

液体火箭推力室微通道的发汗冷却研究

甄云超, 李英格, 刘学, 贾贞健, 周伟星*

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150000)

(Tel: 16603250183, Email: zyc16603250183@163.com)

摘 要: 液体火箭推力室壁面长期受到高焓气流的热冲刷, 给发动机稳定安全运行带来巨大挑战。本课题分别建立微尺度的金属丝网发汗通道和液体火箭推力室宏观尺度发汗模型, 探究发汗冷却条件下的流动换热特性。研究表明: 孔隙尺度的发汗通道中冷却剂流量的提升能显著提升通道内流速并降低出口温度, 小孔隙率提升了冷却剂的热输运能力; 一定范围内, 发汗冷却剂流量越大, 推力室总体发汗冷却效率越高; 孔隙率越大, 推力室收缩段冷却效率越高。

关键词: 推力室; 微通道; 发汗冷却; 金属丝网; 冷却效率

0 前言

液体火箭发动机的推力室工作环境恶劣, 高焓气流温度可高达 3000—4800 K 甚至更高^[1], 马赫数最高可达 6 以上, 推力室内壁面长期受高温燃气的热辐射及热冲刷。因此为保证火箭发动机的运行安全及可靠性, 避免推力室内壁材料烧毁, 安全有效的冷却技术成为热防护的关键。一般情况下, 大推力高参数的液体火箭发动机推力室喷管喉部热流高达近 600 MW/m²^[2]甚至更高, 再生冷却作为历史最悠久, 运行最可靠的冷却手段之一, 所提供的冷却能力理论上最高能达到近 160 MW/m²左右^[3], 而考虑到针对热流密度最高的位置喉部所对应的冷却剂在不断吸收热量后逐渐升高, 实际冷却效果并不理想^[4-6], 再生冷却能力实际往往低于 140 MW/m²^[7], 显然单一的再生冷却方式远远无法满足新一代大型航天飞行器的冷却需求量, 因此越来越多种类的冷却方式应运而生。发汗冷却作为冷却效率较高的一种冷却方式, 以多孔介质的传质过程为基础, 以其特有的极高的冷却效率在液体火箭发动机上得到了应用。

国内外学者从上世纪中叶就开始了发汗冷却理论模型的研究, 几十年间, 对发汗冷却过程多孔介质中的流动特性和换热特性都进行了深入研究。姜培学院士团队^[8, 9]在上个世纪末基于推力室的发汗冷却过程, 考虑冷却介质与多孔骨架间的对流换热及冷却剂氢的物性变化, 通过计算模型进行数值计算, 发现发汗冷却能够有效的降低壁面温度。金韶山^[10, 11]以氢为冷却剂, 对液体火箭发动机进行了推力室喉部的数值模拟。高翔宇^[12]以常温气态氢作为冷却剂对喷注器多孔面板进行了发汗冷却热试验研究, 总结出工程应用的多孔介质渗透率与压降的关系式。随后他又进行了多孔面板的一维传热模型计算^[13], 分析了不同多孔材料(不锈钢/铝镁合金/无氧铜)导热率对内壁温的影响, 以及孔隙率对冷却剂流量和内壁温的影响。Peng^[14]等通过具有高温主流的开环风洞试验, 以不同的吹风比对三种具有不同孔隙率的多孔材料进行试验研究, 阐述了该试验条件下的多

孔材料烧结金属丝网的发汗冷却特性。Alexandr.L^[15]对超音速流的发汗冷却进行了试验研究,试验探究了注入的冷空气流温度对多孔壁温的影响同时发现了主流沿多孔壁上的非单调温度分布。

综上所述,国内外学者对发汗冷却做了很多的试验与数值仿真研究,但是对于以金属编织丝网结构的多孔介质材料为基础的发汗冷却在液体火箭发动机中的流动换热过程鲜有人探索。相较于其他类型的多孔介质,金属丝网编制的多孔介质强度高,整体性良好,内部换热更加充分,同时冷却剂可以从分布均匀的微孔中流出,进而实现表面温度分布的均匀性,综合性能优秀,具有极高研究意义。

1 数值方法

1.1 孔隙尺度发汗通道物理模型构建

本文选取最为常见的堆叠的平纹金属编织网结构,这是一种对称的编织结构,表面光滑, 构型稳定。利用单孔模型即可替代具有对称结构的编织网来表征编织网的流动换热特性,因此本小节构建孔隙尺度金属丝网通道模型,在模型中假设金属丝直径 d_f 为 0.06 mm,金属丝之间均为刚性接触没有形变,如图 1 所示。

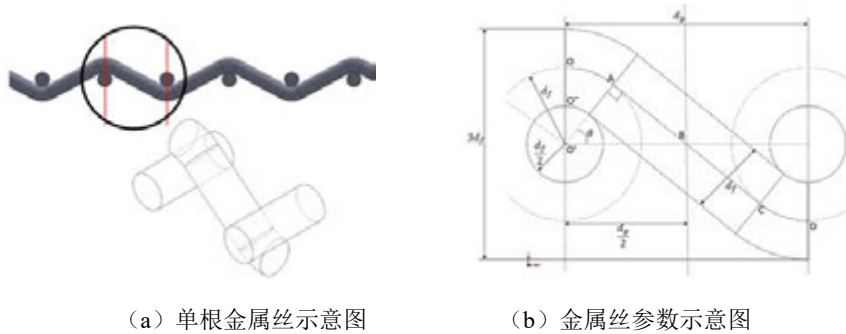


图 1 单根金属丝编织及金属丝参数示意^[16]

d_p 为金属丝径圆心间距,根据图 1 中金属丝参数,假定 $d_p=4d_f=0.24$ mm,金属丝之间无挤压无形变,图 1 (b)中 $\angle AOB = \theta = 60^\circ$,八个金属丝网紧密堆叠,厚度约为 1 mm。为避免流动边界的影响,在发汗通道进出口均延长了计算域,流固计算域总长度为 3.11 mm,如图 2 所示。



图 2 孔隙尺度发汗通道计算域构建

1.2 宏观尺度发汗冷却计算域构建及网格划分

1.2.1 三维计算模型构建及模型求解策略

对于注入式发汗冷却方式下的计算域模型,采用冷却剂通过冷端边界从冷却剂仓进入多孔介质壁面,并通过热端边界离开多孔区域进入燃烧室内主流计算模型示意图如图 3 所示。

液体火箭发动机的发汗冷却过程是一个复杂的跨尺度流动问题。燃气主流区域为跨音速流动，多孔介质内部为复杂的低速流动。冷却工质从多孔介质层渗出到火箭发动机内壁面与高速主流进行物质掺混，整个过程存在着巨大的速度差和流动方向的差异性。为解决此种复杂的跨尺度流动给数值模拟计算带来的困扰，在发汗冷却计算模型中采用分步计算的方式^[17]。先将多孔介质层关闭，仅对主流的跨声速流动区域进行计算，直到高温主流区域得到收敛，进出口流量守恒。然后打开多孔介质区域，将多孔介质流动加入其中，进行全流场耦合迭代计算，检测进出口流量平衡，其余物理参数平稳，达到稳态收敛。本文中采取的冷却剂为甲烷，由于多孔介质中的压降很大，冷却剂仓内压力在 10 Mpa 左右，甲烷处于超临界状态，因此不涉及相变模型。

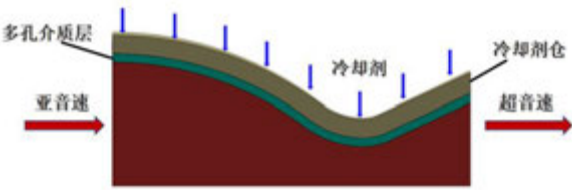


图 3 发汗冷却计算域三维模型

1.2.2 三维计算域网格划分及网格无关性验证

宏观计算域网格示意图如图 4 所示，分别为冷却仓区域、多孔壁面区域和推力室主流区域。为排除网格数量对计算结果的影响，选取四种数量的网格进行数值计算，发汗冷却剂流量设为 6.5 g/s，将推力室特征线处喉部截面温度进行对比，不同数量的网格均以无量纲数 y^+ 为 5 回推第一层网格高度，四种网格数量分别为 1080123，2121519，3495973，4234781。如表 1 所示的不同网格数目条件的多孔壁面喉部温度对比可以看出发汗冷却的 Case_p2 算例网格数在 210 万时，在相同工况下特征线处喉部截面温度为 1900.5 K，与 Case_p3 算例及 Case_p4 算例的温度相比波动稳定，温差 1.5 K 以内，但计算时间得到了大大的缩减，因此本文网格选用 210 万网格进行数值模拟计算，在保证一定精度的前提下尽量节约计算资源。



图 4 计算域网格示意图

表 1 不同网格数量的计算性能对比

算例	网格数量（百万）	喉部截面温度（K）	计算时间（h）
Case_p1	1.08	2171.3	11
Case_p2	2.12	2160.5	27
Case_p3	3.49	2161.6	46
Case_p4	4.23	2161.2	59

1.3 控制方程

1.3.1 基本控制方程

连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (1-1)$$

动量守恒方程：

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j u_i)}{\partial x_j} = \rho f_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\mu}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} + S_{mi} \quad (1-2)$$

注：\$S_{mi}\$ 为流体质量源项在 \$t\$ 时刻 \$x_i\$ 坐标的分量。

能量守恒方程：

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho E u_j)}{\partial x_j} = \rho f_j u_j - p \frac{\partial u_j}{\partial x_j} + \frac{\partial(\tau_{ji} u_i)}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j}) + S_E \quad (1-3)$$

注：\$E = e + \frac{1}{2} u_j u_j\$ 为单位质量流体的总能，\$\tau_{ji} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \sigma_{ji} \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\$ 为流体黏性应力，\$\lambda\$ 为流体热传导系数，\$S_E\$ 为单位时间外部加给流体的热能源项。

1.3.2 多孔介质渗流方程

多孔介质中的流动模型，是在原有动量方程的源项中叠加一个黏性损失项和惯性损失项：

$$S_i = - \left(\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |v| v_j \right) \quad (1-4)$$

注：黏性阻力系数 \$D_{ij} = \frac{\varepsilon^2}{K_j} \mu v_j\$，惯性阻力系数 \$C_{ij} = -\frac{2\varepsilon^3 F_j}{\sqrt{K_j}}\$，\$K_j\$ 为不同方向的渗透率，\$F_j\$ 为不同方向惯性损失系数。

1.3.3 多孔介质传热方程

由于本文研究的是液体火箭推力室中的稳态传热过程，并且所应用的多孔介质推力室内壁面的孔隙率很小，内部传热良好且充分，故可以采用局部热平衡模型（Local Thermal Equilibrium, LTE）进行计算分析。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_f E_f + (1-\varepsilon) \rho_s E_s) + \nabla \cdot (\vec{v} (\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot \left[k_{eff} \nabla T - \left(\sum_i h_i J_i \right) + (\vec{\tau} \cdot \vec{v}) \right] + S_f^h \quad (1-5)$$

$$k_{eff} = \varepsilon k_f + (1-\varepsilon) k_s \quad (1-6)$$

注：\$E_f\$ 为流体总能量，\$E_s\$ 为固体总能量，\$\rho_f\$ 为流体密度，\$\rho_s\$ 为固体密度，\$k_{eff}\$ 多孔介质导热系数，\$k_f\$ 为流体导热系数，\$k_s\$ 为固体导热系数，\$S_f^h\$ 为流体焓源项。

1.4 模型验证

本文所计算液体火箭推力室主流区域为复杂跨音速流动，在发汗冷却过程中涉及到不同速度尺度的耦合计算，因此对于主流区域的不同速度尺度需要分别进行模型验证。

首先对主流区为亚音速的发汗冷却模型进行模型验证。按照文献^[18]中边界条件进行设置，多孔介质材料为粒径为 90 μm 的烧结不锈钢金属颗粒，定义吹风比 \$F = \rho_c v_c / \rho_\infty v_\infty\$，对照参数为定义的横向冷却效率 \$\eta = (T_\infty - T_w) / (T_\infty - T_c)\$。分别对三组注入比 \$F=0.5\%, F=1.0\%, F=1.5\%\$ 工况进行二维数值模拟，根据数值结果按照文献^[18]中的定义计算出横向冷却效率与实验结果对照，对比结果如图 5 所示，可以看到三组数

值模拟趋势与实验结果相似，相对误差最大处不超过 15%，验证了数值模拟结果的有效性。

随后按照文献^[19]中实验条件，多孔介质材料为粒径 $90\ \mu\text{m}$ 的烧结青铜颗粒，多孔材料厚度为 $1\ \text{mm}$ ，超音速入口边界为 $T_\infty = 374\ \text{K}$ ， $Ma_\infty = 2.8$ ， $T_c = 300\ \text{K}$ 。分别对三组注入比 $F=0.22\%$ ， $F=0.44\%$ ， $F=0.66\%$ 三种工况进行二维数值模拟，根据数值结果按照文献中的定义计算出横向冷却效率与文献^[19]中超声速来流无入射激波效应下的实验结果对照，结果如图 6 所示，计算所得的三组数值模拟与实验结果有相似的趋势，冷却效率分布曲线上的三个扰动是由于文献中实验的 t 型热电偶嵌入的微型通道造成的局部温差引起的，但整体相对误差最大处不超过 15%，流动方向的冷却效率整体趋势仍具有参考价值。

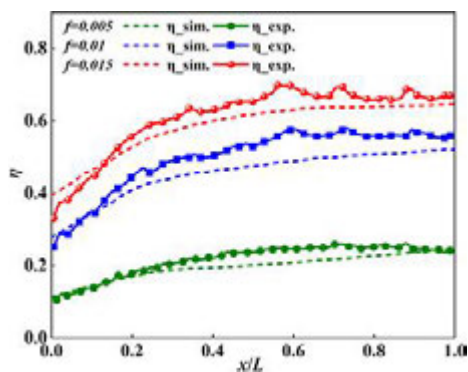


图 5 亚音速主流下数值结果与实验对比

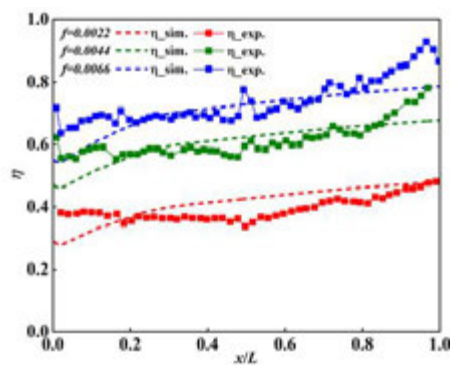


图 6 超音速主流下数值结果与实验对比

2 孔隙尺度发汗通道流动换热结果分析

2.1 不同入口流量对发汗通道换热特性影响

本节计算算例金属丝网材料选取 GH3128，流体冷却工质选用甲烷，计算域出口压力根据推力室压力设定为 $3.5\ \text{MPa}$ 。如图 7 所示，在计算域取八个横截面 surf1-surf8，每个截面与底面金属丝相切，表征每一层金属丝网的流动截面状态。

冷却剂从第一层金属丝分别以 $0.2\ \text{m/s}$ 、 $0.4\ \text{m/s}$ 、 $0.6\ \text{m/s}$ 、 $0.8\ \text{m/s}$ 的入口速度进入孔隙尺度发汗通道，由于折算成质量流量单位太小，因此在本文用不同流动速度加以区分，在计算域的截面面积相同情况下，四种速度入口边界条件即代表四种不同入口流量。计算域中不设置加热壁面，对发汗通道内的流动状态进行分析。

