多孔介质的相变和热化学储热性能

赵长颖*, 潘智豪, 王倩, 徐治国

上海交通大学工程热物理研究所, 上海 200240

* 联系人, E-mail: changying.zhao@sjtu.edu.cn

2015-04-20 收稿, 2015-05-12 修回, 2015-05-13 接受, 2015-06-20 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2013CB228303)资助

摘要 探讨了利用多孔材料增加相变和热化学储热功率的可行性, 研究了金属泡沫和膨胀石墨添加在储热材料中对储放热过程的影响. 低温相变材料采用的是石蜡, 高温相变材料采用的是硝酸钠, 热化学储热工质对采用的是镁/氢化镁. 实验研究了两种相变材料在开孔金属泡沫中的储放热过程. 对膨胀石墨质量分数分别为3%、6%和9%的石蜡/膨胀石墨复合相变材料也进行了研究, 并与采用金属泡沫的复合相变材料进行了对比. 结果表明, 金属泡沫具有更好的传热能力, 主要因其具有膨胀石墨所不具备的内部连通结构. 但是, 金属泡沫会抑制液态区的自然对流, 特别是对于低黏性的相变材料, 因此导致了在固态区、固液共存区和液态区具有不同的传热特性, 表明金属泡沫并不是在每个区域都能增强换热. 数值研究了热化学储热材料在加入金属泡沫前后的放热过程. 在热化学储热中加入金属泡沫, 可使反应床平均温度下降, 明显提高放热功率. 同时, 由于放热反应存在最佳反应温度, 在一定氢气压力和壁温条件下, 通过加入不同孔隙率的金属泡沫对放热功率进行研究, 表明反应床加入的金属泡沫存在最佳孔隙率, 使得床层整体温度更接近最佳反应温度, 实现放热功率最大化.

关键词 传热, 储热, 相变材料, 热化学储热, 自然对流, 多孔介质

近年来, 采用相变材料和热化学储热进行热量存储吸引了众多工程应用领域的关注. 相变储热具有高储能密度, 因此可以在很小体积的相变材料中储存热量, 并且在储热过程中仅有很小的温度变化^[1]. 在低温相变储热系统中, 通常采用石蜡和水合盐作为储热介质. 热化学储热将热能以反应焓的形式储存于可逆化学反应中, 具有较相变材料更高的储热密度和实现常温下长期储存热能的能力^[2]. 这些材料具有一个共同的问题是导热系数低, 一般相变材料的有效导热系数在 $0.2\sim 0.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 之间, 热化学储热材料的有效导热系数小于 $1.0\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ^[3], 使得储放热过程很长.

Bugaje^[4]指出相变时间是相变储热系统最重要的设计参数. 为达到设计的传热速率, 需要较高的导

热系数. Bugaje^[4]发现在石蜡中加入铝可以显著减少相变材料储放热过程的时间. Koh和Stevens^[5]发现在气流通道的加入钢球可以提高制冷系统的效率. Chow等人^[6]指出将相变材料包裹在金属外壳中制成小胶囊, 可以有效提高相变材料的当量导热系数; 但同时会大大增加储热系统的重量和成本. 另有学者采用低密度的添加物, 如多孔硅或活性炭来增加导热系数. 研究发现多孔材料的平均孔径是主要影响因素, 特别是对于活性炭而言. 然而, 这两种材料对导热系数并没有明显的提高. Fukai等人^[7,8]在一个换热器的壳侧加入碳刷来增强相变材料的传热速率. 他们发现在添加体积分数为1%的碳刷时, 可以明显提高蓄放热过程的传热速率, 并提出了针对碳刷复合相变材料各向异性的传热模型. Elgafy和Lafdi^[9]利

引用格式: 赵长颖, 潘智豪, 王倩, 等. 多孔介质的相变和热化学储热性能. 科学通报, 2016, 61: 1897–1911

Zhao C Y, Pan Z H, Wang Q, et al. Heat transfer of phase change materials (PCMs) and thermochemical heat storage in porous materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1897–1911, doi: 10.1360/N972015-00424

用碳纳米线来增强相变材料的传热特性. 他们的结果指出增加碳纳米线的质量分数可以明显提升凝固过程中的降温速率.

多孔介质因其质量轻, 表面积大的优点, 具有良好的工业应用前景. 1992年, Hoogendoorn和Bart^[10]指出在相变材料中加入金属支架可提高有效导热系数. Mauran等人^[11]利用一个石墨制成的固态框架作为反应盐类的支撑. 此外, Tong等人^[12]在相变材料中加入高孔隙率的金属支架来提高换热效率. Py等人^[13]发展了一种利用石墨多孔材料的毛细力吸附相变材料的定型相变材料, 具有良好的稳定性和较高的导热系数. Pincemin等人^[14]测试了不同的石墨复合相变材料的传热特性, 包括有机相变材料 and 无机相变材料, 并讨论了他们的制作方法. Lafdi等人^[15]研究了表面改性的石蜡和碳泡沫的复合相变材料, 结果表明增加碳泡沫的表面积可以提高复合相变材料的导热系数. 对于高温储热系统, Pincemin等人^[16]测试了几种不同的复合相变材料在实验室和工业应用级别的传热性能. 结果表明利用混合方法制备的石墨和硝酸盐复合相变材料具有各向同性的特点, 导热能力明显提高. 利用冷压方法制备的复合相变材料呈现各向异性的特点, 导热系数明显提高. Siahpush等人^[17]在一个圆柱形容器中研究了铜金属泡沫(孔隙率为95%)对固液相变(相变材料为99%纯度的二十烷)传热过程的影响. 结果表明, 铜金属泡沫可以将有效导热系数从0.423提高到3.060 W m⁻¹ K⁻¹.

在热化学储热中, 为了提高储热材料颗粒床的有效导热系数, Chaise等人^[18]通过在镁压缩碟中加入10 wt%的膨胀石墨使径向导热率达到8 W m⁻¹ K⁻¹. Mellouli等人^[19]研究了加入金属泡沫换热器的吸氢过程, 结果显示加入金属泡沫后显著减少了反应过程的时间. Laurencelle和Goyette^[20]建立了金属氢化物反应器内添加铝泡沫的传热模型, 并研究了孔尺寸对于传热的影响. 结果显示传热是限制反应速率的主要因素, 当加入铝泡沫后, 反应床的导热能力显著提高, 反应速率随着孔尺寸的减少而增加. 孔隙率和孔尺寸是泡沫金属材料两个主要参数, 该研究缺少孔隙率对传热影响的研究. Tsai和Yang^[21]研究为了达到最少吸氢时间的目的, 需要添加金属泡沫的最佳体积分数. 结果表明, 最佳的金属泡沫体积分数随着储存氢气质量的减少而增加. 虽然对于强化热化学储热材料传热已经有了诸多研究, 但是现有研究忽

视了对于储热系统关键参数(放热功率)和边界温度影响反映速率的研究.

众多学者对金属泡沫中的传热过程, 如强制对流、热辐射、沸腾传热等, 进行了大量研究^[22-29]. 虽然针对多孔材料在低温蓄热系统中应用的正面作用已经有了大量研究, 但是对于分别采用金属泡沫和膨胀石墨的复合相变材料在低温和高温区的对比研究还鲜有报道, 对于多孔介质强化热化学储热的研究尚在起步阶段. 本文将对采用金属泡沫和膨胀石墨增强的复合相变和热化学储热材料的传热性能进行研究, 探究利用金属泡沫增强低温和高温相变和热化学储热系统储热特性的可行性.

