



多级梯度孔隙钙基热化学储能反应床结构优化

曹彦青^{1,2}, 魏雪雯^{3,4}, 孙 健¹, 淮秀兰^{2,3}, 许 闽^{2,3}

(¹南京师范大学能源与机械工程学院, 江苏 南京 210042; ²中科南京未来能源系统研究院, 江苏 南京 211135; ³中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; ⁴中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 钙基热化学储能体系中传质的限制是影响其性能的关键因素, 本研究提出并构建了一种融合梯度孔隙分布与多级孔通道的复合结构反应床, 旨在协同优化反应床内的传热与传质路径。通过建立三维数值模型, 模拟了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水过程的储热反应, 系统探究了梯度孔隙与多级孔通道对传热、传质及反应动力学的耦合强化机制, 并进一步揭示了孔通道体积占比与入口温度对储能性能的影响规律。结果表明, 在本研究的一级至四级孔通道范围内, 随着级数增加, 反应床的传热传质性能与反应速率呈现持续提升的趋势。相较于传统均匀的孔隙结构, 孔通道占比为 8% 的四级梯度孔通道模型的床层平均温度提高约 16.6%, 反应达到完全所需时间缩短约 27.98%。本研究明确了“梯度孔隙优化传热路径、多级孔通道强化水蒸气输运”的协同作用机理, 为高性能钙基热化学储能反应床的结构与参数优化提供了理论依据与工程指导。

关键词: 热化学储能; $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 体系; 热质传递; 梯度孔隙; 多级孔

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1143

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2046-12

Numerical simulation study on reaction beds with hierarchically gradient porosity for calcium-based thermal energy storage

CAO Yanqing^{1,2}, WEI Xuewen^{3,4}, SUN Jian¹, HUAI Xiulan^{2,3}, XU Min^{2,3}

(¹School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, Jiangsu, China;

²Nanjing Institute of Future Energy System, Nanjing 211135, Jiangsu, China; ³Institute of Engineering

Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ⁴University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Mass transfer limitations constitute a critical bottleneck affecting performance in calcium-based thermochemical energy storage systems. In this study, we propose a composite-structured reaction bed integrating gradient pore distribution with multilevel pore channels to synergistically optimise heat and mass transfer pathways within the bed. By establishing a three-dimensional numerical model, the heat storage reaction during $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dehydration was simulated to systematically investigate the coupled enhancement

收稿日期: 2025-12-19; 修改稿日期: 2026-02-02。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (A 类) (XDA0400102); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金 (BE2022614)。

第一作者: 曹彦青 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为热化学储能, E-mail: 231912002@nynu.edu.cn; 通信作者: 许闽, 副研究员, 研究方向为新型热化学储能材料设计与制备、可再生能源供冷供热装备, E-mail: xumin@iet.cn。

引用本文: 曹彦青, 魏雪雯, 孙健, 等. 多级梯度孔隙钙基热化学储能反应床结构优化[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2046-2057.

Citation: CAO Yanqing, WEI Xuewen, SUN Jian, et al. Numerical simulation study on reaction beds with hierarchically gradient porosity for calcium-based thermal energy storage[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2046-2057.

mechanisms of heat transfer, mass transfer, and reaction kinetics driven by gradient porosity and multilevel pore channels. Further, we elucidate the influence patterns of pore volume fraction and inlet temperature on energy storage performance. Results indicate that within the studied 1-4-level pore channel range, heat/mass transfer performance and reaction rate exhibit a sustained upward trend with increasing level number. Compared with conventional uniform pore structures, the four-level gradient pore channel model with an 8% pore channel volume fraction achieved an approximately 16.6% increase in bed average temperature and a 27.98% reduction in the time required for complete conversion. This study elucidates the synergistic mechanism by which gradient porosity optimizes heat transfer pathways while multilevel channels enhance water vapor transport. It provides theoretical foundations and engineering guidance for the structural design and parameter optimization of high-performance calcium-based thermochemical energy storage reactors.

Keywords: thermochemical energy storage; $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$; heat and mass transfer; gradient porosity; hierarchically porous

随着传统化石能源的持续使用,其带来的环境污染与资源消耗问题日益突出^[1]。我国作为能源生产与消费大国,长期以化石能源为主体能源。近年来,为满足不断增长的能源需求并落实绿色高质量发展理念,我国正积极推动能源结构转型,大力发展可再生能源^[2]。在推进可持续发展和实现“双碳”目标的过程中,清洁能源扮演着关键角色。然而,可再生能源要真正替代化石燃料,仍需要克服自身在转换与存储方面的问题^[3]。以太阳能为例,其发电受天气和季节影响显著,存在间歇性与波动性,同时在时间、空间和强度上也存在供需不匹配的问题^[4]。为了突破这些难题,提升能源系统的可靠性与适用性,发展安全、高效、稳定、低成本的储能技术已成为重点方向^[5]。

蓄热是储能体系中的重要组成部分,主要包括显热储能^[6]、相变储能^[7]和热化学储能^[8]。其中,热化学储能因具有储能密度高^[9]、热损失小、可长期储存^[10-11]和远距离运输等优点^[11],在聚光太阳能发电和工业余热回收等领域展现出巨大潜力^[12]。在目前已较为成熟的热化学储能体系中,以 CaO 为基础的反应体系属于典型的中高温体系^[13],具有原料易得^[14]、安全性高、储能密度大^[15]、适用温度范围宽等优势,应用前景良好^[11,16]。值得注意的是,这类体系属于气-固反应,钙基材料的孔隙结构直接影响传热效率和反应物的传输^[17]。研究显示,材料孔隙率的差异会导致体系储热性能发生变化^[18-19]。在实际反应过程中,孔结构也往往不稳定^[20-21],例

如 CaO 水合会引起体积膨胀^[22];在多次循环中,材料容易出现结块和团聚,造成孔隙堵塞^[23]。这些变化都会影响储热和放热反应的进行^[24]。因此,优化反应床中钙基材料的孔结构,对改善传热与传质过程、提升储热效率与循环稳定性具有重要意义^[25],也将为钙基热化学储能技术的未来推广提供关键支持。

