

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2020.04.001

用于太阳能光热发电系统的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化学储热技术综述

Review of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical heat storage technology for CSP

徐其利, 孙杰*
XU Qili, SUN Jie*

(西安交通大学 化学工程与技术学院, 西安 710049)

(School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

摘要: 借助大规模、低成本的储热技术实现全天候运行,进而降低发电成本、提升能源质量是太阳能光热发电技术相对于光伏、风电等技术的最大优势所在。近年来, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化学储热体系以其储热密度高、反应效率高、安全性高、成本低等优越特性,从众多化学储热技术中脱颖而出。从过程机理、反应器装备及系统集成 3 个层面对 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化学储热体系的研究现状进行了综述,为进一步优化 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化学储能体系提供参考。首先介绍了该体系储/放热的基本原理,讨论并总结了用于解决固体反应物烧结、团聚结块的掺杂法和粒化法,随后分类并分析了反应器装备的型式及其各自的优缺点。研究现状表明,虽然掺杂法和粒化法能有效地改善颗粒物团聚现象,但同时会带来诸如副反应产物、储热密度下降严重、循环稳定性低等负面影响。固定床反应器操作不连续性,不适合工业级的应用,接下来围绕流化床反应器和移动床反应器的优化可能是研究工作更好的选择。

关键词: 太阳能热发电; 化学储热; 过程机理; 反应器; 系统集成; $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

中图分类号: TK 519 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1951(2020)04-0001-11

Abstract: The most prominent advantage of Concentrating Solar Power (CSP) technology over photovoltaic power and wind power generation technologies is its large-scale low-cost all-weather operation, by which it lower the power generation cost and improve the energy quality. In recent years, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical heat storage system stands out from numerous chemical heat storage technologies for its high heat-storage density, high reaction efficiency, high security and low cost. The research on $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical heat storage system is reviewed from three aspects which are process mechanism, reactor equipment and system integration, so as to provide references for further optimization of the energy storage system. Firstly, the basic principles of heat storage/release of the system are introduced. Doping and granulation can effectively solve the sintering and agglomeration of solid reactants, but exert negative effects at the same time, such as side reaction products, dramatic decrease of heat storage density and low reacting cycle stability. The fixed bed reactor cannot run continuously, and is not suitable for industrial applications. The following research will focus on optimizing fluidized bed reactors and moving bed reactor.

Keywords: Concentrating Solar Power (CSP); chemical heat storage; process mechanism; reactor; system integration; $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

0 引言

近年来,太阳能光热发电(Concentrating Solar Power, CSP)技术发展迅速,已成为当前国际新能源领域的研究热点,也成为我国未来能源结构升级与可再生能源发展战略中的重要组成部分。大规模

集成储热系统以达到全天候、低成本的电力供应是 CSP 技术的最大优势之一。根据原理不同,储热技术一般分为显热储热、潜热储热和化学储热 3 类^[1]。

显热储热技术作为目前最成熟的技术,主要通过材料自身温度变化来进行热量的储存与释放。由于该技术使用的储热材料(如熔融盐、导热油、液态金属和混凝土等)易于获取且价格相对低廉,已经实现了在商业 CSP 电厂中的广泛应用^[2]。但其在应用过程中体现的低储热密度、高热损失及材料的腐蚀性增加了 CSP 电厂保温和防腐方面的投资。

收稿日期:2020-03-07;修回日期:2020-03-29
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51776196);陕西省自然科学基金资助项目(2020JM-048)

潜热储热技术指通过材料自身相变过程中的吸/放热以实现热量的存储与释放,可以保持储/放热过程中温度的恒定,因此也得到了国内外学者的广泛关注^[2]。虽然相变储热技术的储热密度远高于显热储热,但其广泛应用还存在诸如材料腐蚀性大、过冷度大(凝固温度低于熔点)和相分离(形成新的水合物)等问题亟须解决^[3]。

化学储热技术通过可逆的吸/放热化学反应进行热量的储存和释放,具有储热密度高(比潜热储热高 10 倍^[1])、化学性质稳定、无需保温装置、无金属腐蚀性等显著优点,通过分离反应物并各自封闭存储,可以实现能源的长时间保存和远距离输送^[4]。

采用热化学方式对太阳能进行存储的概念最早在 20 世纪 90 年代提出^[5],但由于当时材料、反应器及太阳能技术等条件限制,研究仅停留在机理性试验验证阶段^[6-7]。进入 21 世纪以来,由于太阳能光热等技术的迅猛发展,国际能源领域对于储能技术的研究与应用需求日益凸显,以 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为代表的化学储热技术也重新得到各国研究者的重视,得到快速发展。

目前,国际主要研究机构包括德国宇航局(DLR)、法国国家科研中心(CNRS)、西班牙国家研究委员会(CSIC)、希腊国家研究与技术中心(CERTH)、日本东京工业大学、德国慕尼黑工业大学、意大利墨西拿大学等。国内主要研究机构包括中国科学院、上海交通大学、西安交通大学等。研究内容涉及反应过程机理、反应器装备、系统集成等方面,以下按此分类综述之。

1 过程机理研究

化学储热的过程机理研究主要基于反应动力学、反应热力学、传热学及材料学等揭示吸/放热反应进行途径、过程规律及影响因素,分析制约反应速率和效率的决定性因素,并据此提出过程强化措施,从而在过程层面实现热能与化学能之间的高效转化。

$\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系的应用主要基于反应方程式(1)。在储热阶段, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解形成 CaO 和水蒸气并吸收热量。在放热阶段, CaO 和水蒸气反应释放热量,并形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。通过调整反应过程中的水蒸气分压,可以使放热反应温度在 400~600 °C 范围内进行调节,适合应用于中低温 CSP 电厂。



同时该反应体系具备反应效率高、安全性高、成本低、储热密度高(理论值:约 1 406 kJ/kg)等优点。但在研究过程中同样也发现固体颗粒反应物

之间的烧结、聚集结块等现象显著影响了吸/放热反应的性能,也成为了该研究领域的热点与难点。

1.1 CaO 烧结问题

上海交通大学 Yan 等^[8]基于热重分析法研究了 CO_2 对 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系的影响。试验表明,在放热阶段的水蒸气环境下, CO_2 与 CaO 发生反应形成 CaCO_3 ,影响了 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系的可逆性,随着循环次数的增多,影响逐步加重,降低了热化学储能的循环稳定性。随后 Yan 等^[9]提出使用高温煅烧反应物以消除 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系中的 CaCO_3 杂质。但这又导致 CaO 在高温下的烧结现象,通过 N_2 吸附法处理烧结后的 CaO 材料,发现材料比表面积和微观孔隙率大大降低,影响了放热阶段水蒸气的渗透率,使得水化过程反应速率降低。