1 实验测量

1.1 实验材料

在本实验中, 研究了3种相变材料, 包括用于低温蓄热的商用石蜡RT27和六水氯化钙, 以及用于高温蓄热的硝酸钾. 3种相变材料的物理性质如表1所示. 在实验中, 相变材料中浸入了多孔介质, 包括金属泡沫和膨胀石墨. 实验采用的金属泡沫为开孔结构, 金属骨架内部连通, 孔胞为由12~14个五边形或六边形组成的多面体结构, 采用烧结方式制成. 金属泡沫的孔胞随机排列, 大小和形状基本均一. 金属泡沫采用孔隙率和孔密度进行表征. 实验中采用了3种不同的金属泡沫(MF1, MF2, MF3): 低温相变储热只采用MF1, 高温相变储热则用了3种金属泡沫材料. 3种金属泡沫的参数如表2所示. 膨胀石墨具有体密度低、成模性好及表面能量大的优点, 可以形成一层很薄的液膜阻止相变材料的泄露. 本研究分别对膨胀石墨的质量分数为1%、6%和9%的复合相变材料进行了测试, 并将采用膨胀石墨的实验结果与采用金属泡沫的结果进行对比.

1.2 实验装置

本研究所采用的实验装置包括主体测试段、电源控制系统和数据采集系统, 如图1所示. 主体测试段包括一个红外加热器、一个容器、样品、保温材料和热电偶. 加热器的功率和热电偶的信号利用数据采集系统(IMP 3595)进行采集. 低温实验采用T型热电偶, 高温实验采用K型热电偶, 用于记录样品在不同位置处的温度变化.

表 1 相变材料的物性参数

Table 1 Thermophysical characteristics of selected PCMs

相变材料	石蜡(RT27)	六水氯化钙	硝酸钠
熔点 T_m (°C)	25~28	29	306.8
热导率 ($\text{W m}^{-1} \text{m}^{-1}$)	固态: 0.24 液态: 0.15	固态: 1.09 液态: 0.54	固态: 0.50 液态: 0.553 (329°C)
相变潜热 (kJ kg^{-1})	179	190.8	173.3
密度 ρ (kg m^{-3})	固态: 840 液态: 750	固态: 1710 液态: 1560	固态: 2261 液态: 2042
黏度 η_s (Pa s)	0.0190 (50°C)	0.0225	0.00264 (液态, 329°C)

表 2 金属泡沫的参数

Table 2 Specifications of the metal foams

	石蜡(RT27)	六水氯化钙	硝酸钠
材料	铜	合金钢	合金钢
密度 ρ (kg cm^{-3})	0.445	0.889	0.445
孔隙率 (%)	95	90	95
PPI	10	20	30

低温储热实验在一个方形容器里(80 mm×50 mm×30 mm)进行, 方形容器的底部为铜板, 铜板底部紧贴一个橡胶加热片进行加热, 容器四周为有机玻璃. 因此, 如果忽略自然对流, 相变材料的融化过程可以看作一维导热. 在容器的高度方向, 距离底部铜板高度为5, 10和15 mm处布置3个热电偶, 用于监测实验过程中的温度变化. 热电偶放置在容器的中间位置, 以消除壁面的影响. 另外一个热电偶利用银粉漆固定

在铜板底部, 用以精确记录加热面的温度变化. 低温实验和高温实验分别采用3.75和13.6 kW m^{-2} 的定热流密度进行加热. 高温和低温的放热实验均在外自然冷却条件下进行. 利用电脑采集温度信号用于后期数据处理.

2 数值计算方法

本文对热化学储热的数值研究基于镁/氢化镁系统, 其储放热过程的反应如下所示:

2.1 物理模型

本文考虑的热化学储热物理问题如图2(a)所示. 反应器为一个半径 $R=30$ mm, 高 $H=80$ mm的圆柱体. 金属氢化物和金属泡沫填充在中间, 氢气从管子内

图 1 实验系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of the test rig

图2 反应器物理模型。(a) 反应器结构简图；(b) 测点在计算域中的分布位置

Figure 2 Physical model of chemical storage reactor. (a) Schematic diagram of the reactor; (b) location of measure points in the computational domain

进入反应器。吸氢过程中反应床产生的热量由圆柱体表面的冷流体带走。本文研究的金属泡沫是基于由ERG公司生产的DUOCEL铝泡沫金属(<http://www.ergaerospace.com>)。孔隙率的范围从0.88到0.98。为了得到在反应器内不同位置，温度和成分随着时间的变化，在反应器内设置了3个测温点，均在反应器一半高度处，径向距离分别为0, 1/2R和5/6R，如图2(b)所示。

2.2 数学模型

为了简化模型，根据文献[30,31]，作出以下假设：

- (1) 反应过程为二维问题，也就是仅考虑径向和轴向参数的变化；
- (2) 氢气近似为理想气体；
- (3) 当地气固两相处于热平衡状态；
- (4) 黏性耗散和压缩功忽略不计；
- (5) 辐射热传递忽略不计。

(i) 质量守恒。通过研究，Chaise等人^[32]发现反应器内的吸氢过程是一个复杂的传热和传质耦合的过程，导致了数值计算需要大量的时间。忽略流体流动可以大大减少计算时间，但是会引起估计误差。因此，他们给出了量化误差的标准，并依此决定是否忽略流体流动。该方法得到了实验的验证^[33]。Chaise等人^[32]指出系统如果满足以下几种条件，氢气的流动可以忽略。

(1) Peclet数 $Pe=(V L_{\text{gas}} \rho_g C_{ps})/\lambda$ 应该远小于1，这种情况下，对流传热相对于热扩散来说可以忽略不计。

(2) 氢气的显焓远小于反应焓。

(3) 由氢气流动引起的压力差对吸氢反应速率的

影响较小，即当才 $C \gg 1$ 和 $N \ll 1$ 时， C 和 N 的定义如下：

$$C = \frac{\partial P_{eq}}{\partial T} \cdot \frac{L_{\text{heat}}^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot wt \cdot \rho_m \cdot \Delta H}{\lambda \cdot M} \cdot C_a \cdot \frac{e^{-E_a/R_g T}}{P_{eq}}, \quad (2)$$

$$N = \frac{\lambda \cdot M \cdot L_{\text{gas}}^2 \mu}{(\partial P_{eq}/\partial T) \cdot \Delta H \cdot \rho_g \cdot K \cdot L_{\text{heat}}^2}, \quad (3)$$

其中， ε 为多孔介质的孔隙率， L_{gas} 和 L_{heat} 分别是氢气流动和热量扩散的特征长度。在本研究中， L_{gas} 和 L_{heat} 都等于反应器半径。

由于研究对象的相似性，此次模拟使用的参数将采取文献[33,34]中的数值，并列于表3。

Pe ， C 和 N 3个计算值分别等于0.127， 4.64×10^{-4} 和 1.15×10^{-5} 。这3个值符合前述忽略氢气流动的判据。因此，本工作忽略氢气的流动是合理的，后续的研究以此为基础。