固定床反应器是决定热化学储能系统性能的关键设备^[26],其结构简单、操作与维护方便、返混程度小,在实际应用中具备良好的可靠性与稳定性^[23]。针对 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系,常见的反应器主要分为直接式、间接式与连续式^[10] 3种类型。 Schaube 等^[27]指出,直接式反应器因避免了间接式的低热导率限制而更具优势。 Yan 等^[28]发现,在直接式反应器中提高脱水温度可增强体系储热性能,但会导致压降上升。 Schmidt 等^[29]通过实验表明,间接式反应器在多次循环后材料结构保持稳定。 Ranjha 等^[30]的模拟分析揭示了增加反应器高度会抑制蒸汽循环,从而降低传热效率。研究普遍认为,传热与传质是制约体系性能的两大关键因素。 Yan 等^[31]的研究表明,采用内部加热管可较外部壁加热缩短反应时间21.78%。 刘旭光 等^[32]同样证实内嵌加热管束能提高储能效率38%。 Wang 等^[33]设计的多孔通道圆筒反应器有助于降低内部压力,并促进水蒸气排放。 Risthaus 等^[34]的实验表明,低压条件可诱发通道形成,从而增强水蒸气传输驱动力。另有研究指出,逆流布置能使传热流体与反应物间的

热交换更充分,显著提升了储热效率^[35]。这些工作在一定程度上提升了反应器的局部性能,但大多仍侧重于对传热或传质过程的单独优化,并不能系统地协调二者间的耦合关系。

本研究针对此问题从床层宏观结构到微观孔通道方面同时进行研究,聚焦于以下三个方向:梯度孔隙与多级孔通道的耦合构型设计、孔通道体积占比的调控以及系统入口温度的优化。本研究系统揭示以上变量对水蒸气扩散及传热与传质协同作用的影响机制,期望该研究能对体系储能性能有进一步的提升。

1 数学描述

在本研究中,选择 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为反应物,在热化学储能反应床内填充 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒作为多孔材料。氢氧化钙分解过程是储热过程,在此过程中会吸收大量的热量,为模拟 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的储热反应过程,研究设置储热模型的初始温度为 25°C ,压力为一个大气压,底面送风温度为 650°C ,流速为 0.1 m/s ,水蒸气在反应结束后通过顶面排出。取反应床中的任意部分作为多孔介质模块,设置其为长宽高均为 50 mm 的立方体,粒径 1 mm ,颗粒自身孔隙率为 0.45 ,设置 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始浓度为 1351 mol/m^3 。孔通道是以上下平面中心法线方向为轴的与储热模型等高的柱体,其体积约占模型总体积的 7% 。本研究基于多级孔通道和床层梯度孔隙相结合的原则,设计了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应床梯度孔通道结构,位于中心的孔隙称为一级,级数从中心向外依次递增,不同级别的孔隙是贯通的。在同一个模型中,级数越大的孔结构尺寸越小,计算域沿 x 、 y 、 z 方向分为 α 、 β 孔隙度不同的两个等体积区域,靠近入口侧孔隙率取 0.05 ,靠近出口侧孔隙率取 0.69 。图1展示了多孔介质模块的几何模型,图2(a)~(d)和(e)~(h)分别为一到四级孔通道模型的三维和俯视图,从一级到四级遵循了当量直径递减、总流通界面增加的几何原则,设计准则是通过增加气-固接触界面和优化流场分布来强化传质。空气从底面流入模型,反应之后的混合气体从上表面流出,四周表面不与外界进行换热。从开始反应至 3500 s ,每 10 s 记录一次储热模型的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 浓度、固相温度,并计算氢氧化钙转化率。表1为模型中物质的物性参数及对应数值。

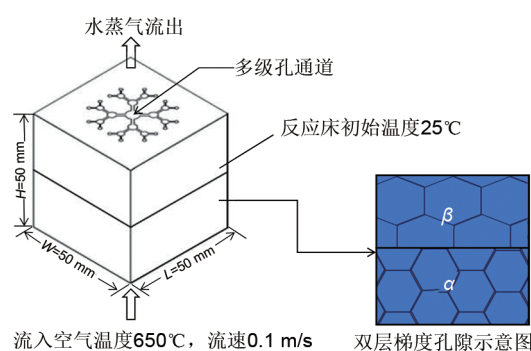


图1 多孔介质模块几何模型

Fig. 1 Geometric model of the porous medium module

1.1 模型假设和简化

由于系统在反应过程中处于非平衡状态,系统的温度也在不断变化,因此其物理参数也会相应发生变化。为了简化计算,对模型作如下假设^[37-38]。

- (1) 反应床四周表面与环境绝热。
- (2) 多孔介质中的流体为理想气体。
- (3) 将反应物视为多孔介质,将多孔床层视为连续体。
- (4) 由颗粒堆积形成的床层宏观孔隙率以及颗粒自身的粒径保持不变。
- (5) 固体反应物与气体处于热平衡状态。

针对动量方程中流动阻力的简化,基于对本研究具体工况下颗粒雷诺数的评估,本研究采用达西定律描述多孔介质中的动量源项。根据入口流速、颗粒直径及反应温度范围内空气的物性参数估算,整个脱水过程中雷诺数始终低于达西流区上限。因此,流动处于黏性力占主导的层流区,惯性效应可忽略。

反应速率系数 K 由阿伦尼乌斯方程确定,即式(1)。

$$K = A \times \left(\frac{T}{T_{\text{eq}}} - 1 \right) \times \exp \left(-\frac{E}{R_g T} \right) \quad (1)$$

式中, A 为脱水的指前因子; E 为脱水的活化能; R_g 为理想气体常数; T 为绝对温度; T_{eq} 为化学平衡温度。

对于某一反应, A 和 E 都是恒定的,可从参考文献[30]得到其值。

在脱水过程中,反应物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被消耗,生成相同物质的量的 CaO 和 H_2O 。反应速率计算方法见式(2)~式(4)。

