

文章编号: 1006-3080(2025)01-0001-09

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240318001

颗粒尺度对 CaO 颗粒团簇水合反应的传质影响

顾屹仕^{1,2}, 沈中杰^{1,2}, 袁鼎轩^{1,2}, 程玉祥^{1,2}, 王景效^{1,2}, 吕凤³, 万大阳⁴,
高永川⁴, 段乐章⁴, 刘海峰^{1,2}

(1. 华东理工大学国家能源煤气化技术研发中心, 上海 200237; 2. 上海市煤气化工程技术研究中心, 上海 200237; 3. 瑞切儿石化工程(上海)有限公司, 上海 200233;
4. 洛阳瑞昌环境工程有限公司, 河南洛阳 471003)

摘要:传质是影响 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 热化学储热体系能量存储与释放的关键因素。本文考察了 3 种不同粒径 (100、50、25 μm) 的 CaO 颗粒团簇在水合过程中的粒径、比表面积和孔隙率等尺度效应对传质效率的影响。在水合阶段, 相比于水合反应前, 不同粒径 CaO 颗粒团簇的粒径减小、比表面积增大、孔隙率降低, 原先离散的 CaO 颗粒由于尺度效应更易聚集成团簇, 阻碍了传质效率。与初始状态 ($t=10\text{ min}$) 相比, 在反应后期 ($t=50\text{ min}$), 随着水合转化率的提高, 3 种不同粒径 (100、50、25 μm) 的 CaO 颗粒其团聚作用力分别降低了 27.01%、32.62% 和 42.61%, 气体有效扩散率分别下降了 14.24%、12.40% 和 11.09%, 表观反应速率分别降低了 78.99%、76.80% 和 76.20%。小粒径颗粒虽然更易聚集成团簇, 但是由于小粒径颗粒具有较高的气体有效扩散率, 加强了反应过程中的传质效率, 因此表现出更高的水合能力。本文基于随机孔隙模型修正和量化了颗粒间团聚行为与气体有效扩散率对表观反应速率的协同影响。

关键词: CaO; 颗粒尺度; 水合反应; 气体有效扩散率; 团聚行为

中图分类号: TB303

文献标志码: A

随着国家“碳达峰”、“碳中和”政策的实施^[1], 可再生能源, 如太阳能、风能和地热能等, 成为发电和减少碳排放的关键方案, 但系统发电量和效率受限于间歇性和季节性^[2], 无法持续提供稳定的能量输出。可再生能源结合储能技术可以为能源体系提供连续性和稳定性^[3], 有效促进能源体系低碳化、绿色化, 对我国实现“双碳”目标将发挥关键作用^[4]。热化学储能是解决上述问题最具规模应用前景的储能技术之一, 它将太阳光热、地热以及工业余热等储存起来^[5], 可以有效解决由于时间和空间引起的热能供需不匹配造成的限制^[2]。其中, $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 热化学储能循环体系因具有高蓄热能力、适宜的操作温度、原料易得、成本低廉等优点成为目前储能领域的研究热点^[6-8]。

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 的反应活性、动力学和传质研究

对热化学储能循环系统的运行效率至关重要, 近年来, 研究人员利用仿真和实验方法对其进行了大量的研究^[9-13]。Bian 等^[9]研究了流态化过程中不同初始粒径 CaO 颗粒对水合反应的影响, 结果表明, 随着 CaO 颗粒的初始粒径增加, 水合速率降低, 但是初始粒径的变化对 CaO 颗粒的最终水合转化率影响不大。Dai 等^[11]对 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 热化学储能循环体系连续进行 20 次脱水-水合循环试验, 结果表明, 颗粒间在循环过程中的团聚阻碍了传热和传质效率, 导致吸热量-放热量随循环次数的增加而减小。Schaube 等^[12]在固定床反应器中进行 25 次脱水-水合循环试验, 使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的比表面积从 16.0 m^2/g 降低至 9.9 m^2/g , 使 CaO 颗粒的比表面积从 34 m^2/g 增加至 37 m^2/g , 但是他们并没有进一步研究比表面

收稿日期: 2024-03-18

基金项目: CO_2 与成型吸附材料能质传递强化技术研究(2023YFB4104003-02)

作者简介: 顾屹仕(1997—), 男, 上海人, 硕士生, 主要研究方向为钙基热化学储能的基础研究。E-mail: Y82210024@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 沈中杰, E-mail: zjshen@ecust.edu.cn

引用本文: 顾屹仕, 沈中杰, 袁鼎轩, 等. 颗粒尺度对 CaO 颗粒团簇水合反应的传质影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(1): 1-9.

Citation: GU Yishi, SHEN Zhongjie, YUAN Dingxuan, et al. Mass Transfer Impact of Particle Scale on the Hydration Reaction of CaO Particle Clusters[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(1): 1-9.

积变化对 CaO 颗粒水合阶段传质效率的影响,而深入研究颗粒尺度效应对 CaO 颗粒团簇水合反应的传质影响确有必要。

通过优化反应器结构,应用具有高热导率、高渗透性的多孔通道,可显著提高反应效率^[14-15]。Wang 等^[16]提出了板针翅片沉降结构的反应器,多层结构的反应器有利于物料的合理分布,有效改善了传统反应器中存在的堆积阻塞蒸汽的现象以及反应器内压力分布不均匀等问题^[17]。此外,许多研究结果表明元素掺杂和纳米结构添加剂的加入是优化储能材料传质效率的有效途径^[18-21]。选择半透性的多孔陶瓷壳,形成陶瓷-CaO 结构,有利于水蒸气分子在 CaO 颗粒水合阶段的扩散^[21]。