Yan 等^[9]指出通过缓慢水化的方式可以消除 CaO 的烧结现象,使材料性能得到恢复。Xia 等^[10]利用 Yan 等测出的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 材料真实数据,基于随机游走法和格子玻尔兹曼方法建立了一个多孔介质的物理模型,模拟气体在多孔材料中的扩散过程,研究结果表明 CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有良好的分形特征,其分形维数越多,气体的扩散阻力越大。同时,试验还验证了在较高温度下制备的 CaO 样品由于分形维数增大,导致气体扩散较差而导致其放热性能有所下降,与前期试验结果吻合较好。

1.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 团聚问题

德国宇航局(DLR)热力研究所 Schaub 等^[11]通过百余次(热重分析)循环试验,对 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸/放热反应过程的热力学和动力学特性进行了研究,发现 100 次循环过后的反应转化率并没有降低,但反应速率则出现了明显降低。扫描电子显微镜(SEM)图显示,在第 10 个反应循环过后可以明显观察到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的细化。这个试验结果表明,在使用微量(约 10 mg)的反应物条件下,即使反应可以保证近乎 100% 的循环转化率,但依然会出现结构细化现象,使反应速率降低。随后, Schaub 等^[12]基于实验室级别(约 60 g)固定床反应器进行了 25 次 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸放热反应循环试验。试验结果表明,随着反应循环次数的增加,循环反应的总时间延长,总反应速率降低,并且在第 1 个反应循环中就发现了反应物结块的现象。通过对循环反应后的固体颗粒物进行表征分析,发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒比表面积由 16.0 m^2/g 降至 9.9 m^2/g , $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒粒径由 6.2 $\mu\text{m}/5.3\sim 11.1 \mu\text{m}$ 增加至 14.7 $\mu\text{m}/17.6 \mu\text{m}$,同时 X 射线衍射法分析后确认无定型成分比例显著增加,这一结果验证了反应物团聚现象的存在,并指出该现象是制约气-固反应速率的首要因

素。这同时也预示随着反应物用量的增加,聚集现象极有可能进一步恶化,对CaO/Ca(OH)₂体系的工业级应用造成了很大的阻碍。

中国科学院工程热物理研究所 Xu 等^[13]首次利用反应分子动力学模拟研究发现CaO/Ca(OH)₂中Ca(OH)₂颗粒比CaO颗粒结块速度快得多,而H₂O的存在可以加速CaO颗粒的聚集,这表明Ca(OH)₂脱水过程是影响热化学储热系统循环稳定性的主要控制步骤,且反应物颗粒的团聚对循环稳定性有显著的副作用。

华南理工大学 Dai 等^[14]基于实验室级别(约为20 g)的固定床反应器,进行了20次CaO/Ca(OH)₂吸/放热反应循环试验,反应的脱水温度越高,脱水速度越快。而在水化过程中,反应器内温度先快速升高,然后降低,最终达到稳定。随着循环反应次数的增加,总的热输出功率不断降低。同时通过检查20次循环反应后的反应物,发现大量团聚体(如图1所示),可以合理推论出,由于颗粒物的聚集导致反应床的渗透性变差,不仅引起了反应床的高压降,且在放热阶段阻碍了水蒸气和反应物的有效接触,导致了传热性能的下降。



图1 20次反应循环后Ca(OH)₂的团聚现象

Fig. 1 Ca(OH)₂ agglomeration after 20 reacting cycles

由于粉末状Ca(OH)₂颗粒间黏着力的影响,在实验室级别的研究中体现出较为严重团聚的现象,影响了材料的储能性能。现阶段解决团聚问题主要分为2种方法:第1种方法是通过掺杂其他物质来降低Ca(OH)₂颗粒间的范德华力,从而降低其黏合性;第2种方法是将粉末制备成球状的颗粒,以减少颗粒间的吸引力^[9]。

1.2.1 掺杂法

Roßkopf 等^[15-16]提出在Ca(OH)₂颗粒表面包裹质量分数为0.5%~10.0%、粒径为7 nm的SiO₂纳米颗粒,以增强粒子表面粗糙度,减少粒子间的接触,从而抑制颗粒间的聚集效应。在实验室级别(约为60 g)的固定床反应器中进行了10次循环试验,结果

表明增加SiO₂纳米颗粒后可以有效防止反应物团聚,有效改善了反应器内的传热传质,确保了反应速率和反应转化率。且通过SEM图证实在前8个周期内的反应循环稳定性良好,纳米包裹的表面结构和涂层性能并未被破坏^[9]。但随着循环次数的持续增加,由于反应过程的高温和材料表面结构的变化,导致出现了不参与储/放热过程的副反应(产物Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂)。同时,由于反应过程中材料内部的机械应力导致包裹结构的分离,使得纳米结构在Ca(OH)₂表面堆积,显著影响了CaO/Ca(OH)₂系统的反应性能,降低了系统的循环稳定性和储热密度^[10]。因此该方法的大规模应用效果仍有待进一步研究。

上海交通大学 Yan 等^[17-18]基于密度泛函理论和热重分析试验研究发现掺杂Li的Ca(OH)₂可以显著提升吸热反应速率,其原因是通过掺杂Li离子可以显著降低吸热反应的能量势垒(从0.40 eV下降至0.11 eV),在相同温度下Ca(OH)₂的OH键更容易断裂,因此脱水速度更快,从而强化反应过程。而Mg的掺杂则对储热性能影响较小^[18]。随后,Yan 等^[19]基于实验室级别(约400 g)固定床反应器进一步验证了掺杂Li离子的Ca(OH)₂(Li/Ca物质的量比5%)能有效提升反应速率,在215 min的反应转化率接近71.1%,而相同条件下的纯Ca(OH)₂转化率仅有43.5%。但Yan 等^[19]还指出进行了循环试验后,反应物由粉末状变为黏土状,出现了聚集行为,影响了CaO/Ca(OH)₂体系的放热性能,降低了材料的循环稳定性,也从侧面表明Li离子的掺杂并不能解决CaO/Ca(OH)₂在循环反应过程的团聚问题。

中国科学院工程热物理研究所 Huang 等^[20]通过在CaO/Ca(OH)₂体系中掺杂六方晶氮化硼(最优质量分数为15.0%)提升了反应物的导热系数(室温下提升了13.0%,300℃下提升了22.9%),显著提升了吸热反应速率,储热密度超过1 000 kJ/kg。SEM图显示,在循环热重试验后,纯Ca(OH)₂倾向于形成具有致密层的大颗粒,而通过掺杂六方晶氮化硼可以使复合材料的形貌表现表现为团聚形疏松颗粒,孔隙更为明显。且经过10次循环试验后,六方晶氮化硼掺杂的反应物储热性能保持在初始状态的67%(纯物质仅有61%)。