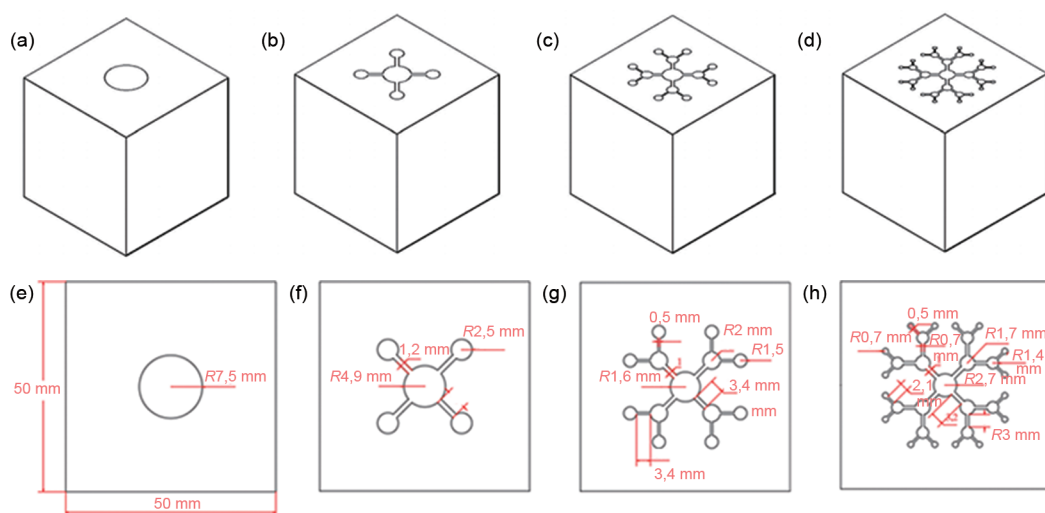


图 2 一级孔通道基础模型三维示意图 (a); 二级孔通道基础模型三维示意图 (b); 三级孔通道基础模型三维示意图 (c); 四级孔通道基础模型三维示意图 (d); 一级孔通道基础模型俯视图 (e); 二级孔通道基础模型俯视图 (f); 三级孔通道基础模型俯视图 (g); 四级孔通道基础模型俯视图 (h)

Fig. 2 Three-dimensional schematic of the primary pore channel fundamental model (a), three-dimensional schematic of the secondary pore channel fundamental model (b), three-dimensional schematic of the tertiary pore channel fundamental model (c), three-dimensional schematic of the quaternary pore channel fundamental model (d) top view of the primary pore channel fundamental model (e), top view of the secondary pore channel fundamental model (f), top view of the tertiary pore channel fundamental model (g), top view of the quaternary pore channel fundamental model (h)

表 1 主要参数值

Table 1 Key parameter values

参数物理意义及符号	数值
颗粒直径 D_p	1 mm
氢氧化钙密度 $\rho_{\text{Ca(OH)}_2}$ [27, 36]	2200 kg/m ³
氧化钙密度 ρ_{CaO} [27, 36]	1666 kg/m ³
氢氧化钙热导率 $\lambda_{\text{Ca(OH)}_2}$	2 W/(m·K)
氧化钙热导率 λ_{CaO}	2 W/(m·K)
氢氧化钙摩尔质量 $M_{\text{Ca(OH)}_2}$	0.074 kg/mol
氧化钙摩尔质量 M_{CaO}	0.056 kg/mol
水蒸气摩尔质量 $M_{\text{H}_2\text{O}}$	0.018 kg/mol
氢氧化钙浓度 $c_{\text{Ca(OH)}_2}$	1351 mol/m ³
指前因子 A [30]	$7.15 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
活化能 E [30]	$1.87 \times 10^5 \text{ J/mol}$

见式(5)。

$$X = 1 - \frac{c_{\text{Ca(OH)}_2}}{c_{0, \text{Ca(OH)}_2}} \quad (5)$$

T_{eq} 是压力的函数，平衡方程描述见式(6) [39]。

$$\ln\left(\frac{p}{100000}\right) = 16.508 - \frac{12845}{T_{\text{eq}}} \quad (6)$$

式中， p 为压力。

当温度超过相关压力下的 T_{eq} 时，反应向正方向进行，发生吸热脱水；低于 T_{eq} 时，脱水反应停止，开始水合反应。计算的反应速率系数 K 同时受到压力和温度的影响，在相同压力下，温度越高，反应速率系数越高。

气体和固体的质量守恒方程为式(7)。

$$\frac{\partial(\epsilon \rho_{\text{gas}})}{\partial t} + \nabla(\rho_{\text{gas}} \mathbf{u}) = S_m \quad (7)$$

式中， $\mathbf{u}$ 为气体的表面速度； ϵ 为反应物的孔隙度； ρ_{gas} 和 ρ_{solid} 分别为气体和固体的密度。

S_m 是与脱水反应相关的质量源项，计算方法见式(8)、式(9)。

$$\frac{\partial[(1 - \epsilon)\rho_{\text{solid}}]}{\partial t} = S_m \quad (8)$$

$$S_m = M_{\text{H}_2\text{O}} K c_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (9)$$

式中 $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ 、 M_{CaO} 、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 Ca(OH)_2 、 CaO 和 H_2O 的摩尔质量。

将转化率 X 用于衡量储热反应的反应程度，

气体和固体的密度可由式(10)、式(11)得出。

$$\rho_{\text{gas}} = \xi_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - \xi_{\text{H}_2\text{O}}) \rho_{\text{air}} \quad (10)$$

$$\rho_{\text{solid}} = X \rho_{\text{CaO}} + (1 - X) \rho_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (11)$$

式中, $\xi_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 H_2O 的质量分数; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 ρ_{air} 、 ρ_{CaO} 和 $\rho_{\text{Ca(OH)}_2}$ 分别为 H_2O 、空气、 CaO 和 Ca(OH)_2 的密度。

假设在脱水过程中, 反应物的孔隙率保持恒定。因此, 气体的动量方程可以用式(12)表示。

$$\frac{\partial(\rho_{\text{gas}} u)}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \nabla \partial(\rho_{\text{gas}} u) = -\varepsilon \nabla p + \mu_{\text{gas}} \nabla^2 u + F \quad (12)$$