(ii) 能量守恒方程。基于前面的假设，在气相和固相达到平衡以后，控制方程可以表示为式(4)的形式：

$$(\rho C_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \dot{m} \Delta H, \quad (4)$$

其中 $(\rho C_p)_{\text{eff}}$ 定义为

$$(\rho C_p)_{\text{eff}} = \varepsilon \rho_g C_{pg} + (1-\varepsilon) \rho_s C_{ps}. \quad (5)$$

(iii) 动力学定律。镁/氢化镁系统的放热过程中，单位时间单位体积内吸收氢气的量可以用式(6)^[34]来表示：

$$\dot{m} = C_a \exp \left(-\frac{E_a}{R_g T} \right) \ln \left(\frac{P_g}{P_{eq}} \right) (\rho_{ss} - \rho_s), \quad (6)$$

表3 反应材料热物性参数

Table 3 Thermophysical parameters of the materials

参数	设定值	参数	设定值
C_a	10^{10} s^{-1}	L_{gas}	0.03 m
C_d	10 s^{-1}	M	$0.002 \text{ kg mol}^{-1}$
C_{ps}	$1545 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ΔS	$-134.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
C_{pg}	$14000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	V	$1 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$
E_a	130 kJ mol^{-1}	wt	0.076
E_d	41 kJ mol^{-1}	ρ_g	$0.08189 \text{ kg m}^{-3}$
ΔH	$-74.34 \text{ kJ mol}^{-1}$	ρ_s	1738 kg m^{-3}
K	1.6×10^{-11}	ε	0.5
L_{heat}	0.03 m	μ	$8.9 \times 10^{-6} \text{ Pa s}$

其中, P_{eq} 指平衡压力, 是由系统的温度决定, 具体的表达式可以由Van't Hoff方程给出:

$$\ln(P_{eq}) = \frac{\Delta H}{R_g T} - \frac{\Delta S}{R_g}. \quad (7)$$

(iv) 有效导热系数. 由于金属泡沫对颗粒床的有效导热系数的提升有巨大的影响, 在该领域已经开展了许多相关研究. Boomsma和Poulikakos^[35]及Bhattacharya等人^[22]分别建立了金属泡沫的数学模型并得到了有效导热系数的相关表达式, 与实验值吻合.

目前, 最主要的预测有效导热系数的理论方法是多层模型, 也就是选择一个在金属泡沫中具有代表性的元胞, 将它分成若干层. 方便起见, 一般将元胞分成3层, 每一层的厚度分别为 L_A , L_B 和 L_C . 相对于每一层, 热导率由传统的混合法则计算:

$$\lambda_A = \lambda_f \Phi + \lambda_s (1 - \Phi), \quad (8)$$

其中, λ_s 指固体连接部位的导热率, λ_f 指填充在金属泡沫中的材料的导热率. Φ 指填充在金属泡沫中的材料的体积分数. 因此, 总体的有效导热系数可以用以下表达式表达:

$$\frac{L_A + L_B + L_C}{\lambda_{eff}} = \frac{L_A}{\lambda_A} + \frac{L_B}{\lambda_B} + \frac{L_C}{\lambda_C}. \quad (9)$$

另外, ERG公司给出了一个简单的工程方法 (www.ergaerospace.com/Thermaltransfer.html) 来计算金属泡沫的有效导热系数:

$$\lambda_{total} = \lambda_{solid_ligaments} + \lambda_{gas, convection} + \lambda_{radiant}, \quad (10)$$

其中, 右边第一项和其他项相比很大, $\lambda_{solid_ligaments}$ 定义为

$$\lambda_{solid_ligaments} = \lambda_{solid} \times \text{relative_density} \times 0.33. \quad (11)$$

本工作中, 采用Boomsma和Poulikakos^[35]提出的公式来获得填充金属泡沫以后反应床的有效导热系数, 其中金属泡沫的孔隙率从0.88到0.98.

$$\lambda_{eff} = \frac{\sqrt{2}}{2(R_A + R_B + R_C + R_D)}, \quad (12)$$

$$R_A = \frac{4d}{(2e^2 + \pi d(1-e))k_s + (4-2e^2 - \pi d(1-e))k_f}, \quad (13)$$

$$R_B = \frac{(e-2d)^2}{(e-2d)e^2k_s + (2e-4d-(e-2d)e^2)k_f}, \quad (14)$$

$$R_C = \frac{(\sqrt{2}-2e)^2}{2\pi d^2(1-2\sqrt{2}e)k_s + 2(\sqrt{2}-2e-\pi d^2(1-2\sqrt{2}e))k_f}, \quad (15)$$

$$R_D = \frac{2e}{e^2k_s + (4-e^2)k_f}, \quad (16)$$

其中 e 和 d 是和金属泡沫微结构相关的参数, 通过实验的拟合, 将 e 设定为0.339是合理的. 公式(17)给出了孔隙率, e 和 d 之间的关系.

$$d = \sqrt{\frac{\sqrt{2}(2-(5/8)e^3\sqrt{2}-2e)}{\pi(3-4e\sqrt{2}-e)}}. \quad (17)$$

(v) 初始和边界条件. 初始条件, 假设反应床各位置初始为同一温度和压力:

$$P(r, z, 0) = P_0, \quad T(r, z, 0) = T_0, \quad (18)$$

边界条件, 考虑到关于 z 轴对称, 所以仅需要考虑一半的区域, 相关的边界条件如下:

$$r = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r}(0, z, t) = 0, \quad (19)$$

$$r = R, \quad -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial r}(R, z, t) = h(T - T_f), \quad (20)$$

$$z = 0, \quad -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial z}(r, 0, t) = h(T - T_f), \quad (21)$$

$$z = H, \quad -\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial z}(r, H, t) = h(T - T_f), \quad (22)$$

其中, h 指外壁面和冷却流体的对流换热系数, T_f 指冷却流体的温度.

(vi) 数值方法. 控制方程的求解采用控制容积法. 计算区域离散为30×80的结构化网格. 方程采用二阶隐式差分离散, 组分守恒方程和能量守恒方程的收敛判据分别为 10^{-3} 和 10^{-6} , 时间步是0.5 s.

(vii) 模型验证. Chaise等人^[33]和Delhomme等人^[36]针对镁/氢化镁反应器进行了一系列蓄热和放热实验, 本文利用其实验数据来验证此数学模型的正确性. 图S1(a)显示了放热过程中, 反应器内部不同两点处的温度变化曲线. 图S1(b)则给出了吸热过程中反应器中心点处的温度变化规律. 可以看出, 无论是放热还是吸热过程, 实验值和模拟值之间的偏差都很小, 因此说明了本文所建立的数学模型能够准确地反映镁/氢化镁反应器内部的传热传质规律.

3 金属泡沫和膨胀石墨在相变材料中的强化作用

3.1 低温实验

图3(a)和(b)分别给出了石蜡和六水氯化钙的温度随时间的变化. 在纯相变材料的实验中, 六水氯化钙表现出与石蜡不同的传热特性. 六水氯化钙的温度快速升高并稳定在融化温度, 而石蜡升高到融化温度后温度突然升高. 其中的原因之一是六水氯化钙具有一个固定的相变温度, 而石蜡没有. 原因之二是六水氯化钙具有更高的导热系数, 因此在固态阶段热传导更快. 另外一个可能的原因是六水氯化钙的密度更大, 因此自然对流现象更弱.