为了改善反应物在固定床反应器中的颗粒团聚现象,同时强化反应器内部的传热和水蒸气渗透能力,日本东京工业大学 Uchiyama 等^[21]采用硅烷偶联剂对前驱体CaCO₃颗粒进行表面预处理获得了含有Ca₂SiO₄的CaCO₃颗粒样品(Si-PCC 20),样品进行脱碳反应并经过20次CaO/Ca(OH)₂吸/放热(热重)

循环试验后,发现复合材料的反应转化率在8~10个循环反应中几乎达到了100%。且硅烷偶联剂在材料表面热分解产生的硅烷氧化物和硅酸盐的存在可以防止颗粒的聚集,保持了颗粒间的蒸汽扩散率,提高了所研制材料的循环稳定性,但同时由于添加剂的存在,体系整体的储热能力有所下降。

1.2.2 粒化法

Funayama 等^[22]将高纯度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制备成圆柱形的颗粒(如图2所示,直径1.9 mm,长度2.0~10.0 mm),经过17次实验室级别(约60 g)的循环反应后,发现柱状反应物虽然在床层中部形成了部分团聚结块现象,且床层呈现净膨胀,但吸放/热反应速率和反应转化率在循环反应过程中基本保持不变,保持了较高的反应活性,验证了材料的循环稳定性。



图2 高纯度圆柱形 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒

Fig. 2 High-purity cylindrical $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles

西班牙国家研究委员会(CSIC)碳研究所 Criado 等^[23]基于微量(约3 mg)热重分析循环试验研究 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的吸/放热反应动力学。得到的试验结果与所建立的核心收缩模型符合较好。但文章还特别指出,粒化后的 CaO 颗粒在水化过程中易发生破碎(如图3所示)^[24],在反应循环中固体颗粒物细化等现象,对储能系统的循环稳定性会产生影响,需要为 CaO 颗粒寻找合适的黏合剂或支撑结构。

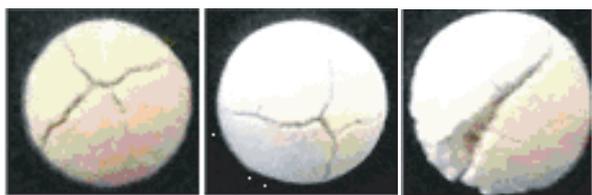


图3 CaO 粒化破碎问题

Fig. 3 Crushing problem of granulated CaO

日本东京工业大学的 Kariya 等人^[25]提出使用化学性质稳定、价格低廉、具有多孔结构的蛭石作为

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (质量分数为38.0%)的支撑结构,用来抑制聚集结块问题。通过15次循环热重试验,结果表明该方法可有效保证水蒸气在 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的高效扩散,从而对吸放热反应速率均有显著提升,且复合材料的循环转化率普遍高于纯 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 材料。但通过对循环试验后的反应物颗粒 SEM 图进行观察,可以明显发现颗粒物发生破碎,伴随着晶粒细化($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒直径从1.0~4.0 μm 细化为0.1~1.0 μm)。随后 Kariya 等^[26]又采用多孔碳化硅作为 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 载体合成复合材料(SCa,如图4右所示),不仅强化了固体反应物内部的传热,同时增强了水蒸气在反应物内部的渗透作用,使得 SCa 的平均转化率为纯净材料的1.2倍。

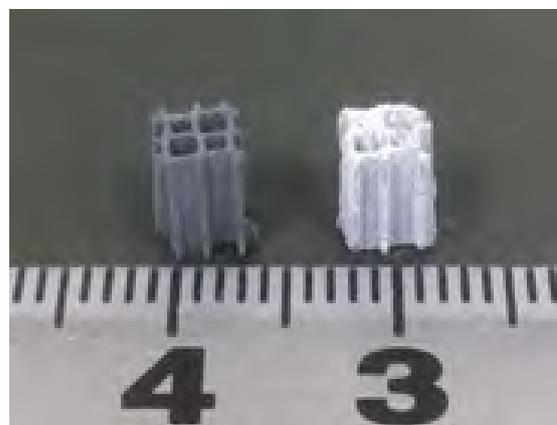


图4 多孔碳化硅(左)与 SCa(右)

Fig. 4 Silicon carbide(left) and SCa(right)

为了提升材料的机械性能,降低材料破碎的影响,Criado 等^[27-28]在 CaCO_3 中掺杂 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 作为黏合剂(Ca/Si 物质的量比为4.8~6.2)制备复合型粒化固体反应物。经过100次的循环试验后,虽然机械强度得到了较大提升(破碎强度 $>7\text{ N}$),但 CaO 水合反应转化率仅稳定在60%~70%,且随着反应循环的继续增加,材料的破碎强度也逐渐向2 N方向恶化,储能密度下降严重。同时,Criado 等^[28]指出复合材料机械性能的恶化主要是由于水化过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶粒的生长,导致颗粒各向异性膨胀,使得硅酸盐骨架断裂数量增加,材料的破碎强度降低。随着循环反应次数的增加, CaO 向 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化得越完全,破碎强度下降越明显。由此显示出该方法中机械性能和储热性能存在此消彼长的矛盾,需要限制 CaO 的转化率(转化率 $<40\%$)以提升材料的循环机械强度(破碎强度 $>28\text{ N}$)^[28]。

为避免固体反应物粒化后,在吸-放热循环反应中由于机械损耗诱发破碎的问题,希腊国家研究与技术中心(CERTH)化学过程与能源资源研究所 Sakellariou 等^[29]希望通过在 CaO 中添加 Al(物质的

量比为Ca/Al=95.0/5.0~52.0/48.0)以形成Ca/Al氧化物(Ca₃Al₂O₆与Ca₁₂Al₁₄O₃₃等),缓解循环反应中材料的破碎问题。试验结果显示,无论铝含量如何提升,在微观层面上均未对破碎现象产生实质性的改善。随后,Sakellariou等^[24-30]通过在CaO中掺混质量分数为25.0%的高岭石并进行粒化以增加机械强度。经过50~200次微量(10~15 mg)热重循环试验后,样品保持了较好的机械强度(>30 N)。通过X射线衍射(XRD)及SEM分析发现样品中出现惰性副反应产物(Ca₂Al₂SiO₇),该惰性副反应产物为主要机械强度增强剂,虽不参与反应,但会显著减少固体反应物中有效成分的质量分数(50次循环后有效储热密度已减少51%),导致CaO无法有效转化为Ca(OH)₂,进而极大降低整体储热性能。但无论是以何种成型方式形成的复合反应物颗粒,在经过多次吸/放热反应循环后均表现出了结构的不完整性,即颗粒物肿胀、颗粒表面存在裂纹等现象。