式中, μ_{gas} 为气体的动力黏度; F 为多孔介质作用下的力项^[37], 可由式(13)计算。

$$F = -\frac{\mu_{\text{gas}}}{k} u \quad (13)$$

式中, k 为利用 Kozeny-Carman 方程计算的渗透率, 即式(14)。

$$k = \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad (14)$$

式中, D_p 为反应物颗粒的平均直径。

基于局部热平衡假设, 能量方程为式(15)。

$$\frac{\partial[(\rho c_p)_{\text{eff}} T]}{\partial t} + \nabla[(\rho c_p)_{\text{gas}} T] = -\nabla(\lambda_{\text{eff}} \nabla T) + S \quad (15)$$

式中, S 为能量源项, 由吸热反应引起, 可由式(16)计算。

$$S = -\Delta H K c_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (16)$$

式中, $(\rho c_p)_{\text{eff}}$ 和 λ_{eff} 为反应物的有效物理参数。

考虑到 Ca(OH)_2 和 CaO 的不同特性, 有效物理参数定义为式(17)、式(18)。

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} = \varepsilon (\rho c_p)_{\text{gas}} + (1 - \varepsilon) (\rho c_p)_{\text{solid}} \quad (17)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon \lambda_{\text{gas}} + (1 - \varepsilon) \lambda_{\text{solid}} \quad (18)$$

式中, λ 为热导率; 下角标 eff 、 gas 和 solid 分别表示有效的、气体和固体。

固体反应物的比热容计算方法为式(19)~式(21)^[38]。

$$c_{p, \text{solid}} = X c_{p, \text{CaO}} + (1 - X) c_{p, \text{Ca(OH)}_2} \quad (19)$$

$$c_{p, \text{CaO}} = 0.1643T + 799.15 \quad (20)$$

$$c_{p, \text{Ca(OH)}_2} = 0.3829T + 1218.87 \quad (21)$$

式中, $c_{p, \text{CaO}}$ 和 $c_{p, \text{Ca(OH)}_2}$ 分别为反应器内 CaO 和 Ca(OH)_2 的定压比热容。

1.2 网格独立性检验

为进行网格独立性检验, 本研究选用5种不同的网格类型(常规、细化、更细、超细和极细),

分别生成 620、860、1560、4160 和 12160 个网格。图3对比了不同网格类型下, 均匀孔隙基础模型在初始温度为 25°C , 设置底面为加热面, 加热温度为 650°C 条件下 $t=10000\text{ s}$ 时的平均温度。当网格类型为超细(网格数 4160)时, 与极细(网格数 12160)时的平均温度和转化率相近, 差值在合理误差范围内, 因此综合考虑计算精度和速度, 本研究选择超细型网格。

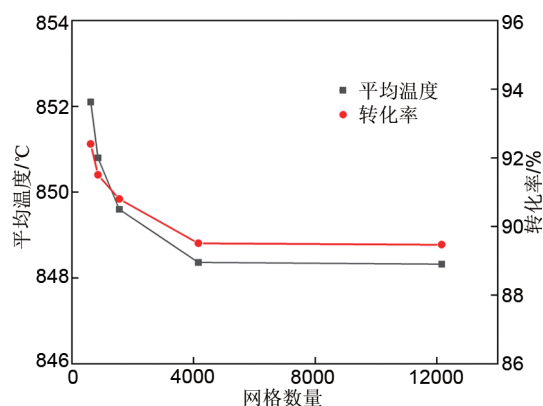


图3 网格独立性检验

Fig. 3 Grid independence test

2 模型验证

为了证明储热模型的合理性, 给出了仿真结果与实验结果的对比。本研究参照 Zhang 等^[40]的研究进行了模型验证。Zhang 等^[40]针对圆柱形固定式反应床中充满反应物的部分构建了 Ca(OH)_2 脱水反应三维模型, 热空气从底部进入反应器, 并携带反应产生的水蒸气从顶部排出。模型填充 Ca(OH)_2 粉末, 侧边界与周围进行换热, 进气流量为 $2.5\text{ m}^3/\text{h}$ 、进气温度为 530 K 、入口压力为 0.15 MPa 。保持初始状态及边界条件相同, 用本研究建立的数学模型对上述过程进行了模拟, 如图4所示。本模型模拟结果与 Zhang 等^[40]构建的实验结果相对误差在 5% 以内, 验证了本模型的准确性。

3 结果与讨论

3.1 多级孔通道对脱水反应的影响

基于上述初始状态与边界条件, 本研究对不同梯度孔通道的 Ca(OH)_2 基础模型的储热过程进行了模拟, 并分析对比了反应的稳态和动态性能, 探讨了梯度孔通道对 Ca(OH)_2 脱水过程的传热、传质与反应的影响机制。

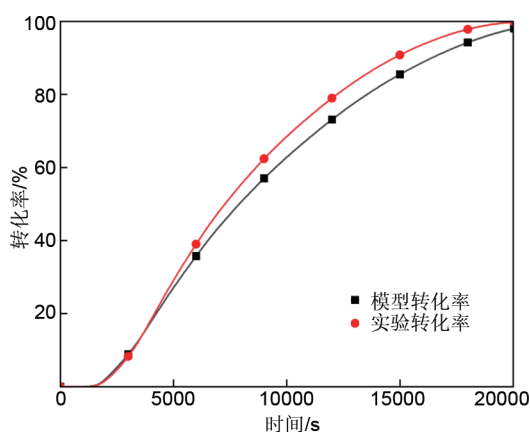


图4 模型仿真与文献实验转化率对比

Fig. 4 Comparison of conversion rates between model simulation and literature experiments

