热过程中整体电阻有所变化,故初期输入功率大于模拟时的初始功率条件,且后期热损耗有所增加,致使产生误差。初期误差最大为10%,然而,随着反应的进行,模拟结果与实验结果之间的差距逐渐缩小,且误差主要发生于未进行热化学储热反应的显热阶段,故初期的误差可以接受。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钙脱水反应

在脱水反应中,通过对抽屉内U型通气管和散

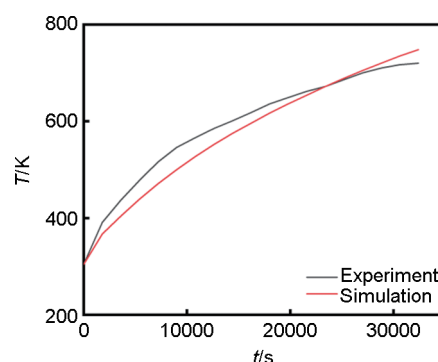


图5 预实验与模拟对比图

Fig. 5 Comparison between preliminary experiment and simulation

热翅片通电,内部加热为氢氧化钙提供热量。氢氧化钙吸热分解生成氧化钙与水蒸气,水蒸气由U型通气管下部小孔流出。在本研究中,设定固定床初始温度为300 K,U型通气管加热功率为3 kW,加热到850 K时停止加热,反应器初始压力与出口压力为1个标准大气压,氢氧化钙导热系数为2 W/(m·K),孔隙率为0.55。

反应床内温度与反应进度随时间变化规律如图6所示,由图6(a)可知,在加热开始阶段,反应床温度匀速上升,随着温度趋近于850 K,加热速率减慢,曲线趋于平稳。由图5(b)可知,脱水反应主要分为三个阶段:

(1) 反应前升温阶段:300~632 K,此时主要是氢氧化钙进行吸热升温,反应基本没有进行,优化意义较小。

(2) 快速反应阶段:632~841 K,此时反应器内温度远高于反应平衡温度,故反应速率较快,氢氧化钙在短时间内反应可超过90%,是主要的反应阶段,对该段反应条件的研究与优化意义较大。

(3) 缓慢反应阶段:841~850 K,随着反应温度到达预定温度,反应器内温度趋近于反应平衡温度,反应速率逐渐减缓。此时,92%以上的反应物已完成反应,余热使剩下的反应物缓慢完成反应,该段优化意义较小。

由此可见,反应物分数0~0.92为主要反应阶段,如何优化该阶段氢氧化钙反应性能最为重要。

反应床内XZ平面不同点位的温度与反应进度随时间变化如图7所示。其中图7(a)、(b)为X轴不同位置点位温度与反应进度随时间变化趋势,图7(c)、(d)分别为Z轴不同位置点位温度与反应随时

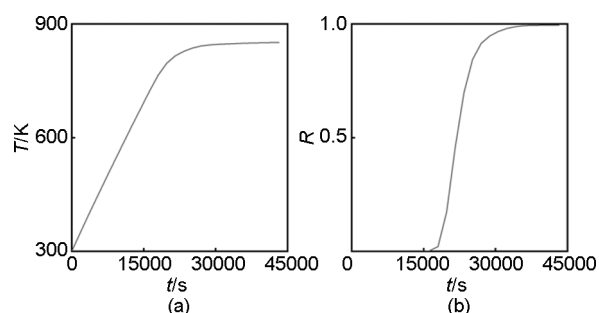


图6 反应床初始条件下 (a) 温度与 (b) 反应进度随时间变化趋势

Fig. 6 Temporal evolution of (a) Temperature and (b) Reaction progress under the initial conditions of the reaction bed

间变化趋势。对于反应床内不同点位, 反应进度均符合脱水反应的三个阶段。由图7(a)可知, 反应床X轴温度由中点向两端呈下降趋势, 这是因为中点同时接收来自U型通气管的两端散热, 中点处升温更快, 由于温度较快达到反应平衡温度,

故中心区域反应进度显著快于两端。两端由于仅接收单边散热翅片散热, 且靠近反应床内部, 故两端温度上升较慢, 进而反应进度较慢。此时, 温度是影响反应进程的主要因素。由图7(a)、(b)中 P_1 与 P_4 曲线重合、 P_2 与 P_3 曲线基本重合可知, 虽然脱水反应过程中有水蒸气产生, 但水蒸气流动对于温度分布的影响较小, X轴的温度与反应进度整体呈对称分布。

由图7(c)可知, 反应床Z轴也由中点向两端呈下降趋势, 这也是由于中点处最靠近散热翅片, 同时接收来自两个U型通气管的散热, 故温度变化较快。两端虽然也同时受到两个U型通气管散热, 但由于距离热源较远且距离反应床内壁较近, 故升温较慢, 反应进度较平缓。由图7(c)、(d)中曲线 P_5 、 P_6 的温度与反应进度曲线也较为重合可知, 水蒸气流动不是Z轴温度分布的主要影响因素, Z轴温度与反应进度整体呈对称分布。