除了上述2种方式以外,德国锡根大学建筑和材料化学研究所Afflerbach等^[31]为了抑制移动床反应器中Ca(OH)₂结块问题并保证反应物的机械强度,提出了一种新型胶囊化反应物制备方法。通过使用半透型陶瓷壳包裹Ca(OH)₂(质量比Ca(OH)₂:促进剂:干陶瓷前驱粉=4:2:3),制备了一种球状核-壳型固体反应物颗粒(如图5所示)。



图5 球状核-壳型固体反应物颗粒

Fig. 5 Spherical core-shell solid reactant particles

经过10次循环热重分析试验后得出反应转化率可达到100%,且反应物机械强度得到了大幅提升(破碎强度>80 N),经过循环反应后的机械强度基本保持不变。但其单位体积储能密度仅为未改性材料的33%。

针对CaO/Ca(OH)₂化学储热体系的过程机理研究显示,该体系在实际应用过程中体现出反应物烧结、团聚成块等现象,严重影响CaO/Ca(OH)₂体系的循环储/放热性能。目前解决烧结问题的主要有控制吸热反应温度防止烧结和在烧结后缓慢水化以恢复材料性能2种方式。而针对反应物在放热过程中的团聚现象,主要有掺杂法和粒化法2种。这2种方式都在一定程度上缓解了团聚现象,但又带来了诸如材料储热密度下降、循环稳定性不高、副产物的出现及颗粒物破碎等难以避免的负面影响。

因此,接下来对CaO/Ca(OH)₂化学储热体系的

过程机理研究可以改良现有的材料合成手段,或者在现有的材料合成基础上寻求一种新的非接触性物理手段,以促进CaO/Ca(OH)₂吸/放热反应过程,抑制团聚现象的产生。

2 反应器装备研究

化学储热反应器设计研究主要基于反应动力学、流体力学、固体力学及传热学等将热化学反应过程中的“三传一反”(质量传递、动量传递、热量传递、化学反应)过程进行优化协同,从而在装备层面上实现能量高的效可靠转化与传递。现阶段,CaO/Ca(OH)₂系统的反应器主要有3类:固定床反应器、流化床反应器和移动床反应器。

2.1 固定床反应器

固定床反应器的研究主要分为2个方向:直接换热式固定床反应器和间接换热式固定床反应器。直接换热式固定床反应器指的是传热介质和蒸气直接流过固体反应物并与之发生反应。间接换热式固定床反应器又被称为填充床反应器,指的是反应物被装入反应器内,与传热流体和外部空气没有直接接触^[4]。

2.1.1 直接换热型固定床反应器

德国宇航局(DLR)热力学研究所Schaube等^[32]讨论了应用于高温太阳能光热发电储能系统的间接换热式反应器和直接换热式反应器的概念,并对两者进行了热力学分析。同时指出直接换热式反应器的优势在于利用传热流体运输气态反应物,不需要换热装置,但存在着很高的气体压力降。与此同时,反应物颗粒的稳定性也极大地影响了直接换热式反应器热输出功率。间接传热式反应器可以通过控制反应器内部压力来准确控制反应平衡温度,且传热流体的流动性能不会受到反应进程的影响。但由于固体反应物的低导热性极大地限制了间接换热式固定床反应器的传热性能,使得其输出功率和输出温度也被严重限制,故设计过程中必须考虑到反应器截面积和长度的比例以保证传热性能(即反应器足够长且床层厚度足够小)。随后,Schaube等^[32-33]同时基于有限元分析和相应试验基础,建立了直接换热式反应器的一维模型和二维模型,预测数据与试验结果拟合较好,但Schaube等^[33]特别指出,床层内的反应物团聚现象对反应有极大的限制,需要对模型进行修正。

由于直接式固定床反应器在应用过程中具有多物理场强耦合过程,为了推动这一技术的工业应用,德国赫姆霍尔兹联合会(UFZ)环境研究中心Nagel等^[34]基于热力学原理和多孔介质理论,从理

论上推导了多孔固体中多组分可压缩气体流动的宏观模型,并给出了气固两相均有温度场时发生反应的有限元计算方法。Shao 等^[35]将 Nagel 等^[34]开发的模型应用到 OpenGeoSys 软件之中,用于再现 CaO/Ca(OH)₂反应体系的吸放/热反应循环,以验证该模型捕捉反应器内多物理场强耦合的能力。通过模拟结果提出降低固体反应物的孔隙率可以增大床层的储能密度,但同时会降低水蒸气渗透率,从而限制了反应速率和转化率;而增大固体颗粒的粒径可以增加水蒸气的渗透率,但同时又会降低反应器内的传热能力。随后,Nagel 等^[36]又开发了一种简化的反应动力学模型,用以模拟直接换热式固定床反应器内 CaO/Ca(OH)₂体系的单向反应和循环反应性能。模拟结果与之前的模型非常相似。

德国斯图加特大学 Seitz 等^[37]建立了一个直接换热式固定床反应器模型,用以研究 CaO/Ca(OH)₂系统在吸/放热反应中表现的体积变化对反应性能的影响。研究表明,孔隙率的变化和水蒸气渗透率的变化对反应性能都有显著的影响。同时指出孔隙率变化是对水蒸气渗透率变化起决定性作用的因素。

虽然直接换热型固定床反应器直接利用传热流体输送气态反应物,不需要换热器的这一特点降低了反应设备的成本,而且通过控制反应器内部压力可以准确控制反应温度,但在反应气体通过反应器后降压大,严重限制了反应器热输出功率和输出温度,同时对固体反应物的孔隙率和水蒸气渗透率要求很高。这些不利因素使得直接换热型固定床反应器难以得到大范围的工业化应用。

2.1.2 间接换热型固定床反应器

德国宇航局(DLR)热力学研究所 Schmidt 等^[38]基于板式换热器设计了中试级别(约 20.00 kg)间接传热的岔流板式反应器(如图 6 所示),经过 10 次 CaO/Ca(OH)₂循环储/释热试验后,结果表明:吸热反应过程中,转化率在反应初始阶段较高但最后缓慢下降至反应结束,反应时间(6 h)内平均转化率为 77.0%,主要原因为固体反应物聚集结块现象阻碍了反应高效进行。放热反应过程相对较快(100~150 min),转化率为 76.5~78.0%。这一结果清晰表明放热性能受到吸热性能的显著制约。吸热反应速率低、转化率低是整个储/放热循环的制约因素,其根本原因极有可能仍是粉体聚集导致阻碍反应进一步进行。同时,也指出吸/放热反应过程中的汽化潜热如果不能通过系统集成有效利用,则最多会导致 40%的储热能力无法利用。