图5展示了一级孔通道基础模型中平均温度和转化率随时间的变化。通过对比可以看出,在热量传递方面,反应进行过程中,储热模型的热量主要沿两个方向扩散:一是由下至上(纵向),二是从孔通道向周围区域(横向)。其中,纵向的温度变化更为显著,范围也更大。这是由于高温空气从模型底部进入,并以一定的初始流速纵向穿过反应物与孔通道,这增强了纵向的换热效果。从反应与传质过程方面来分析,底部区域与气流接触更为充分,因此反应速率较高,能较早完成化学反应进入纯导热阶段。相比之下,孔道外壁附近的反应进程则相对滞后。从温度分布云图来看(图6),随着反应时间的延长,储热模型的整体平均温度逐渐升高。最高温度出现在靠近底部的区域,而4个上顶角附近的温度上升最慢。这部分是由于这些角落离底面和孔通道最远,热传递路径长,且靠近气体出口,热量容易散失;这些区域吸热反应开始时间较长,在模拟后期仍处于转化吸热阶段,导致温度上升迟缓。

为了提高传热、传质效率,在此基础上将孔通道分为多级,多级孔通道的设置能够有效提高储热模型的温度和转化速率,且级数越多,和单一孔通道相比温度提升越多,反应转化越快。此外,观察对比图7和图8中的温度和生成物CaO分布图像可知,2500 s时,级数越多的孔通道模型的局部温差越小,温度分布更加均匀。孔通道作为气体的流通通道,增强了反应的传质,但太大的孔通道将减少体系的传热。从一级到四级的孔通道传热模型中,研究者将孔通道结构进行分级,增加了气体与固体的接触面积,同时不同尺寸孔通道组合,减小了孔

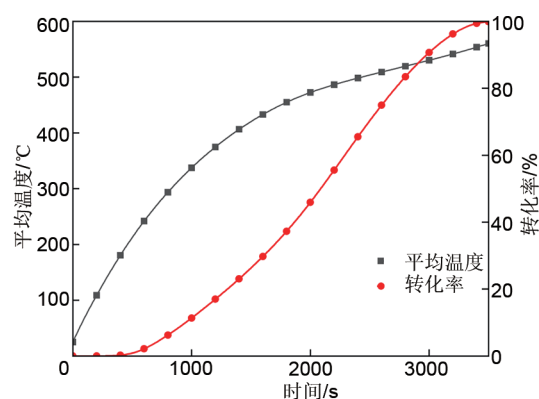


图5 一级孔通道基础模型储热过程床层平均温度和转化率

Fig. 5 Average bed temperature and conversion rate during heat storage in the primary pore channel fundamental model

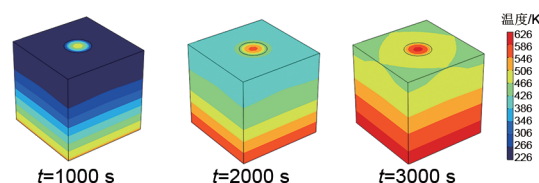


图6 一级孔通道基础模型的床层温度分布随时间的变化云图

Fig. 6 Contour plots of bed temperature distribution over time for the primary pore channel base model

通道对传热的负面影响。经上文分析,储热模型平均温度的改变是传热、传质与化学反应共同作用的结果。基于孔通道对储热体系传质的增强作用,反应后水蒸气很快被带走,造成水蒸气的分压降低,从而降低了反应平衡温度,同时推动反应正向进行。再加上设置多级孔通道后,储热体系的传热能力有所提升。因此,多级孔通道储热模型的平均温度相比单一孔通道储热模型得到提升。平均温度的提高一方面促进了化学反应的进行,提高了反应速率,缩短了反应时间,加快了反应物的转化速率。另一方面,对于储热体系,温度的提高也体现了系统储热能力的增强,储热量增加。图9进一步对比了不同级数孔通道模型下平均温度与转化率随时间的变化趋势。可以看出,随着孔道级数增加,床层平均温度显著提升,反应速率加快,与前述云图分析结果一致。

3.2 多级梯度孔通道的入口温度对脱水反应的影响

孔通道级数的增加有利于体系传热的增强,在本工作中,四级孔通道基础模型的储热效果最佳。为进一步提升性能,提出将多级孔通道与梯度孔隙

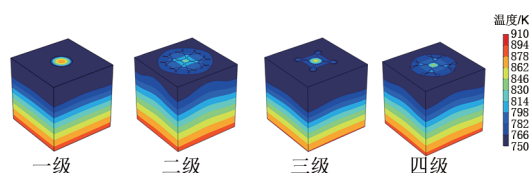


图7 2500 s时多级孔通道反应床入口温度为650℃条件下的床层温度云图

Fig. 7 Contour map of bed temperature at $t=2500$ s for a multistage porous channel reactor under inlet temperature conditions of 650℃

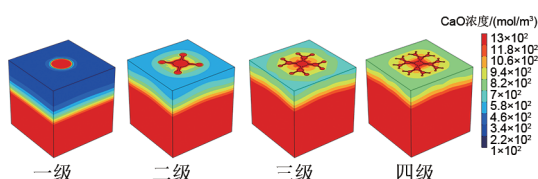


图8 2500 s时多级孔通道反应床入口温度为650℃条件下的生成物CaO浓度云图

Fig. 8 Contour map of CaO concentration at $t=2500$ s for a multi-stage porous channel reactor under inlet temperature conditions of 650℃

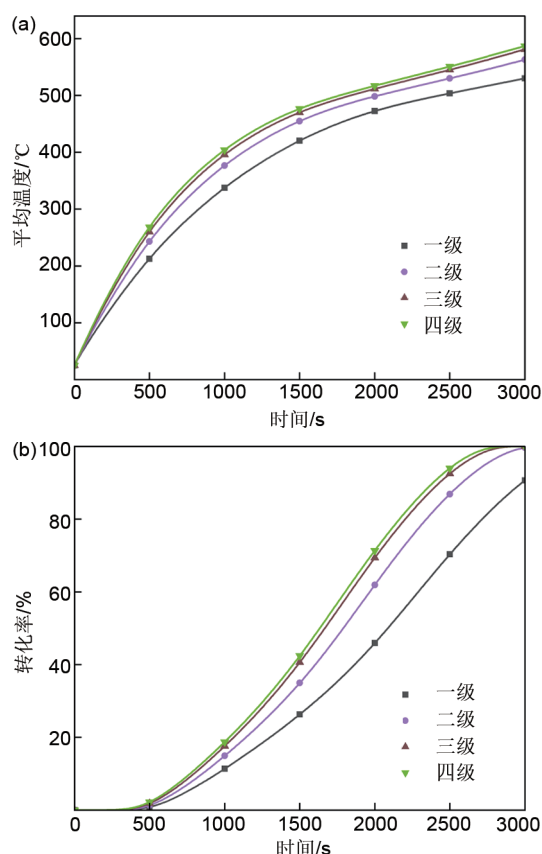


图9 多级孔通道反应床的平均温度 (a) 和转化率 (b) 随时间变化的曲线

Fig. 9 Comparative plots of average temperature (a) and conversion rate (b) versus time for a multistage uniform porosity channel reactor