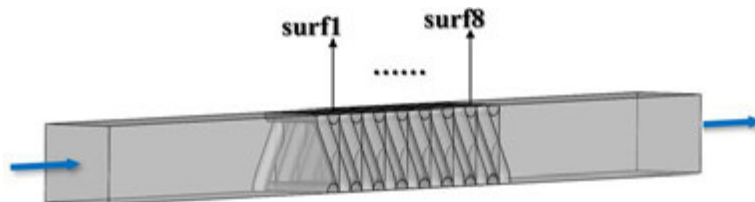


图 7 计算域截面示意图

在微通道出口的金属丝外壁面施加热流密度为 $10\ \text{MW/m}^2$ 的热负荷，得到的速度云图如 8 所示，由于发汗通道最外层金属丝网为计算域的热端面，流体以低速流入通道中

后，在通道出口处受到出口金属丝加热，因此速度有明显的增加。

图9显示了不同冷却剂流量的流体截面的温度变化，可以看出随着发汗剂流量增大，入口速度相应提升，通道出口温度降低的收益也逐渐减小，因此一味提升冷却剂的流量对于通道内对流换热的收益有限，并且会增大发汗的压差。压降沿流动截面分布如图10所示，随着计算域入口流速提高即发汗流量提高，相同位置截面压差显著提升，则在实际发汗冷却过程中需要更大的供给压力，从而带来更多的能耗。

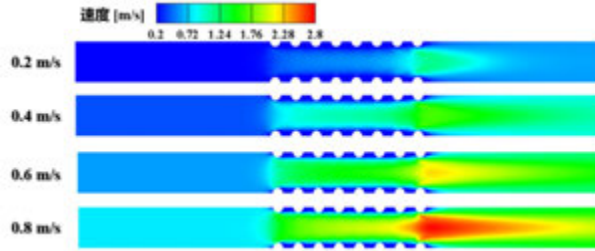


图8 有加热壁面发汗通道流体域剖面速度云图

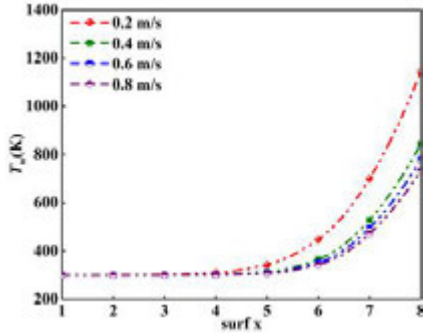


图9 流体截面温度变化

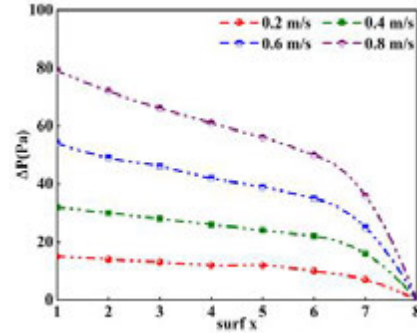


图10 发汗流体截面压降变化

2.2 不同通道孔隙率对发汗通道换热特性影响

根据文献[16]中定义参数 $k = \frac{d_f}{d_p}$ ，密排情况下平纹编织的孔隙率公式^[16]为：

$$\varepsilon = 0.99358 - 0.63809k - 0.68232k^2 \quad (0 < k < 0.5) \quad (2-1)$$

根据上述公式可以求得平纹编织的孔隙率 $\varepsilon_1 = 0.791$ ，同理建立另外两种孔隙率模型 $k_2 = 0.354$ ， $k_3 = 0.433$ 分别对应上图1(b)中的参数 $\theta_2 = 45^\circ$ ， $\theta_3 = 30^\circ$ 。保证计算域流通面积一致，均为 0.24 mm 的正方形，计算得出两种孔隙率模型对应的金属丝径分别为 $d_{f2} = 0.085 \text{ mm}$ ， $d_{f3} = 0.1039 \text{ mm}$ 。经过公式计算，另外两种结构对应孔隙率为 $\varepsilon_2 = 0.682$ ， $\varepsilon_3 = 0.589$ 。仍对上文提到的八个截面 surf1-surf8 进行研究。

图11中展示了三种不同孔隙结构对应多个流体域截面的平均温度及速度的沿程变化。在相同的入口冷却剂流量条件下，随着孔隙率的减小，流体域随着流动的温升越大。这是因为孔隙率越小，冷却剂的流动速度增加，发汗通道内部冷却剂与金属丝网之间的对流换热效果增强。但对于相同冷却剂流量下，孔隙率减小使发汗出口的冷却剂温度显著提高，与主流的掺混温度更高，这间接说明孔隙率的减小提高了冷却剂的热输运能力。然而，发汗冷却是由内部冷却和外部冷却共同作用，孔隙率的减小主要以提升内部换热

为主，但外部的发汗液膜温度会升高，进而减弱了通道外部的冷却剂薄层的隔热效果。

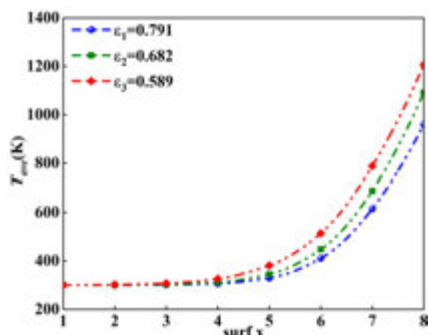
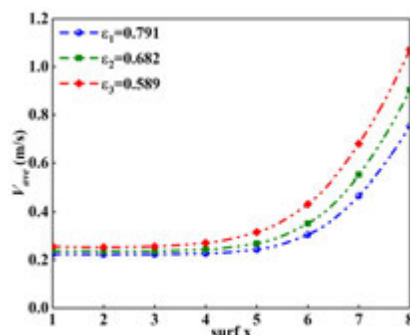


图 11 (a) 不同孔隙率流体截面温度对比



(b) 不同孔隙率流体截面速度对比

3 推力室发汗冷却流动换热特性分析

发汗通道的构建在孔隙尺度表征了发汗过程的内部的对流冷却，接下来从宏观角度，研究多孔壁面的外冷却过程，对推力室的内壁面的发汗过程进行数值计算和分析。Profile 为推力室的几何轮廓曲线。

3.1 不同发汗流量推力室温度分布变化规律

本小节设置了六种不同质量流量的甲烷对推力室内壁面进行发汗冷却，计算域中甲烷的流量分别为 6.5 g/s, 13 g/s, 19.5 g/s, 26 g/s, 32.5 g/s, 39 g/s。其中推力室内壁多孔介质层采用 GH3128 金属编织材料制成，孔隙率均匀分布为 5%。

图 12 对比了不同冷却剂流量下的推力室压力轴向分布，随着冷却剂流量的提升，更多的冷却工质通过多孔壁面的发汗传质过程流入推力室内部与主流的高焓气流掺混，因此推力室中相同位置的压强也随冷却剂流量提升而逐渐升高，发汗过程中推力室轴向也始终保持着巨大的压力梯度。

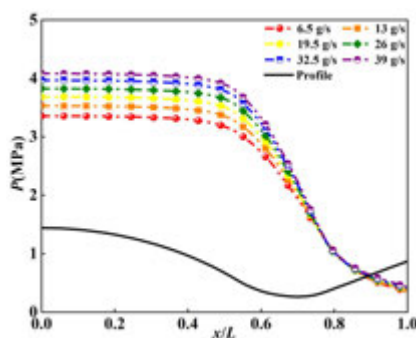


图 12 不同冷却剂流量下推力室内压力分布

图 13 和图 14 分别展示了不同冷却剂流量下的推力室壁温和冷却效率随轴向位置的变化，发汗冷却的冷却效率公式的定义参考文献^[20]。在冷却剂质量流量为 6.5 g/s、13 g/s、19.5 g/s、26 g/s 时，冷却剂在推力室热端的多孔壁面处的流出比率非常低，发汗传质过程的扩散作用占据了主导，使推力室热端入口处温度偏高，并未得到有效的冷却。当冷却剂流量继续增大，提升到 32.5 g/s、39 g/s 时，冷却剂形成的液膜在推力室内壁面得到完全的铺展，充分隔绝了主流高焓气流区域的热量，因此壁面温度高发汗流量条件下维持在较低水平，推力室内壁面得到充分的冷却，效果显著。结合图 14，可以认为冷却剂

流量在达到 32.5 g/s 时，靠近推力室入口段的冷却效率也得到提升，整体冷却效率迅速升高。但对比 32.5 g/s 和 39 g/s 两种冷却剂流量，可以看出这两种工况下的冷却效率类似，且推力室壁温分布也很接近，因此可以说明提升冷却剂流量对冷却效率的增益效果有限，一味地提高冷却剂流量不可取。

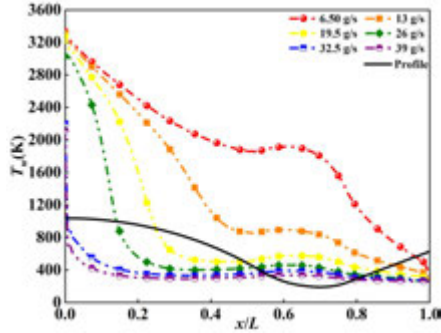


图 13 不同冷却剂流量推力室内壁温度分布

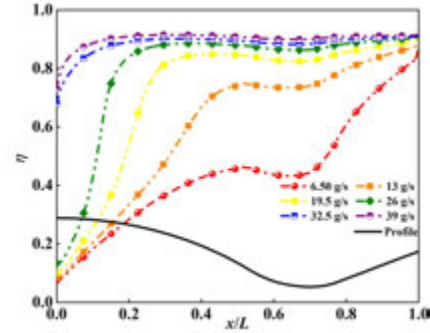


图 14 发汗冷却效率分布

3.2 不同孔隙率对温度分布的影响

本节设置了四种多孔壁面孔隙率，分别为 5%、10%、15%、20%，不同孔隙率下的多孔壁发汗强度如图 15 (a)所示，孔隙率的增大使收缩段的发汗强度相应的提升，在相同的轴向位置有更多的冷却剂流入主流高焓气流区域进行发汗，而由于轴向整体发汗流量相同，收缩段发汗强度提升导致扩张段分配到发汗冷却剂流量减少，进而导致扩张段的发汗强度下降，因此出现图中所示交叉的趋势。如图 15 (b)显示了不同孔隙率下推力室内壁面的冷却剂质量分数分布，由于更大的孔隙率使多孔壁面发汗的趋势更加向推力室热端侧偏移，相应地，内壁面冷却剂的质量分数向推力室热端移动。

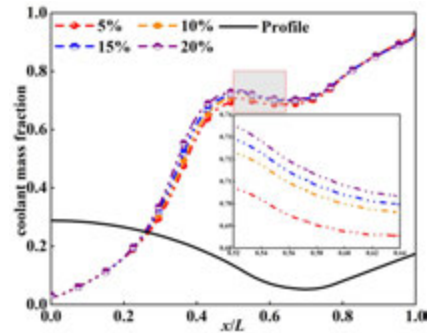
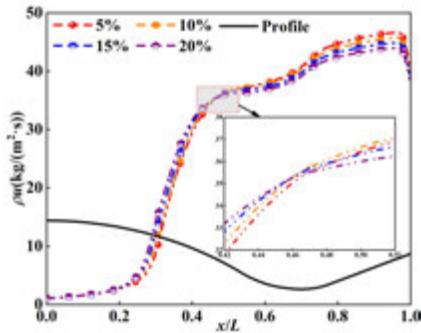


图 15 (a)不同孔隙率多孔壁面发汗强度分布 (b)不同孔隙率推力室内壁面冷却剂质量分数分布

图 16 (a)中由于推力室喷管前后的大跨度压力分布，导致不同孔隙率条件下的轴向发汗强度呈相似分布状态，均表现为推力室冷端扩张段的发汗强度远大于推力室热端，与推力室内壁的冷却剂质量分数轴向分布呈相同趋势。

根据上文阐述，随着液膜更加充分的铺展，推力室整体发汗传质过程向热端前移。推力室相应位置的内壁面温度也逐渐降低，发汗冷却效率也如图 16 (b)中结果所展示，多孔壁面的孔隙率的增加提高了收缩段部分的冷却效率。孔隙率的改变主要影响了冷却剂在推力室中沿轴向的流量分配，孔隙率的增大提升了推力室热端的发汗比例，而减小

了推力室冷端的发汗比例，因此形成了图 16 中的推力室壁温分布和发汗冷却效率分布。

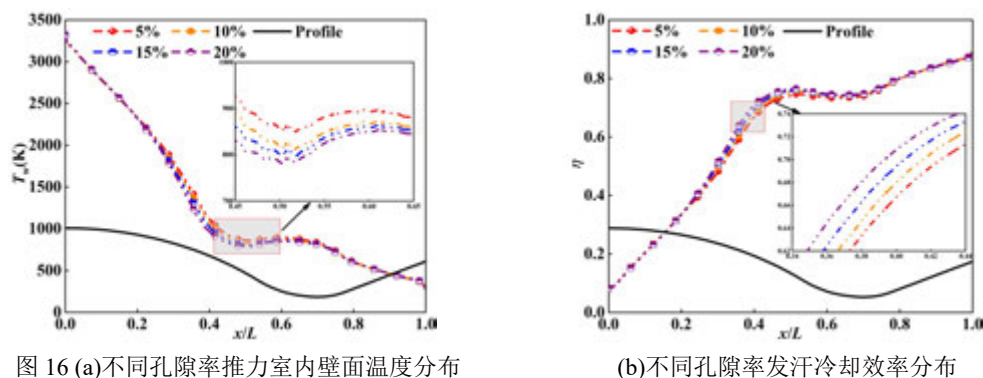


图 16 (a)不同孔隙率推力室内壁面温度分布

(b)不同孔隙率发汗冷却效率分布

4 结 论

先后构建了三种不同尺寸对应不同孔隙率的孔隙尺度的金属丝网发汗通道模型以及推力室注入式发汗宏观尺度模型，利用 Fluent 软件进行数值模拟计算并分析了其流动换热过程，得到的结论如下：

(1) 孔隙尺度的发汗通道中冷却剂流量的提升能显著提升通道内流速并降低出口温度。而孔隙率的提升不利于通道内冷却剂与固体骨架的换热，孔隙率越小，对应冷却剂的流速越快，温升越大，小孔隙率能更好的提升冷却剂的热输运能力。

(2) 在宏观尺度的火箭推力室的发汗冷却计算中，由于推力室巨大的压力梯度使发汗的传质过程主要集中在推力室的冷端扩张段，同时在一定范围内，发汗冷却剂流量的提升能够显著的扩大多孔壁面的有效发汗分布区域，减小推力室热端多孔壁面的高温区面积，从而有效的减小推力室内壁面温度，提升发汗冷却效率，但当冷却剂流量大到一定范围，增大冷却剂流量对发汗冷却效率的增益效果有限。

(3) 推力室发汗冷却多孔壁面的孔隙率变化主要是通过改变推力室多孔内壁的冷却剂的发汗强度分布来改变内壁面温度分布，孔隙率的提升，虽然会使冷却剂在多孔壁面内部的热输运能力下降，但会改变推力室轴向的发汗注入率分布情况，而内壁面温度分布规律一致，因此在本计算域中认为孔隙率对发汗冷却效果的影响弱于发汗流量带来的影响，发汗注入流量是推力室壁温的决定性影响因素。

参考文献

- [1] 刘国球. 液体火箭发动机原理[J]. 北京：宇航出版社, 1993.
- [2] Reimann J, Barleon L, Boccaccini L, et al. Conceptual design of an evaporation-cooled liquid metal divertor for fusion power plants[J]. Fusion Engineering & Design, 2001, 56(none): 369-373.
- [3] Huzel D K. Modern engineering for design of liquid-propellant rocket engines[M]. City: AIAA, 1992.
- [4] Kang Y-D, Sun B. Numerical simulation of liquid rocket engine thrust chamber regenerative cooling[J]. Journal of thermophysics and heat transfer, 2011, 25(1): 155-164.
- [5] Wang Q, Wu F, Zeng M, et al. Numerical simulation and optimization on heat transfer and fluid flow in cooling channel of liquid rocket engine thrust chamber[J]. Engineering

computations, 2006.