由于脱水/水合循环反应过程中颗粒孔道结构发生变化,导致颗粒粉化,无法满足长期运行的稳定性要求。先前的研究表明^[22],CaO 颗粒的水合过程是一个动态变化过程,颗粒在水合阶段容易团聚成簇,产物与反应物因摩尔体积差异所引起的尺度效应对传质影响显著。本文以颗粒团簇为研究对象,采用高温管式炉热态实验平台进行 CaO 颗粒团簇的水合实验。通过多功能粒径及粒形分析仪(Camsizer XT 型,德国 RETSCH Technology 公司)、物理吸附仪(BET, ASAP 2460 型,美国 Micro-meritics 公司)以及扫描电子显微镜(SEM, SUI510 型,日本日立公司)获得反应过程中粒径、比表面积、孔隙率以及表面形貌等颗粒尺度变化规律,基于随机孔隙模型对变化曲线进行修正,并结合气体有效扩散率与颗粒间团聚力等理论分析,研究水合过程中尺度效应对传质机制的影响,对于 Ca(OH)₂/CaO 热化学储能循环体系的工业化应用有着重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

选用 3 种表面积平均粒径 (d_{32}) 分别为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒(分别命名为样品 1、样品 2、样品 3,杭州宏鑫钙业有限公司)作为原料。图 1 示出了采用多功能粒径及粒形分析仪测定的 3 种样品的颗粒累积粒径分布;表 1 示出了采用 X 射线荧光仪(XRF,英国 Malvern Panalytical Ltd 公司)测定的样品的化学成分,可以看到原料纯度 $\geq 91\%$,含少量 Mg、Si、Al、Fe 等杂质元素。

1.2 实验条件与方法

通过高温管式炉热态实验平台结合多功能粒径及粒形分析仪和物理吸附仪研究不同粒径 CaO 颗粒

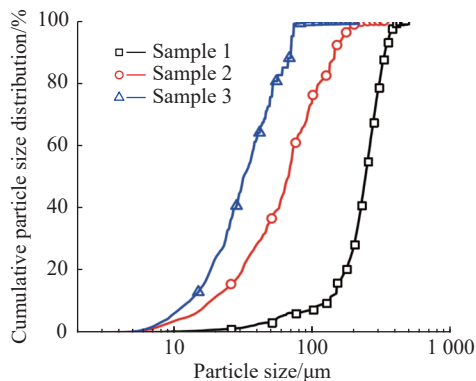


图 1 样品颗粒累积粒径分布

Fig. 1 Cumulative particle size distribution of samples

表 1 样品化学成分

Table 1 Chemical composition of samples

Sample	w/%					
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Others
1	91.61	5.06	1.31	0.50	0.60	0.92
2	91.84	5.89	1.18	0.44	0.47	1.18
3	91.27	5.03	1.37	0.53	0.47	1.33

团簇在水合过程中的颗粒尺度效应作用对传质特性的影响。图 2(a) 是高温管式炉热态实验平台装置示意图,主要由反应管和水蒸气发生器两部分组成。反应管是一种耐高温($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$)石英管,长度为 50 cm。实验开始前,先以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将炉温升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,并持续通入 N_2 ,流量设置为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。待炉温升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 后停止通入 N_2 ,同时开始通入水蒸气,流量设置为 $1\text{ L}/\text{min}$ 。图 2(b) 所示是盛放样品的铂网吊篮,每次实验取少许 CaO 颗粒(总质量为 1 g)均匀平铺在铂网上,随后将吊篮放入 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的炉内,等待不同反应时间(10、20、30、40、50 min)后取出

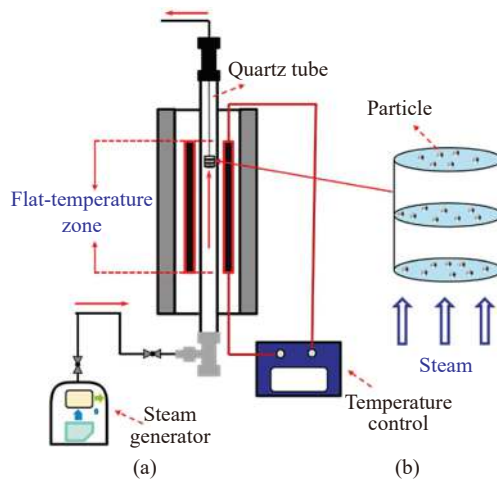


图 2 高温管式炉 (a) 和吊篮 (b)

Fig. 2 High temperature tube furnace (a) and basket (b)

样品,每组实验重复3次。CaO颗粒团簇的水合转化率(X_{hy})可通过式(1)计算。

$$X_{hy} = \frac{56(m_t - m_0)}{w \times 18m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_t 表示反应 t 时刻 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 混合样品的质量, g; m_0 表示初始 CaO 的质量, g; w 表示原料的质量分数, 见表1。利用 Camsizer XT、BET 以及 SEM 等表征手段获得样品在反应过程中比表面积、粒径以及颗粒表面形貌的变化规律。

1.3 理论分析

1.3.1 表观反应速率 CaO 颗粒的水合过程是一种典型的气固非催化反应, 具有两种不同的反应模式, 即以表面反应为特征的快速反应模式和以固体产物覆盖整个表面为特征的缓慢扩散控制模式^[23]。迄今为止, 已经有许多模型被证明可用于描述气固非催化反应。收缩核模型 (SCM) 没有考虑颗粒内部孔隙的情况, 而随机孔隙模型 (RPM) 考虑了颗粒孔隙内部的影响, 可用于准确描述 CaO 这类高孔隙率颗粒在水合过程中颗粒尺度效应作用对传质效率的影响^[24]。Gavalas^[25] 提出了随机孔隙模型中反应转化率与时间的表达式:

$$X(t) = 1 - \left(1 - \frac{2vt}{d_{32}}\right)^3 \exp\left(\frac{-S_0vt - \pi L_0(vt)^2}{1 - \varepsilon_0}\right) \quad (2)$$