随后 Schmidt 等^[39-40]针对固体反应物内部低渗

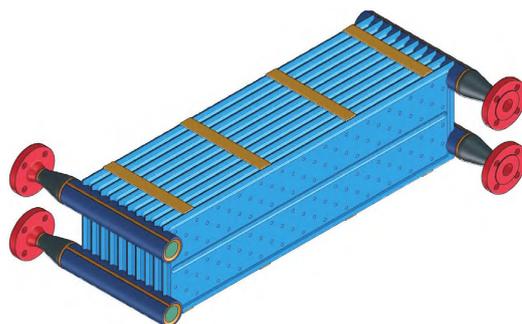


图 6 间接传热的岔流板式反应器示意

Fig. 6 Sketch of a cross-flow plate reactor for indirect heat transfer

透率和低导热率的问题重新设计了一种实验室级别(2.40 kg)固定床反应器(如图 7 所示),通过调节操作压力(4~470 kPa)获得了不同温度条件下(280~600 °C)的吸/放热性能:反应时间随压力升高而缩短(140~60 min),转化率可达到 90.0%~95.0%。值得注意的是,试验后打开反应器仍可观察到固体反应物存在明显的聚集成块现象,反应床体积因此出现收缩。



图 7 实验室级别的间接换热式反应器

Fig. 7 Lab-grade indirect heat transfer reactor

美国利哈伊大学工程与应用科学学院 Ranjha 等人^[41]建立了间接换热的岔流板式固定床反应器的三维模型,利用 COMSOL 模拟了反应器之内 CaO/Ca(OH)₂吸/放热反应的多物理场耦合过程,模拟结果与之前的试验吻合程度较好。同时,文章还指出阻碍单个反应器模块尺寸的两大限制因素为反应床内的低导热性和低孔隙率。

西安交通大学 Wang 等^[42]对间接式圆筒形反应器内的 CaO/Ca(OH)₂脱水过程进行了模拟,建立了多孔反应物脱水过程的物理化学模型。为了改善反应器内的反应输运过程,在反应器内部嵌入了高导热、高渗透的多孔通道。数值计算结果显示高渗透的多孔通道一方面可以成为蒸汽的排出通道,将反应推向脱水方向,另一方面多孔通道的高导热系数也增强了局部换热,从而加速了脱水反应。通过选择合适的多孔通道结构和尺寸,最多可将脱水反应速率增大 1 倍以上。除此以外,他们还着重强调了反应器内的传热慢是脱水反应的一大制约因素。

虽然固定床反应器结构简单且操作简单,但由于其过程的不连续性,需要使用更大的热交换面来

获得更大的存储容量。因此,固定床反应器的成本随着存储容量的增加而增加,这与CaO/Ca(OH)₂体系的低成本特性矛盾。为了将换热面积与储热能力分离,同时得到连续的操作过程,国内外学者开始了对流化床和移动床的研究。

2.2 流化床反应器

西班牙国家研究委员会(CSIC)碳研究所 Criado 等^[42]基于之前研究的CaO/Ca(OH)₂吸/放热反应动力学模型,提出了一种利用蒸汽作为流化气体的流化床反应器模型,并将该储能模型应用到热输出功率为100 MWt的案例中,评估其主要的工艺性能。分析结果表明,该储能模型的有效储能密度为260 kW·h/m³,最大净效率为63%。随后,Criado 等^[43-44]基于前期的反应动力学模型,开发了一款间歇式流化床反应器,并对CaO/Ca(OH)₂体系的吸/放热反应进行了实验室级别(1.50~3.50 kg)的研究,同时建立了1D鼓泡反应器模型来对试验结果进行辅助解释。试验结果显示,放热反应的实际速率仅为(热重分析试验)参考值^[23]的1/5,而吸热反应实际速率则与参考值近似。这一结果极有可能是由于在反应物制备阶段,为提升CaO的机械强度而进行了高温煅烧,导致氧化钙颗粒烧结,影响了放热反应速率。针对试验中所出现的问题,Roug 等^[45]重新设计了一种连续式流化床反应器(直径为108 mm,高度为780 mm),对CaO/Ca(OH)₂体系进行了中试级别的吸/放热反应研究,并建立了流化床反应器模型,验证了利用流化床反应器进行热化学储能的CaO/Ca(OH)₂水化/脱水化学循环的可行性。同时,所建立的模型很好地预测了流化床反应器在动态条件下(反应条件阶跃、稳态运行和反应物质量流量突变)的反应器运行模式。

法国国家科研中心(CNRS)化学工程实验室的Pardo等研究人员^[46]通过在粒径为4.0 μm的商业化Ca(OH)₂颗粒中掺混质量分数为70.0%的Al₂O₃颗粒(流化粒子)及借助流化气体(氮气)可实现流化反应,基于循环流化床反应器(约1.93 kg)进行了50次吸放热反应循环试验,结果表明:反应速率得到显著提升(吸热反应51 min转化率达到90%、放热反应28 min转化率达到99%),平均储热密度达到156 kW·h/m³ Ca(OH)₂。

德国慕尼黑工业大学的Angerer等^[47]针对CaO/Ca(OH)₂吸/放热反应,提出了一种MW级的新型流化床反应器(如图8所示,图中:Heat transfer probe为传热探头;Thermocouple为热电偶),并结合前期的试验数据利用MATLAB进行反应器的建模。为使反应器截面上的气流均匀化,在反应器中安装筛

板,同时筛板上的喷嘴还可诱导产生高速的湍流态气体,减少窜流和团聚。除此以外还在反应床层内增设了换热管束,在不影响流态化的前提下尽可能增强传热。同时,模拟结果还显示,在工业级的反应器中,流化床与传热工质间的传热对反应器性能的影响最大,实质上控制了反应进程。这与之前Criado 等^[26-27]在实验室级别的研究有很大不同。