- [6] Urbano A, Pizzarelli M, Nasuti F. Numerical analysis of transcritical fluids heating in liquid rocket engine cooling channels[J]. The Journal of Aerospace Science Technology Systems, 2009, 88(1/2): 20-30.
- [7] Zinner W, Haeseler D, Maeding C, et al. Development of advanced technologies for future cryogenic thrust chamber applications[C]// 33rd Joint Propulsion Conference and Exhibit. 1997: 3312.
- [8] 姜培学, 张左璠. 液体火箭发动机推力室发汗冷却传热过程的数值模拟:(I) 数理模型[J]. 推进技术, 1999, 20(3): 1-4.
- [9] 姜培学. 液体火箭发动机推力室发汗冷却传热过程的数值模拟:(II) 数值方法与计算结[J]. 推进技术, 1999, 20(4): 17-21.
- [10] 金韶山, 姜培学, 孙纪国. 液体火箭发动机喷管发汗冷却研究[J]. 航空动力学报, 2008, 23(7): 1334-1340.
- [11] 金韶山, 姜培学, 孙纪国. 发汗冷却喷管多孔壁面的分段设计分析[J]. 航空动力学报, 2008, 23(12): 2346-2352.
- [12] 高翔宇, 孙纪国. 推力室多孔面板发汗冷却试验研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(5): 9-12.
- [13] 高翔宇, 孙纪国, 田原. 推力室多孔面板氢发汗冷却传热分析[J]. 火箭推进, 2012, 38(5): 13-17.
- [14] Peng Y, Xu G, Luo X, et al. Experimental investigation on the transpiration cooling characteristics of sintered wire mesh in plain weave[J]. Micromachines, 2022, 13(3): 450.
- [15] Leontiev A, Saveliev A, Kichatov B, et al. Effect of gaseous coolant temperature on the transpiration cooling for porous wall in the supersonic flow[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 142: 118433.
- [16] Trilok G, Srinivas K E S, Harikrishnan D, et al. Correlations and Numerical Modeling of Stacked Woven Wire-Mesh Porous Media for Heat Exchange Applications[J]. Energies, 2022, 15(7): 1-25.
- [17] Xiao X, Zhao G, Zhou W. Numerical investigation of transpiration cooling for porous nose cone with liquid coolant[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 121: 1297-1306.
- [18] Liu Y-Q, Jiang P-X, Xiong Y-B, et al. Experimental and numerical investigation of transpiration cooling for sintered porous flat plates[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 50(1): 997-1007.
- [19] Jiang P, Liao Z, Huang Z, et al. Influence of shock waves on supersonic transpiration cooling[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 129: 965-974.
- [20] Yang F, Xie W, Meng S. Study on transpiration cooling performance of SiC porous ceramics[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 229: 120542.

基于梯度孔径微尺度铜反蛋白石的渗透性研究

刘栋城, 吴永佳*, 张鹏, 高亚辉, 明廷臻*

武汉理工大学土木工程与建筑学院建筑环境与能源应用工程系, 武汉, 430070

Tel: 18186157207 Email: yjwu2019@whut.edu.cn

摘要: 金属反蛋白石(Inverse Opal) (IO) 是一种可以精细控制孔隙结构的微孔金属, 因其高毛细力、高渗透率和低热阻等特点备受关注。通过模板组装和电化学沉积法, 我们成功地制作出了受植物导管结构启发的梯度孔径铜 IO, 其中较小的孔提供强大的毛细管力, 而较大的孔则增加了流体的流动性。我们还开展了毛细力实验, 并构建了两种梯度孔径铜 IO 的毛细力计算数学模型, 将渗透率的模拟值和实验测量值进行了比较验证。

关键词: 多孔介质 梯度结构 铜反蛋白石 渗透率

0 前言

电子器件正在朝着高性能、小型化和集成化的方向发展, 这已经成为现代电子设备发展的主要趋势。针对高热流密度的电子芯片, 需要更高性能和更为紧凑的散热解决方案。微孔金属因其高比表面积、高热传导率和高机械性能而备受关注, 尤其在平方厘米级热区域的冷却方面具有独特优势。其中, 金属 IO 由周期性排列的均匀孔洞组成, 是一种高度规则的微孔金属材料, 通过精细调节制备过程可控制其孔径和孔隙率等微观结构特征。这使得金属 IO 在微电子领域具有广阔的散热应用前景, 有望成为最有潜力的热管芯之一。

国内外针对金属 IO 和梯度孔径的金属 IO 结构进行了一些研究。Yu 等人[1]首次尝试用一种电化学方法制备高质量的金属 IO, 这种方法可以完全控制样品厚度、表面形貌和金属填充率。Dusseault 等人[2]报道了一种铜 IO 的制备过程和流体流动特性。Zhang 等人[3]利用模板球的烧结来控制相邻孔隙之间的连接直径。并揭示渗透率和孔隙度之间的关系。进一步证明了流体在铜 IO 中有持续的流动。Ngo 等人[4]采用数值方法研究了烧结颗粒芯和与烧结颗粒几何相反的微孔芯的渗透率。在此基础上, 提出了预测烧结颗粒芯和逆芯渗透率的封闭关系式。

Pham 等人[5] 受生物启发提出了梯度孔径的铜 IO, 它随着孔径的增加而分层, 具有更优越的性能。小孔提供了强大的毛细管力, 大孔增加了流体的流动性。他们通过测量毛细管驱动的液体上升, 报道了孔径从 300 到 1000 纳米的多孔铜 IO 的芯吸性能。

基金项目: 湖北省重点研发项目 (2020BAB129), 国家自然科学基金青年项目 (52208124)

Hung 等人[6]展示了具有梯度孔的镍 IO 的制备,并报告了其力学性能的改善。制备具有不同微球组合的多层胶体晶体使得形成具有许多新应用的多层金属 IO 成为可能。

本文中,我们重要开展了梯度孔径铜 IO 材料中水的流动特性研究。我们采用模板沉积和电化学方法成功制备了孔半径分别为 1.5 微米和 3 微米的复合孔径梯度铜 IO。通过可视化的毛细芯抽吸实验,分析了液体上升高度和时间之间的关系,并进一步探究了梯度孔径对流体流动性能的影响。根据显微镜拍摄的微球模板微观结构,建立了两种常见的结构模型:体心立方(BCC, body-centered cube)和面心立方(FCC, face-centered cubic),并进一步构建了梯度孔径铜 IO 毛细力的数学模型,并对流体的渗透率进行数值模拟和预测。最后,我们将渗透率的数值模拟结果与实验测量值进行对比,验证了数值模型的准确性,分析了梯度孔径铜 IO 结构中的流体流动特性。本研究对于深入了解梯度孔径铜 IO 的毛细性能以及加快其在电子器件散热中的应用具有重要意义。

1 实验研究

1.1 铜 IO 的制作

金属 IO 结构的制备根据步骤不同可大致分为三步法和两步法[7]。三步法的具体制备步骤可以概括为:(1) 胶体微球组装成蛋白石结构模板;(2) 在模板间隙中填充需要的材料;(3) 去除模板以制得反蛋白石结构。

我们采用多次重力组装和电沉积的方法制作梯度孔径铜 IO。在 2*2 cm 玻璃片上电溅射 5 nm 的钛和 50 nm 的金,加工好的玻璃片作为基底。球体沉积步骤如图 1(a₁-a₃)所示。首先,将基底在食人鱼溶液中浸泡 5 分钟以去除杂质,然后用去离子水冲洗。然后,将其浸入 3-巯基丙酸钠溶液中 12 小时,使金表面亲水。然后将硅胶孔压在基底上,以确保有效密封。将含有 1.5 μm 微球的溶液移入硅胶孔中,然后将基底放在 35° C 的电热板上加热。加热过程一直持续到聚苯乙烯球沉淀到基底上。使用含有 3 微米微球的溶液重复上述步骤,以形成具有梯度孔径的微球模板。

图 1(b) 显示了微球模板的烧结过程。微球模板在真空干燥箱中加热,以增加相邻颗粒之间的接触面积。铜的电沉积步骤如图 1(c) 所示。采用了三电极结构,即一个铜工作电极和一个银/氯化银参比电极。铜沉积是在 20 mA/cm² 的恒定电流密度下使用电源进行的。模板去除步骤如图 1(d) 所示。微球模板在四氢呋喃浴中溶解至少 1 小时。蚀刻液通过孔隙间的互连通道溶解聚苯乙烯球。最后,用乙醇和去离子水冲洗样品。

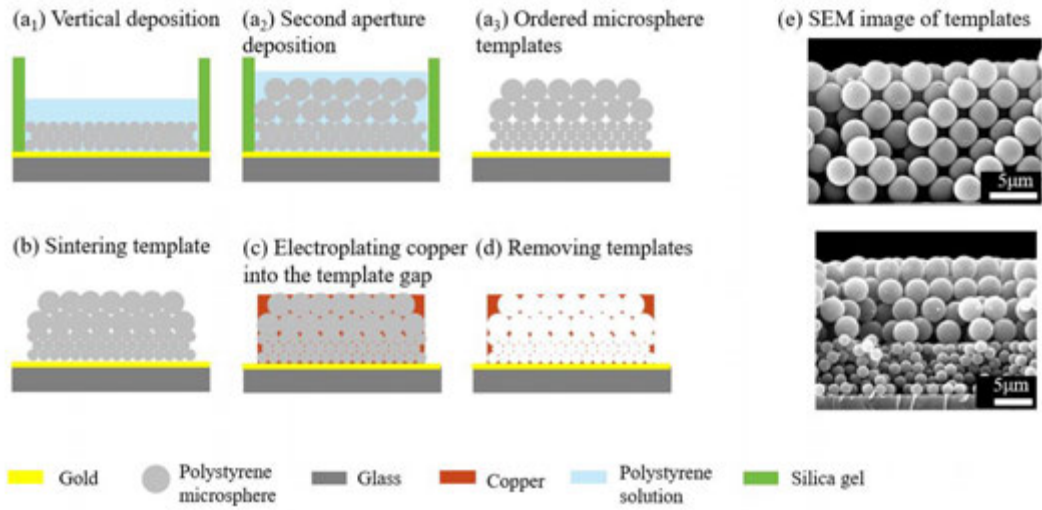


图1 (a₁-d) 梯度孔径铜 IO 的制作流程, (e) 微球模板的显微镜图像。

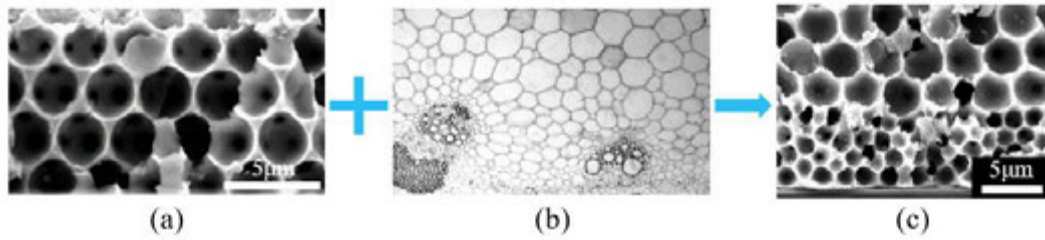


图2 (a) 单孔径铜 IO; (b) 双子叶植物径横切面; (c) 梯度孔径铜 IO。

1.2 毛细芯吸实验

在本实验中, 我们进行了测量毛细管上升高度的实验。将一个装有 70% 乙醇溶液的烧杯放在一个升降台上, 并用玻璃箱封闭。乙醇对铜表面有润湿作用, 70% 浓度的乙醇粘度是纯乙醇的两倍。样品由悬臂支架通过玻璃罩上方的孔固定。为了尽量减少液体蒸发的影响, 玻璃箱被严密密封, 并尽可能保持蒸汽饱和状态。当样品接近液体表面时, 会迅速润湿。升降台立即停止下降, 高速摄像机开始记录液体上升的过程。实验装置示意图见图 3(a)。

在实验过程中, 当液体与 CIO 样品接触时, 会立即形成宏观的半月板界面。半月板的高度记为 h_0 , 半月板上升的时间记为 t_0 。半月板的上升速度非常快, 计算毛细管上升高度的时间从半月板顶部开始。在本文中, 液体上升高度 h 不包括 h_0 , 如图 3 (b) 所示。利用上述实验装置观察并记录了 CIO 样品中液体的上升过程。