在本文中, 温差定义为 $\Delta t = t_h - t_i$, 其中 t_h 为加热面的温度, t_i 为测点的温度. 图4(a)和(b)给出了加热面和距离容器底部5, 10和15 mm 3个测点处的温差随时间的变化. 结果表明, 添加金属泡沫可以降低温差. 相比于未添加金属泡沫的样品, 石蜡的温差可减少

25%, 六水氯化钙的温差可减少30%. 温差降低表明金属泡沫增强了系统的换热能力, 可能的原因有两方面: 一是金属泡沫的高比表面积增强了导热; 二是液体的混合得到了增强.

六水氯化钙在冷却过程中的温度变化(图S2)与石蜡类似, 在冷却过程的初始阶段, 未添加金属泡沫的样品温度比添加金属泡沫的样品略低. 添加金属泡沫的样品在100 min后开始凝固, 未添加金属泡沫的样品在175 min后开始凝固.

与融化过程类似, 在凝固过程中两种相变材料也表现出了不同的传热特性. 六水氯化钙(包括添加金属泡沫和未添加金属泡沫两种情况)的温度降到最低点之后急速升高至凝固温度, 主要因其固有的过冷现象(添加金属泡沫的样品为5℃, 未添加金属泡沫的样品为8℃). 过冷现象是无机盐作为相变材料的主要缺点. 本研究的实验结果表明, 金属泡沫可以减少六水氯化钙的过冷度, 可能是因为金属骨架提供了更多的凝固核心.

图3 石蜡和六水氯化钙的温度变化. (a) 石蜡; (b) 六水氯化钙

Figure 3 Temperature-time history of paraffin and calcium chloride hexahydrate. (a) Paraffin; (b) calcium chloride hexahydrate

图4 相变材料与加热面间温差的变化. (a) 石蜡; (b) 六水氯化钙

Figure 4 Temperature differences between the PCM (paraffin, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and the heater. (a) Paraffin; (b) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

图S3给出了金属泡沫和膨胀石墨的对比结果. 结果表明, 金属泡沫可以减少石蜡的温差达25%, 表明添加金属泡沫的样品具有较高的有效导热系数. 另一方面, 添加9%质量分数的膨胀石墨仅能将传热速率提高30%. 这种差别主要是因为金属泡沫具有内部连通的结构, 而膨胀石墨的内部结构是破裂和不连续的.

储热的主要目的是把热量储存起来, 有需求的时候再利用. 因此, 蓄热密度是评价储热系统蓄热能力的一个重要参数. 添加金属泡沫后会使储热密度降低. 储热密度随着金属泡沫孔隙率的升高而升高. 从石蜡与六水氯化钙的实验结果来看, 纯相变材料的储热密度越高, 金属泡沫对储热密度的影响越大. 在石蜡和膨胀石墨的复合相变材料样品中, 结果表明储热密度随着膨胀石墨质量分数的增加而降低.

3.2 高温实验

高温实验所采用的相变材料为硝酸钠(NaNO_3). 图5给出了样品中间位置 t_3 从250℃的固态加热到350℃的液态过程中的温度变化. 硝酸钠在达到350℃时开始融化. 硝酸钠存在两个相变温度: 固固相变温度276℃(标记为1~5)和固液相变温度306℃(标记为6~10). 当达到固固相变温度时, 硝酸钠的晶体结构发生改变, 吸收热量. 固固相变可在温度曲线上观察到, 如图5中的点1~5所示, 5个清晰的转折点在发生不同温差 Δt_3 处. 在这个区域内, 导热依然是主要的传热方式. 基于测量结果, 加入多孔介质的样品在 t_3 的温度要高于未添加多孔介质的样品的温度, 温

差 Δt_3 更小, 在同样的加热过程中吸收的热量更多.

固固相变过程结束之后, 固态硝酸钠被继续加热到融化温度. 在固液相变过程中, 硝酸钠存在3个区域: 液态区、固液共存区和固态区. 在固态区, 导热是主要的传热方式; 在液态区, 自然对流占主导地位. 在固液共存区, 液态与固态的硝酸钠同时存在, 液态硝酸钠的比例从液相界面的100%降低到固相界面的0%. 硝酸钠的相变过程在此区域发生, 温度稳定在相变温度, 仅有很小的变化. 在此区域内, 固态硝酸钠融化为液态. 随着加热过程的进行, 这个区域逐步向上移动.

在液固共存区的下面, 添加金属泡沫的样品中的自然对流比未添加金属泡沫的样品更为复杂. 虽然金属泡沫增强了导热, 但同时也削弱了自然对流的作用. 膨胀石墨的孔径太小, 以至于严重抑制了自然对流的发生. 在图5中, 在硝酸钠全部融化后, 添加多孔介质的样品的 t_3 和 Δt_3 的变化比纯硝酸钠的情况要复杂得多.

在相变材料完全融化后, 金属泡沫和膨胀石墨的结构由于对自然对流的抑制作用, 可降低样品的总体传热速率. 硝酸钠和加热底部之间的平均温差可用于表征总体传热特性:

$$\Delta t = t_6 - (t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5) / 5.0. \quad (23)$$

如图S4所示, 容器A和C的平均温差基本相同, 容器B和D的平均温差基本相同, 容器E的平均温差介于另外4个容器之间. 容器B和D的平均温差比容器A和C的平均温差大约高~8℃, 说明容器A中的纯硝酸钠和容器C中的复合相变材料的传热速率比容器B和D中的复合相变材料要高. 这种现象表明, 金属泡沫抑制了容器B和D中的自然对流. 这种负面作用超过了由导热增强的正面作用. 在容器C中, 金属泡沫的孔隙率较低, 对导热的正面作用与对自然对流的负面作用基本相当. 因此, 金属泡沫的最优结构应该考虑相变材料总体传热性能的优劣. 容器E中的样品添加了3%质量分数的膨胀石墨, 其换热系数要高于容器B中添加孔隙率0.95金属泡沫的复合相变材料, 但是要低于容器C中添加孔隙率0.90金属泡沫的样品. 结果表明, 孔隙率是决定两种多孔介质在液态区传热增强性能的关键参数.

相对于硝酸钠而言, 金属泡沫和膨胀石墨对于石蜡和六水氯化钙中自然对流的抑制作用小得多, 如图4(a)和(b)所示. 这主要是因为硝酸钠的黏性比另

图5 不同样品中温差 Δt_3 随时间的变化

Figure 5 Variation of temperature difference Δt_3 inside the containers for different samples

外两种相变材料要低大约10%，因此自然对流更强烈，金属泡沫对自然对流的抑制作用也更明显。

4 金属泡沫在热化学储热中的强化作用

4.1 添加金属泡沫对反应床有效导热系数的影响

金属泡沫有效导热系数取决于其孔隙率，孔隙尺寸以及基体材料。本文简化分析，仅考虑孔隙率的影响作用，结果如图S5所示。从图中可以发现，相对于未添加金属泡沫的反应床($\lambda_{\text{eff}}=1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)来说，添加金属泡沫之后，反应床的有效导热系数有明显的增加，并且随着金属泡沫孔隙率的减少，反应床有效导热系数依次递增。这种现象不难理解，随着孔隙率的降低，反应床当中铝的含量相应增加，而铝的导热系数要比金属泡沫孔隙内多孔物质的导热系数高很多，因此会提高整个反应床的有效导热系数。同时本文选取Bhattacharya等人^[22]提出的有效导热系数模型及其ERG公司给出的有效导热系数工程计算方法来验证Boomsma模型^[35]的可行性。从图S5中可看出，3种方法计算所得金属泡沫有效导热系数随孔隙率的依变关系具有一致的变化规律，且各模型结果之间的差别较小，因而说明本文所选取计算方法的可行性。