化设计相结合的思路。因此,本节将构建一个具有双层梯度孔隙的反应床,将入口侧设为低孔隙率0.05,出口侧设为高孔隙率0.69,并与最佳的四级孔通道结构耦合,以验证此复合结构对储热反应的协同强化效果。

为研究空气入口温度对储热模型的影响,本研究基于入口空气温度为650℃的四级孔通道模型,又构建了入口空气温度为630℃和670℃的模型,并模拟了储热过程,对相关数值进行了对比分析。

为了系统评估入口温度对脱水反应的影响,图10与图11分别给出了在入口温度为630℃、650℃和670℃条件下, $t=2500$ s时的床层温度云图与CaO浓度分布云图。可以看出,随着入口温度升高,高温区域扩大,CaO生成更加充分。图12展示了不同入口空气温度下,储热模型的平均温度和转化率随时间的变化。由图12(a)可知,入口空气温度降低为630℃时,储热模型的平均温度降低。当进行到第2500 s时,储热模型的平均温度为541.26℃,与入口空气温度650℃的模型相比降低了约3.67%。当入口空气温度提升至670℃时,模型的床层平均温度升高,到第2500 s时平均温度达到584.02℃,提高了3.94%。从传热角度分析,当入口空气温度降低时,储热过程中传热温差减小,热传递速率降低,温升减缓。从反应角度分析,温升减缓使得反应到达平衡温度的时间延长,反应速度减慢。相反,当入口空气温度升高时,传热的温差增大,储热模型的温升速率提高。此外,反应更快达到平衡温度,加快反应速度。

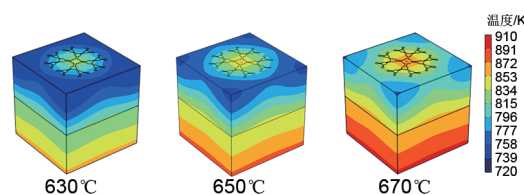


图10 2500 s时梯度孔隙结构下四级孔通道反应床3种变温度条件下的床层温度云图

Fig.10 Contour map of bed temperature under three variable inlet temperature conditions for a quaternary pore channel reactor under gradient porosity conditions

图12(b)的曲线表明,入口空气温度越高,反应物转化越快。当入口空气温度为630℃、650℃和670℃时,转化率达到100%,入口空气温度为

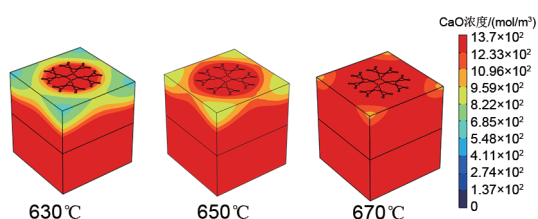


图11 2500 s时梯度孔隙结构下四级孔通道反应床3种变温度条件下的生成物CaO浓度云图

Fig. 11 Contour map of CaO concentration in a quaternary pore channel reactor under gradient porosity conditions at $t=2500$ s for three inlet temperature conditions

650℃的模型用时约2770 s, 入口空气温度为630℃和670℃的模型分别用时约为2930 s和2630 s。在储热过程中, 转化速率的改变与平均温度的变化有关, 平均温度越高、温升越快, 转化速率越高、达到平衡温度越快。

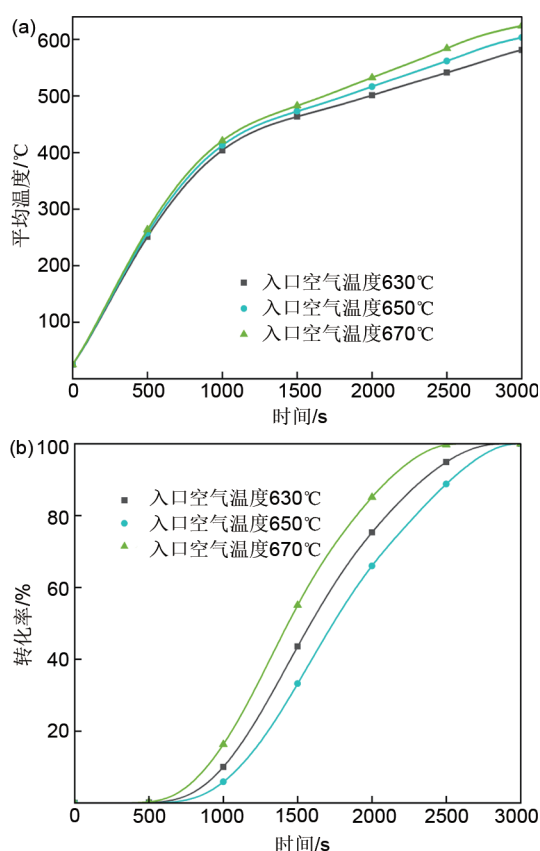


图12 梯度孔隙结构下四级孔通道反应床3种变温度条件下的平均温度(a)和转化率(b)随时间变化的曲线

Fig. 12 Comparison of average temperature (a) and conversion rate (b) versus time under three variable temperature conditions in a quaternary pore channel reactor with gradient porosity structure