式中, $X(t)$ 表示 t 时刻的反应转化率, %; v 表示表观反应速率, m/s; S_0 表示初始比表面积, m^2/m^3 ; L_0 表示初始的总孔隙长度, m/m^3 ; ε 表示孔隙率, ε_0 表示初始孔隙率。然而, 实际的水合过程中颗粒的比表面积、总孔隙长度不是恒定不变的, 而是随时间 t 不断变化, 因此, CaO 水合过程中反应转化率与时间的表达式为:

$$X_{hy}(t) = 1 - \left(1 - \frac{2vt}{d_{32,t}}\right)^3 \exp\left(\frac{-S_tvt - \pi L_t(vt)^2}{1 - \varepsilon_t}\right) \quad (3)$$

式中, 下标 t 表示 t 时刻对应的物理量。基于反应转化率与时间的表达式可以获得不同粒径 CaO 颗粒的表观反应速率。由于固态扩散是一个缓慢的过程, 获得以表面反应为特征的快速反应模式的关键参数对未来的工业应用有着重要的指导作用。

1.3.2 本征渗透量和气体有效扩散率 本征渗透量 (K) 通常用于量化多孔介质中流体的扩散量^[26], 本文通过卡门-科泽尼法^[27] 确定水合过程中 CaO 颗粒团簇对水蒸气的本征扩散量:

$$K = \frac{\varepsilon^3 d_{32}^2}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad (4)$$

对于多孔介质的扩散问题, Maxwell 模型被广泛

地应用于有效气体扩散系数的计算。根据 Maxwell 模型, 气体有效扩散率 $\left(\frac{D_{\text{eff}}}{D_b}\right)$ 采用下式计算^[28]:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_b} = \frac{2D_b + D_s - 2(1 - \varepsilon)(D_b - D_s)}{2D_b + D_s + (1 - \varepsilon)(D_b - D_s)} \quad (5)$$

式中, D_{eff} 表示有效扩散系数, m^2/s ; D_b 和 D_s 分别表示孔隙和固体基质中的扩散系数, m^2/s 。由于气体扩散过程发生在孔隙内, 因此可将式(5)简化为^[28]:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_b} = \frac{2\varepsilon}{3 - \varepsilon} \quad (6)$$

1.3.3 颗粒间团聚作用力 在水合阶段, CaO 与水蒸气反应释放热量, 产物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。然而, 在循环过程中发现颗粒间容易聚集成簇^[22]。颗粒间团聚需要克服的作用力 (F) 主要包括黏附力 (F_1)、液桥力 (F_2) 和范德华力 (F_3)^[29], 黏附力可通过 Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 近似计算^[30]:

$$F_1 \approx \frac{\pi r_p^2 \gamma_{sv}}{2r_p} \quad (7)$$

式中, γ_{sv} 是气固界面能, 取值 1.11 N/m ^[31]; r_p 为颗粒半径, μm 。

液桥力是通过可移动的液膜在颗粒间接触点形成“液桥”而生成的力。在水合过程中, CaO 颗粒间会在水蒸气的影响下形成液桥^[29], 图3是 CaO 颗粒间的液桥几何形状示意图。Seville 等^[32] 推导了液桥力的公式:

$$F_2 = \gamma_L \pi r_2 \frac{r_1 + r_2}{r_1} = \frac{\gamma_L \pi r_p}{1 + \tan \frac{\beta}{2}} \quad (8)$$

式中, 水的表面张力 (γ_L) 为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, 半填充液桥角 (β) 与含水率有关^[33]。

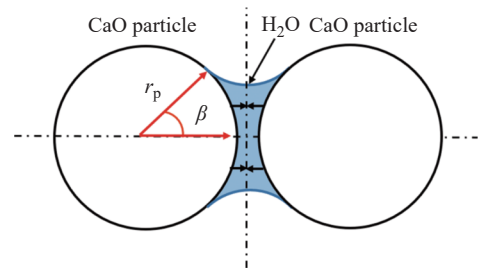


图3 CaO 颗粒间的液桥示意图

Fig. 3 Scheme diagram of liquid bridge between CaO particles

范德华力虽然弱于其他两类作用力, 但在所有与分子间力相关的现象中起着重要作用。根据 Rumpf 模型^[29], 范德华力方程可表示为:

$$F_3 = \frac{A}{12z_0^2} \left[\frac{d_{\text{asp}} d_{32}}{d_{\text{asp}} + d_{32}} + \frac{d_{32}}{1 + d_{\text{asp}}/(4z_0^2)} \right] \quad (9)$$

其中, A 是 Hamaker 常数; d_{asp} 表示表面粗糙度, μm ;

z_0 为最小粒子间距, $z_0 = 0.4 \text{ nm}$ 。 d_{asp} 可由下式计算^[34]:

$$d_{\text{asp}} = 2r_{\text{asp}} \approx 2(r_p z_0^2)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

因此, 水合反应过程中 CaO 颗粒间团聚成簇需要克服的作用力为:

$$F = F_1 + F_2 + F_3 \quad (11)$$

2 结果与讨论

2.1 水合转化率

图 4 所示是不同粒径 (100、50、25 μm) CaO 颗粒的水合转化率随反应时间的变化曲线。结果表明, CaO 颗粒的水合转化率和其初始粒径相关, 初始粒径小的 CaO 颗粒 (样品 3) 水合表现最佳。CaO 颗粒的水合过程可以分成稳定反应 (0~30 min) 和反应降速 (30~50 min) 两个阶段。当反应 30 min 时, 初始粒径较小 (25 μm) 的 CaO 颗粒 (样品 3) 其水合转化率已经达到 94.18%; 当反应 40 min 时, 样品 3 的水合转化率达到 96.91%, 而此时初始粒径为 50 μm 和 100 μm 的 CaO 颗粒 (样品 2 和样品 1) 其水合转化率分别是 91.91% 和 89.07%; 当反应 50 min 时, 样品 1、样品 2 和样品 3 的水合转化率接近, 分别为 94.14%、95.95% 和 98.67%。水合阶段, CaO 颗粒外部的 Ca(OH)₂ 产物层阻止水蒸气向内扩散。随着 Ca(OH)₂ 产物层厚度增大, 蒸汽向颗粒内部扩散的阻力增加, 这导致水合反应速率降低, 水合完成时间延长。