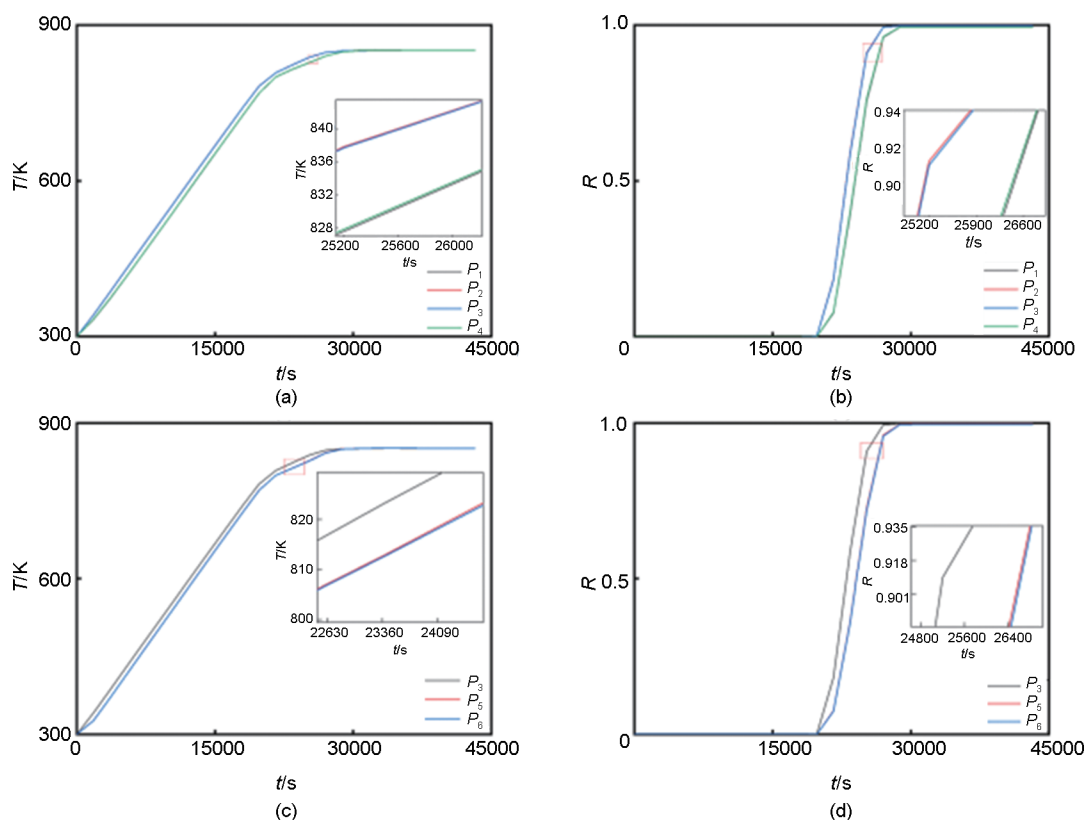


图7 XZ平面不同点位的 (a), (b) 反应进度与 (c), (d) 温度随时间变化趋势

Fig. 7 Temporal evolution of (a), (b) Reaction progress and (c), (d) Temperature at different positions on the XZ plane

反应床内XY平面不同点位的温度与反应进度随时间变化如图8所示。

由图8(a)可知, 反应床在Y轴上存在明显的温度梯度, 由靠近出入口到靠近U型通气管中心三个

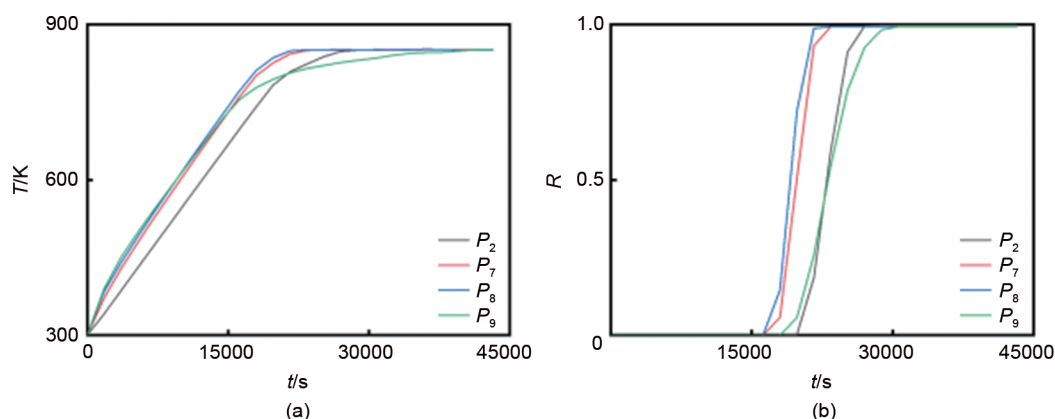


图8 XY平面不同点位的 (a) 温度与 (b) 反应进度随时间变化趋势

Fig. 8 Temporal evolution of (a) Temperature and (b) Reaction progress at different positions on the XY plane