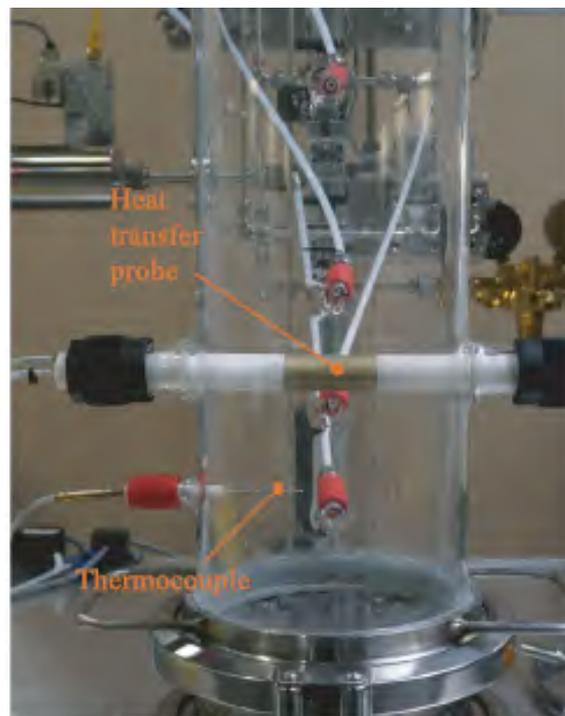


图8 带筛板的新型流化床

Fig. 8 A new fluidized bed with sieve plate

虽然通过使用流化床反应器可以起到强化反应的作用,同时很好地解决了固定床反应器的不连续操作问题,将换热面积大小与储热能力很好的分离开,但流化床反应器缺点包括:需要流化气体、消耗流化粒子、需要分离单元、运行与投资成本高(相对于固定床反应器)。另外,所添加的惰性流化粒子占据了大部分质量从而极大降低了有效反应成分质量分数。因此,对流化床反应器下一步的研究应着眼于提升CaO/Ca(OH)₂与传热流体间的传热能力。还需进一步确定理想的流态化条件,以便在最大限度传热的同时减少损耗,降低运行成本,提升储热能力。

2.3 移动床反应器

德国宇航局(DLR)热力学研究所Schmidt等^[48-49]基于列管式换热器设计了实验室级别(1.50~2.20 kg)的移动床反应器(如图9所示,图中:左为壳侧传热流体(HTF)流动示意图(左右箭头)和反应器管中的存储材料(上下箭头);右为列管式移动床反应器的三维图;material flow为物质流;baffle plate为

挡板; encapsulated granules 为封装颗粒), 分别对陶瓷封装的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CaO 质量分数为 39.0%) 颗粒和 Al_2O_3 纳米结构包裹的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数为 90.0%) 颗粒进行了 6 次储/放热循环试验, 并与未改性的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒进行对比。

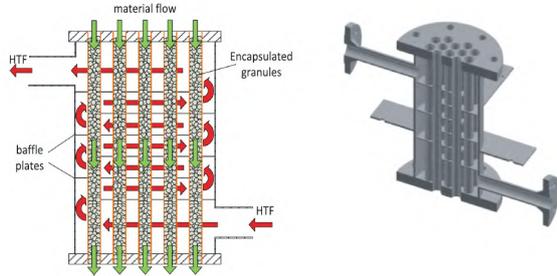


图 9 列管式移动床反应器

Fig. 9 Tubular moving-bed reactor

试验结果显示, 陶瓷封装的颗粒在经过吸/放热反应循环后表现出了良好的流动性, 但在反应器的操作条件下, 材料整体反应性能下降, 储热密度在 $170.5 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$, 循环转化率仅为 56.0%~74.0%, 且在循环反应后陶瓷颗粒表面出现了大量裂纹, 部分颗粒出现了大面积的缺失, 这一现象与之前的热重分析试验表现出了较大的差距。而 Al_2O_3 纳米结构包裹的颗粒表现出了更好的循环反应性能, 储热密度与未改性的纯净材料相近, 约为 $284 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$, 循环转化率基本大于 90.0%, 但由于在反应中的聚集现象导致材料的流动性下降, 出现堵塞管道的现象, 将会对移动床的连续运行造成一定的影响。同时, 未改性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 一般经过 1 次反应循环就能观察到颗粒破碎细化的现象, 但在 6 次循环反应结束后, Al_2O_3 包裹的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒形状仍然保持完好, 且表面的纳米结构保留得较好, 这大大增强了颗粒结构的稳定性。

在移动床反应器中, 存储材料在反应时才通过换热面, 从而允许连续操作, 克服了固定床反应器的不足。但此类型的反应器在实际应用中还存在着许多问题。如在移动床反应器内部, 材料的导热系数低, 且在反应进程中伴随着较为严重的团聚结块现象。同时, 粉末材料的聚集现象导致床层内流动性较差, 对连续操作的进行不利。因此接下来对移动床反应器的研究应着眼于对反应器内部结构的改善以强化传热, 同时研发更适合应用于移动床反应器的 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 材料合成方式以强化反应, 降低聚集现象对反应的不利影响。

3 系统集成研究

化学储热系统集成研究主要基于反应热力学、工程热力学等将热化学反应过程中储存/释放的热

量与热力系统进行能量总量、能量品位及相应的运行策略之间的优化匹配与集成, 从而在系统层面实现能量的高效转化、存储及利用。

德国宇航局(DLR)热力学研究所 Schmidt 等^[40]通过较大参数范围条件(4~470 kPa, 280~600 °C)下实验室级别固定床反应器试验研究了 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸/放热反应并得出相应的试验特征。基于试验数据, 建立了 300 MWt CSP 系统集成 15 h 储热的系统模型, 模拟了不同操作条件下的储能效率。分析表明, 当放热阶段产生的蒸汽的热量也集成到朗肯蒸汽循环中时, 储能效率可达到 87%。

法国国家研究中心(CNRS)热能实验室 Pelay 等^[50]基于能量和焓分析, 对理想工况下的不同 CSP 系统集成 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 储热的方案进行研究。通过将热化学储能系统与朗肯循环耦合, 确定了不同集成方案在储/放热阶段的工作条件和配置条件。分析表明, 基于透平的集成方案焓效率(焓效率是收益焓与支付焓的比值)最高(52.0%), 而基于热量(49.0%)和质量(48.0%)的集成方案焓效率略低。而对于整体效率而言, 基于透平的集成方案整体效率(39.2%)优于基于热量(35.8%)与质量(34.9%)的集成方案。进一步提出基于透平的集成方案是最好的选择。其中, 焓效率和整体效率的计算方法如式(2)、式(3)所示。

$$\eta_{\text{Rankine}} = \frac{(W_{\text{T,C}} - W_{\text{P,C}})H_c + (W_{\text{T,D}} - W_{\text{P,D}})t_D}{(Q_{\text{SC}} + Q_{\text{R}})t_c}, \quad (2)$$

$$\eta_{\text{Global}} = \frac{(W_{\text{T,C}} - W_{\text{P,C}} - W_{\text{CP,C}})t_c}{(Q_{\text{SC}} + Q_{\text{R}})t_c} + \frac{(W_{\text{T,D}} - W_{\text{P,D}} - W_{\text{CP,D}})t_D}{(Q_{\text{SC}} + Q_{\text{R}})t_c}, \quad (3)$$