2.2 表面微观形貌和颗粒尺度演化

图 5(a) 所示是 3 种不同粒径的 CaO 颗粒水合反应前后的粒径体积分布变化结果。在水合反应前, 颗粒的粒径体积分布区间较窄, 存在一个明显的单峰。随着水合转化率提高, 较窄的粒径体积分布区间向两侧延伸。图 5(b) 所示是 d_{32} 随反应时间 (或水合转化率) 的变化曲线。结果表明, 反应前后颗粒的粒径体积分布区间发生变化, 粒径体积分布单峰降

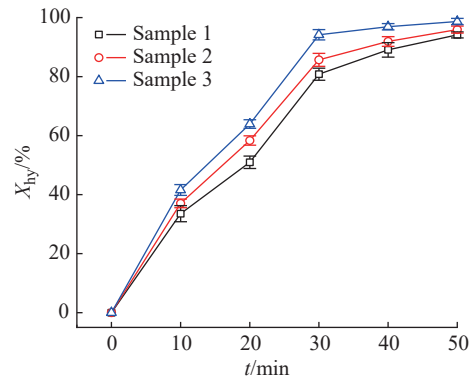


图 4 不同粒径氧化钙颗粒的水合反应转化率随反应时间的变化曲线

Fig. 4 Conversion rate curves of hydration reaction of calcium oxide particles of different size varies with reaction time

低并向左侧延伸的原因是 d_{32} 随着水合转化率的增高而减小。图 5(c) 所示是颗粒粒径累积分布小于或等于 90% 时的平均粒径 (d_{90}) 随水合转化率的变化曲线。结果表明, 反应前后颗粒的粒径体积分布区间发生变化, 体积分布单峰降低并向右侧延伸的原因是颗粒间在水合过程中聚集成簇, d_{90} 随着水合转化率的提高而增大。

图 6 所示是 3 种不同粒径的 CaO 颗粒在不同反应阶段的表面微观形貌。未开始反应时颗粒的表面没有聚集小颗粒, 如图 6(a)、6(b) 和 6(c) 所示。图 6(d)、6(e) 和 6(f) 是稳定反应阶段时样品的表面微观形貌, 水合反应主要发生在这一阶段。可以清楚地看到, 颗粒表面聚集许多小颗粒。将表面局部放大 3000 倍, 发现在稳定反应阶段小颗粒间重新聚集成一个大的团聚体。图 6(g)、6(h) 和 6(i) 是反应降速阶段时样品的表面微观形貌, 将其表面局部放大 3000 倍后, 同样可以清楚地看到小颗粒聚集在一起。初始粒径小的 CaO 颗粒, 随着水合转化率的提高, 团聚现象显著。

水合阶段是一个动态变化的反应过程, 固体产物 Ca(OH)₂ 在 CaO 颗粒各处不断生长。由于固体产

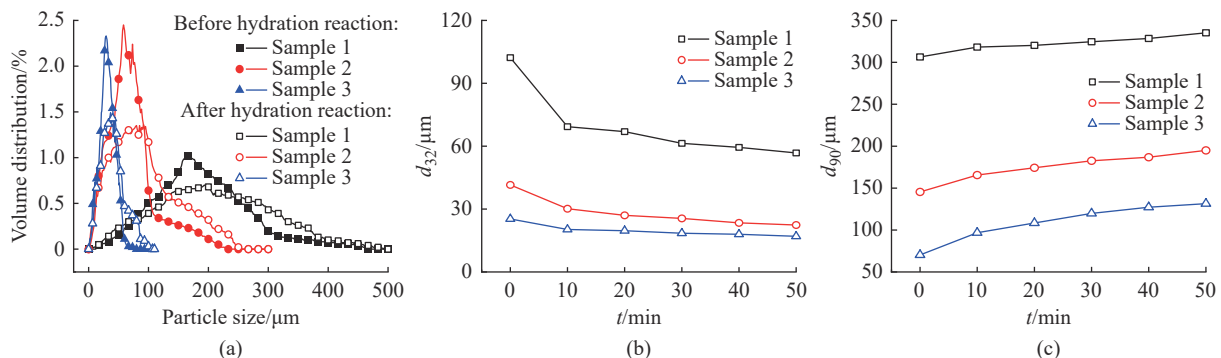


图 5 样品的粒径变化: 体积分布 (a); d_{32} (b); d_{90} (c)

Fig. 5 Variation of particle size of samples: volume distribution (a); d_{32} (b); d_{90} (c)