4.2 添加金属泡沫对反应床内温度组分变化规律的影响

为了与未添加金属泡沫的情况进行对比，我们令初始边界条件保持不变，即氢气入口压力为2.3 MPa，初始时刻反应床的温度为600 K，边界条件设定为恒定壁温600 K。选取孔隙率为0.92的金属泡沫，此时反应床的当量导热系数为 $5.523 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。由图6可以看到，添加金属泡沫之后，反应床有效导热系数大幅度增加，热传导能力进而显著增强。3个测点处的温度均未达到对应氢气压力下的平衡温度，并且下降速率相比于未添加金属泡沫的情况更为迅速。同样还可以看出，越接近于外壁，测点的温度越低。

总结得出，添加金属泡沫之后，反应床的导热能力有大幅度提升，从而能够使反应放出的热量及时释放出去，使反应床能够保持一个较低的平均温度。而从动力学方程可以看出，较低的温度意味着较低的平衡压力，所以在给定氢气压力不变的情况下，能

图6 两种情况下反应床的温度变化规律

Figure 6 Temperature variations of the bed under two different conditions

够获得较大的压差驱动力，使反应进行的速率更快。

对于添加金属泡沫的情况，图S6记录了3个测点处氢化镁含量随时间的变化关系。可以看到3个测点处的氢化镁含量随时间变化情况十分接近，但同时也存在细微的差别。 T_2 测点处的反应速率最快，氢化镁含量最高。 T_1 与 T_3 测点处的氢化镁含量变化曲线有一个交点 P ，在 P 点左边 T_3 处的氢化镁含量高于 T_1 测点处，在 P 点右边 T_3 处的氢化镁含量低于 T_1 测点处。出现这种现象的原因可以用动力学方程来解释。式(6)中的 $C_a \exp(-E_a/RT)$ 随着温度的增加而增大，我们称之为温度驱动力，而 $\ln(P_g/P_{\text{eq}})$ 随着温度的增加而减小，我们称之为压差驱动力。所以从理论上讲，应该存在一个最佳的温度使反应速率达到最快。添加金属泡沫之后，反应床良好的热传导能力使得靠近边界的 T_3 测点处温度急剧下降，以至于低于理论上的最佳反应温度。而位于中心的 T_1 测点处温度虽然相对于未添加金属泡沫的情况有了很大程度的下降，但依然高于最佳反应温度。而位于 T_1 和 T_3 中间的 T_2 测点温度则最为接近理论上的最佳反应温度，所以其反应速率相对最快。而在 P 点左边，压差驱动力对反应速率的贡献较大，所以温度较低的 T_3 测点处的反应速率大于 T_1 处。在 P 点右边，温度驱动力成为影响反应速率的主导因素，所以温度较高的 T_1 测点反应速率大于 T_3 处。

对于整个反应床的反应进度，图S7显示了添加与未添加金属泡沫的对比情况。可以看到，添加金属泡沫之后，由于其优异的热传导能力，使得反应床的平均温度迅速下降，因而总体反应速率明显高于未添加金属泡沫时的情况。以反应完成95%为例，未添

加金属泡沫时需要反应时间约为5990 s, 而添加金属泡沫后, 反应耗时仅为3485 s. 因此, 添加金属泡沫使反应时间缩短约40%.

4.3 放热功率及其提升

反应放出的热量, 除了在初始阶段用来提高反应床的温度之外, 绝大部分都通过边界释放出去. 因此除去初始阶段反应床升温的一段时间(100 s), 可以利用反应的放热功率来代替系统的放热功率. 图7给出了添加与未添加金属泡沫情况下的系统放热功率随时间的变化关系.

可以看到, 随着时间的递增, 系统的放热功率逐渐减小. 两种情况下的放热功率曲线有一个交点 Q , 在 Q 点左边, 添加金属泡沫情况下的放热功率要远大于未添加的情况. 在 Q 点右边, 情况则恰恰相反. 出现这种情况的原因可以这样理解, 在 Q 点左边, 金属泡沫的添加使得系统的反应速率大大增加, 所以在相同的时间内反应可以放出更多的热量, 所以放热功率相对要大. 而在 Q 点右边, 此时添加金属泡沫情况下的反应进度已超过75%, 所以系统可以提供的热量就变得相对较小了, 因而对外放热功率也就变得相应较小. 由于要到达完全反应需耗时很久, 因此以反应完成95%为反应结束的标准. 添加金属泡沫的情况下, 系统放热525.57 kJ, 耗时3485 s. 未添加金属泡沫的情况下, 系统放热571.27 kJ, 耗时5990 s. 所以, 未添加金属泡沫的系统平均放热为0.0954 kW, 而添加金属泡沫的系统平均放热功率为0.1508 kW. 因此, 添加金属泡沫情况下的系统放热功率比未添加情况下提升了约60%.

图7 两种情况下系统放热功率的对比

Figure 7 Comparison of the output power under two different conditions

4.4 金属泡沫孔隙率和冷却流体温度对系统放热功率的影响

反应床添加金属泡沫之后, 系统热传递能力得到极大提升, 且提升程度随着孔隙率的不同而不同. 但金属泡沫的添加同样导致系统的放热总量减少, 并且前文也提到系统存在一个最佳的反应温度使反应速率达到最快, 所以针对不同的冷却流体温度, 如何选取金属泡沫的孔隙率, 值得我们深入的研究. 图S8给出了在不同冷却流体温度的情况下, 金属泡沫孔隙率对系统放热功率的影响.

可以看到, 当冷却流体温度较低时(<570 K), 系统放热功率随着孔隙率的增加而变大. 当冷却流体温度较高时(>630 K), 系统的放热功率随着孔隙率的增加而减小. 而冷却流体温度适中时, 存在最佳的孔隙率值, 使得系统的放热功率最大. 出现这种现象的原因是, 当冷却流体温度过低时, 如果选择较小的孔隙率, 则系统的热传递能力大为加强, 导致反应床温度下降到理论最佳反应温度以下, 从而减慢反应速率, 最终降低系统放热功率. 而当冷却流体温度过高时, 为了提高反应速率, 必须要降低反应床的温度, 所以选择较小孔隙率的金属泡沫可以提高热传递能力, 迅速降低反应床温度. 对于冷却流体温度适中的情况, 较大或较小的孔隙率将使反应床温度过高或者过低, 都不利于加快反应速率, 所以存在适中的孔隙率值使得系统放热功率达到最大.

从图S9中同样可以看出, 当系统选择较大的孔隙率值($\varepsilon=0.98$), 则冷却流体温度应相对较低, 以及时将反应床中聚集的热量排出, 使反应床温度不至于过高. 当金属泡沫孔隙率($\varepsilon=0.88$)较小时, 应选择相对较高的冷却流体温度, 使得反应床温度不至于过低.