监测点温度依次上升, P_9 位于U型通气管外侧, 其加热开始阶段升温较快, 随后升温速度减缓。这是由于出入口处靠近壁面, 且影响温度的散热翅片数量较少, 散热效果较差; 随着向U型通气管中心的深入, 逐渐远离壁面且影响温度散热翅片数量增多, 其温度逐渐上升; 继续向U型通气管弯曲处深入, 虽然影响温度的散热翅片数量有所减少, 但U型通气管弯曲处温度较高, 故U型通气管弯曲处内侧的观测点温度最高; 因为U型通气管弯曲处温度最高, U型通气管外侧观测点在加热开始阶段升温较快, 但由于弯曲处没有影响温度的散热翅片, 传热效果较差, 故随后升温速度减缓。

相对应由图8(b)可知, 随着温度越高, 距反应平衡温度越远, 反应速度越快, 反应进度也就越快。反应最快的点 P_8 不到15000 s时便已经达到反应温度开始反应, 20000 s时基本完成反应, 相对应升温最慢的点 P_9 , 18000 s时才开始反应, 33000 s时基本完成反应。此时温度是影响反应速率的主要影响因素, 增强反应床传热效果可以大大提高反应速度, 缩短反应时间。

2.2 反应条件对脱水反应的影响分析

在脱水反应中, 反应床温度与反应进度是最关键的性能指标, 因此通过对这两个指标的分析, 解析不同反应条件对脱水反应的影响。

2.2.1 水蒸气分压对脱水反应的影响

脱水反应中, 化学反应速率与化学反应平衡直接受到水蒸气分压的影响。为研究水蒸气分压对脱水反应的影响, 在其他条件不变的情况下, 将出口压力分别设置为0.5~2.5 bar, 对反应床的温度与反应吸热功率进行研究。

水蒸气分压对于反应床温度的影响如图9(a)所示, 在未达到反应温度前, 反应床的升温速率相同, 说明在反应开始前分压对温度没有影响, 反应开始后, 随着水蒸气分压变大, 温度逐渐下降, 这是由于水蒸气分压增大会抑制反应进行, 使得氢氧化钙吸热减少, 更多的热量用于材料的显热升温, 因此温度上升较快。

水蒸气分压对反应进度的影响如图9(b)所示, 随着水蒸气分压的增大, 反应进度显著变慢。这是由于水蒸气分压越小, 反应平衡温度越小, 反应越早开始, 同时反应速度越快。故水蒸气分压0.5 bar时脱水反应在15000 s开始, 而水蒸气分压2.5 bar时脱水反应在20000 s开始, 且0.5 bar时反应速度显著快于2.5 bar时的反应速度。此外, 水蒸气分压还影响反应平衡, 当水蒸气分压在0.5~2 bar时, 氢氧化钙完全反应, 水蒸气分压在2.5 bar时, 氢氧化钙反应不完全。

2.2.2 孔隙率对脱水反应的影响

在脱水反应中, 孔隙率对反应的影响机理较为复杂。储热密度高是热化学储热最显著的优势之一, 降低孔隙率进一步提高了氢氧化钙的堆积密度, 提高氢氧化钙储热密度, 且氢氧化钙材料传热效果优于气体, 也进一步提高反应床的传热性能, 但无限降低孔隙率可能会堵塞气体运输通道, 降低气体流速, 影响反应平衡, 进而影响反应的循环进行。为研究孔隙率对反应床的影响, 分别选取孔隙率0.35~0.55的反应系统进行研究。

孔隙率对反应床温度影响如图10(a)所示, 随着孔隙率的减小, 升温速度逐渐提高, 这是由于氢氧化钙传热系数比水蒸气传热系数大, 孔隙率减

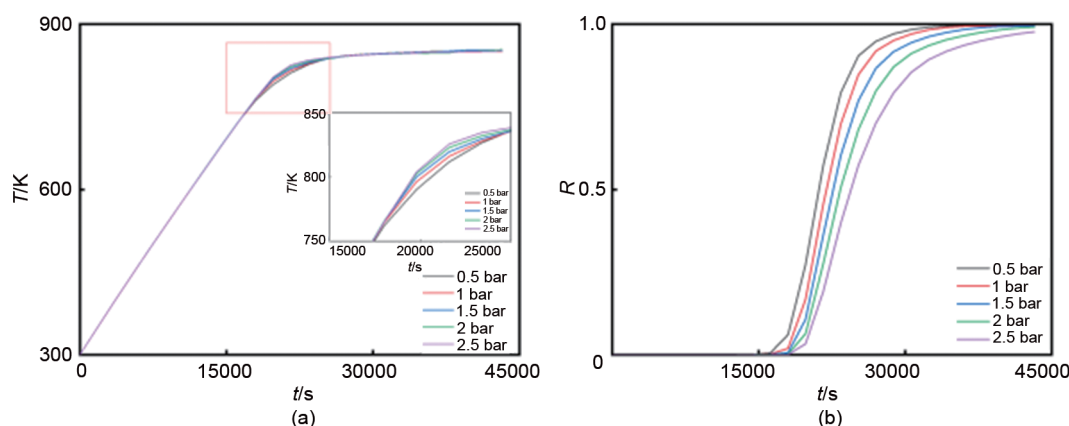


图9 不同水蒸气分压下 (a) 反应床温度与 (b) 反应进度随时间变化趋势

Fig. 9 Temporal evolution of (a) Reaction bed temperature and (b) Reaction progress under different water vapor partial pressures