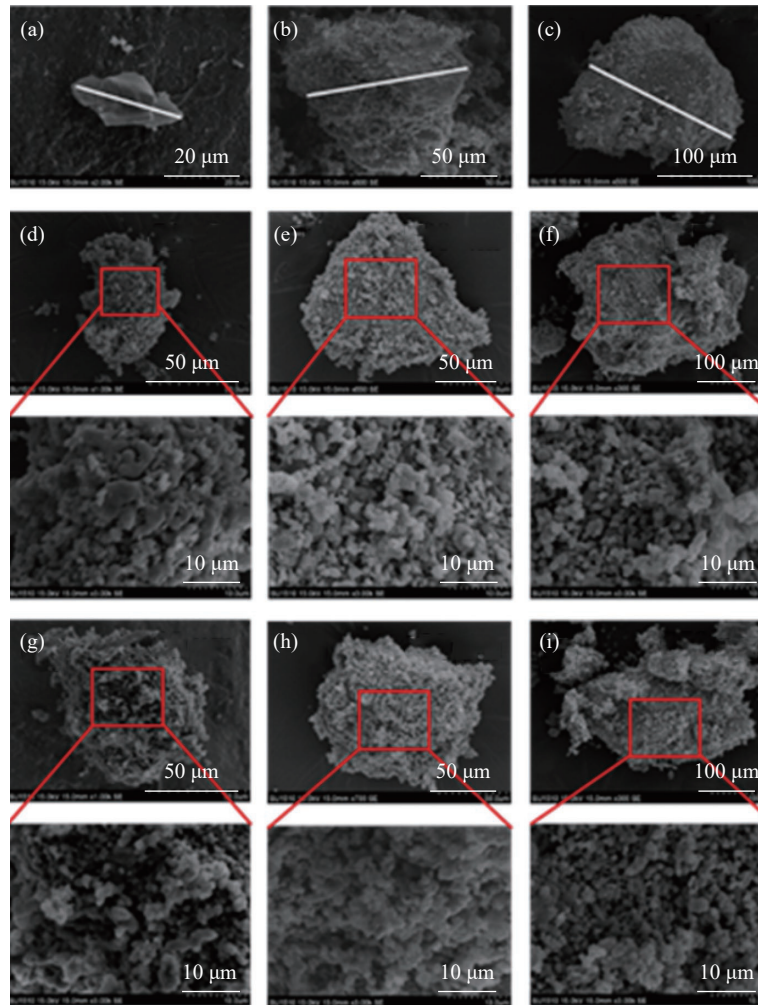


图 6 样品颗粒的微观形貌随反应时间的变化

Fig. 6 Change of microstructure of samples with reaction time

物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与固体反应物 CaO 的摩尔体积存在差别, 水合过程中除了颗粒的粒径发生变化外, 其比表面积和孔隙率也会发生变化。图 7(a) 所示是不同初始粒径 CaO 颗粒的比表面积随反应时间的变化曲线。与初始状态相比, 不同粒径 (100、50、25 μm) CaO 颗粒的比表面积在反应终期分别增加了 10.32、

13.02、13.07 m^2/g 。图 7(b) 所示是不同初始粒径 CaO 颗粒的孔隙率随反应时间的变化曲线。高孔隙率的 CaO 颗粒随着水合转化率的提高逐渐生成产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 孔隙随着水合过程塌陷合并, 孔隙率不断降低。与初始状态相比, 不同初始粒径 (100、50、25 μm) CaO 颗粒的孔隙率在反应终期分别降低了 20.34%、

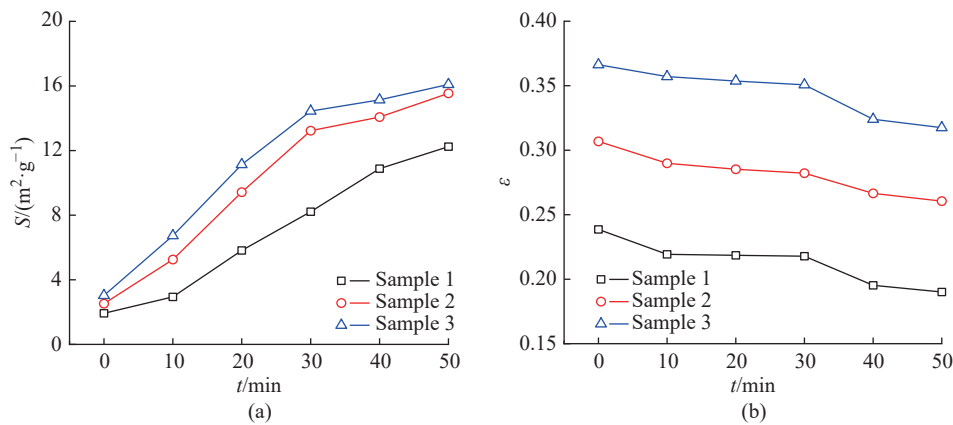


图 7 反应过程中样品的孔隙结构变化

Fig. 7 Variation of pore structure of samples during the reaction

15.10% 和 13.31%。

2.3 水合表现反应速率

图 8 所示是通过随机孔隙模型修正获得的 CaO 颗粒水合表现反应速率随反应时间的变化曲线。结果表明,随着水合转化率提高,由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产物层厚度增大,蒸汽向颗粒内部扩散的阻力增加,导致初始粒径为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒的水合表现反应速率逐渐下降,最大的水合表现反应速率分别为 4.0×10^{-8} 、 1.7×10^{-8} 、 1.2×10^{-8} m/s。其中,初始粒径较大 (100 μm) 的 CaO 颗粒的水合表现反应速率下降最快,产生这种现象的主要原因是样品的初始粒径存在差异。因此,将样品的初始粒径归一化后重新比较了 3 种颗粒的水合表现反应速率 (v_{hy})。结果表明,与反应初期 ($t=10$ min) 相比,不同初始粒径 (100、50、25 μm) 的 CaO 颗粒的水合表现反应速率分别降低了 78.99%、76.80% 和 76.20%。当 CaO 颗粒的初始粒径由 25 μm 增大至 50 μm 时,最大水合表现反应速率下降 6.85%; 当 CaO 颗粒的初始粒径增长至 100 μm 时,最大水合表现反应速率则下降 18.53%。

