

# 变孔隙率热化学储能过程数值模拟

郭昊<sup>1,\*</sup>, 恽迪<sup>1</sup>

1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安, 中国

\* 通讯作者: 郭昊 18950925366@163.com

**摘要:** 能量存储技术是减少能量浪费和节约能源的最为有效的手段之一。热化学储能技术具备高功率、大容量和低损耗的特点, 在实际应用中可近乎无损耗地进行跨季节性利用, 上述优点使得热化学储能近年来吸引了国内外学者的广泛关注。热化学能存储过程涉及流动、传热、传质、反应多个物理过程, 为了完成实验室级测试到工业级应用的推广, 储能设备的仿真模拟是必不可少的一环。为了简化计算, 目前几乎所有的数值研究都假设储能材料的孔隙率为均匀且定常的; 但在实际的物理过程中, 孔隙率与反应程度紧密相关并随时间和空间变化。本文通过推导建立孔隙率变化的热化学储能模型, 模拟并分析水合盐热化学储能材料在开式和闭式系统中的储能过程。研究使用 COMSOL® 软件中的达西定律、多孔介质传热和稀物质传递物理场接口完成流动传热传质的强耦合模拟, 并通过域常微分和微分代数方程接口结合变量函数编写构建孔隙率和反应模型。仿真结果同预期一致: 储能材料的孔隙率, 无论是在开式系统还是在闭式系统的热化学能存储过程中, 都表现出明显的时间不均匀性和空间不均匀性。结果表明, 变孔隙率模型更为准确地描述了真实的热化学储能过程, 在仿真模拟中更贴近物理实际。

**关键词:** 热化学储能, 数值模拟, 变孔隙率;

## 1. 简介

近年来, 工业节能成为了世界各国各个行业都无法忽视的问题。而在众多的节能方向中, 储能技术凭借其原理清晰、改造容易、效果显著等优势成为了主要的方向之一。储能系统可分为三类: 显热存储系统 (Sensible Heat Storage, SHS)、潜热存储系统 (Latent Heat Storage, LHS) 和热化学能存储系统 (Thermochemical Energy Storage, TCES) [1,2]。

与 SHS 和 LHS 所不同, TCES 利用化学反应将热能转化为化学能存储。相较于 PCM 的潜热储存, TCESM 具有诸多优势: 1. 极高的能量密度, 可达到  $250 \text{ kWh/m}^3$  以上 (约为  $1000 \text{ GJ/m}^3 \approx 280 \text{ kWh/m}^3$  [3] 和  $450 \text{ kWh/m}^3$  [4]); 2. 常温下几乎无热损存储, 这一点得益于生成化合物的稳定性; 3. 不存在相变储热中会出现的过冷和相分离等问题; 4. 长期跨季节存储的巨大潜力 [5]。

目前热化学储能的研究中还处于实验室阶段, 许多物理现象对宏观性质的影响规律依然不清晰。要想推广至大规模的工业应用, 数值模拟是建立正确有效理论模型的重要手段。然而在众多的模拟工作中, 无论是非水合盐材料的仿真分析 [6], 还是各种不同水合盐材料的储能模拟 [7,8], 甚至是区别明显的开闭式系统的数值计算, 都为了简化模型假定孔隙率为常数。但这会造成一个背离客观物理实际的问题: 质量不守恒。以水合盐热化学储能为例, 水合盐材料通过失水脱附生成脱水盐进行储能, 这是一个固体质量亏损的反应过程, 然而实验测量得到的颗粒密度却是水合盐小于脱水盐 [9]。这说明堆积床在储能过程中孔隙率必然是增大的, 而为了强行满足质量守恒, 只能通过折算使用“虚拟”的脱水盐密度, 而这一方法显然是不符合客观实际的, 并影响到包括热导率在内的一系列混合物性的插值计算。

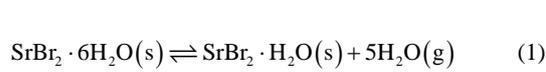
本文推导建立变孔隙率的热化学储能模型, 分

别对开式和闭式系统进行分析。孔隙率变化方程通过自定义函数整合到多物理场的求解过程中，既充分考虑了实际物理过程中盐床颗粒的密度变化过程，又保留了唯象理论模型的简洁性和有效性。