3.3 多级梯度孔隙通道的体积对脱水反应的影响

通过对比可以发现, 四级孔通道模型与三级孔通道模型相比优化作用有限, 这可能是因为四级孔通道进一步细分了孔结构, 造成一些孔尺寸过小, 对传质的促进作用减弱。为进一步探讨梯度孔隙对模型储热性能的影响, 基于双层梯度孔隙结构下的四级孔通道模型, 将模型中孔通道按比例进行同轴等高放大和缩小, 构建了孔通道体积分别占模型总体积6%和9%的多级孔通道储热模型, 并在初始状态和边界条件不变的情况下, 对储热过程进行模拟。图11(a)和(b)分别为孔体积占比6%到8%的模型三维和俯视图形。

图14分别反映了不同孔通道体积储热模型的温度随时间的变化。适当增大四级孔通道的体积能够提高储热模型的平均温度, 孔通道体积占比为8%的模型平均温度最高。在2500 s时, 孔通道体积占比7%的模型平均温度为584.02℃, 而占比6%和8%的模型平均温度分别为582.09℃和587.33℃, 当反应物完全转化时, 孔通道体积占比6%、7%和8%的模型分别用时约2640 s、2630 s和2610 s, 说明孔通道体积占比7%和8%的模型通过增大四级孔通道体积提高了传质效率, 与体积占比6%的模型相比, 其更好地综合了储热体系的传热和传质能力, 从而促进了反应的进行。

为量化评估孔通道体积占比对系统储能容量与功率的综合影响, 引入理论最大储能密度与平均储能功率密度作为评价指标, 结果如表2所示。孔通道体积占比从6%扩大到9%的过程中, 理论最大储能密度逐渐下降, 反应完全转化时间逐步缩短。但当孔道体积占比为8%时, 系统表现出最佳的综合性能: 相较于7%, 其理论最大储能密度仅下降约1.02%, 但反应时间缩短了1.14%, 在平均储能功率密度上提升了0.13%。结果表明, 尽管进一步增加孔通道体积占比可继续加速反应, 但会导致理论最大储能密度与平均储能功率密度显著降低。因此, 在兼顾储能容量、反应速率与输出功率的情况下, 8%的孔通道体积占比为实现系统综合性能最优的选择。

梯度孔隙下的四级孔通道结构相比一级均匀孔通道显著提升了反应床的储热性能。如表3所示, 从结构效应分解来看, 多级孔通道通过扩展传质界面与强化流动掺混, 单独贡献了约9.4%的温升和19.1%的反应加速, 是提升反应动力学的关键; 而

性能指标	孔通道体积占比6%	孔通道体积占比7%	孔通道体积占比8%	孔通道体积占比9%
固体反应物体积分数	0.592	0.586	0.58	0.573
理论最大储能密度/(MJ/m ³)	83.52	82.67	81.83	80.88
反应完全转化时间/s	2660	2630	2600	2580
平均储能功率密度/(kW/m ³)	31.39	31.43	31.47	31.35
反应转化率在 t=2500 s 时的床层平均温度/℃	582.09	584.02	587.33	591.17

表 3 计算工况和结果汇总

Table 3 Calculation conditions and results summary

工况	孔通道		梯度孔隙率	入口空气温度/℃	反应转化率在 t=2500 s	反应转化率达到 100%
	体积占比/%	级数			时床层平均温度/℃	时所需时间/s
Case 1	7	1	0.37	650	503.72	3610
Case 2		2			530.78	3160
Case 3		3			545.25	2990
Case 4		4			551.02	2920
Case 5		1	529.11	3020		
Case 6		4	0.05~0.69	630	541.26	2930
Case 7				650	561.86	2770
Case 8				584.02	2630	
Case 9	6			670	582.09	2660
Case 10	8				587.33	2600
Case 11	9				591.17	2580

4 结论与展望

本研究基于氢氧化钙热化学储热体系，针对传热、传质与化学反应的协同问题，采用床层孔隙率分层并且反应床孔通道分级设计的策略，意在促进传质的同时增强体系传热能力，推动反应的快速进行。通过建立相关几何模型并进行数值模拟研究，阐释了梯度孔隙结构下多级孔通道的级数、入口空气温度和孔通道体积占比对储热模型脱水反应的影响，并得出以下结论。

（1）梯度孔隙下四级孔通道结构显著提升体系储热性能。相较于一级均匀孔通道，四级结构在相同条件下使床层平均温度升高约 11.54%；同时反应完全转化时间减少约 23.27%。

（2）入口空气温度升高可加速反应进程。在梯度孔隙下四级孔通道结构中，入口温度由 630℃ 提高至 670℃ 时，床层平均温度提高了约 7.90%；反应完全转化时间缩短了约 10.24%。

（3）孔通道体积占比存在优化区间。8% 占比在综合性能上实现最佳平衡，是本研究体系的较优选择。

多级梯度孔隙结构的工程实现可依托于制备技术而非单纯依靠压实物料等传统方法，未来应考虑采用直写成形 3D 打印技术，控制含造孔剂的浆料组成与打印路径，从而同步实现梯度孔隙分布与多级通道结构，为精确调控孔隙与孔通道的空间分布提供可靠方案。

参考文献

[1] LIU L, CHENG S Y, LI J B, et al. Mitigating environmental pollution and impacts from fossil fuels: The role of alternative fuels[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2007, 29(12): 1069-1080. DOI: 10.1080/15567030601003627.

[2] 赵军, 王妍, 王丹, 等. 能源互联网研究进展: 定义、指标与研究方法[J]. 电力系统及其自动化学报, 2018, 30(10): 1-14. DOI: 10.3969/j.issn.1003-8930.2018.10.001.

ZHAO J, WANG Y, WANG D, et al. Research progress in energy Internet: Definition, indicator and research method[J]. Proceedings of the CSU-EPSA, 2018, 30(10): 1-14. DOI: 10.3969/j.issn.1003-8930.2018.10.001.

[3] 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.

[4] 王洪明, 程勃. 相变蓄热型空气源热泵系统与太阳能互补供暖系统的优化研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(6): 1980-1982. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0456.

WANG H M, CHENG B. Optimization study of phase change heat storage air source heat pump system and solar complementary heating system[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(6): 1980-1982. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0456.

[5] OLABI A G. Renewable energy and energy storage systems[J]. Energy, 2017, 136: 1-6. DOI: 10.1016/j.energy.2017.07.054.