小, 氢氧化钙材料占比增大, 反应床内传热效果变好, 故温度快速上升; 与之对应的孔隙率增大, 虽然为气体提供了流动通道, 但是由于反应床整体的传热效果变差, 故温度上升较慢。此时反应床的传热效果对温度的影响显著大于气体流动对温度的影响。

孔隙率对反应床反应进度影响如图 10(b)所示, 随着孔隙率的减小, 反应床开始反应的时间逐渐提

前, 这是由于孔隙率减小使得反应床升温变快, 更早到达反应温度开始反应。但不同孔隙率的反应床反应速度基本相同, 这说明即使孔隙率降低, 气体流速没有受到影响, 没有造成局部分压增大抑制反应进行。故降低反应床的孔隙率没有抑制反应进行, 同时提高了氢氧化钙储热密度, 增强了反应床传热效果, 缩短了反应时间, 提高储热效率。此时影响反应的主要因素仍是传热。

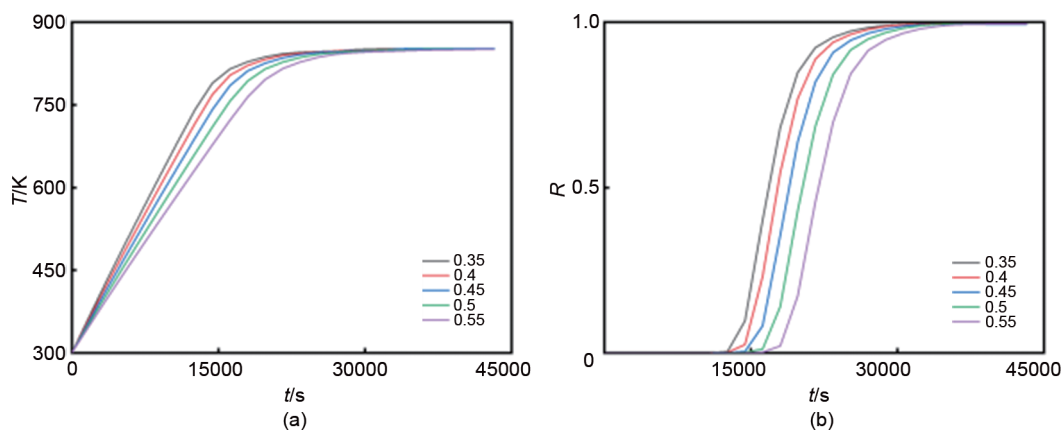


图10 不同孔隙率下 (a) 反应床温度与 (b) 反应进度随时间变化趋势

Fig. 10 Temporal evolution of (a) Reaction bed temperature and (b) Reaction progress under different porosities

2.2.3 加热功率对脱水反应的影响

加热功率直接影响反应床升温速度, 进而影响反应速率与反应平衡。为研究加热功率对脱水反应的影响, 维持其他条件不变的情况下, 分别选取 3 kW、6 kW、9 kW 的加热功率进行研究。

加热功率对反应床温度影响如图 11(a)所示, 功率由 3 kW 提升到 6 kW 时, 升温速率快速增大,

由 6 kW 提升到 9 kW 时, 升温速率增大幅度较小。这说明在 3 kW 到 6 kW 时, 提供的热量越多升温越快, 此时反应床传热效果良好, 限制温度上升的主要因素是热量, 只要有足够的热量, 反应床就可以快速传递热量。而 6 kW 到 9 kW 时, 升温速率上升的速度减缓, 这说明足够的热量也并没有提高反应床升温速率, 此时限制反应床升温的主要因素是反

应床的传热系数。

加热功率对反应床反应进度的影响如图 11(b) 所示, 可见 3 kW 到 6 kW 时, 反应开始时间显著提前, 而 6 kW 到 9 kW 时, 反应开始时间提前不明

显, 如果继续提前反应开始时间, 需要提高加热功率, 加热功率对升温速率的影响存在上限。此外, 不同功率反应进度斜率基本相同, 这说明加热功率提前了反应开始时间, 但对于反应速度的影响有限。