式中: W_{T} 为汽轮机产生的能量, W ; W_{P} 为泵消耗的能量, W ; Q_{SC} 为朗肯循环中蒸汽发生器消耗的能量, W ; Q_{R} 为热化学反应器消耗的能量, W ; W_{CP} 为压缩机消耗的能量, W ; t 为时长, h ; 下脚标 C 和 D 分别表示储能和释能阶段。

随后, Pelay^[51]进一步选择典型夏季日、冬季日和连续运行等 3 种实际工况(基本连续生产工况和峰值生产工况), 对不同 CSP 系统集成 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 储热的方案进行能量和焓分析。分析指出, 集成热化学储能系统可以使 CSP 电厂整体效率提升 10.00% 以上。同时, 基于透平的集成方案具有最高的全年运行效率(夏季 31.39%, 冬季 31.96%), 并能使 CSP 电厂名义功率在 1 h 内提升 10 倍, 但由于系统中的空气压缩机耗电量较高, 导致整体效率较

低(17.89%)。

针对CaO/Ca(OH)₂化学储热体系的系统集成研究目前相对较少,主要基于能量和焓分析,对理想工况下CSP电厂效率进行研究。现有分析表明,通过集成热化学储能系统可有效提升CSP电厂效率。在未来的系统集成研究中应增加变工况下能量和焓分析。此外,建议进行经济性评估,以进一步确定热化学储能系统集成概念的可用性和经济效应。

4 结论与展望

近年来,CaO/Ca(OH)₂体系以其反应动力学、安全性高、成本低等优越特性,从众多化学储热技术中脱颖而出。本文从过程机理研究、反应器装备研究和系统集成研究等3个方面对CaO/Ca(OH)₂体系的发展进行了综述,得出了以下结论。

(1)目前对CaO/Ca(OH)₂化学储热体系的研究主要集中在过程机理层面,接下来的研究应着重于设计和改良反应器装备以达到工业级的需求,同时要求在系统集成层面的研究中增加经济性分析。

(2)虽然CaO/Ca(OH)₂体系具有诸多优点,但在实验室级别的循环反应中也出现了诸如反应物颗粒烧结、聚集结块等现象。通过掺杂法和粒化法缓解聚集结块问题的同时会带来材料储热密度下降、副产物的出现及颗粒物破碎等难以避免负面影响。未来的研究应着眼于对现有材料合成手段的改良和寻求一种新的非接触性物理手段,以抑制团聚现象的产生。

(3)现阶段应用于CaO/Ca(OH)₂体系的反应器主要分为固定床、流化床和移动床反应器3种。固定床反应器由于其过程的不连续性导致储热能力与换热面积难以分离,不适合大范围的工业级应用。流化床和移动床反应器很好地解决了连续反应的问题,但在其应用过程中也出现了诸多问题。因此,对流化床反应器下一步的研究应着眼于提升CaO/Ca(OH)₂粉体与传热流体间的传热能力,进一步确定理想的流态化条件,以便在最大限度传热的同时减少损耗,降低运行成本,提升储热能力。对移动床反应器的研究应着眼于对反应器内部结构的改善以强化传热,同时研发更适合应用于移动床反应器的CaO/Ca(OH)₂材料合成方式以强化反应,降低聚集现象对反应的不利影响。

参考文献:

- [1]PRIETO C, COOPER P, FERNANDEZ A I, et al. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrating solar power plants [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 909-929.
- [2]LIU D, LONG X F, LOU B, et al. Progress in thermochemical energy storage for Concentrating Solar Power: A review [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42: 4546-4561.
- [3]QURESHI Z A, ALI H M, KHUSHNOOD S. Recent advances on thermal conductivity enhancement of phase change materials for energy storage system: A review [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 838-856.
- [4]WANG M, CHEN L, HE P, et al. Numerical study and enhancement of Ca(OH)₂/CaO dehydration process with porous channels embedded in reactors [J]. *Energy*, 2019, 181: 417-428.
- [5]CRIADO J M, MACIAS M, MACIAS-MACHN A. Analysis of the system CaO/CO₂/H₂O for storage of solar thermal energy [J]. *Solar Energy*, 1992, 49: 83-86.
- [6]GALWEY A K, LAVERTY G M. A kinetic and mechanistic study of the dehydroxylation of calcium hydroxide [J]. *Thermochim Acta*, 1993, 228: 359-378.
- [7]KATO Y, YAMASHITA N, KOBAYASHI K, et al. Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump [J]. *Applied Thermal Engineering*, 1996, 16: 853-862.
- [8]YAN J, ZHAO C Y, PAN Z H. The effect of CO₂ on Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂ thermochemical heat storage systems [J]. *Energy*, 2017, 124: 114-123.
- [9]YAN J, ZHAO C Y, XIA B Q, et al. The effect of dehydration temperatures on the performance of the CaO/Ca(OH)₂ thermochemical heat storage system [J]. *Energy*, 2019, 186: 115837.
- [10]XIA B Q, PAN Z H, YAN J, et al. Mesoscopic exploration on mass transfer in porous thermochemical heat storage materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 135: 52-61.
- [11]SCHAUBE F, KOCH L, RNER A W, et al. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)₂ at high H₂O partial pressures for thermochemical heat storage [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 538: 9-20.
- [12]SCHAUBE F, KOHZER A, WÖRNER A, et al. De- and rehydration of Ca(OH)₂ in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part A: Experimental results [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91: 856-864.
- [13]XU M, HUAI X, CAI J. Agglomeration behavior of calcium hydroxide/calcium oxide as thermochemical heat storage material: A reactive molecular dynamics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 3025-