5 热化学储热放热过程参数优化分析

5.1 不同条件下反应床的最佳平均温度

前文中提到的动力学方程(6)中的 dx/dt 代表着由镁向氢化镁转换的速率, 这个值越大则代表着化学反应进行的越迅速. 可以看到, dx/dt 的大小与温度有着密切的关联. 方程左边的 $C_a \exp(-E_a/RgT)$ 随着温度的升高而增大, 我们称之为阿伦尼乌斯项, 表明温度越高, 体系中越多的物质粒子具有克服势垒达到活跃态的能量, 因此化学反应进行的越迅速. 而 $\ln(P_g/$

P_{eq})则随着温度的升高而减小,我们称之为压差驱动力,表明随着温度的升高,体系的平衡压力增大,在氢气压力保持不变的情况下,整个体系逐渐向平衡态过度,当这两个压力相等时,则系统达到了完全平衡状态,反应也随之停止。

所以可以看到,随着温度的升高, dx/dt 的大小并不是单调变化,所以存在一个最佳值,我们称之为最佳反应床温度,偏离这个温度都将会导致反应速率的下降。所以我们对反应床导热系数的改善要视外界传热流体的温度情况而定。图8给出了6种不同反应床当量导热系数情况下,系统反应所需时间与传热流体温度的关系。

从图8中可以看出,过低和过高的传热流体(HTF)温度均对反应不利,并且随着反应床当量导热系数的增加,最利于反应进行的传热流体温度也随之增加。这是因为,当反应床的当量导热系数较低时,如果选择较高的HTF温度,则体系中反应产生的热量难以释放出来,从而会造成反应床的温度远远高于最佳值,因此降低反应速率。而当反应床当量导热系数较高时,必需选择温度较高的传热流体以避免反应床温度过低。

当不同情况下的最佳HTF温度确定下来以后,反应床内部的平均温度即可计算获得。从图S10中可以发现,随着反应床导热系数的增加,反应床的最佳

图8 传热流体温度对反应时间的影响

Figure 8 The influence of HTF temperature on reaction time

平均温度也随之增加. 所以针对不同温度的传热流体, 必须恰当的调整反应床的当量导热系数, 使得反应床的平均温度尽可能的接近最佳值, 从而使反应速率达到最大.

5.2 不同氢气压力与反应床当量导热系数下的最佳传热流体温度

当外部的传热流体(HTF)温度保持不变时, 为了尽可能地使反应床内部温度接近理论最佳值, 可以通过改变反应床有效导热系数这种方法来实现. 但在实际应用中, 这种方法实施起来并不简单. 因此本小节中, 我们保持反应床的有效导热系数不变, 同时把不同氢气压力所带来的影响考虑进来. 在这个前提下, 得到了使系统反应速率达到最快的传热流体温度值. 相对于改变反应床有效导热系数这种方法, 改变传热流体的温度值更具有操作性. 图S11显示了最佳传热流体(HTF)温度与反应床当量导热系数和氢气压力之间的关系.

可以发现, 与前文的结果相似, 当氢气压力保持不变时, 最佳传热流体温度随着反应床有效导热系数的提升而增加. 而当氢气压力发生变化时, 则会带来一些新的变化. 依照化学反应动力学的观点, 氢气压力越大, 则化学反应速率更快, 放热功率也会更大. 因此针对0.5和1 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 这样较低的有效导热系数, 反应床的传热能力较差, 较高的氢气压力会造成反应床内部的热量堆积, 所以系统需要与具有较低温度的传热流体进行热交换, 以确保反应床内部温度不至于过高. 而针对具有较高有效导热系数的反应床, 在一定范围内增加氢气压力, 反应床良好的热传递能力能够保证热量的及时散出, 从而控制反应床的温度. 在这种情况下, 传热流体的温度可以逐渐增大. 但压力继续增加时, 反应床温度亦将继续增大, 这时反应床的热传递能力也将不能够满足系统及时散热的需求, 需要通过降低传热流体的温度来辅助系统进行散热. 因此随着氢气压力的增大, 传热流体的最佳温度会有一个最大值.

5.3 反应床当量导热系数对放热过程反应速率的影响

之前大部分的研究结果都表明系统的热传递能力是决定系统反应速率的重要因素, 强化系统的热传递能力能显著加快反应速率, 但这些研究都没有考

虑到改变边界温度所带来的影响. 从图S12(a)可知, 壁面温度为560 K时, 反应所需时间会随着反应床有效导热系数的增加而显著增加. 之所以会出现这种现象, 是由于在560 K这个相对较低的壁温作用下, 反应床内部的温度会处于理论最佳值之下. 这种情况下如果继续提高反应床有效导热系数, 只会导致反应床温度的继续降低, 从而造成反应速率的进一步恶化. 当逐渐增加壁面温度之后, 一定程度内的提升反应床有效导热系数, 可以起到改善反应速率的作用. 如图S12(b)所示, 当壁面温度提升至580和600 K时, 反应床内部由于散热不及时会发生热量堆积, 从而使得温度超过理论最佳值. 因此适当提升有效导热系数, 可以降低反应床内部温度. 但超过一定限度之后, 会导致反应床内部温度下降到理论最佳值之下, 从而对反应速率带来不利影响. 所以壁面温度为580 K时, 有效导热系数超过1 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以后, 反应时间将增加; 壁面温度为600 K时, 换热能力提升程度相比于580 K时稍强, 但有效导热系数超过2 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以后, 反应时间同样会增加.

随着壁面温度的持续升高, 从图S12(c)中可以看到, 在620, 640以及660 K这3个壁面温度的作用下, 反应床内部的温度将远高于理论上的最佳值. 此时可以通过提高反应床热传递能力来提升反应速率. 由图可知, 随着反应床有效导热系数由1 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 上升到5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 化学反应速率不断加快, 反应所需时间不断下降.

所以总体上看, 针对镁/氢化镁热化学蓄热系统的吸氢放热过程, 系统的反应速率并不是随着反应床有效导热系数的增加而单调变化. 因此如果要对反应床有效导热系数进行改善, 必须要考虑到不同的边界温度情况. 针对较低的壁面温度, 如果反应床有效导热系数较高的话, 反应床的温度会远低于理论最佳值, 因此这种情况下需要适当地降低反应床有效导热系数. 当壁面温度较高时, 较低的反应床有效导热系数会造成反应床内热量堆积, 使其温度超过理论最佳值. 因此为了避免过高的反应床温度, 提升反应床的热传递能力极有必要.

5.4 放热过程参数敏感性分析

通过前文的研究结果可以看出, 添加金属泡沫后, 反应床的有效导热系数会有明显的上升. 针对温度范围适合的冷却流体来说, 较好的热传导能力能

确保反应床的温度不至于过高,从而偏离最佳反应温度,使得反应速率降低.但这并不是说反应床的有效导热系数越高越好,具体的情况还要视冷却流体的温度范围而定.例如,当冷却流体的温度较低时,反应床良好的导热能力不但不能提升反应速率,反而还会使温度迅速降低,以至于极大的偏离最佳温度.所以对反应床热传递能力的改善还要参考具体的冷却流体温度.同时,氢气的压力也是一个影响反应速率的关键因素.对于一定的平衡压力来说,越高的氢气压力意味着越大的压差驱动力,所以提高氢气压力能有效加快反应速率.但是提高氢气压力也使得系统的平衡温度上升,过高的温度可能会使氢化镁粉末发生烧结现象,从而导致反应速率的减缓.所以在适合的范围内,选择较高的氢气压力有利于反应的进行.另外,换热面的不同情况会使得对流换热系数有所不同,从而影响到系统对外的换热能力;同时实际情况下的反应罐内,粉末与罐体的接触不是那么良好,所以会存在一定大小的接触热阻,这些都会影响系统的热传递能力.所以我们对上述4个参数进行了敏感性分析,研究了不同反应床有效导热系数的情况下,它们的变化对反应时间的影响,从而对反应罐的优化设计提供了理论指导.具体结果见图S13.