## 2. 数值计算方法

### 2.1 水合盐热化学储能过程概述

利用水合盐材料进行热化学储能的基本原理是控制其脱/吸附反应中热量的储存与释放<sup>[10]</sup>。本文采用六水溴化锶模拟变孔隙率热化学储能过程：



(1)式中，六水溴化锶在干热空气气氛中受热达到一定温度后会发脱附反应，释放出 5 个结晶水并转化为一水溴化锶，反应过程中吸收的热量得到存储。一旦通以足够高湿度的空气后，一水溴化锶又会再次捕捉吸附空气中的水蒸气并释放出大量的热，完成存储能量的释放。整个过程涉及多孔介质堆积床中的化学反应、流体流动和传热传质耦合问题。水合盐转变为脱水盐的过程中，多孔固体的质量、热导率、比热容和渗透率等参数不断变化，同时不断生成的水蒸气进入主流气氛中，极大程度地决定了热化学储能过程中的速度场、温度场和浓度场分布；反应进行的速率又直接依赖于水蒸气浓度和温度，因此是一个非线性很强的强耦合问题。

### 2.2 化学反应动力学分析

影响水合盐脱附反应进行的因素主要有：a. 反应温度（主要影响阿雷尼乌斯系数项）；b. 水蒸气的浓度（越低的水蒸气浓度越有利于脱附反应的进行，主流气体能不能及时带走水蒸气是反应能否进行彻底的关键）；c. 转化程度（不同于传统气固反应，水合盐热化学反应与堆积颗粒的性质关系密切<sup>[7]</sup>）。因此采用(2)式刻画反应速率：

$$\frac{\partial X}{\partial t} = f(T)g(X)h(p_v) \quad (2)$$

式中，转化率  $X$  为无量纲数，取值介于 0% 和 100% 之间，脱附转化率的表达式为

$$X = \frac{m(t) - m_0}{m_t - m_0} = \frac{\rho(t) - \rho_{HS}}{\rho_{AS} - \rho_{HS}} = \frac{n_{HS,0} - n_{HS}(t)}{n_{HS,0}} \quad (3)$$

值得注意的是，COMSOL 中稀物质传递物理场接口中采用浓度变量，需要对涉及质量变化的相关表达式进行换算，但本质上是一致的。(3)式中各项具体表达形式如下：

$$\begin{aligned} f(T) &= A_f \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ g(X) &= X^b \cdot (1-X)^c \\ h(p_v) &= (1 - p_v/p_{eq})^a \end{aligned} \quad (4)$$

其中  $a$ ,  $b$ ,  $c$  分别取 1, 0, 1。软件中采用域常微分和微分代数方程接口结合变量函数完成反应动力学模块的构建。

### 2.3 变孔隙率过程的刻画

从前文分析可知，采用随时间空间变化的孔隙率独立物理变量刻画整个物理过程。分析整个反应可知，储能过程中任一时刻的堆积床质量等于初始时刻质量减去释放的水蒸气质量：

$$\begin{aligned} [X(\rho_{AS} - \rho_{HS}) + \rho_{HS}](1 - \varepsilon)V &= \rho_{HS}(1 - \varepsilon_0)V \\ &- Xv\rho_{HS}(1 - \varepsilon_0)V \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{HS}} \end{aligned} \quad (5)$$

整理上式可以得到

$$\varepsilon = 1 - \frac{(1 - \varepsilon_0)(1 - XvM_{\text{H}_2\text{O}}/M_{HS})}{X(\rho_{AS}/\rho_{HS} - 1) + 1} \quad (6)$$

从式中可以看出，孔隙率本质上是转化率的函数，其随时空变化反应的是转化率的时空不均匀性。

## 2.4 开式系统和闭式系统中的质量传递、动量传递和能量传递

热化学储能系统分为开式和闭式两种，本文均进行讨论。开式反应器中，干热空气直接接触反应盐床，经过脱附反映后温度降低湿度升高，裹挟生成的水蒸气流出反应器；闭式反应器中包含间壁式换热器，热空气（热源）通过壁面换热加热反应盐床而不直接接触，盐床脱附产生的纯水蒸气通过密度差（浮力）流出反应器。因此，两种系统中质量守恒方程、动量守恒方程和能量守恒方程有所不同。