2.4 气体有效扩散率

图 9(a) 所示是不同粒径 (100、50、25 μm) CaO 颗粒的本征渗透量随反应时间的变化曲线。结果表明,本征渗透量随反应时间增加逐渐降低。本征渗透量的变化趋势反映了表面反应和产物层扩散两种不同的反应模式在水合阶段的协同影响。与初始状态相比,粒径分别为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒其本征渗透量分别降低了 59.40%、63.20% 和 55.94%。初始粒径较大 (100 μm) 的 CaO 颗粒内部的水蒸气扩散量最大。然而,高本征渗透量却没有提高大粒径颗粒的水合反应速率,因为初始粒径较大的颗粒虽然具有较高的水蒸气扩散量,但同时也增加了水蒸气扩散的阻力。图 9(b) 所示是不同初始粒径 CaO 颗

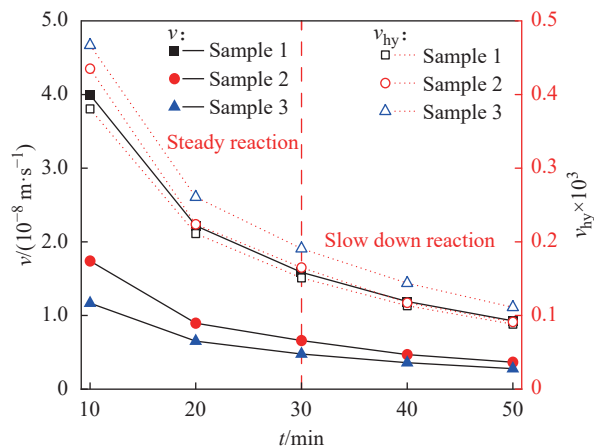


图 8 样品的水合表现反应速率 (v) 和归一化后水合表现反应速率 (v_{hy}) 随时间的变化曲线

Fig. 8 Variation of hydration reaction front velocity (v) and normalized hydration reaction front velocity (v_{hy}) with time during hydration of samples

粒的气体有效扩散率随反应时间的变化曲线。初始粒径较小 (25 μm) 的 CaO 颗粒,其气体有效扩散率更大,有利于反应过程中水蒸气的扩散(如图 4 中样品 1 所需的水合反应时间最长,而样品 3 的水合反应速率最快)。随着水合反应转化率提高(即反应时间延长),高孔隙率的 CaO 颗粒浓度降低,本征渗透量和气体有效扩散率均下降。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产物层厚度增大,颗粒内部水蒸气的传质过程受到阻碍,表现反应速率下降。与反应初期 ($t=10$ min) 相比,初始粒径为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒的气体有效扩散率分别下降了 14.24%、12.40% 和 11.09%。当 CaO 颗粒的初始粒径由 25 μm 增长至 50 μm 时,水合过程的最大气体有效扩散率下降 18.07%; 当 CaO 颗粒的初始粒径由 25 μm 增长至 100 μm 时,水合过程的最大气体有效扩散率则下降 37.87%。

2.5 颗粒间团聚作用力

如 1.3.3 节所述,在水合阶段,颗粒间团聚需要

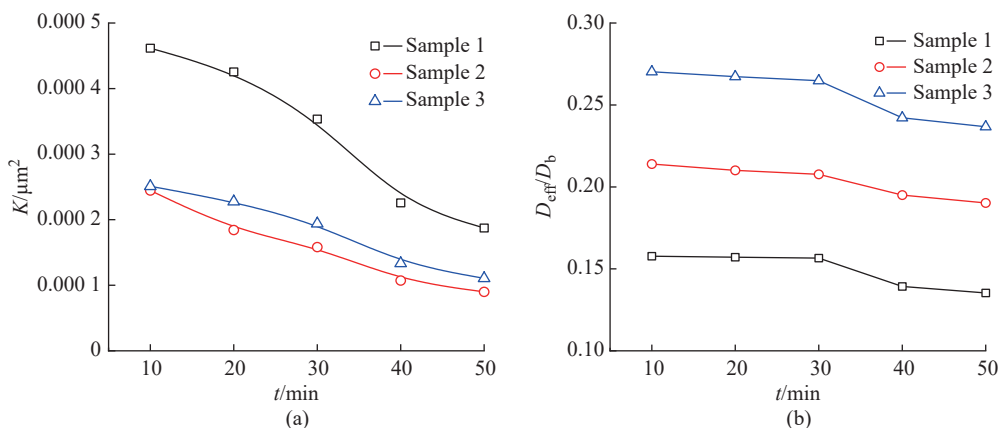


图 9 样品颗粒的本征渗透量 (a) 与气体有效扩散率 (b) 随时间的变化

Fig. 9 Variation of intrinsic permeability (a) and effective diffusion rate (b) of samples with reaction time

克服的作用力 $F=F_1+F_2+F_3$, 其中, F_3 是一种微观的分子间作用力, 粒径为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒间团聚需要克服的 F_3 的最大值分别为 3.15×10^{-15} 、 2.37×10^{-15} 、 2.07×10^{-15} μN , 与其余两种力相比影响较小, 对颗粒间团聚的作用力贡献可以忽略不计。图 10(a) 所示是 F_1 和 F_2 的贡献率变化情况。其中 F_1 对 F 的贡献率最大, 样品 1、样品 2 和样品 3 在反应初期 (10 min) 贡献率分别为 93%、87% 以及 82%。 F_2 对 F 的贡献随着水合转化率 (即反应时间) 的增加而提高, 当 CaO 颗粒的粒径从 25 μm 增长至 100 μm 时, F_2 的最大贡献率从 20% 下降至 7%。图 10(b) 所示是 F 随水合转化率 (即反应时间) 的变化曲线, 可以看