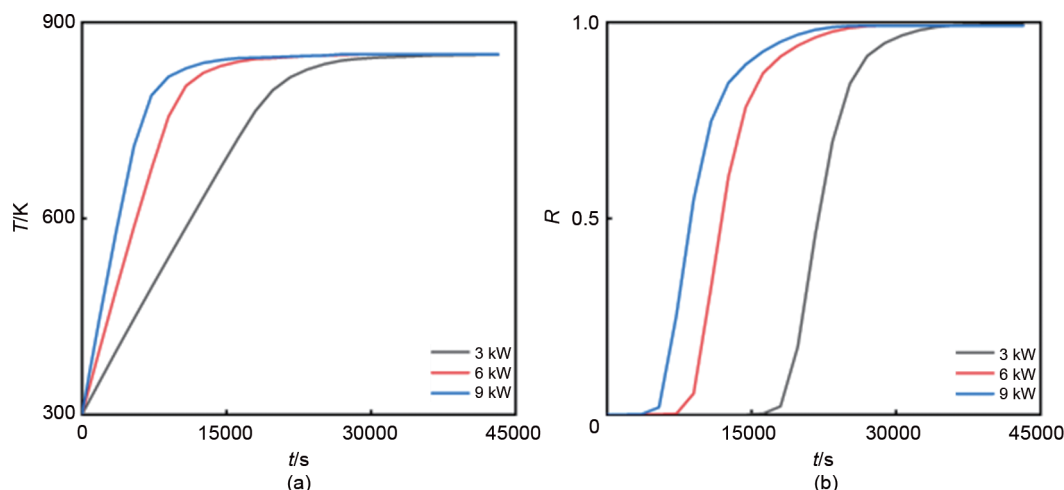


图 11 不同加热功率下(a)温度与(b)反应进度随时间变化趋势

Fig. 11 Temporal evolution of (a) Temperature and (b) Reaction progress under different heating powers

此外, 加热功率对反应床吸热功率的影响如图 12 所示。在一定范围内, 增加加热功率可以提高反应速度, 进而提高吸热功率。继续提高加热功率, 由于传热性能限制, 吸热功率不会继续提高, 但反应开始时间会显著提前。因此在设计储热装置时可以通过提高加热功率来保持吸热功率的同时缩短吸热循环的时间。

数标称值上应用一次性变化来识别最重要的输入参数, 以反映输入参数的变化对输出结果的影响。灵敏度指数 S_i 用于评估参数的灵敏度, S_i 的绝对值越大, 表明性能对参数更敏感。 S_i 的计算公式如下:

$$S_i = \frac{\Delta y/y}{\Delta x/x} \quad (17)$$

反应进度和升温速率是反映反应器性能的两个重要的参数, 对各个变量对升温速率和反应进度的敏感性进行分析。图 13(a) 表示装置反应进度对翅片间隔、孔间距两个参数的灵敏度指数 S_1 的比较, 图 13(b) 表示升温速率对翅片间隔、孔间距两个参数的灵敏度指数 S_2 的比较, S_i 的取值越大说明升温速率和反应进度等输出结果对参数的变化越敏感。

由图 13 可以得出反应进度对各参数的灵敏度大小排序为翅片间距 > 孔间距, 升温速率对各参数的灵敏度大小排序为翅片间距 > 孔间距。反应进度和升温速率对于孔间距变化的敏感度较为平稳, 这是由于脱水反应中生成物产生的气体较少, 故对装置整体影响较小, 这与前文关于温度对称分布的结论相对应。对于翅片间距, 从稀疏的翅片间距到均匀的翅片间距时, 升温速率与间距大小相关性强。进一步减小翅片间距, 相关性减弱, 说明进一步增加翅片对装置升温的影响变小。