渗透率 K 可由毛细管上升高度 h 和相应时间 t 用沃什博恩动力学方程计算[8]。由于测量的时间尺度相对较长, 惯性效应可以忽略不计。当考虑毛管驱动力和粘性阻力的平衡而忽略重力影响时, 毛管上升高度 h 表示为

$$h^2 = \frac{2\sigma}{\varepsilon\mu} \frac{K}{R_{eff}} t \quad (1)$$

$$R_{eff} = \frac{R}{\cos \theta} \quad (2)$$

式中 σ 、 μ 分别为流体的表面张力和动力粘度， K 为渗透率， R_{eff} 为有效孔径半径， ε 为孔隙率。

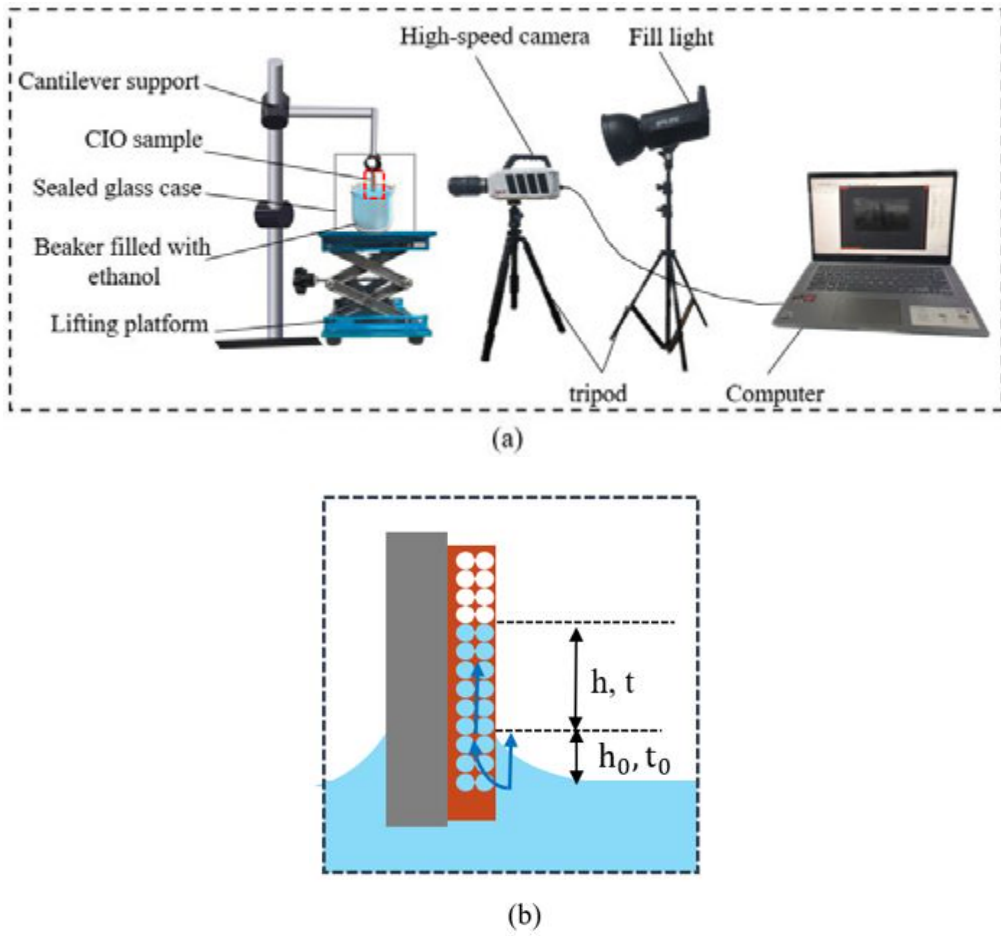


图3 (a) 毛细管芯吸实验装置示意图；(b) 上升速率测量过程中铜 IO 样品的侧面放大图。

2 数学物理模型

2.1 物理模型

根据显微镜拍摄的蛋白球图像，蛋白球的排列极其规律。从中提取出两种代表性的排列模型：体心立方（BCC, body-centered cube）和面心立方（FCC, face-centered cubic）。尽管实际的颗粒排列预计会有所不同，但目前的数值研究可以对颗粒排列如何影响渗透

率提供定性的理解。如图 4（a）和（b）所示，以球直径为 $d_p = 6\ \mu\text{m}$ 的模型举例。连接相邻两球的最大重合面积称为颈部，颈部的直径作为颈径 d_n ， d^* 是颈径与球径之比，如图 4（c）所示。这里假设每两个相邻球的颈径相同。具体模型尺寸见表 1。

表 1 模型尺寸表

d^*	BCC: $L\ (\mu\text{m})$	FCC: $L\ (\mu\text{m})$	$d_p\ (\mu\text{m})$	$l\ (\mu\text{m})$
0.2	6.78	8.32	6	0.5
0.25	6.7	8.22	6	0.5
0.3	6.6	8.1	6	0.5
0.33	6.5	8.0	6	0.5
0.38	6.4	7.85	6	0.5
0.41	—	7.72	6	0.5
0.45	6.2	7.58	6	0.5
0.47	6.1	—	6	0.5

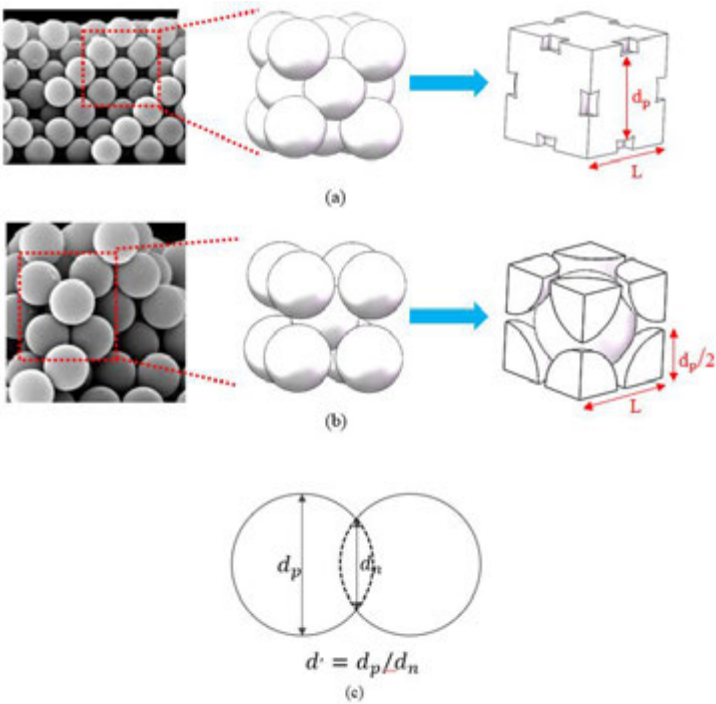


图 4 （a）面心立方模型；（b）体心立方模型；（c）球径和颈径。

在此基础上，设计出一种简单组合的两层梯形结构，假设不同球径的球体应用模型相同，组成一个标准的长方体单元。并假设两种孔径的球体重合区域的最大高度 $l=0.5\ \mu\text{m}$

保持不变。所建立的模型如图 5 所示。

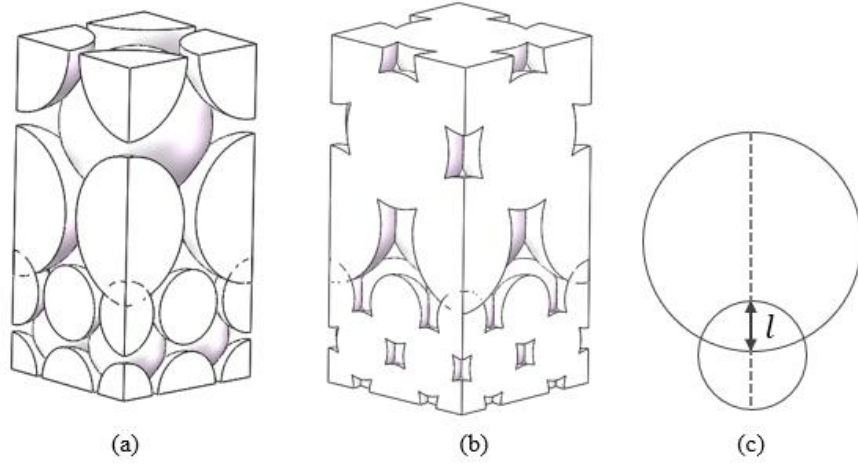


图 5 (a) 梯度孔径的体心立方模型；(b) 梯度孔径的面心立方模型；(c) 梯度孔径的球体重合区域。

2.2 数学模型

在本文的数值研究中，球径保持不变，通过改变模型单元的边长来改变颈径，以此改变孔隙率。模型的孔隙率可以通过球体的总体积与模型单元的体积之比得出，其中球体总体积在 SOLIDWORKS 软件中计算得到。

我们用 FLUENT 设计了一个计算流体动力学模型，用于计算直径为 $d_p = 3 \mu\text{m}$ 和 $6 \mu\text{m}$ 、颈径变化($0.2 < d_n / d_p < 0.47$)的梯度孔径铜 IO 单元的渗透率。Ngo 等人[4]验证了当 Re 较小且小于临界值($Re = 10^3$)时，渗透率与 Re 无关。因此在模拟中采用 0.1 的 Re ，对应层流模型。将每种孔径单元中的毛细管驱动压力简化成一个固定值，对入口施加一个恒定的速度[2, 9]，入口速度由给定雷诺数计算出来。这里的入口采用速度边界条件，对两种孔径的入口分别设置速度值。单元结构的侧面应用对称边界条件，所有表面都适用无滑移条件。整个计算域采用四面体网格类型。

使用连续性方程和稳态 Navier-Stokes 方程对液体压力分布和速度分布进行数值求解，公式为：

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \nabla \cdot (-p \mathbf{I}) + \mu [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \quad (4)$$

式中 ρ 、 μ 、 \mathbf{u} 、 p 分别为流体的密度、动力粘度、速度和压力， \mathbf{I} 是单位张量。

然后利用达西定律确定渗透率，公式如下

$$K = \mu v \frac{L}{P_{in} - P_{out}} \quad (5)$$

其中 \bar{v} 是入口和出口表面速度的平均值， L 是模型单元的长度， P_{in} 和 P_{out} 分别是施加在入口和出口的压力，可以通过 FLUENT 模拟结果提取出来。我们进一步执行网格无关性验证，以确认速度和压力计算不受网格元素数量的影响。

3 结果与讨论

3.1 渗透率模拟分析

本小节主要利用计算流体动力学（CFD）模拟对该结构的 BCC 模型和 FCC 模型的渗透率和流体流动进行研究。在保证球径相同的前提下，我们分析了在不同孔隙率条件下，两种模型的液体流动特性和渗透率的变化。

由图 6（a）可以看出，BCC 模型在相同孔隙率下具有较大的颈径，也就是说相邻两球的颈部较大，具有更宽敞的流动通道。而 FCC 模型在相同颈径下具有更高的孔隙率，因此具有更多的流动路径。从图 6（b）可以看出两种模型的渗透率都随孔隙率的增加而增大，且量级在 10^{-14} 到 10^{-13} m^2 范围内。和单层孔径的铜 IO 渗透率量级相当[4, 10]。

进一步分析发现，在孔隙率小于约 86% 时，BCC 模型的渗透率较同孔隙率的 FCC 模型更高。这是因为在相同孔隙率下，BCC 模型具有更宽阔的流道，而 FCC 模型的流动路径虽多但流道较窄，从而阻碍了流动。当孔隙率大于约 86% 时，FCC 模型的渗透率远高于 BCC 模型，因为它的流道不会阻碍流体并且具有更顺畅的多通道流动。然而，需要注意的是，BCC 模型与实际情况存在一定差异，因为在连接两种孔径球体的区域采用了简化以满足侧面对称边界条件。这可能在一定程度上降低了 BCC 模型的连通性。

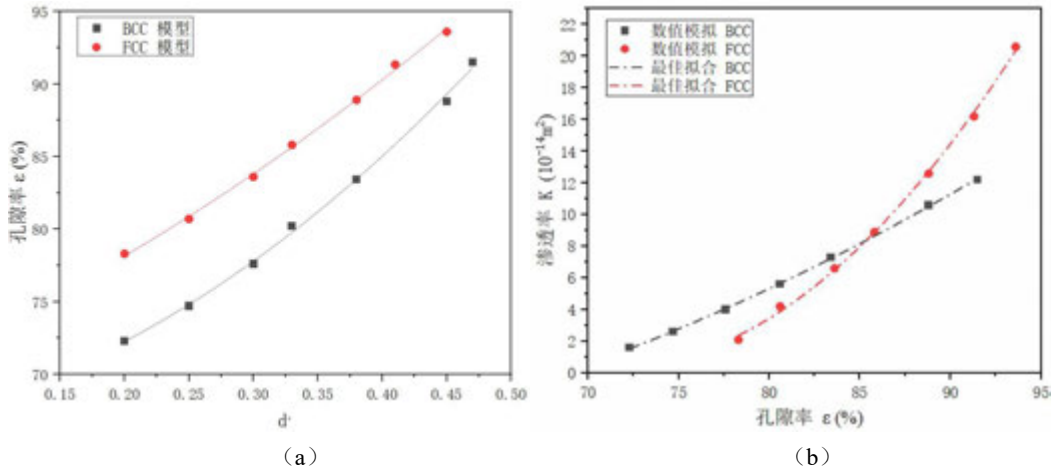


图 6 （a）颈径与孔隙率的关系；（b）孔隙率与渗透率的关系

3.2 渗透率实验分析

在本小节中，我们主要采用实验方法来研究制备的铜 IO 样品的毛细上升高度和渗透率。图 7 展示了制备的铜 IO 样品的毛细上升速率图像。蓝色的实线是湿润区域的边界线，白色虚线是芯吸高度平均值。通过测量，我们得到了毛细上升高度随时间变化的

数据，如图 8（a）所示。根据公式（1）的理论基础，我们知道上升高度的平方与上升时间呈线性关系。因此，我们对这些数据进行了线性拟合分析，并将结果展示在图 8（b）中。从图（a）和（b）可以观察到，在样品中液体上升的过程中，10 秒之前和 10 秒之后的上升曲线趋势略有差异。这种差异可能是由于液体池的密封性不佳，未能确保液体蒸汽处于饱和状态。而且乙醇具有较高的挥发性，在上升到一定高度后，其挥发过程显著影响了毛细上升现象。

在图 8（c）中，我们展示了实验计算的渗透率与数值模拟结果的比较。可以观察到，两种模型的模拟值均高于实验值。这种差异可能是由于多种因素共同作用所导致的。首先，乙醇的挥发性对实验结果产生了影响。其次，样品模板可能没有充分烧结，导致一些空隙的连通性不理想。这会影响液体在样品中的渗透性质，使得实验结果的渗透率较低。另外，由于理论模型是基于理想排列的假设，而实际样品中球体的排列是随机的，因此实际样品的孔隙率可能比计算值要小。这些因素共同作用导致实验计算的渗透率较模拟值偏低。

在进一步的研究中，考虑到这些影响因素是非常重要的。通过对实验进行进一步改进，我们可以更准确地评估梯度孔径铜 IO 结构的渗透性质和毛细性能。针对乙醇挥发的影响，可以尝试采取措施来减少挥发过程对实验结果的干扰。例如，可以考虑在实验过程中使用密封性更好的装置或采取其他措施来减缓乙醇的挥发速度。其次，针对样品模板的连通性问题，可以探索改进烧结工艺或使用不同的材料来提高样品的连通性。此外，在实验设计和执行中，还可以考虑更多因素的控制，例如温度、压力、液体性质等。这有助于更全面地了解该结构的流体传输性质和毛细性能，并对其进行深入研究和优化。