以压力 $P=23$ bar,冷却流体温度 $T_f=600$ K,对流换热系数 $h=2000$ W m⁻² K⁻¹,接触热阻 $R_c=0.002$ m² K W⁻¹这个情况作为基本状态.压力变化范围10~52 bar,冷却流体温度 T_f 变化范围550~650 K,对流换热系数 h 变化范围500 W m⁻² K⁻¹正无穷,接触热阻 R_c 变化范围0~0.005 m² K W⁻¹.可以看到温度和压力相对于对流换热系数和接触热阻来说,对反应时间的影响较为明显.压力的作用规律较为明显,在一定的范围内,压力越大则反应速率越大,反应时间越小.原因上面已经解释过了,较大的氢气压力能够为系统提供较大的压差驱动力,因此加速反应进程.对流换热系数的变化对反应时间的影响较小,特别是当反应床有效导热系数较大时,提升对流换热系数几乎不会缩短反应时间.同样可以看出,接触热阻对反应时间的影响也不大,但值得注意的是,当有效导热系数大于3的时候,降低接触热阻反而对反应不利.这是因为此时系统导热能力已经很强,反应床温度会迅速降低到最佳温度之下,所以一定大小的接触热阻反而会延缓系统温度的降低,拉近反应床温度与理论最佳值的距离,从而一定程度上加速反应.冷却

流体温度对反应速率有着较大的影响,针对0.5 W m⁻¹ K⁻¹的情况来说,温度越低则反应速率越大;而对其他情况来说,过高和过低的温度均对反应不利,都会造成反应时间的增加,这也说明了最佳冷却流体温度的存在.同时也可看出,当导热系数较大时,过低的温度会极大的延长反应时间,而当导热系数较低时,过高的温度也会降低反应速率.出现这种情况的原因都是反应床的温度偏离了最佳值,这些结果与前文所述相符合.

6 结论

本文探讨了利用金属泡沫和膨胀石墨增强储热系统传热性能的可行性.结果表明,这些多孔介质可以增强系统的传热性能,降低材料内部的温差,大大减少吸放热的时间.

针对相变材料,金属泡沫和膨胀石墨的结构可以明显增强固态区的传热,但是在液态区会抑制自然对流,特别是对于低黏性的相变材料而言.金属泡沫的总体性能优于膨胀石墨.考虑到传热和储热性能在高温和低温储热系统的不同区域(固态区,液态区,固液共存区)的区别,需要基于总体传热性能对金属泡沫或膨胀石墨的结构进行优化.

针对镁/氢化镁热化学蓄热系统,添加金属泡沫后,反应床热传递能力大为提升,反应时间缩短,放热功率提升,但同时,添加金属泡沫使系统的放热总量减少.通过参数敏感性分析,冷却流体温度和氢气压力对放热反应速率有重要影响.当壁面温度在570~630 K之间,针对不同压力的氢气,不同温度的冷却流体,要合理选择金属泡沫的孔隙率,才能使系统放热功率达到最大.

符号与标记

C	指前因子, s ⁻¹
C_p	比热容, J kg ⁻¹ K ⁻¹
E	活化能, J mol ⁻¹
ΔH	摩尔反应焓, J mol ⁻¹
H	反应器高度, m
h	对流换热系数, W m ⁻² K ⁻¹
d	距离底部距离, mm
K	渗透率, m ²
L	层特征长度, m
L_{gas}	气体扩散特征长度, m

L_{heat}	热量扩散特征长度, m	ε	孔隙率
M	摩尔质量, kg mol^{-1}	μ	动力黏度, Pa s
P	气体压力, MPa		
Pe	贝克来数, $Pe=VL_{\text{gas}}\rho_g C_{pg}\lambda^{-1}$		下角标
R	反应器半径, m	a	吸附
R_g	通用气体常数, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	d	解吸
r	径向坐标, m	h	加热面
ΔS	摩尔反应熵, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	i	测点
T	开尔文温度, K	eff	当量
t	摄氏温度, $^{\circ}\text{C}$	eq	平衡
V	表观速率, m s^{-1}	f	流体
wt	氢化物中氢元素质量分数, %	g	气体
x	氢化镁质量分数	H_2	氢气
z	轴向坐标, m	s	固体
λ	导热率, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ss	饱和状态
ρ	密度, kg m^{-3}	0	初始状态

参考文献

- Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sust Energy Rev*, 2009, 13: 318–345
- Hauer A. Sorption theory for thermal energy storage. In: Paksoy H, ed. *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. Netherlands: Springer. 2007, 234: 393–408
- Pohlmann C, Röntzsch L, Kalinichenka S, et al. Hydrogen storage properties of compacts of melt-spun $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ flakes and expanded natural graphite. *J Alloy Compd*, 2011, 509: S625–S628
- Bugaje I M. Enhancing the thermal response of latent heat storage systems. *Int J Energy Res*, 1997, 21: 759–766
- Koh J C Y, Stevens R L. Enhancement of cooling effectiveness by porous materials in coolant passage. *J Heat Trans*, 1975, 97: 309–311
- Chow L C, Zhong J K, Beam J E. Thermal conductivity enhancement for phase change storage media. *Int Commun Heat Mass*, 1996, 23: 91–100
- Fukai J, Hamada Y, Morozumi Y, et al. Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *Int J Heat Mass Transfer*, 2002, 45: 4781–4792
- Fukai J, Hamada Y, Morozumi Y, et al. Improvement of thermal characteristics of latent heat thermal energy storage units using carbon-fiber brushes: Experiments and modeling. *Int J Heat Mass Transfer*, 2003, 46: 4513–4525
- Elgafy A, Lafdi K. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials. *Carbon*, 2005, 43: 3067–3074
- Hoogendoorn C J, Bart G C J. Performance and modelling of latent heat stores. *Sol Energy*, 1992, 48: 53–58
- Mauran S, Prades P, L'Haridon F. Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems. *Heat Recovery Systems CHP*, 1993, 13: 315–319
- Tong X, Khan J A, Ruhulamin M. Enhancement of heat transfer by inserting a metal matrix into a phase change material. *Numer Heat Tr A-Appl*, 1996, 30: 125–141
- Py X, Olives R, Mauran S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *Int J Heat Mass Transfer*, 2001, 44: 2727–2737
- Pincemin S, Olives R, Py X, et al. Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage. *Sol Energy Mat Sol C*, 2008, 92: 603–613
- Lafdi K, Mesalhy O, Elgafy A. Graphite foams infiltrated with phase change materials as alternative materials for space and terrestrial thermal energy storage applications. *Carbon*, 2008, 46: 159–168
- Pincemin S, Py X, Olives R, et al. Elaboration of conductive thermal storage composites made of phase change materials and graphite for solar plant. *J Sol Energy*, 2007, 130: 011005