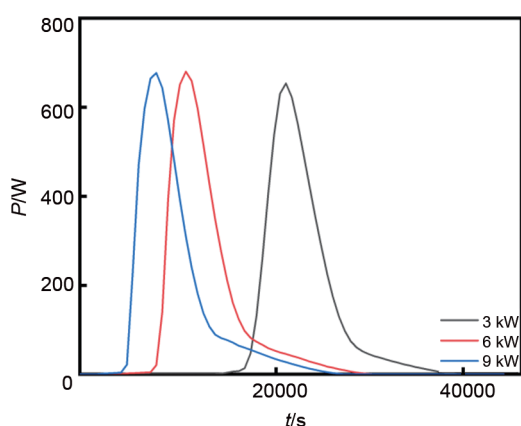


图 12 不同加热功率下反应吸热功率

Fig. 12 Heat absorption rate of the reaction under different heating powers

2.2.4 敏感性分析

对翅片间隔、孔间距等参数进行敏感性分析。局部敏感性分析也称为差分敏感性分析, 通过在参

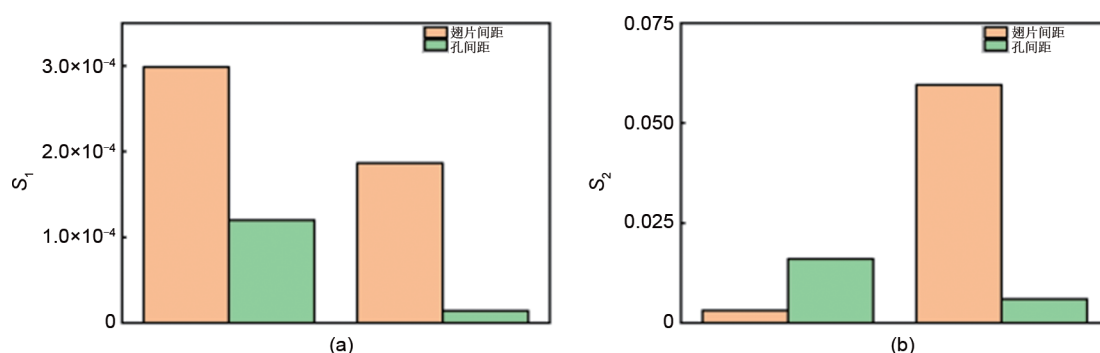


图 13 (a) 反应器和 (b) 反应进度升温速率的灵敏度指标

Fig. 13 Sensitivity indices of (a) Reaction progress and (b) Heating rate in the reactor

3 结 论

作为为新能源使用保驾护航的储热技术，热化学储热相比其他储热技术具有储热密度大，储热寿命长等优势。本研究设计装置具有能量输入效率高，功能性结构体积占比小，传质能力强，模块化程度高，适应工业化应用等优势。由于装置内部结构复杂，本研究建立了三维非稳态模型，对电加热热化学储热装置中氢氧化钙-氧化钙的脱水过程以及反应条件对脱水反应的影响进行了系统性的研究，得出以下结论：

(1) 限定气体流动，反应床内温度与反应进度在 XZ 平面仍存在高度对称分布，生成的气体流动不是反应床内温度与反应进度的主要影响因素。 Y 轴具有明显的温度梯度分布。

(2) 水蒸气分压主要影响反应的平衡与反应速率，进而通过反应速率影响温度分布。降低水蒸气分压可以有效提高反应速率，正向推进反应平衡，促进氢氧化钙吸热。出口压力分别设置 0.5~2.5 bar，反应速率随水蒸气分压上升下降。0.5 bar 下反应 15000 s 开始，35000 s 反应完全，而 2 bar 下反应 17500 s 开始，43200 s 仍未完成，速度明显下降，且反应平衡反向推进。

(3) 孔隙率同时影响反应床传热传质性能。降低孔隙率，反应床传热性能明显提高，脱水过程时间明显缩短，且反应速度未受到明显影响。材料孔隙率 0.35 的条件相比材料孔隙率 0.55 的条件下，反应器的传热性能显著提升，反应开始时间显著提前，且反应速度并未有明显减缓。故一定范围内孔隙率主要通过影响反应床传热性能影响脱水反应进行。

(4) 在一定范围内，增加加热功率可以提高反

应速度，进而提高吸热功率。继续提高加热功率，吸热功率不会继续提高，但反应时间会显著提前，在设计储热装置时可以考虑通过提高加热功率来保持吸热功率的同时缩短吸热循环的时间。

符号说明

A ——指前因子， $7.15 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

C_A, C_{A_0} —— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 的物质的量浓度， mol/m^3

c_{pA}, c_{pB}, c_{ps} ——固体混合材料、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 的比热容， $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

D_{ps} ——粒径， $500 \mu\text{m}$

E ——反应活化能， $1.87 \times 10^5 \text{ J/mol}$

K ——渗透率

M_w ——水蒸气摩尔质量， kg/mol

P_{eq} ——反应平衡压力， Pa

R ——气体常数， $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

S_m ——由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水引起的质量变化， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

S_q —— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸热引起的功率， W/m^3

T_{eq} ——反应平衡温度， K

v ——水蒸气速度， m/s

X ——反应进度

ε ——孔隙率，0.55

$\lambda_s, \lambda_w, \lambda_{eff}$ ——固体热导率、水蒸气热导率、有效热导率， $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，其中 $\lambda_s=2$

μ_w ——水蒸气动态黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$

$\rho_A, \rho_B, \rho_s, \rho_w$ —— $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、固体混合材料、水蒸气的密度， kg/m^3 ，其中 $\rho_A=2200$ ， $\rho_B=1665$

参考文献

- [1] 肖振坤, 陈珍, 杨壮, 等. 基于相变储热的先进高温热泵储能单元的热力学分析[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(12): 4330-4338. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0910.