- 3033.
- [14] 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.
- [15] ROBKOPF C, HAAS M, FAIK A, et al. Improving powder bed properties for thermochemical storage by adding nanoparticles [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 86: 93–98.
- [16] ROBKOPF C, AFFLERBACH S, SCHMIDT M, et al. Investigations of nano coated calcium hydroxide cycled in a thermochemical heat storage [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 97: 94–102.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] HUANG C, XU M, HUAI X. Experimental investigation on thermodynamic and kinetic of calcium hydroxide dehydration with hexagonal boron nitride doping for thermochemical energy storage [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 206: 518–526.
- [21] UCHIYAMA N, TAKASU H, KATO Y. Cyclic durability of calcium carbonate materials for oxide/water thermochemical energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 160: 113893.
- [22] FUNAYAMA S, TAKASU H, ZAMENGO M, et al. Performance of thermochemical energy storage of a packed bed of calcium hydroxide pellets [J]. *Energy Storage*, 2019, 1: e40.
- [23] 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: 12594–12601.
- [24] SAKELLARIOU K G, CRIADO Y A, TSONGIDIS N I, et al. Multi-cyclic evaluation of composite CaO -based structured bodies for thermochemical heat storage via the $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaction scheme [J]. *Solar Energy*, 2017, 146: 65–78.
- [25] KARIYA J, RYU J, KATO Y. Development of thermal storage material using vermiculite and calcium hydroxide [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 94: 186–192.
- [26] KARIYA J, KATO Y. Development of thermal energy storage material using porous silicon carbide and calcium hydroxide [J]. *Energy Procedia*, 2017, 131: 395–406.
- [27] CRIADO Y A, ALONSO M, ABANADES J C. Composite material for thermochemical energy storage using $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 9314–9327.
- [28] 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.
- [29] SAKELLARIOU K G, KARAGIANNAKIS G, CRIADO Y A, et al. Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in Concentrating Solar Power plants [J]. *Solar Energy*, 2015, 122: 215–230.
- [30] SAKELLARIOU K G, TSONGIDIS N I, KARAGIANNAKIS G, et al. Shortlisting of composite CaO -based structured bodies suitable for thermochemical heat storage with the $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaction scheme [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31: 6548–6559.
- [31] AFFLERBACH S, KAPPES M, GIPPERICH A, et al. Semipermeable encapsulation of calcium hydroxide for thermochemical heat storage solutions [J]. *Solar Energy*, 2017, 148: 1–11.
- [32] SCHAUBE F, WÖRNER A, TAMMER R. High temperature thermochemical heat storage for Concentrating Solar Power using gas-solid reactions [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2011, 133: 031006.
- [33] 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: 865–873.
- [34] NAGEL T, SHAO H, SINGH A K, et al. Non-equilibrium thermochemical heat storage in porous media: Part 1 — Conceptual model [J]. *Energy*, 2013, 60: 254–270.
- [35] SHAO H, NAGEL T, ROBKOPF C, et al. Non-equilibrium thermo-chemical heat storage in porous media: Part 2 — A 1D computational model for a calcium hydroxide reaction system [J]. *Energy*, 2013, 60: 271–282.
- [36] NAGEL T, SHAO H, ROBKOPF C, et al. The influence of gas-solid reaction kinetics in models of thermochemical heat storage under monotonic and cyclic loading [J]. *Applied Energy*, 2014, 136: 289–302.
- [37] 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.
- [38] SCHMIDT M, SZCZUKOWSKI C, ROBKOPF C, et al. Experimental results of a 10 kW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide

[J].Applied Thermal Engineering, 2014, 62: 553–559.

[39]SCHMIDT M, GUTIERREZ A, LINDER M. Thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)₂ — Experimental investigation of the thermal capability at low vapor pressures in a lab scale reactor[J].Applied Energy, 2017, 188: 672–681.

[40]SCHMIDT M, LINDER M. Power generation based on the Ca(OH)₂/CaO thermochemical storage system — Experimental investigation of discharge operation modes in lab scale and corresponding conceptual process design[J]. Applied Energy, 2017, 203: 594–607.

[41]RANJHA Q, OZTEKIN A. Numerical analyses of three-dimensional fixed reaction bed for thermochemical energy storage[J].Renewable Energy, 2017, 111: 825–835.

[42]CRIADO Y A, ALONSO M, ABANADES J C, et al. Conceptual process design of a CaO/Ca(OH)₂ thermochemical energy storage system using fluidized bed reactors[J].Applied Thermal Engineering, 2014, 73: 1087–1094.

[43]CRIADO Y A, HUILLE A, ROUG S, et al. Experimental investigation and model validation of a CaO/Ca(OH)₂ fluidized bed reactor for thermochemical energy storage applications[J].Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1194–1205.

[44]ROUG S, CRIADO Y A, HUILLE A, et al. Proof of concept of the CaO/Ca(OH)₂ reaction in a continuous heat-exchanger BFB reactor for thermochemical heat storage in CSP plants[J]. American Institute of Physics, 2017, 1850: 090005.

[45]ROUG S, CRIADO Y A, SORIANO O, et al. Continuous CaO/Ca(OH)₂ fluidized bed reactor for energy storage: First experimental results and reactor model validation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 844–852.

[46]PARDO P, ANXIONNAZ M Z, ROUG S, et al. Ca(OH)₂/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage[J].Solar Energy, 2014, 107: 605–616.

[47]ANGERER M, BECKER M, RZSCHEL S H, et al. Design of a MW-scale thermo-chemical energy storage reactor[J].Energy Reports, 2018, 4: 507–519.

[48]COSQUILLO M A, AFFLERBACH S, LINDER M, et al. Experimental analysis of encapsulated CaO/Ca(OH)₂ granules as thermochemical storage in a novel moving bed reactor [J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 169: 114961.

[49]SCHMIDT M, GOLLSCH M, GIGER F, et al. Development of a moving bed pilot plant for thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)₂ [C]. Solarpaces: International Conference on Concentrating Solar Power & Chemical Energy Systems. AIP Publishing LLC, 2016.

[50]PELAY U, LUO L, FAN Y, et al. Integration of a thermochemical energy storage system in a Rankine cycle driven by concentrating solar power: Energy and exergy analyses[J].Energy, 2019, 167: 498–510.

[51]PELAY U, LUO L, FAN Y, et al. Dynamic modeling and simulation of a concentrating solar power plant integrated with a thermochemical energy storage system[J].Journal of Energy Storage, 2020, 28: 101164.

(本文责编:白银雷)

作者简介:

徐其利(1999—),男,湖南衡阳人,在读硕士研究生,从事热化学储能技术研究工作。

孙杰*(1982—),男,河南郑州人,研究员,博士生导师,工学博士,从事太阳能热利用关键技术与系统集成研究工作 (E-mail:sunjie@xjtu.edu.cn)。

广告索引

郑州科润机电工程有限公司	(后插 1)	华电通用轻型燃机设备有限公司	(后插 9)
华电水务科技控股有限公司(跨版)	(后插 2,3)	华电郑州机械设计研究院有限公司(跨版)	
华电环保系统工程有限公司(跨版)	(后插 4,5)	(后插 10,11)
华电新能源技术开发公司	(后插 6)	郑州科源耐磨防腐工程有限公司(跨版)	(后插 12,13)
国家能源生物燃气高效制备及综合利用技术		华电重工股份有限公司(跨版)	(后插 14,封三)
研发(实验)中心	(后插 7)	华电郑州机械设计研究院有限公司.....	(封底)
华电分布式能源工程技术有限公司	(后插 8)		