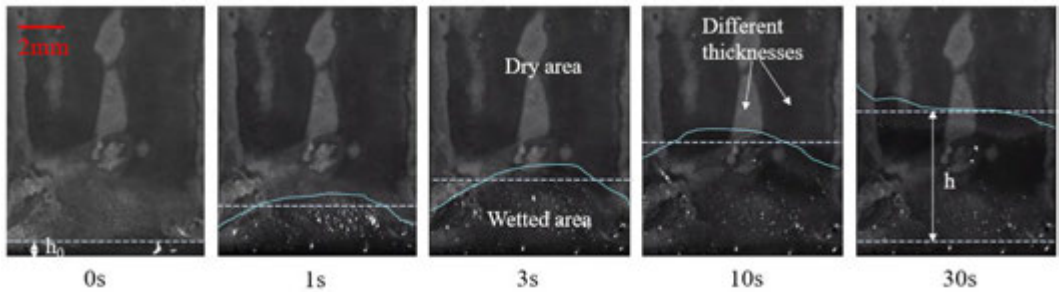


图 7 制备的铜 IO 样品的毛细上升速率图像，虚线是从顶部边缘开始的芯吸高度的平均值。

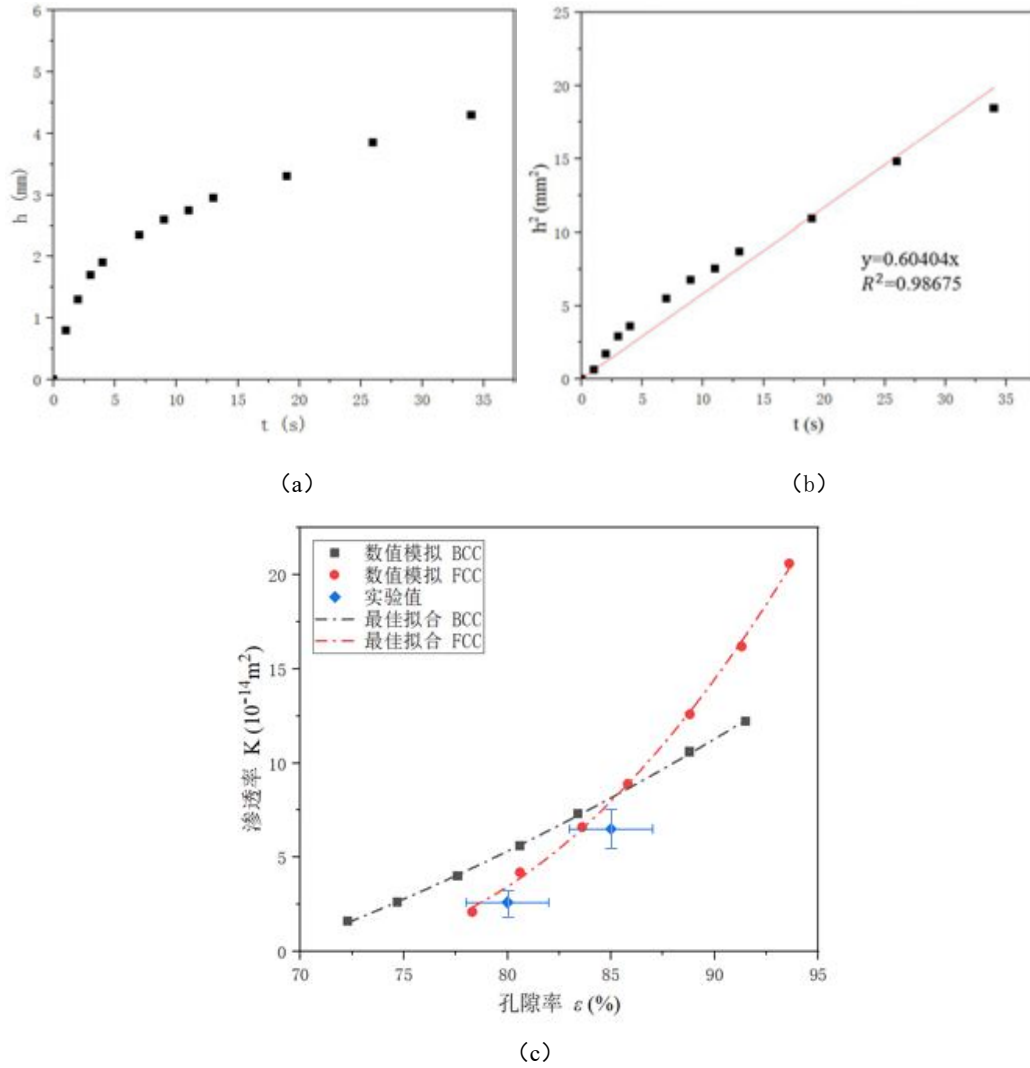


图 8 (a) 约 85%孔隙率的样品测量的上升高度随时间变化的代表性数据；(b) 对(a)中的数据进行线性拟合；(c) 实验计算的渗透率和数值模拟的比较

4 结论

本研究通过实验和模拟计算对两层梯度孔径铜 IO 结构的渗透率进行了研究，并得出以下结论：

1、在梯度孔径结构中，BCC 模型和 FCC 模型在各自的范围内表现出更高的渗透率。梯度孔径铜 IO 结构与 FCC 模型更贴近。

2、粒径 $6 \mu\text{m}$ 的梯度孔径铜 IO 和单层孔径铜 IO 结构的渗透率相当，且量级在 10^{-14} 到 10^{-13} m^2 范围内。同时梯度孔径铜 IO 有更大的毛细力。

3、在将计算模型应用于实际设计时，需要建立模拟中使用的理想结构与实际材料中存在的随机排列结构之间的联系。具有随机孔隙结构的样品将具有较低的孔隙率，因为其填充密度较低。因此，在模拟结果中显示的渗透率可以视为实际样品中渗透率的上

限。

参考文献

- [1] Yu X, Lee Y J, Furstenberg R, et al. Filling fraction dependent properties of inverse opal metallic photonic crystals [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(13): 1689-1692.
- [2] Dusseault T J, Gires J, Barako M T, et al. Inverse opals for fluid delivery in electronics cooling systems; proceedings of the Fourteenth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), F, 2014 [C]. IEEE.
- [3] Zhang C, Rong G, Palko J W, et al. Tailoring of permeability in copper inverse opal for electronic cooling applications; proceedings of the International Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition, F, 2015 [C]. American Society of Mechanical Engineers.
- [4] Ngo I-L, Byon C. Permeability of microporous wicks with geometric inverse to sintered particles [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 92: 298-302.
- [5] Pham Q N, Barako M T, Tice J, et al. Microscale liquid transport in polycrystalline inverse opals across grain boundaries [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 10465.
- [6] Hung P S, Liao C H, Huang B H, et al. Formation of free-standing inverse opals with gradient pores [J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2020, 10(10).
- [7] 何文玉, 马万彬, 向娇娇,等. 基于反蛋白石结构的功能性薄膜制备及应用研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(06): 2556-2570.
- [8] Youngsuk N, Sharratt S, Byon C, et al. Fabrication and characterization of the capillary performance of superhydrophilic cu micropost arrays [J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2010, 19(3): 581-588.
- [9] Zhang C, Palko J W, Barako M T, et al. Design and optimization of well-ordered microporous copper structure for high heat flux cooling applications [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 173.
- [10] Pham Q N, Shao B, Kim Y, et al. Hierarchical and well-ordered porous copper for liquid transport properties control [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(18): 16015-16023.

多孔介质固相颗粒直径对流动传热影响的 格子 Boltzmann 模拟

陈恒, 王展, 刘子明, 李琪
(东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林 132012)
(Email: liqi_1015@163.com)

摘要: 采用格子 Boltzmann 方法研究多孔介质内固相颗粒直径对流体流动传热的影响规律, 对六种颗粒直径产生的不同结果进行分析, 在曲面边界处采用浸没边界法进行处理。结果表明: 多孔介质内的孔隙流速随着颗粒直径的增大呈现先增大后减小的规律, 颗粒直径较小时, 流体与颗粒间的接触面积较小, 流体会出现绕流现象, 流体在通道前半部的温度较低, 流体与颗粒间的换热效果较差, 随着颗粒直径的增大, 绕流现象逐渐减弱, 流体与颗粒间的换热效率提高。

关键词: 多孔介质, 格子 Boltzmann, 浸没边界法, 流动, 传热

Effect of solid particle diameter on fluid flow and heat transfer in porous media by using Lattice Boltzmann method

Chen Heng, Wang Zhan, Liu Ziming, Li Qi
(School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

Abstract: The lattice Boltzmann method is used to study the influence of solid particle diameter on fluid flow and heat transfer in porous media. The different results of six particle diameters are analyzed, and the immersed boundary method is used to deal with the curved boundary. The results show that the pore velocity in the porous medium increases first and then decreases with the increase of particle diameter. When the particle diameter is small, the contact area between the fluid and the particles is small, and the fluid will flow around. The temperature of the fluid in the front half of the channel is low, and the heat transfer effect between the fluid and the particles is poor. With the increase of particle diameter, the flow phenomenon gradually weakens, and the heat transfer efficiency between the fluid and the particles increases.

Key words: porous media, lattice Boltzmann, immersed boundary method, fluid flow, heat transfer

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.52276174), 吉林省科技发展计划项目(No.20220101357JC)资助.

0 前言

多孔介质中流体流动与传热问题的研究在工程实际中具有十分重要的意义。多孔介质是由固体骨架和孔隙构成的物质^[1-7],其内部流体流动和传热的耦合过程十分复杂。岩土类多孔介质材料是由颗粒堆积而成的,其特点是颗粒间存在摩擦力,并且颗粒间摩擦力的大小与颗粒的形状、尺寸、以及排列方式有关,颗粒的直径会影响颗粒之间的接触关系和填充关系,影响多孔介质内孔隙的大小,进而对多孔介质内流体的流动和传热造成影响^[8]。颗粒型多孔介质内的对流换热问题在工业生产、石油炼化、化工行业等领域具有广泛的应用^[9]。

在数值模拟中,对多孔介质中的流动和传热传质的研究大体可分为宏观、介观和微观三种尺度。格子 Boltzmann 方法(Lattice Boltzmann, LBM)具有天生的并行特性、边界条件处理相对简单,既有分析分子运动细节的优势,又有假设条件较少的特性^[10],有学者用格子 Boltzmann 方法模拟扁椭球颗粒填充体中的水流运动,发现颗粒三维尺寸之间的比值对于颗粒的排列结果及渗透张量的各向异性程度都有显著影响^[11],并且证明了格子 Boltzmann 方法在模拟实际问题时具备较好的准确性和稳定性。Succi 等^[12]首次将格子 Boltzmann 方法用于多孔介质流动问题的研究中,开展了多孔介质内的格子 Boltzmann 三维模拟,并验证了该方法满足达西定律,且进一步分析了孔隙率与渗透率之间的关系。

Yoshino 和 Inamuro^[13]采用格子 Boltzmann 方法模拟了三维多孔介质内的流动和传热问题,得到了不同雷诺数

下的流动特性和密度分布。Ezzatabadipour 和 Zahed^[14]采用格子 Boltzmann 方法模拟了随机椭圆多孔介质中的流体流动,并且对不同曲率的椭圆在不同孔隙率与纵横比的情况下进行了速度场的模拟对比,结果表明,在高孔隙率(大于 0.8)时,流线的迂曲度和速度迂曲度有很好的 consistency。Mohebbia 等^[15]用热格子 Boltzmann 方法对部分填充多孔介质通道中非牛顿流体的流动和传热进行模拟,为了在两平板间生成多孔介质,使用了 4×4 的圆形障碍物,研究了不同雷诺数下流体流场和温度场的变化情况,结果表明,与没有多孔介质的通道相比,在通道中增加多孔介质会提高传热性能,并且通道内的平均努塞尔数也会升高。

Gharibi 等^[16]用格子 Boltzmann 方法模拟由球体或圆柱体颗粒组成的三维多孔介质中的流体流动,研究了孔隙率、颗粒大小和形状以及多孔介质结构对渗透率和阻力系数的影响,结果表明,该模型在确定阻力方面是准确的,该模型可以准确预测由球体或圆柱体颗粒形成的多孔介质中的渗透率,并且与反弹方案相比,该模型显示了更准确的结果和更少的粘度依赖性。Lee 等^[17]研究了圆形颗粒填充的多孔介质中高孔隙率下的两相界面摩擦模型对颗粒床热通量的影响,通过 Ergun 方程对圆形颗粒填充床中固相和液相之间的摩擦进行建模,提出了高孔隙率下的界面摩擦,并对其余摩擦项进行了相应的修改。Yan 等^[18]采用格子 Boltzmann 方法结合浸没边界法模拟了圆柱体周围的涡流脱落现象,实现了具有隐式速度校正的浸没边界格子 Boltzmann 通量求解器,模拟了单个圆

柱周围的涡流脱落现象，并且用不同间距比和两种排列方式模拟了流体流经两个固定圆柱体时的涡流脱落现象，显示了涡流的瞬时轮廓用来说明涡旋脱落，并给出了阻力系数、升力系数和 Strouhal 数。

Agarwal 等^[19]采用格子 Boltzmann 方法分别结合反弹边界条件和浸没边界法用于通道内方柱绕流的比较研究，与传统的 N-S 方程获得的数值模拟结果进行了对比，反弹边界条件在计算时间上比浸没边界法更高效，但浸没边界法的计算精度更高。Suzuki 等^[20]采用浸没边界热格子 Boltzmann 方法对两相流动特性中固-液和固-固相互作用进行数值模拟，构建了由热负荷加热的管道中的冰浆流的简化模型，研究了颗粒直径和雷诺数对冷流体冷却性能的影响，并且考虑了排斥模型和粘附模型两种固-固相互作用模型，进行了对比分析，用来评估相互作用对冰浆流冷却性能的影响。Tao 等^[21]通过简化的浸没边界格子 Boltzmann 方法对复杂热流进行模拟，通过校正分布函数来实现无滑移边界条件和恒温边界条件，减少了需要修改的分布函数的数量，大大减少了该方法的计算负荷，并且通过热圆柱体流动、顶盖驱动流中的混合对流以及颗粒在长通道中的沉积等经典案例验证了该方法的准确性和稳定性。

综上所述，前人对颗粒型多孔介质内流动传热特性的研究，主要关注颗粒直径对多孔介质内流体流动的影响，采用格子 Boltzmann 方法对多孔介质内固相颗粒特征对流体流动传热影响的研究还不充分，对于固相颗粒的边界处理方式还比较简单。本文通过采用格子 Boltzmann 方法对不同固相颗粒直径多

孔介质内的流动和传热进行模拟，结合浸没边界法对曲面边界进行处理，获得不同颗粒特征参数时流场特性、升力系数极差图、时均阻力系数图、温度场特性等，进而深入分析不同固相颗粒直径对多孔介质内流动传热的影响。

1 浸没边界-格子 Boltzmann 法

1.1 格子 Boltzmann 方法

格子 Boltzmann 方法是一种介观模拟方法，通过简单的碰撞和迁移模型对流体的宏观流动进行模拟，和传统模拟方法相比，格子 Boltzmann 方法具有程序简单、复杂边界条件处理简单、并行特性好等优点，不可压热格子 Boltzmann 方程如下

$$f_i(x_\alpha + e_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(x_\alpha, t) = \frac{1}{\tau_f} [f_i^{eq}(x_\alpha, t) - f_i(x_\alpha, t)] \quad (1)$$

$$g_i(x_\alpha + e_i \Delta t, t + \Delta t) - g_i(x_\alpha, t) = \frac{1}{\tau_g} [g_i^{eq}(x_\alpha, t) - g_i(x_\alpha, t)] \quad (2)$$

式中： f_i 为密度分布函数； τ_f 为速度场无量纲弛豫时间； x_α 为离散的空间； i 为离散的速度空间； t 为离散的时间； g_i 为温度分布函数； τ_g 为无量纲内能弛豫时间； f_i^{eq} 和 g_i^{eq} 为对应的平衡态分布函数，表达式如下

$$f_i^{eq} = \rho \omega_i \left[1 + \frac{e_i \cdot u}{c_s^2} + \frac{(e_i \cdot u)^2}{2c_s^4} - \frac{u^2}{2c_s^2} \right] \quad (3)$$

$$g_i^{eq} = T \omega_i \left[1 + \frac{e_i \cdot u}{c_s^2} + \frac{(e_i \cdot u)^2}{2c_s^4} - \frac{u^2}{2c_s^2} \right] \quad (4)$$

式中： ρ 为流体宏观密度； ω_i 为权系数； e_i 为离散速度； u 为流体局部平衡速度； T 为流体温度。

流体的宏观密度、宏观速度和宏观温度如下

$$\rho = \sum_{i=0}^8 f_i \quad u = \frac{1}{\rho} \sum_{i=0}^8 f_i c_i \quad T = \sum_{i=0}^8 g_i^{eq} \quad (5)$$