[6] VECCHI A, SCIACOVELLI A. Long-duration thermo-mechanical energy storage-Present and future techno-economic competitiveness[J]. Applied Energy, 2023, 334: 120628. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.120628.

[7] BORRI E, ZSEMBINSZKI G, CABEZA L F. Recent developments of thermal energy storage applications in the built environment: A bibliometric analysis and systematic review[J]. Applied Thermal

- Engineering, 2021, 189: 116666. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2021.116666.
- [8] AYDIN D, CASEY S P, RIFFAT S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 41: 356-367. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.054.
- [9] VALLESE L, JAVADI H, BADENES B, et al. A comprehensive review of thermal energy storage technologies and their applications: Creation of a database[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, DOI: 10.1016/j.rser.2025.116133.
- [10] 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.
- [11] SCHMIDT M, GUTIERREZ A, LINDER M. Thermochemical energy storage with $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Experimental investigation of the thermal capability at low vapor pressures in a lab scale reactor[J]. Applied Energy, 2017, 188: 672-681. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.023.
- [12] 姚亮, 贺楠, 陈奇成. 氧化钙基多级孔隙结构储热模块的制备及其储热性能[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(12): 4282-4289. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0863.
- YAO L, HE N, CHEN Q C. Preparation and thermal storage properties of CaO -based thermal storage module with a hierarchically porous structure[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(12): 4282-4289. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0863.
- [13] 孙峰, 彭浩, 凌祥. 中高温热化学反应储能研究进展[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(6): 577-584. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2015.06.005.
- SUN F, PENG H, LING X. Progress in medium to high temperature thermochemical energy storage technologies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2015, 4(6): 577-584. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2015.06.005.
- [14] ANGERER M, BECKER M, HÄRZSCHEL S, et al. Design of a MW-scale thermo-chemical energy storage reactor[J]. Energy Reports, 2018, 4: 507-519. DOI: 10.1016/j.egy.2018.07.005.
- [15] SEITZ G, MOHAMMADI F, CLASS H. Thermochemical heat storage in a lab-scale indirectly operated $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ reactor—Numerical modeling and model validation through inverse parameter estimation[J]. Applied Sciences, 2021, 11(2): DOI: 10.3390/app11020682.
- [16] ALVAREZ RIVERO M, RODRIGUES D, PINHEIRO C I C, et al. Solid-gas reactors driven by concentrated solar energy with potential application to calcium looping: A comparative review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 158: 112048. DOI: 10.1016/j.rser.2021.112048.
- [17] 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.
- 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.
- [18] SÁNCHEZ JIMÉNEZ P E, PEREJÓN A, BENÍTEZ GUERRERO M, et al. High-performance and low-cost macroporous calcium oxide based materials for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants[J]. Applied Energy, 2019, 235: 543-552. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.10.131.
- [19] 徐其利, 孙杰, 魏进家. $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 热化学储能过程中变孔隙率影响的多物理场耦合数值模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2023, 44(2): 289-296.
- XU Q L, SUN J, WEI J J. Multiphysics coupling numerical study on influence of variable porosity on $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage process[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2023, 44(2): 289-296.
- [20] YAN J, ZHAO C Y, XIA B Q, et al. The effect of dehydration temperatures on the performance of the $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical heat storage system[J]. Energy, 2019, 186: 115837. DOI: 10.1016/j.energy.2019.07.167.
- [21] YAN J, ZHAO C Y, PAN Z H. The effect of CO_2 on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ thermochemical heat storage systems[J]. Energy, 2017, 124: 114-123. DOI: 10.1016/j.energy.2017.02.034.
- [22] JIANG L, YAN J, TIAN X K, et al. Performance evaluation of ZTA ceramic encapsulated calcium hydroxide pellets for thermochemical heat storage[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84: 110888. DOI: 10.1016/j.est.2024.110888.
- [23] 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.
- [24] KHOSA A A, XU T X, XIA B Q, et al. Technological challenges and industrial applications of CaCO_3/CaO based thermal energy storage system - A review[J]. Solar Energy, 2019, 193: 618-636. DOI: 10.1016/j.solener.2019.10.003.
- [25] CARRILLO A J, GONZÁLEZ-AGUILAR J, ROMERO M, et al. Solar energy on demand: A review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(7): 4777-4816. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00315.
- [26] 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.
- [27] SCHAUBE F, WÖRNER A, TAMME R. High temperature thermochemical heat storage for concentrated solar power using gas-solid reactions[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2011, 133(3): 031006. DOI: 10.1115/1.4004245.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] YAN J, JIANG L, ZHAO C Y. 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.
- [32] 刘旭光, 段立强. 内嵌加热管束反应床 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 热化学储能性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(10): 3680-3690. DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.210707.
- LIU X G, DUAN L Q. Study on $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage performance of reactor with embedded heating tube bundle[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(10): 3680-3690. DOI:10.13334/j.0258-8013.pcsee.210707.
- [33] WANG B Y, WANG Z Y, MA Y, et al. Heat transfer enhancement of indirect heat transfer reactors for $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage system[J]. Processes, 2021, 9(7): DOI: 10.3390/pr9071136.
- [34] 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.
- [35] WANG W, YANG J Y, LOUGOU B G, et al. Effect of fluid direction and reactor structure on heat storage performance of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ based on shell-tube thermochemical energy storage device[J]. Renewable Energy, 2024, 234: 121249. DOI: 10.1016/j.renene.2024.121249.
- [36] BROWN D R, LA MARCHE J L, SPANNER G E. Chemical energy storage system for solar electric generating system (SEGS) solar thermal power plant[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 1992, 114(4): 212-218. DOI:10.1115/1.2930008.
- [37] 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 thermo-chemical 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.
- [38] 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.
- [39] 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 thermo-chemical heat storage[J]. Thermochimica Acta, 2012, 538: 9-20. DOI: 10.1016/j.tca.2012.03.003.
- [40] ZHANG Z H, SONG D Y, BAO H X, et al. Experimental and numerical studies of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ dehydration process in a fixed-bed reactor for thermochemical energy storage[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 62: 11-20. DOI:10.1016/j.cjche.2023.04.018.