闭式系统中，采用达西定律接口模拟多孔介质区域中的纯水蒸气流动，并在相同区域使用热平衡模型计算能量传递。由于反应区与热源区从流动角度不直接接触，因此反应区域内的质量守恒通过连续方程即可刻画。而在开式系统中，反应区域内的流体是水蒸气和干空气的混合气体（湿空气），因此除了采用达西定律刻画混合气体（主流气体）的动量和质量守恒外，还必须使用稀物质传递物理场接口描述混合气中水蒸气的浓度，其他物理场中湿空气综合物性的计算也必须依赖于水蒸气浓度场得到的输出数据。

## 2.5 计算模型和边界条件

本文采用二维轴对称的柱形反应器计算变孔隙率热化学储能过程的研究，几何模型如图 1 所示。计算区域半径 0.15 m，高 0.3 m。

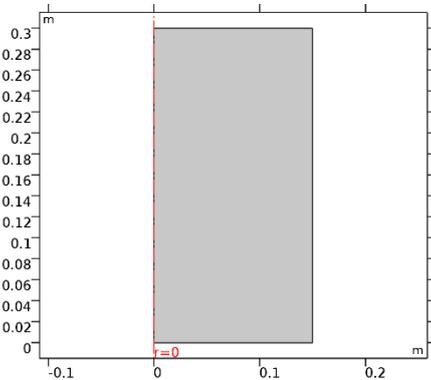


图 1 几何模型

开式系统计算中，干热空气从反应器下部流入后携带水蒸气从上方流出，矩形下边界采用均匀速

度进口条件，上边界进行压力约束。初始时刻多孔盐床处于热平衡和反应平衡，温度为 30℃，用于加热的干热空气取 80℃，认为反应器壁面绝热良好。闭式系统计算中，反应器只有顶部开口，底部和壁面采用恒壁温边界，同时认为出口环境中空气干燥。

## 3. 结果分析

### 3.1 反应过程分析

图 2 中展示了开式系统和闭式系统模拟进行热化学储能约 16 h 中整个反应腔体内平均转化率的变化。从图中可以看出，开式体系的储能速率明显高于闭式体系的储能速率，在 1000 min 后近 90% 的水合盐完成脱附。从供能角度上看，闭式体系底部和侧壁恒壁温供热条件是优于开式体系同样稳定的干热空气流入的；但这方面的优势被其传质上的不利影响给抹消了。开式系统中干热空气能及时地带走盐床孔隙间生成的水蒸气以促进脱附反应继续进行，然而闭式系统中这一过程只能依赖密度差产生的驱动力，水蒸气极易堆积阻碍进一步的脱附。从这一点上看，孔隙效应在储能机理中扮演了极其重要的角色。

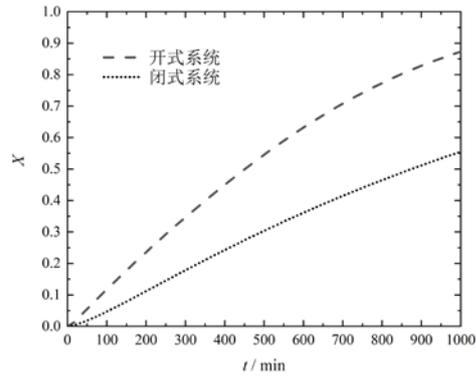


图 2 储能过程中平均转化率变化

反应腔体内平均孔隙率变化如图 3 所示。图中不同系统中孔隙率随时间的变化趋势与转化程度的变化趋势是一致的，这也反映了确定的热化学储能过程中孔隙率本质上是转化程度的单值函数。无论是开式还是闭式系统，整个反应过程中孔隙率变化绝对值都超过 10%，因此认为孔隙率恒定必然会使模拟中丢失热化学储能中各个物理量的重要特性，