本文采用 D2Q9 模型,如图 1 所示,在二维模型中,粒子有 9 个离散速度, D2Q9 模型的速度配置如下

$$e_i = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

式中: $c=\delta_x/\delta_t$, 其中 δ_x 为网格步长, δ_t 为时间步长, 并且 x 方向和 y 方向上的网格步长通常相等, 即 $\delta_x=\delta_y$ 。

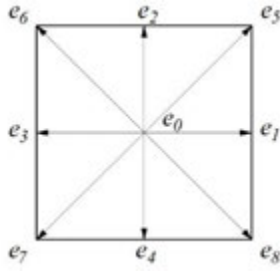


图 1 D2Q9 模型图

Fig.1 D2Q9 model drawing

1.2 浸没边界法

本文采用浸没边界法对曲面边界进行处理, 结合了 Feng 等^[22]提出的对密度分布函数的处理方式, 在格子 Boltzmann 方程的右端附加外力项, 对含外力项的格子 Boltzmann-BGK 方程进行离散得到如下式

$$\begin{aligned} & f_i(x_\alpha + e_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(x_\alpha, t) \\ &= \frac{1}{\tau_f} [f_i^{eq}(x_\alpha, t) - f_i(x_\alpha, t)] \\ &+ F_i(x_\alpha, t) \Delta t \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & g_i(x_\alpha + e_i \Delta t, t + \Delta t) - g_i(x_\alpha, t) \\ &= \frac{1}{\tau_g} [g_i^{eq}(x_\alpha, t) - g_i(x_\alpha, t)] \\ &+ G_i(x_\alpha, t) \Delta t \end{aligned} \quad (8)$$

式中: F_i 为曲面边界处的离散力源项; G_i 为温度分布函数热源项。

拉格朗日网格边界点的速度和温度如下形式

$$u_l = u(X_l) = \int_{s \in S} u(x) D(x - X_l) ds \quad (9)$$

$$T_l = T(X_l) = \int_{s \in S} T(x) D(x - X_l) ds \quad (10)$$

式中: x 为欧拉网格点; X_l 为拉格朗日节点。

方程 (7) 和 (8) 中的离散力源项和热源项可由下式求得

$$\begin{aligned} F_i(x, t) &= (1 - \frac{1}{2\tau_f}) \omega_\alpha (\frac{e_i - u}{c_s^2} \\ &+ \frac{e_i \cdot u}{c_s^2} e_i) \cdot (f_e + f_b) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} G_i(x, t) &= (1 - \frac{1}{2\tau_g}) \omega_\alpha (\frac{e_i - u}{c_s^2} \\ &+ \frac{e_i \cdot u}{c_s^2} e_i) \cdot (g_e + g_b) \end{aligned} \quad (12)$$

式中: f_e 为外部体积力; g_e 为外部热通量; f_b 和 g_b 分别为曲面边界作用在流场上的力密度和热密度, 由下式求得

$$f_b(x, t) = \int_{\Gamma} F(X_l, t) \delta(x - X_l) ds_l \quad (13)$$

$$g_b(x, t) = \int_{\Gamma} G(X_l, t) \delta(x - X_l) ds_l \quad (14)$$

式中: $\delta(x - X_l)$ 为联系欧拉点和拉格朗日点的狄拉克函数。

将方程 (13) 和 (14) 进行离散, 得到其离散形式

$$f_b(x, t) = \sum_{i,j} F(X_l, t) D(x - X_l) \Delta s_l \quad (15)$$

$$g_b(x, t) = \sum_{i,j} G(X_l, t) D(x - X_l) \Delta s_l \quad (16)$$

式中: $D(x - X_l)$ 为一个逼近狄拉克函数的脉冲函数, 形式如下

$$D(x - X_l) = \frac{1}{h^2} \delta_h(\frac{x - X_l}{h}) \delta_h(\frac{y - X_l}{h}) \quad (17)$$

$$\delta(b) = \begin{cases} 0.25[1 + \cos(0.5\pi b)] & |b| < 2 \\ 0 & \text{others} \end{cases} \quad (18)$$

式中： $h=dx$ 。

2 数值方法验证与分析

2.1 流场验证

圆柱绕流问题是一个典型的曲面边界问题，常用来作为曲边边界处理格式的校核算例，本文将通过单圆柱绕流对格子 Boltzmann 流场和温度场程序进行验证，圆柱绕流的流动结构与雷诺数 Re 密切相关，模型如图 2 所示，模拟区域为 $100D \times 20D$ ，圆柱中心和上游入口的距离为 $20D$ ，距通道下壁面 $10D$ ，本文中圆柱直径取 $D=10$ ，来流速度取 $U_m=0.1$ ，雷诺数取 $Re=100$ 。



图 2 圆柱绕流模型图

Fig 2 The diagram cylindrical flow model

在通道入口处采用非平衡态反弹格式，在通道出口处采用充分发展边界条件，在通道的上下边界处采用反弹边界条件来实现无滑移边界，在圆柱边界处采用浸没边界法。

升力系数 C_l 和阻力系数 C_d 是圆柱绕流中两个重要的典型参数，表达式如下

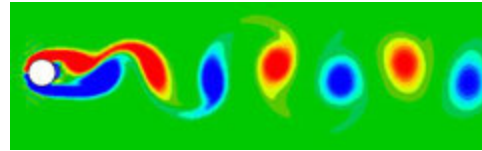
$$C_l = \frac{F_l}{0.5\rho U_m^2 D} \quad (19)$$

$$C_d = \frac{F_d}{0.5\rho U_m^2 D} \quad (20)$$

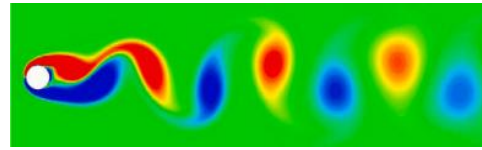
式中： F_l 为圆柱所受的升力； F_d 为圆柱所受的阻力； ρ 为流体密度； U_m 为通道入口流体速度。

本文模拟的结果与以往文献^[23]结果吻合，涡量图对比如图 3 所示。图 3(a) 为本文模拟的涡量图，可以很明显地观

察到在圆柱上下两侧有自旋方向不同的涡周期性脱落，在圆柱后方形成著名的卡门涡街现象，并且本文模拟的圆柱绕流涡的脱落周期与图 3(b) 文献的涡脱落周期相同。圆柱绕流的升力系数和阻力系数随循环时间的变化如图 4 所示，其中无量纲时间 tU/D 作为 x 轴，升力系数 C_l 和阻力系数 C_d 作为 y 轴，可以明显地观察到升力系数和阻力系数随循环时间演化呈周期性变化，即升力阻力系数曲线随着循环时间稳定发展，与文献结果较为符合。



(a) 本文模拟涡量图



(b) 文献涡量图[23]

图 3 $Re=100$ 时的涡量图

Fig 3 Vorticity diagram when $Re=100$

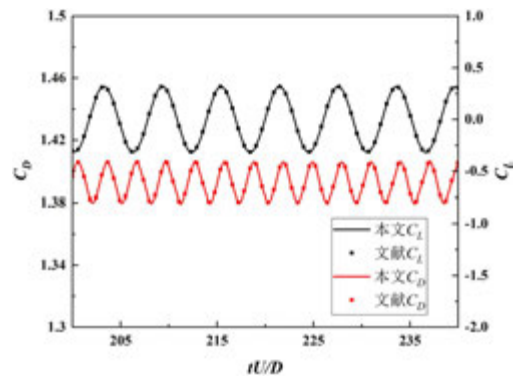


图 4 升力系数和阻力系数随循环时间的变化

Fig 4 Lift coefficient and drag coefficient change with cycle time

表 1 为本文圆柱绕流模拟结果与以

往文献的研究结果比较。为了确保本文升力系数和阻力系数的准确,选取了四组不同研究人员的研究成果进行对比分析,结果表明,本文的模拟结果与文献模拟结果相近,本文与 Yan 等^[23]均采用格子 Boltzmann 方法进行模拟,并且在圆柱边界处均采用浸没边界法进行处理,所以本文与 Yan 等^[23]的模拟结果最为接近, Braza 等^[24]、Liu 等^[25]和 Ding 等^[26]采用其它数值模拟方法进行研究,本文的模拟结果相比略大,但相对误差不超过 2%,可以保证本文采用格子 Boltzmann 方法结合浸没边界法模拟圆柱绕流结果较为精准。

表 1 $Re=100$ 时圆柱的升力系数和阻力系数

Table 1 Lift coefficient and drag coefficient of

cylinder when $Re=100$

数值模拟	阻力系数 (C_d)	升力系数 (C_l)
Yan et al. ^[23]	1.387±0.010	±0.340
Braza et al. ^[24]	1.364±0.015	±0.250
Liu et al. ^[25]	1.350±0.012	±0.339
Ding et al. ^[26]	1.356±0.010	±0.287
本文模拟	1.389±0.010	±0.330

2.2 温度场验证

本文采用热圆柱绕流案例对结合浸没边界法的换热程序进行验证,本文的热圆柱绕流模型图如图 5 所示,模拟区域为 $40D \times 30D$,圆柱中心位置坐标为 $(10D, 15D)$,圆柱直径 $D=10$,来流速度 $U_m=0.1$,初始温度 $T_0=0$,圆柱初始温度 $T_m=1$,雷诺数 $Re=20$,普朗特数 $Pr=0.7$,流体热导率 $\kappa=0.677$ 。

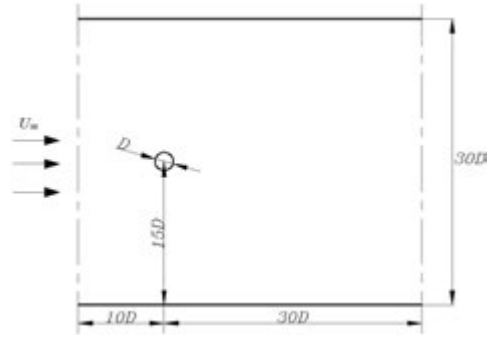


图 5 热圆柱绕流模型图

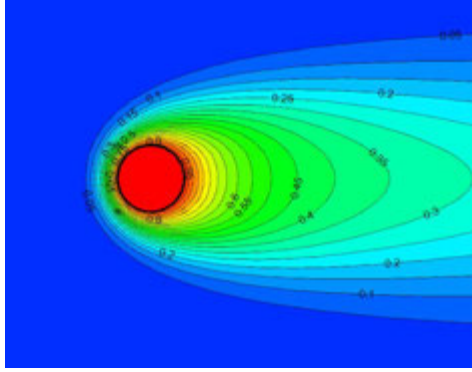
Fig 5 Hot cylinder flow model diagram

普朗特数用于表征流体的对流换热过程受流体物理性质的影响情况,其定义如下

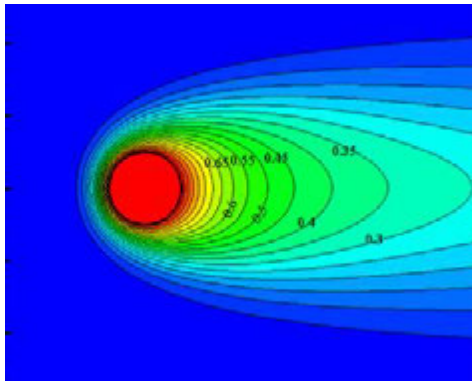
$$Pr = \frac{\mu C_p}{\kappa} \quad (21)$$

式中: μ 为流体的动力粘度, C_p 为等压比热容, κ 为流体的热导率。

本文模拟的温度场云图与文献^[27]对比图如图 6 所示。图 6(a)为本文模拟的温度场云图,从图中可以观察到,圆柱上游的等温线比较密集,主要是受到入口流体的影响,使得圆柱上游温度梯度较大,圆柱下游的等温线比较稀疏,温度梯度较小,并且可以观察到较厚的温度边界层,与参考文献^[27]所提供的温度场云图相比比较吻合,说明本文采用的浸没边界法对圆柱曲面边界进行处理较为精确,保证了本文的单圆柱传热程序的稳定性和准确性。



(a) 本文温度场云图



(b) 文献温度场云图[27]

图 6 单圆柱绕流温度场云图对比图

Fig 6 Comparison of cloud image of temperature field around a single cylinder flow

3 结果与分析

本文的圆形颗粒规则排列多孔介质通道模型图如图 7 所示。流体由通道左侧流入，流经多孔介质区后经右侧流出，将对六种不同颗粒直径 $D=8$ 、12、16、20、24、28 对多孔介质内流体流动的影响进行研究分析，并设定模拟区域为 $L \times H=354 \times 204$ ，多孔介质颗粒直径为 D ，颗粒中心距 $S=32$ ，通道入口处流体初始速度为 $U_m=0.1$ ，雷诺数为 $Re=40$ ，普朗特数 $Pr=1$ ，颗粒初始温度 $T_m=1$ ，流体初始温度 $T_0=0$ ，通道壁面绝热，将多孔介质颗粒进行编号，如图所示，编号为 $N=1 \sim 60$ 。

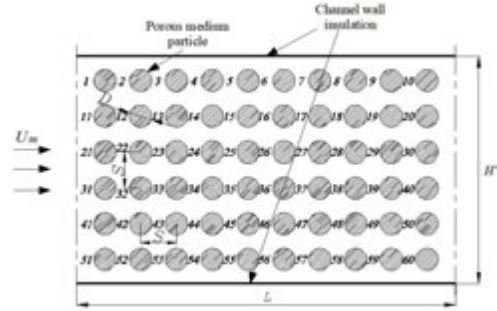


图 7 圆形颗粒规则排列多孔介质通道

Fig 7 Circular particles are arranged regularly in porous media channels

3.1 流场分析

固相颗粒直径 $D=8$ 、12、16、20、24、28 时多孔介质内的流场云图如图 8 所示。由图 8(a)可以观察到， $D=8$ 时颗粒后流体出现绕流现象，这是由于固相颗粒直径较小，颗粒间距较大，颗粒间的相互影响较小，所以流体在流经固相颗粒时会发生绕流现象，但是由于颗粒间距还不够大，不能观察到有明显的涡脱落，并且在多孔介质内孔喉位置出现不连续的流体高速区。由图 8(b)可以看出， $D=12$ 时颗粒后的绕流现象明显减弱，仅在通道后半部能观察到有绕流现象的出现，孔隙流速有了明显的增大，并且在不发生绕流的区域其孔隙流速是连续的，与 $D=8$ 时出现明显不同。当颗粒直径 $D=16$ 时，孔隙流速达到最大值，颗粒后的绕流现象仅在最后两列颗粒后能观察到，说明随着颗粒直径的增加，颗粒间的相互影响程度增加，流体水平流过颗粒间隙，仅有少量流体流过颗粒后区域，因此在颗粒后方出现低速区。当颗粒直径 $D=20$ 时，孔隙流速开始出现衰减现象，流体与前排颗粒发生碰撞，形成与来流方向相反的流体，降低了来流流体的流速，流体进入孔隙的初始流

速降低，此时固相颗粒对流体的抑合作用开始增大，并且随着颗粒直径的继续增大，固相颗粒对流体的阻碍程度就越大，孔隙流速又会减小，当颗粒直径 $D=28$ 时，孔隙流速已经低于初始来流流速，不利于流体在多孔介质内进行流动。