- 17 Siahpush A, O'Brien J, Crepeau J. Phase change heat transfer enhancement using copper porous foam. *J Heat Trans*, 2008, 130: 082301
- 18 Chaise A, de Rango P, Marty P, et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 8589–8596
- 19 Mellouli S, Dhaou H, Askri F, et al. Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 9393–9401
- 20 Laurencelle F, Goyette J. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 2957–2964
- 21 Tsai M L, Yang T S. On the selection of metal foam volume fraction for hydriding time minimization of metal hydride reactors. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11052–11063
- 22 Bhattacharya A, Calmide V V, Mahajan R L. Thermophysical properties of high porosity metal foams. *Int J Heat Mass Transfer*, 2002, 45: 1017–1031
- 23 Boomsma K, Poulikakos D, Zwick F. Metal foams as compact high performance heat exchangers. *Mech Mater*, 2003, 35: 1161–1176
- 24 Zhao C Y, Kim T, Lu T J, et al. Thermal transport in high porosity cellular metal foams. *J Thermophys Heat Tr*, 2004, 18: 309–317
- 25 Zhao C Y, Lu T J, Hodson H P. Thermal radiation in ultralight metal foams with open cells. *Int J Heat Mass Transfer*, 2004, 47: 2927–2939
- 26 Zhao C Y, Lu T J, Hodson H P. Natural convection in metal foams with open cells. *Int J Heat Mass Transfer*, 2005, 48: 2452–2463
- 27 Zhao C Y, Lu T J, Hodson H P, et al. The temperature dependence of effective thermal conductivity of open-celled steel alloy foams. *Mater Sci Eng, A*, 2004, 367: 123–131
- 28 Zhao C Y, Lu W, Tassou S A. Flow boiling heat transfer in horizontal metal-foam tubes. *J Heat Trans*, 2009, 131: 121002
- 29 Zhao C Y, Tassou S A, Lu T J. Analytical considerations of thermal radiation in cellular metal foams with open cells. *Int J Heat Mass Transfer*, 2008, 51: 929–940
- 30 Jemni A, Nasrallah S B, Lamloumi J. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 1999, 24: 631–644
- 31 Nasrallah S B, Jemni A. Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 1997, 22: 67–76
- 32 Chaise A, Marty P, Rango P, et al. A simple criterion for estimating the effect of pressure gradients during hydrogen absorption in a hydride reactor. *Int J Heat Mass Transfer*, 2009, 52: 4564–4572
- 33 Chaise A, de Rango P, Marty P, et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 6311–6322
- 34 Askri F, Jemni A, Ben Nasrallah S. Study of two-dimensional and dynamic heat and mass transfer in a metal–hydrogen reactor. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28: 537–557
- 35 Boomsma K, Poulikakos D. On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam. *Int J Heat Mass Transfer*, 2001, 44: 827–836
- 36 Delhomme B, de Rango P, Marty P, et al. Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 9103–9111

补充材料

- 图 S1 吸放热过程实验与模拟对比
- 图 S2 六水氯化钙添加和未添加金属泡沫时的温度变化
- 图 S3 加热面和局部测温点的温差变化
- 图 S4 不同容器内平均温差的变化
- 图 S5 当量导热系数随孔隙率的变化关系
- 图 S6 添加金属泡沫的反应床内部不同测点处的反应进度
- 图 S7 两种不同情况下反应进度的对比情况
- 图 S8 不同冷却流体条件下孔隙率对放热功率的影响
- 图 S9 不同孔隙率条件下冷却流体温度对放热功率的影响
- 图 S10 不同当量导热系数下的反应床平均最佳温度
- 图 S11 不同反应床当量导热系数下最佳 HTF 温度与氢气压力的关系
- 图 S12 当量导热系数对反应时间的影响
- 图 S13 不同因素对反应时间的敏感性分析

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Heat transfer of phase change materials (PCMs) and thermochemical heat storage in porous materials

ZHAO ChangYing, PAN ZhiHao, WANG Qian & XU ZhiGuo

Institute of Engineering Thermophysics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Thermal energy storage plays an important role in energy conservation and reducing CO₂ emissions. Thermal energy storage involves sensible heat storage, latent heat storage and thermochemical heat storage. Compared with sensible heat storage, latent heat storage and thermochemical heat storage benefits of their high energy storage densities, which helps to reduce the initial cost of the construction of heat storage systems. However, the thermal conductivities of the phase change and thermochemical reaction materials are usually lower than $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which impedes the development and further applications of the corresponding energy storage systems. Porous materials, e.g. metal foams and expanded graphite, combining with other materials to form composites is an effective method for heat transfer enhancement. In this paper, the feasibility of using metal foams to enhance the heat transfer characteristics of heat storage materials in thermal energy storage systems was assessed. Heat transfer in solid/liquid phase change and thermochemical reaction of porous materials (metal foams and expanded graphite) was investigated. Organic commercial paraffin wax and inorganic calcium chloride hydrate were employed as the low-temperature materials, whereas sodium nitrate was used as the high-temperature materials in the experiment. Heat transfer characteristics of these PCMs embedded with open-cell metal foams and expanded graphite were studied. Composites of paraffin and expanded graphite with a graphite mass ratio of 3%, 6%, and 9% were prepared. The heat transfer performances of these composites were tested and compared with the results using metal foams. It is shown that heat transfer can be enhanced by adding these porous materials. Metal foams have better heat transfer performance due to their continuous inter-connected structures than expanded graphite. However, porous materials can suppress the effects of natural convection in liquid zone, particularly for PCMs with low viscosities, thereby leading to different heat transfer performances at different regimes (solid, solid/liquid, and liquid regions). This implies that porous materials do not always enhance heat transfer in every regime; thereby an optimal metal foam structure or expanded graphite fraction can be developed using PCMs for the overall thermal energy storage performance. For thermochemical heat storage systems, the feasibility of using metal foams to enhance the heat transfer capability of heat storage materials was assessed. Reversible reaction $\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ was used as thermochemical heat storage reaction. The effective thermal conductivities of metal foams with various porosities (0.88–0.98) were estimated with Boomsma & Poulikakos model. A two dimensional mathematical model for the Mg/MgH₂ system was established to study the transient heat and mass transfer process. Heat release characteristics of chemical reaction in fixed beds with/without metal foams were compared to illustrate the effects of metal foams. Various factors influencing the reaction time for fixed reaction beds with metal foams were analyzed. The results show that metal foams shorten the reaction time and increase the output power by decreasing the average temperatures of the fixed beds. After adding metal foams with a porosity of 0.92, a 40% reduction of the reaction time and 60% promotion of the exothermic power can be achieved. The parametric study shows that there exists an optimal porosity of metal foams for the highest output power under a certain reaction condition. The cooling fluid temperature and hydrogen pressure are confirmed to have a more significant impact on the reaction rate when metal foams are embedded in fixed beds. In general, as heat transfer is coupled to phase change and chemical reaction processes in latent heat storage and thermochemical heat storage, the effects of porous materials on these heat storage systems are complex. The porous materials need to be carefully selected in order to optimizing the performance of heat storage systems.

heat transfer, thermal energy storage, phase change materials, thermochemical heat storage, natural convection, porous media

doi: 10.1360/N972015-00424