出, F 随着水合转化率的增加而减小, 颗粒间更易发生团聚行为, 与文献 [22] 结论一致; 小粒径 (样品 3) 的 CaO 颗粒间发生团聚的作用力最小, 仅需克服 12.18 μN 。当初始粒径增长至 50 μm (样品 2) 时, F 为 19.49 μN , 比样品 3 增加 0.6 倍; 当初始粒径增长至 100 μm (样品 1) 时, F 为 115.71 μN , 比样品 3 增加 8.5 倍。与反应初期相比, 初始粒径为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒间发生团聚所需克服的作用力随着水合转化率提高分别降低了 27.01%、32.62% 和 42.61%。因此, 随着水合转化率的提高, 颗粒间的团聚现象显著, 而且颗粒间在水合过程中团聚成簇的行为会阻碍反应的传质效率, 导致水合表现反应速率下降。

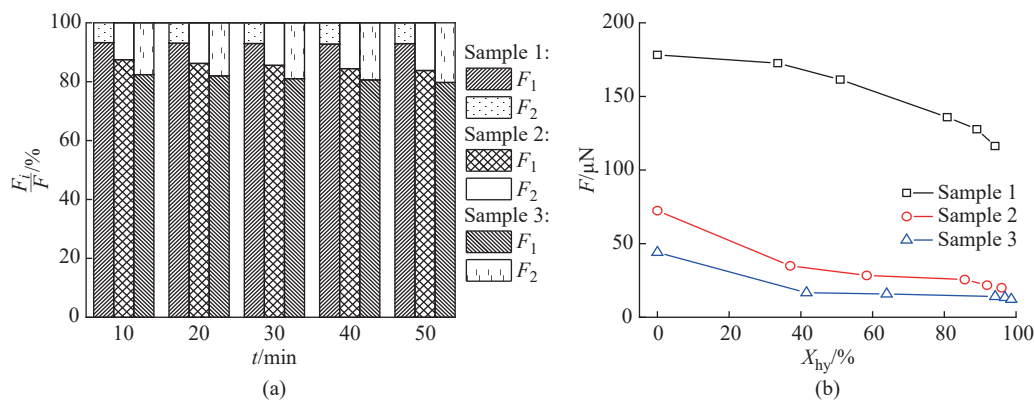


图 10 不同粒径氧化钙颗粒在水合过程中 F_1 、 F_2 对 F 的贡献率变化 (a); F 随水合转化率的变化曲线 (b)

Fig. 10 Change of the contribution degree of F_1 or F_2 to F of calcium oxide particles with different particle sizes in the hydration process (a); Curves of F with hydration conversion rate (b)

3 结论

基于高温管式炉热态实验平台结合物理吸附仪和 Camiszer XT 多功能粒径及粒形分析仪, 考察了颗粒尺度效应作用对不同粒径 CaO 颗粒水合过程中传质效率的影响, 得到以下结论:

(1) 相比水合反应前, 水合反应后不同粒径 CaO 颗粒团聚的粒径减小、比表面积增大、孔隙率降低。水合反应前离散的 CaO 颗粒由于尺度效应在水合反应时更易聚集成团聚, 阻碍了传质效率。

(2) 与反应初期 ($t=10$ min) 相比, 粒径为 100、50、25 μm 的 CaO 颗粒在反应后期 ($t=50$ min), 其团聚作用力随着水合转化率提高分别降低了 27.01%、32.62% 和 42.61%, 气体有效扩散率分别下降了 14.24%、12.40% 和 11.09%, 水合表现反应速率分别降低了 78.99%、76.80% 和 76.20%。

(3) 虽然粒径的减小增强了颗粒间的团聚行为, 阻碍了传质效率, 但是小粒径颗粒具有较高的有效气体扩散率, 提高了反应过程中的传质行为。

(4) 通过比较不同粒径 CaO 颗粒反应过程中的最大表现反应速率, 揭示团聚力与气体有效扩散率对水合反应的协同影响。由于较高的气体有效扩散率对传质的促进占据了主导作用, 因此小粒径 CaO 颗粒表现出了更高的水合表现能力。当 CaO 颗粒的初始粒径增长至 50 μm 时, 最大表现反应速率下降 6.85%; 当 CaO 颗粒的初始粒径增长 100 μm 时, 水合过程的最大表现反应速率下降 18.53%。

参考文献:

- [1] 郑玉圆, 葛志伟, 韩翔宇, 等. 中高温钙基材料热化学储热的研究进展与展望 [J]. 化工学报, 2023, 74(8): 3171-3192.
- [2] 刘中华, 牛玉刚, 贾廷纲. 基于风-光-储联合优化的最优潮流 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2022, 48(2): 221-230.
- [3] CARRO A, CHACARTEGUI R, ORTIZ C, et al. Integration of calcium looping and calcium hydroxide thermochemical systems for energy storage and power production in concentrating solar power plants [J]. Energy, 2023, 283:

- 128388.
- [4] ABBASI K, SHAHBAZ M, ZHANG J, *et al.* Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy[J]. *Renewable Energy*, 2022, 187: 390-402.
- [5] GUPTA A, ARMATIS P, SABHARWALL P, *et al.* Energy and exergy analysis of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ dehydration-hydration chemical heat pump system: Effect of reaction temperature[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 39: 102633.
- [6] KUR A, DARKEWA J, CALAUTIT J, *et al.* Solid-gas thermochemical energy storage materials and reactors for low to high-temperature applications: A concise review[J]. *Energies*, 2023, 16(2): 756.
- [7] WANG K, YAN T, LI R, *et al.* A review for $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical energy storage systems[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104612.
- [8] CARRO A, CHACARTEGUI R, ORTIZ C, *et al.* Analysis of a thermochemical energy storage system based on the reversible $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ reaction[J]. *Energy*, 2022, 261: 125064.
- [9] BIAN Z, LI Y, ZHANG C, *et al.* Heat release performance and evolution of CaO particles under fluidization for $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical heat storage[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 155: 166-176.
- [10] BIAN Z, LI Y, REN Y, *et al.* Thermochemical heat storage performance of CaO particles under fluidization in coupled $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ cycles and CaO/CaCO_3 cycles[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 106045.
- [11] DAI L, LONG X, 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.
- [12] SCHAUBE F, KOHZER A, SCHUTZ J, *et al.* De- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage: Part A. Experimental results[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(5): 856-864.
- [13] BIAN Z, LI Y, WANG F, *et al.* Understanding the acceleration effect of manganese and cerium doping on the hydration of CaO in $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ heat storage by density function theory[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 105953.
- [14] WANG M, CHEN L, ZHANG Y, *et al.* Numerical study of the dehydration and hydration processes of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ system in an indirect-direct reactor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71: 108119.
- [15] WANG M, 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.
- [16] WANG B, WANG Z, 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): 1136.
- [17] HAN X, XU H, ZHAO C. Design and performance evaluation of multi-layered reactor for calcium-based thermochemical heat storage with multi-physics coupling[J]. *Renewable Energy*, 2022, 195: 1324-1340.
- [18] 莫雅超, 闫君, 赵长颖. $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 核壳结构颗粒的制备及其储热性能 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(12): 3828-3835.
- [19] YAN J, ZHAO C. 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.
- [20] VALVERDE C, BRIONES L, SANZ E, *et al.* Coating of $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellets with mesoporous Al_2O_3 and its application in thermochemical heat storage for CSP plants[J]. *Renewable Energy*, 2020, 162: 587-595.
- [21] AFFLERBACH S, AFFLERBACH K, TRETTIN R, *et al.* Improvement of a semipermeable shell for encapsulation of calcium hydroxide for thermochemical heat storage solutions[J]. *Solar Energy*, 2021, 217: 208-222.
- [22] WANG K, ZHANG C, LIU B, *et al.* Agglomeration inhibition mechanism of SiO_2 in the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ thermochemical heat storage process: A reactive molecular dynamics study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148118.
- [23] SUN H, WU C, SHEN B, *et al.* Progress in the development and application of CaO -based adsorbents for CO_2 capture: A review[J]. *Materials Today Sustainability*, 2018, 1/2: 1-27.
- [24] SCALTSOYIANNES A, ANTZARAS A, KOILARIDIS G, *et al.* Towards a generalized carbonation kinetic model for CaO -based materials using a modified random pore model[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127207.
- [25] GAVALS G. A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates[J]. *AIChE Journal*, 1980, 26: 577-585.
- [26] GOLLSCH M, LINDER M. Influence of structural changes on gas transport properties of a cycled $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ powder bulk for thermochemical energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 108790.
- [27] NIELD D A, BEJAN A. *Convection in Porous Media* [M]. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2017: 1-35.
- [28] XIA B, PAN Z, 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.
- [29] CHENG Y, SHEN Z, LV F, *et al.* Insight to evolution of particle size and penetration resistance of Ca(OH)₂/CaO powder bed for thermochemical energy storage[J]. *Powder Technology*, 2023, 429: 118954.
- [30] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and Surface Forces [M]. Third edition. Boston: Academic Press, 2011: 253-289.
- [31] BRUNAUER S, KANTRO D, WEISEC. The surface energies of calcium oxide and calcium hydroxide[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1956, 34: 729-742.
- [32] SEVILLE J, TUZUN U, CLIFT R. Processing of Particulate Solids[M]. [s.l.]: Springer Science & Business Media, 1997.
- [33] LU X, GUO X, JIN X, *et al.* Effect of moisture on flowability of pulverized coal[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 133: 326-334.
- [34] CASTELLANOS A. The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders[J]. *Advances in Physics*, 2005, 54: 263-376.

Mass Transfer Impact of Particle Scale on the Hydration Reaction of CaO Particle Clusters

GU Yishi^{1,2}, SHEN Zhongjie^{1,2}, YUAN Dingxuan^{1,2}, CHENG Yuxiang^{1,2}, WANG Jingxiao^{1,2}, LYU Feng³,
WAN Dayang⁴, GAO Yongchuan⁴, DUAN Yuezhong⁴, LIU Haifeng^{1,2}

(1. National Energy Coal Gasification Technology Research and Development Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Coal Gasification Engineering Technology Research Center, Shanghai 200237, China; 3. RUICHEN PETROCHEMICAL, Shanghai 200233, China; 4. Luoyang Ruichang Environment Engineering Co. Ltd, Luoyang 471003, Henan, China)

Abstract: Mass transfer is a key factor affecting the energy storage and release in Ca(OH)₂/CaO thermochemical storage system. This study investigated the effects of particle size, specific surface area and porosity of three different particle sizes (100, 50, 25 μm) on mass transfer efficiency during hydration. During the hydration stage, Compared with the initial state, the particle size of CaO particle clusters with different particle sizes decreased, the specific surface area increased, and the porosity decreased. Due to the scale effect, the originally discrete CaO particles were more likely to aggregate into clusters, which hindered the mass transfer efficiency. Compared with the initial state ($t=10$ min), at the late stage ($t=50$ min), with the increase of hydration conversion rate, the agglomeration force of three CaO particles with different particle sizes (100, 50, 25 μm) decreased by 27.01%, 32.62% and 42.61%, the effective gas diffusivity decreased by 14.24%, 12.40% and 11.09%, and the hydration reaction front velocity decreased by 78.99%, 76.80% and 76.20%, respectively. Although the small particle size was more likely to aggregate into clusters, it had a high effective gas diffusivity, which enhanced the mass transfer efficiency in the reaction process and showed higher hydration capacity. Based on the modified random pore model, the synergistic effects of agglomeration behavior and effective gas diffusivity on the apparent reaction rate were quantified.

Key words: CaO; particle scale; hydration reaction; gas effective diffusion coefficient; agglomeration behavior

(责任编辑: 张欣)