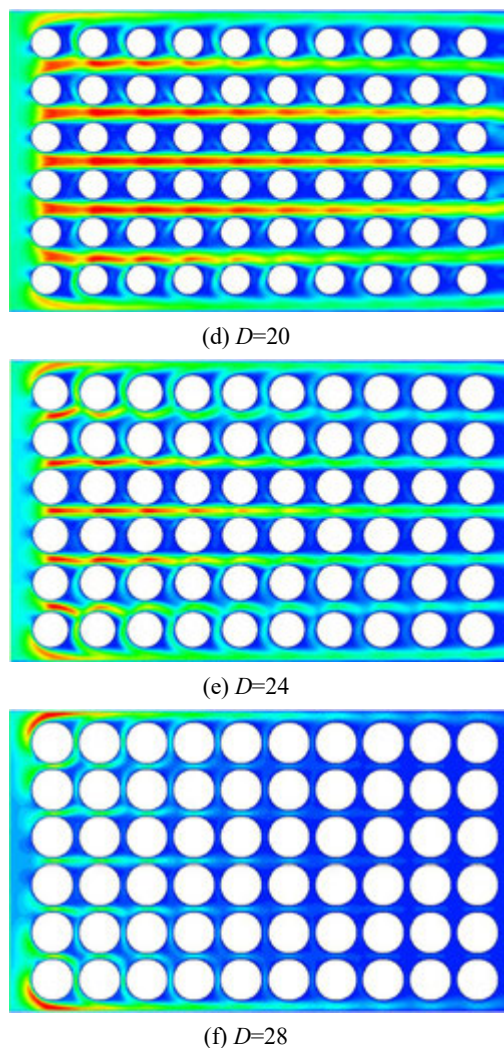
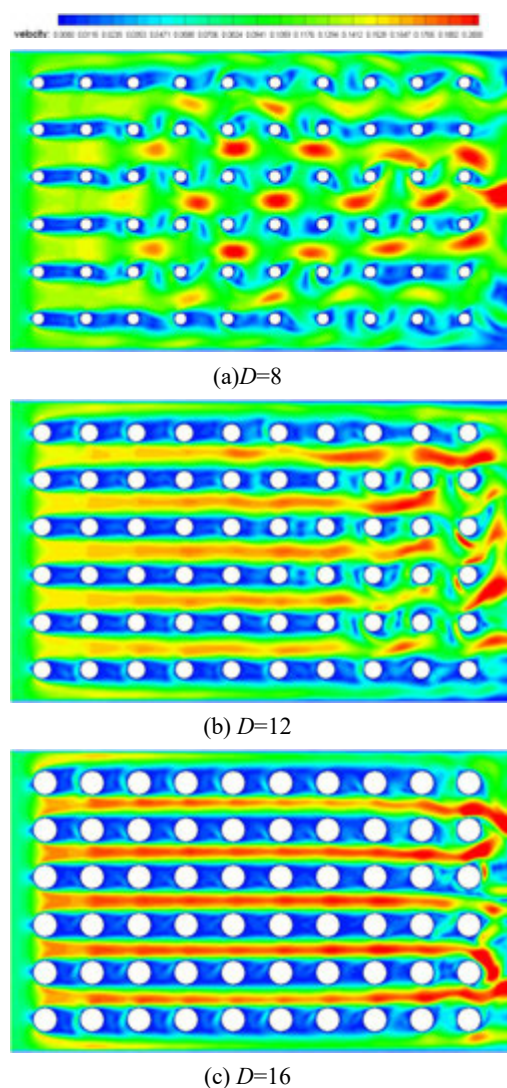
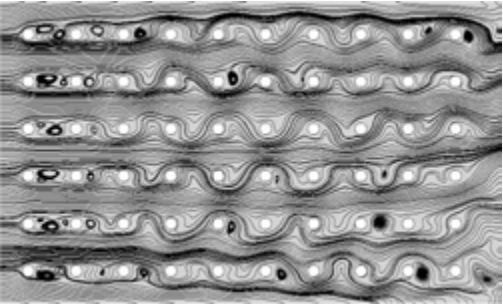


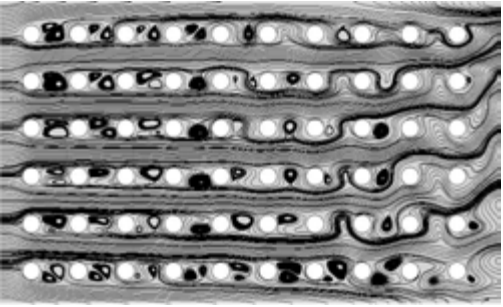
图 8 不同固相颗粒直径时的流场云图
Fig 8 Flow field cloud image with different solid particle diameters

颗粒直径 $D=8$ 、12、16、20、24、28 时多孔介质内的流线图如图 9 所示。由图 9(a)可以观察到，固相颗粒直径 $D=8$ 时，前列颗粒后出现一大一小两个涡，第二列颗粒后出现单个小涡，这种涡通常会在障碍物后方流体不能进行有效横向流动的区域，在流线图中可以看出流体绕着颗粒向后流动，这也解释了图 9(a)中出现的绕流现象，并且在相邻两行固相颗粒的孔喉处流线较为密

集,形成不连续的流体高速区。由图 9(b)可知, $D=12$ 时通道前半部流体流动稳定,流线绕流颗粒情况减弱,可以观察到稳定区域的颗粒后均形成了涡,在通道后端的绕流区颗粒后出现不规则的涡,这是由于受到绕流的影响,流线路径较为复杂,颗粒后涡的形成变得不规律。随着颗粒直径的增大,流体绕流现象减弱,流线路径趋近于横向流动,但颗粒后形成的涡对流体流动是有害的,会使流线路径变得更加曲折。随着固相颗粒直径继续增大,多孔介质区的孔隙率降低,多孔介质对流体的阻碍程度大于对孔隙流速由于孔道截面减小而增大的促进作用,颗粒间隙流线较少,不利于流体在其中进行流动。



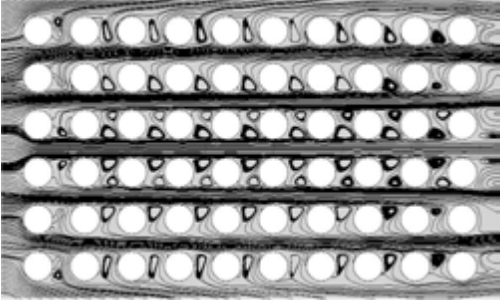
(a) $D=8$



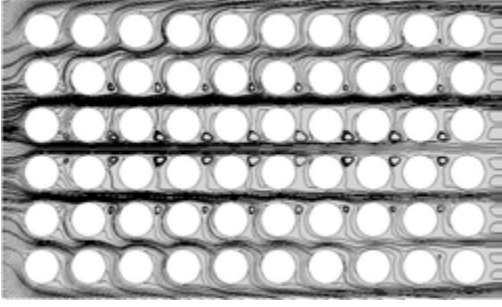
(b) $D=12$



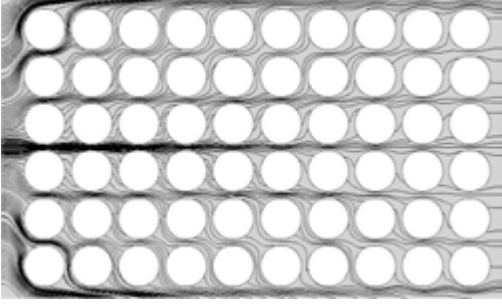
(c) $D=16$



(d) $D=20$



(e) $D=24$



(f) $D=28$

图 9 不同颗粒直径时的流线图
Fig 9 Flow diagram for different particle diameters

当流体流经圆形颗粒时,在圆形上会产生交变作用力,这种作用力会引起

柱体的震动以及柱体材料的疲劳，会对柱体的结构造成破坏，因此需要分析固相颗粒直径对圆形升力系数和阻力系数的影响规律，本文引入升力系数极差值 Cl_{sub} 和时均阻力系数 Cd_{mean} ，其定义如下：

$$Cl_{sub} = \max\{Cl_h\} - \min\{Cl_h\} \quad (22)$$

$$Cd_{mean} = \sum_{t_s=1}^{t_{s,max}} Cd_h / t_{s,max} \quad (23)$$

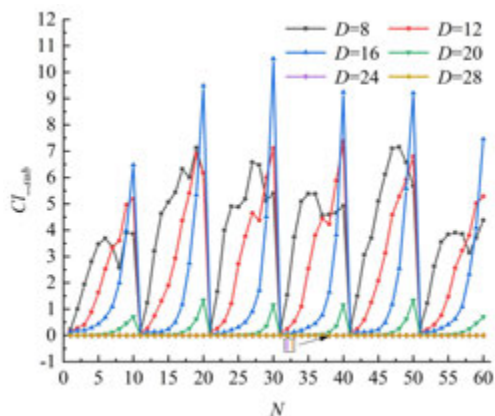
其中， Cl_h 为稳态发展并且呈现周期性变化时的升力系数； Cd_h 为稳态发展并且呈现周期性变化时的阻力系数； t_s 为阻力系数呈现周期性变化的循环时间； $t_{s,max}$ 为阻力系数呈现周期性变化的最大循环时间。

图 10 为不同多孔介质固相颗粒直径下通道内各颗粒升力系数极差图和时均阻力系数对比图。由图 10(a)可知，当固相颗粒直径 $D=8$ 时，每行颗粒的升力系数极差值沿着流动方向逐渐增大，并且后几列颗粒出现异常的波动现象，这是由于流体在流经固相颗粒时发生了绕流现象，通道后端各颗粒的升力系数波动较大，对颗粒造成的损坏较严重，不同位置的颗粒升力系数存在着差异。 $D=12$ 时每行颗粒的升力系数极差值沿着流动方向的变化趋势趋于稳定状态，仅中间两行颗粒出现一次极差值的波动，并且各颗粒的升力系数极差值总体小于 $D=8$ 时的极差值，这说明随着颗粒直径的增大，颗粒的升力系数趋近于稳定，颗粒升力系数的极差值在减小，颗粒受到的交变作用力在减小。 $D=16$ 时每行颗粒的升力系数极差值沿着流动方向处于稳定增大的趋势，并且通道内各颗粒的升力系数极差值总体减小，但最后一列颗粒的升力系数极差值明显比其

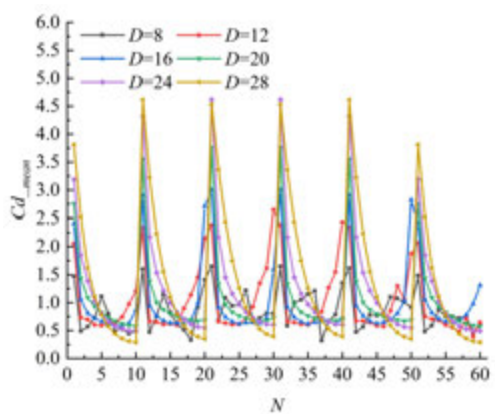
它颗粒直径时的值大，这说明 $D=16$ 时最后一列颗粒出现更剧烈的涡脱落现象，这是由于孔隙流速较大，最后一列颗粒受到的交变作用力变大，所以导致升力系数极差值明显增大。 $D=20$ 时孔隙流速开始变小，多孔介质内的绕流现象不明显，各颗粒的升力系数极差值明显变小，颗粒受到的交变作用力变小，颗粒状态较为稳定。 $D=24$ 、 28 时各颗粒的升力系数极差值为零，说明各颗粒不受到交变作用力，仅受到方向不变的单一作用力，颗粒的结构更为稳定。

图 10(b)为各颗粒的时均阻力系数图，由于固相颗粒直径 $D=8$ 、 12 时的阻力系数变化较为复杂，因此拆分成图 10(c)和图 10(d)两幅图分别进行分析，由图 10(c)可知，固相颗粒直径 $D=8$ 时颗粒受到流体绕流的影响，颗粒间隙存在不连续的高速流体区，不同位置颗粒受到的阻力不同，因此不同位置颗粒的时均阻力系数差异较大， $D=12$ 时颗粒受到绕流的影响减小，每行颗粒的时均阻力系数沿着流动方向呈现先减小后增大规律，这是因为前列颗粒受到来流流体的直接冲刷，产生了较大的阻力，而流体在流经前列颗粒后，会在前列颗粒后形成低压区，使得后列颗粒受到的压力减小，因此会出现每行颗粒的时均阻力系数沿着流动方向减小的现象，而通道后半部颗粒存在着绕流现象，绕流流体脱离颗粒后会对颗粒产生一个曳力，使得通道后半部颗粒的时均阻力系数增大，因此会出现每行颗粒的时均阻力系数沿着流动方向先减小后增大的现象。当 $D=16$ 时仅在后两列颗粒后存在绕流现象，因此每行颗粒的时均阻力系数沿着流动方向逐渐减小，仅在后两列颗粒时均阻力系数增大。由图 10(d)可知，当

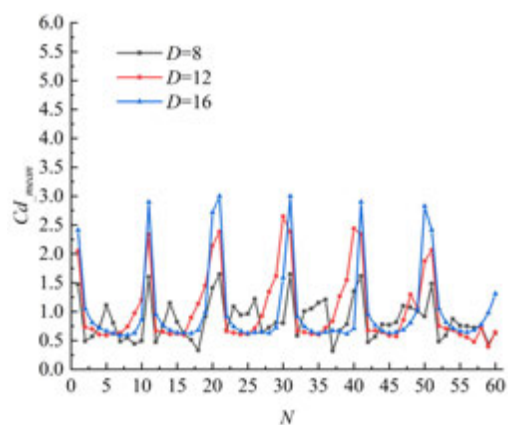
通道内不存在绕流现象时，每行颗粒的时均阻力系数沿着流动方向呈现逐渐减小的规律，并且随着固相颗粒直径的增大，前列颗粒对流体阻碍程度增大，前列颗粒受到的阻力也增大，因此可以观察到，随着颗粒直径的增大，各颗粒的时均阻力系数增大，但由于颗粒直径 $D=24$ 、 28 时通道后半部孔隙流速较小，因此 $D=24$ 、 28 时后四列颗粒的时均阻力系数小于 $D=8$ 、 12 、 16 、 20 时的时均阻力系数。



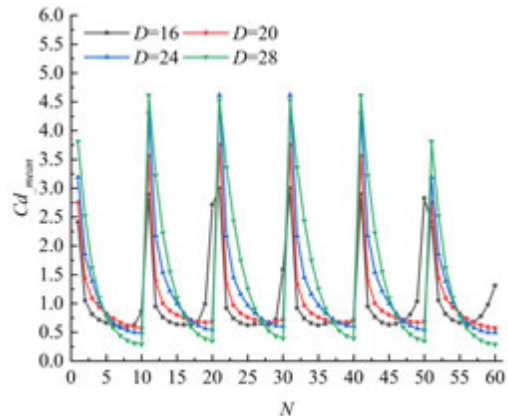
(a) 各颗粒的升力系数极差图



(b) 各颗粒的时均阻力系数图



(c) $D=8$ 、 12 、 16 时各颗粒的时均阻力系数图



(d) $D=16$ 、 20 、 24 、 28 时各颗粒的时均阻力系数图

图 10 不同多孔介质固相颗粒直径下通道内各颗粒升力系数极差图和时均阻力系数对比图
Fig 10 Comparison of lift coefficient range and time-mean drag coefficient of each particle in the channel with different solid particle diameters in porous media