采用变孔隙率模拟仿真是很有必要的。

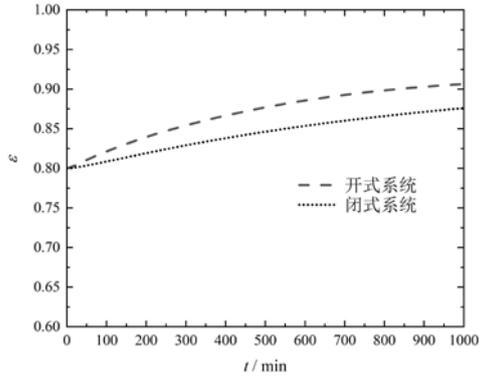


图3 储能过程中孔隙率变化

### 3.2 开式储能体系分析

选取三个不同时刻绘制开式反应器内孔隙率分布，如图4中所示。可以明显看出由反应器结构决定，孔隙率分布近似呈现一维形式，反应呈现层状推进。孔隙率自下而上递减，且下部盐床的孔隙率变化速度大于上部盐床。这是因为反应器底部最先接触干热空气，脱附反应先在底部进行，使得底部的孔隙率增大，阻力减小，干热空气更容易穿过底部区域。流动阻力地减小有效促进了传热传质，使得底部热量供给及时、水蒸气更易被带走。总体来说，孔隙率不断增大有效促进了反应的进行和反应层的向上推进。

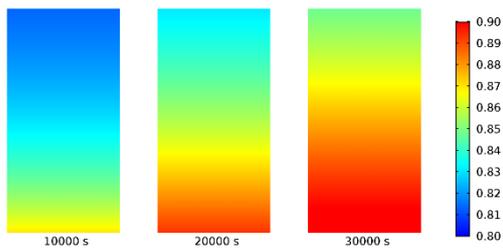


图4 开式系统孔隙率分布变化

为了更加直观地了解不同位置的孔隙率变化，在反应器内取7个探针，具体位置如表1所示。各测点孔隙率随时间变化趋势如图5。测点1处的孔隙率变化呈现初期剧烈后期逐渐平稳的态势，这是因为初期孔隙率增大对反应的正反馈作用占主导，而后期随着反应达到一定深度后水合盐比例很低，此时大转化率对速率的抑制性成为主要因素。探针约

接近顶部，这一变化趋势越不显示且逐渐后移，测点6和7呈现近似线性变化，即孔隙率变化速率几乎恒定，这与上文所述孔隙率变化的影响规律是一致的。

探针	径向距离/m	轴向距离/m
1	0.05	0.001
2	0.05	0.05
3	0.05	0.10
4	0.05	0.15
5	0.05	0.20
6	0.05	0.25
7	0.05	0.299

表1 测点位置

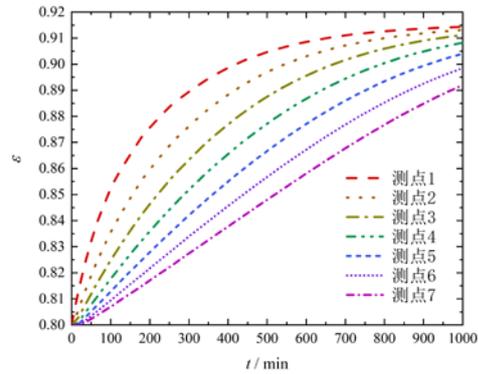


图5 开式储能系统中各测点孔隙率变化

### 3.3 闭式储能体系分析

采用同样的分析方法考察闭式系统。图6中展示了反应器内明显呈现U形分布的现象，这是反应器形式和边界条件所决定的。各类物理量变化呈现从侧壁和底面向中心过渡的趋势。采用相同测点分布，得到图7中的结果。闭式系统中不同测点因孔隙率变化造成的差异性较之于开式系统而言更加显著，除了测点1还保持着和开式体系相同的趋势外，其他6条曲线都被极大压缩了，测点4、5、6、7近似重合为一条直线。这一方面是由于侧壁加热带来的分布效应，另一方面则是由闭式系统流动的主要驱动力不同所导致。闭式反应驱动作用由水蒸气密度差产生，相较于干热空气流动来说十分微弱，因此对阻力变化更加敏感，才产生了图7中曲线的变化趋势。