XIAO Z K, CHEN Z, YANG Z, et al. Thermodynamic analysis of

- an advanced high-temperature heat pump energy storage unit based on phase-change heat storage[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(12): 4330-4338. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0910.
- [2] GBENOU T R S, FOPAH-LELE A, WANG K J, et al. Recent status and prospects on thermochemical heat storage processes and applications[J]. *Entropy*, 2021, 23(8): DOI:10.3390/e23080953.
- [3] SALEH H M, HASSAN A I. The challenges of sustainable energy transition: A focus on renewable energy[J]. *Applied Chemical Engineering*, 2024, 7(2): 2084. DOI:10.59429/ace.v7i2.2084.
- [4] WANG K, YAN T, LI R K, et al. A review for $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage systems[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104612. DOI:10.1016/j.est.2022.104612.
- [5] HOLTINEN H. Impact of hourly wind power variations on the system operation in the Nordic countries[J]. *Wind Energy*, 2005, 8(2): 197-218. DOI:10.1002/we.143.
- [6] LAMSAL D, SREERAM V, MISHRA Y, et al. Output power smoothing control approaches for wind and photovoltaic generation systems: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: 109245. DOI:10.1016/j.rser.2019.109245.
- [7] ZHANG H, WANG H, ZHU X, et al. A review of waste heat recovery technologies towards molten slag in steel industry[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 956-966. DOI:10.1016/j.apenergy.2013.02.019.
- [8] PARDO P, DEYDIER A, ANXIONNAZ-MINVIELLE Z, et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 32: 591-610. DOI:10.1016/j.rser.2013.12.014.
- [9] OLIVKAR P R, KATEKAR V P, DESHMUKH S S, et al. Effect of sensible heat storage materials on the thermal performance of solar air heaters: State-of-the-art review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 157: 112085. DOI:10.1016/j.rser.2022.112085.
- [10] ZHANG S G, ZHANG H, XI X M, et al. A review of design considerations and performance enhancement techniques for thermocline thermal energy storage systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 212: 115388. DOI:10.1016/j.rser.2025.115388.
- [11] FENG D L, FENG Y H, QIU L, et al. Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 109: 578-605. DOI:10.1016/j.rser.2019.04.041.
- [12] YIN S W, HAN J W, ZHANG C, et al. Preparation and thermal properties of a novel modified ammonium alum/expanded graphite composite phase change material[J]. *Journal of Thermal Science*, 2023, 32(6): 2093-2103. DOI:10.1007/s11630-023-1825-8.
- [13] ABEDIN A H. A critical review of thermochemical energy storage systems[J]. *The Open Renewable Energy Journal*, 2011, 4(1): 42-46. DOI:10.2174/1876387101004010042.
- [14] 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[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76: 1314-1331. DOI:10.1016/j.rser.2017.03.101.
- [15] ZHAO J, KORBA D, MISHRA A, et al. Particle-based high-temperature thermochemical energy storage reactors[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2024, 102: 101143. DOI:10.1016/j.pecs.2024.101143.
- [16] ANDRÉ L, ABANADES S, FLAMANT G. Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64: 703-715. DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.043.
- [17] PAN Z H, ZHAO C Y. Gas-solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications[J]. *Energy*, 2017, 130: 155-173. DOI:10.1016/j.energy.2017.04.102.
- [18] HAN X Y, WANG L, LING H S, et al. Critical review of thermochemical energy storage systems based on cobalt, manganese, and copper oxides[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 158: 112076. DOI:10.1016/j.rser.2022.112076.
- [19] ZHANG H L, BAEYENS J, CÁCERES G, et al. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 1-40. DOI:10.1016/j.pecs.2015.10.003.
- [20] SHI H S, ZHAO Y J, LI W W. Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(5): 789-793. DOI:10.1016/S0008-8846(02)00714-7.
- [21] COMMANDRÉ J M, SALVADOR S, NZIHO A. Reactivity of laboratory and industrial limes[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2007, 85(4): 473-480. DOI:10.1205/cherd.06200.
- [22] CRIADO Y A, ALONSO M, ABANADES J C. Enhancement of a $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ based material for thermochemical energy storage [J]. *Solar Energy*, 2016, 135: 800-809. DOI: 10.1016/j.solener.2016.06.056.
- [23] SEPULVEDA N A, JENKINS J D, EDINGTON A, et al. The design space for long-duration energy storage in decarbonized power systems[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(5): 506-516. DOI: 10.1038/s41560-021-00796-8.
- [24] GUPTA A, ARMATIS P D, SABHARWALL P, et al. Kinetics of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ decomposition in pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaTiO}_3$ composite pellets for application in thermochemical energy storage system[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 246: 116986. DOI:10.1016/j.ces.2021.116986.
- [25] RUI B N. Review on thermal properties and reaction kinetics of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage materials[J]. *Electrical Materials and Applications*, 2024, 1: e12007. DOI: 10.1049/ema3.12007.
- [26] CRIADO Y A, ALONSO M, ABANADES J C. Kinetics of the $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ hydration/dehydration reaction for thermochemical energy storage applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(32): 12594-12601.
- [27] YAN J, ZHAO C Y. First-principle study of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical energy storage system by Li or Mg cation doping [J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 117: 293-300. DOI:

- 10.1016/j.ces.2014.07.007.
- [28] YAN J, ZHAO C Y. Thermodynamic and kinetic study of the dehydration process of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical heat storage system with Li doping[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 138: 86-92. DOI:10.1016/j.ces.2015.07.053.
- [29] PARDO P, ANXIONNAZ-MINVIELLE Z, ROUGÉ S, et al. $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage[J]. Solar Energy, 2014, 107: 605-616. DOI: 10.1016/j.solener.2014.06.010.
- [30] SCHMIDT M, SZCZUKOWSKI C, ROßKOPF C, et al. Experimental results of a 10 kW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 62(2): 553-559. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.09.020.
- [31] SCHAUBE F, KOHZER A, SCHÜTZ J, et al. De- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermochemical heat storage. Part A: Experimental results[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(5): 856-864. DOI: 10.1016/j.cherd.2012.09.020.
- [32] YAN J, JIANG L, ZHAO C Y, et al. Numerical simulation of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical heat storage process in an internal heating fixed-bed reactor[J]. Sustainability, 2023, 15(9): DOI: 10.3390/su15097141.
- [33] 邓畅, 潘智豪, 闫君, 等. 氧化钙-氢氧化钙热化学储热系统放热数值分析[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(2): 248-254. DOI:10.12028/j.issn.2095-4239.2017.0168.
- DENG C, PAN Z H, YAN J, et al. Numerical study on exothermic process of a $\text{CaO}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical heat storage system [J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(2): 248-254. DOI:10.12028/j.issn.2095-4239.2017.0168.
- [34] SCHAUBE F, UTZ I, WÖRNER A, et al. De- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermochemical heat storage. Part B: Validation of model[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(5): 865-873. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.02.019.
- [35] MA Z H, SUN J, WANG B Q, et al. Numerical and experimental studies of a novel compact sandwich-type plate reactor for thermochemical energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154531. DOI:10.1016/j.cej.2024.154531.
- [36] ZSEMBINSZKI G, SOLÉ A, BARRENECHE C, et al. Review of reactors with potential use in thermochemical energy storage in concentrated solar power plants[J]. Energies, 2018, 11(9): DOI: 10.3390/en11092358.
- [37] YAN J, ZHAO C Y. Experimental study of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a fixed-bed reactor for thermochemical heat storage[J]. Applied Energy, 2016, 175: 277-284. DOI:10.1016/j.apenergy.2016.05.038.
- [38] LINDER M, ROßKOPF C, SCHMIDT M, et al. Thermochemical energy storage in kW-scale based on $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. Energy Procedia, 2014, 49: 888-897. DOI:10.1016/j.egypro.2014.03.096.
- [39] 孙霄龙, 龚海艇, 陈臻, 等. 钙基热化学储热反应器传热传质协同强化及储热特性研究[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(3): 1198-1209. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0048.
- SUN X L, GONG H T, CHEN Z, et al. Synergistic enhancement of heat and mass transfer and heat storage characteristics in calcium-based thermochemical heat storage reactors[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(3): 1198-1209. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0048.
- [40] ALI H, BHATTI A, ALI M. An experimental investigation of performance of a double pass solar air heater with thermal storage medium[J]. Thermal Science, 2015, 19(5): 1699-1708. DOI:10.2298/tsci140824140a.
- [41] DAI L, LONG X F, LOU B, et al. Thermal cycling stability of thermochemical energy storage system $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 133: 261-268. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.01.059.
- [42] RANJHA Q, VAHEDI N, OZTEKIN A. High-temperature thermochemical energy storage-heat transfer enhancements within reaction bed[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 163: 114407. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2019.114407.
- [43] CHEN J T, XIA B Q, ZHAO C Y. Topology optimization for heat transfer enhancement in thermochemical heat storage[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 154: 119785. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119785.
- [44] 余银生, 邹星宇, 吕凤, 等. 基于内热源螺旋翅片的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 热化学储能反应器传热强化[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(12): 4770-4779.
- YU Y S, ZOU X Y, LYU F, et al. Heat transfer enhancement of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical energy storage reactor based on internal heat source spiral fins[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(12): 4770-4779.
- [45] WANG M Y, CHEN L, HE P, et al. Numerical study and enhancement of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ dehydration process with porous channels embedded in reactors[J]. Energy, 2019, 181: 417-428. DOI:10.1016/j.energy.2019.05.184.
- [46] WANG M Y, CHEN L, ZHOU Y H, et al. Numerical simulation of the physical-chemical-thermal processes during hydration reaction of the calcium oxide/calcium hydroxide system in an indirect reactor[J]. Transport in Porous Media, 2021, 140(3): 667-696. DOI:10.1007/s11242-020-01514-w.
- [47] RISTHAUS K, BÜRGER I, LINDER M, et al. Numerical analysis of the hydration of calcium oxide in a fixed bed reactor based on lab-scale experiments[J]. Applied Energy, 2020, 261: 114351. DOI:10.1016/j.apenergy.2019.114351.
- [48] SCHAUBE F, KOCH L, WÖRNER A, et al. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high H_2O partial pressures for thermochemical heat storage[J]. Thermochimica Acta, 2012, 538: 9-20. DOI:10.1016/j.tca.2012.03.003.
- [49] RANJHA Q, OZTEKIN A. Numerical analyses of three-dimensional fixed reaction bed for thermochemical energy storage[J]. Renewable Energy, 2017, 111: 825-835. DOI:10.1016/j.renene.2017.04.062.
- [50] SEITZ G, HELMIG R, CLASS H. A numerical modeling study on the influence of porosity changes during thermochemical heat storage[J]. Applied Energy, 2020, 259: 114152. DOI:10.1016/j.apenergy.2019.114152.