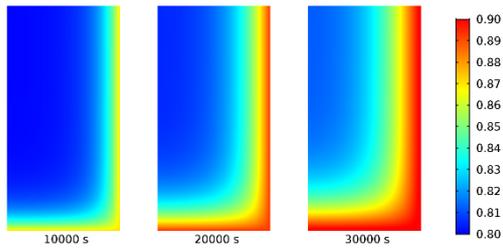


图6 闭式系统孔隙率分布变化

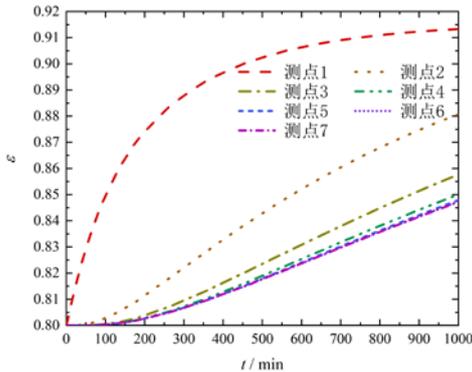


图7 闭式储能系统中各测点孔隙率变化

注意到闭式系统测点1在1000 min后的孔隙率基本等同于开式系统，而整体平均孔隙率变化闭式储能却远远低于开式储能，因此不难得出结论：考虑孔隙率变化对于模拟闭式体系储能过程而言是至关重要的一环。

#### 4. 结论

本文建立了唯象形式的孔隙率变化模型，分别模拟开式系统和闭式系统的水合盐热化学储能过程，得到以下结论：

1. 无论是开式还是闭式体系，热化学储能过程中堆积床的孔隙率呈现高度的时空不均匀性，忽略孔隙率变化是对客观物理实际的失真描述。
2. 储能过程中，孔隙率增大有利于流动阻力的减小，进而强化相应区域传热传质的进行，对加速反应起到正向作用，加速活跃反应区的推进。
3. 反应初期，孔隙率增大的正向反馈作用占主导，而当反应进行到一定程度，传热传质能力对反应的主导作用让位于固体转化率，测试反应减缓，孔隙率变化减慢。

4. 相较于开式体系而言，闭式系统宏观特性受变化的孔隙率影响更加显著，因此在间壁式加热热化学储能系统中孔隙率变化是不可忽视的因素。

#### 参考文献

- [1] Yu N, Wang RZ, Wang LW. Sorption thermal storage for solar energy[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2013, 39(5): 489-514.
- [2] Lizana J, Chacartegui R, Barrios-Padura A,lynnetwwdagriorglynnet. Advances in thermal energy storage materials and their applications towards zero energy buildings: a critical review[J]. Applied Energy, 2017, 203: 219-239.
- [3] Tatsidjodoung P, Le Pierrès N, Luo L. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18: 327-349.
- [4] Michel B, Mazet N, Mauran S,lynnetwwdagriorglynnet. Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: characterization and modeling of a high density reactive bed[J]. Energy, 2012, 47(1): 553-563.
- [5] Michel B, Mazet N, Neveu P. Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: global performance[J]. Applied Energy, 2014, 129: 177-186.
- [6] Ranjha Q, Oztekin A. Numerical analyses of three-dimensional fixed reaction bed for thermochemical energy storage[J]. Renewable Energy, 2017, 111: 825-835.
- [7] Fopah Lele A, Kuznik F, Rammelberg HU,lynnetwwdagriorglynnet. Modeling approach of thermal decomposition of salt-hydrates for heat storage systems[J]. Proceedings of the Asme Summer Heat Transfer Conference - 2013, Vol 1, 2014.
- [8] Xu C, Xie Y, Liao Z,lynnetwwdagriorglynnet. Numerical study on the desorption process of a thermochemical reactor filled with  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  for seasonal heat storage[J]. Applied Thermal

Engineering, 2019, 146: 785-794.

- [9] Fopah-Lele A, Tamba JG. A review on the use of SrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O as a potential material for low temperature energy storage systems and building applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 164: 175-187.
- [10] Fopah Lele A, Kuznik F, Opel O,lynnetwwdagriorglynnet. Performance analysis of a thermochemical based heat storage as an addition to cogeneration systems[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 106: 1327-1344.