3.2 温度场分析

不同固相颗粒直径时的温度场云图如图 11 所示。由图 11(a)可以看出，当颗粒直径 $D=8$ 时流体在通道前半部的温度较低，流体经过与颗粒充分地交换热量后，温度逐渐升高，由于颗粒直径较小，流体与颗粒间的换热面积较小，因此流体与颗粒间的换热效果较差，靠

近壁面处流体的温度较低，壁面与颗粒间形成一条低温带。当颗粒直径 $D=12$ 时颗粒的换热面积增加，颗粒间孔隙流速增大，但流体在通道前半部的温度仍较低，流体与颗粒充分换热后，在通道尾部仍没有吸收足够的热量。当颗粒直径 $D=16$ 时，颗粒行间隙变窄，颗粒间孔隙流速达到最大值，流体与颗粒间的换热效率较高，流体与固相颗粒进行充分地换热。当颗粒直径 $D=20$ 时，流体与固相颗粒间的接触面积继续增大，颗粒间距变小，通道后半部颗粒间流体的温度较高，形成了一片高温带，流体的换热效果较好。当颗粒直径 $D=24$ 、 28 时，流体流经前列颗粒后就吸收了足够的热量，但颗粒孔隙流速衰减程度大，颗粒间距过小，对流体的阻碍程度较大。

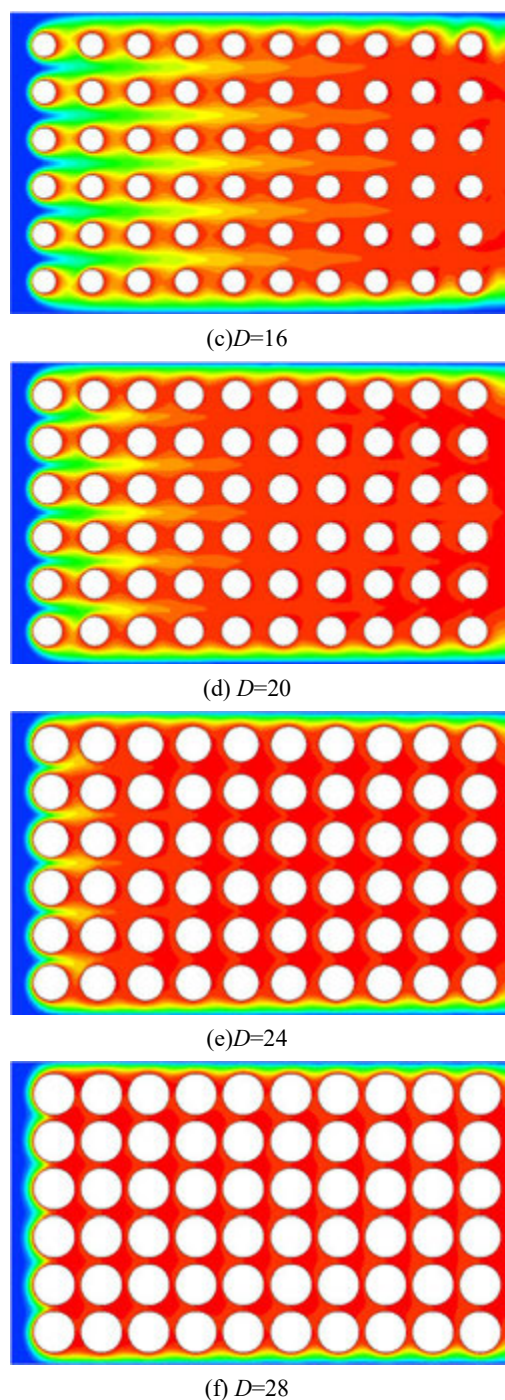
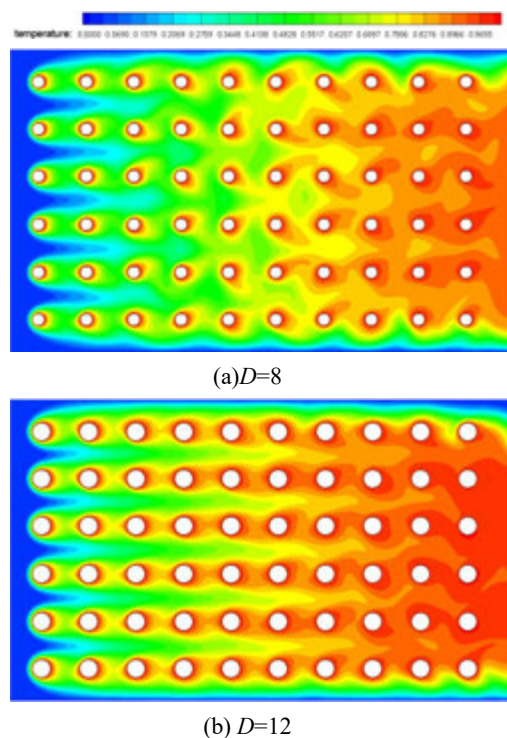


图 11 不同固相颗粒直径时的温度场云图

Fig 11 Cloud image of temperature field at different solid particle diameters

不同固相颗粒直径时的温度等值线图如图 12 所示。由图 12(a)可以看出，

当颗粒直径 $D=8$ 时流体沿着流动方向的温度梯度较小，流体与颗粒间的换热效果较差，颗粒间隙流体的最高温度仅为 0.85。当颗粒直径 $D=12$ 时，流体沿着流动方向的温度梯度增大，流体与颗粒间的换热程度增强，通道末端流体的温度与颗粒温度相近，流体温度达到 0.95，当颗粒直径 $D=16$ 、20 时，流体与颗粒间充分换热后，流体的温度接近 1.0，（通道后半部没有等温线的区域温度接近 1.0），说明流体已经吸收了充足的热量，当颗粒直径增加到 $D=24$ 、28 时，颗粒间流体的温度均较高，但颗粒间距较小，通过多孔介质的体积流量减少。

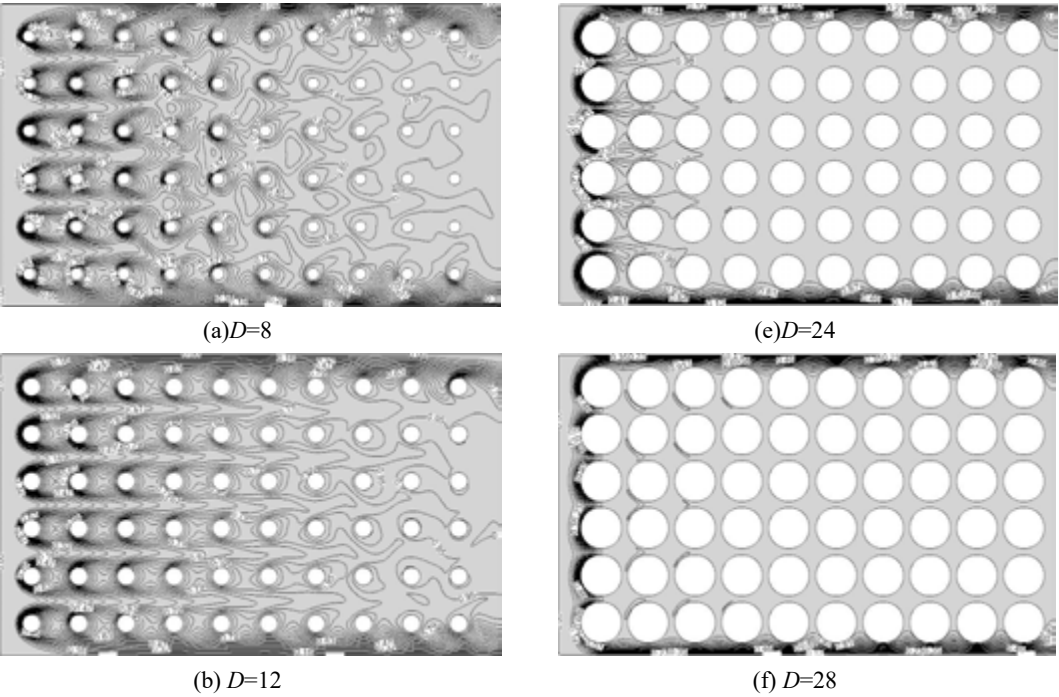


图 12 不同固相颗粒直径时的温度等值线图

Fig 12 Temperature contour map at different solid particle diameters

不同固相颗粒直径时的各列颗粒间隙流体平均温度对比图如图 13 所示。由

图可知,流体的温度沿着流动方向逐渐升高,颗粒直径越大各列颗粒间隙流体的温度就越高,由于通道壁面附近温度较低,因此平均温度略有降低,流体与第一列颗粒的温差最大,随后流体沿着流动方向的温度变化逐渐变缓。随着颗粒直径的增大,流体与颗粒间的换热效果增强,通道壁面附近低温带变窄,流体的平均温度升高。当固相颗粒直径 $D=24$ 、 28 时,流体与前列颗粒进行换热后,流体的平均温度就达到了 0.9 左右,并且第二列颗粒后的温度曲线接近重合。

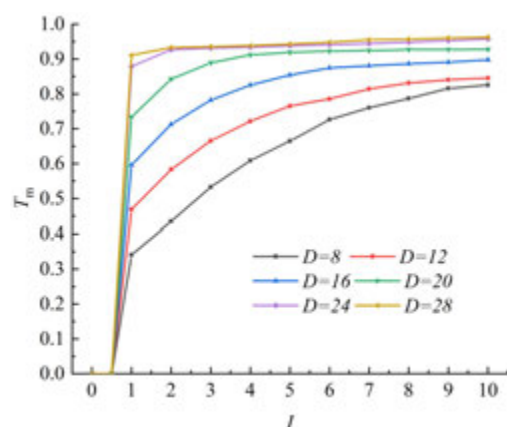


图 13 不同固相颗粒直径时的各列颗粒间隙流体平均温度对比图

Fig 13 Comparison diagram of mean fluid temperature in the intergranular space of different columns with different solid particle diameters

4 结 论

本文采用格子 Boltzmann 方法对多孔介质内不同固相颗粒直径对流体流动和传热的影响进行模拟研究,分析了不同固相颗粒直径对流场和温度场的影响规律。主要内容如下:

(1)采用格子 Boltzmann 方法对多

孔介质内的流动传热情况进行模拟,在圆形固相颗粒边界处采用浸没边界法进行处理,提高了计算精度。

(2)分析了六种颗粒直径 $D=8$ 、 12 、 16 、 20 、 24 、 28 对多孔介质内流体流动的影响情况,颗粒直径较小时流体会出现绕流现象,在多孔介质内孔喉位置出现不连续的流体高速区,颗粒升力系数极差值和时均阻力系数的波动较大,颗粒受到的交变作用力和阻力较大,随着颗粒直径的增大,绕流现象逐渐减弱,固相颗粒对流体的阻碍程度增大,流体进入多孔介质的初始流速降低,颗粒孔隙流速呈现先增大后减小的规律,颗粒受到的交变作用力和阻力同样呈现先增大后减小的规律。

(3)分析了六种颗粒直径对多孔介质内流体传热的影响情况,颗粒直径较小时,流体与颗粒间的接触面积较小,流体在通道前半部的温度较低,流体与颗粒间的换热效果较差,随着颗粒直径的增大,流体与颗粒间的换热效率提高,颗粒间流体形成一片高温区域。

参考文献

- [1] 刘伟, 范爱武, 黄晓明. 多孔介质传热传质理论与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006
Liu Wei, Fan Aiwu, Huang Xiaoming. Theory and application of heat and mass transfer in porous media[M]. Beijing: Science Press, 2006
- [2] Ingham D, Pop I, Ingham D, et al. Transport Phenomena in Porous Media[M]. Elsevier, 2005
- [3] Nield D A, Bejan A. Convection in Porous Media[M]. Wiley-Blackwell, 2013
- [4] Vafai K, Hadim H A. Handbook of Porous

- Media[M]. Taylor & Francis, 2005
- [5] Pop I, Ingham D B. Free and Mixed Convection Boundary-Layer Flow of Non-Newtonian Fluids[J]. *Convective Heat Transfer*, 2001: 333-373
- [6] Bejan A, Kraus A D. *Heat Transfer Handbook*. Wiley, 2003
- [7] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论[M]. 北京:科学出版社, 1995
- Lin Ruitai. *Introduction to heat and mass transfer in porous media*[M]. Beijing: Science Press, 1995
- [8] 郑颖人. 岩土塑性力学的新进展——广义塑性力学[J]. *岩土工程学报*, 2003(01): 1-10
- Zheng Yingren. *New development of geotechnical plastic mechanics-generalized plastic mechanics*[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2003(01): 1-10
- [9] 李传亮. 多孔介质的有效应力及其应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2000
- Li Chuanliang. *Study on effective stress of porous media and its application*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2000
- [10] 连小龙. 多孔介质内流动传热及驱替过程 of MRT-LB 数值模拟研究[D]. 江西: 南昌大学, 2020
- Lian Xiaolong. *MRT-LB Numerical Simulation of and Displacement Process in Porous Media*[D]. Jiangxi: Nanchang University, 2020
- [11] Stewart M L, Ward A L, Rector D R. A Study of Pore Geometry Effects on Anisotropy in Hydraulic Permeability Using the Lattice-Boltzmann Method[J]. *Advance in Water Resource*, 2006, 29(9): 1328-1340
- [12] Succi S, Foti E, Higuera F J. Three-Dimensional Flows in Complex Geometries with the Lattice Boltzmann Method[J]. *Europhysics Letters*, 2007, 10(5): 433
- [13] Yoshino M, Inamuro T. Lattice Boltzmann Simulations for Flow and Heat/Mass Transfer Problems in a Three-Dimensional Porous Structure[J]. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 2003, 43(2): 183-198
- [14] Ezzatabadipour M, Zahedi H. A Novel Method for Streamline-Based Tortuosity Calculation and Investigation of Obstacles Shape Effect on Tortuosity in Porous Media with Random Elliptical Obstacles Using Lattice Boltzmann Method[J]. *Transport in porous Media*, 2020, 136: 103-124
- [15] Mohebbia R, Deloueib A A, Jamalic A, et al. Pore-scale Simulation of Non-Newtonian Power-Law Fluid Flow and Forced Convection in Partially Porous Media: Thermal Lattice Boltzmann Method[J]. *Physica A*, 2019, 525: 642-656
- [16] Gharibi F, Jafari S, Rahnama M, et al. Simulation of Flow in Granular Porous Media Using Combined Lattice Boltzmann Method and Smoothed Profile Method[J]. *Computers & Fluids*, 2018, 177: 1-11
- [17] Lee M, Park H S, Park J H, et al. Two-phase Flow Friction at High Void Fraction in Porous Media with Small Particles and Its Impact on Dryout Heat Flux Evaluation[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2019, 118: 75-86
- [18] Yan H, Zhang G, Wang S, et al. Simulation of Vortex Shedding Around Cylinders by

- Immersed Boundary-Lattice Boltzmann Flux Solver[J]. *Applied Ocean Research*, 2021, 114: 102763
- [19] Agarwal A, Gupta S, Prakash A. A Comparative Study of Bounce-back and Immersed Boundary Method in LBM for Turbulent Flow Simulation[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 28: 2387-2392
- [20] Suzuki K, Kawasaki T, Asaoka T, et al. Numerical Simulations of Solid-liquid and Solid-solid Interactions in Ice Slurry Flows by the Thermal Immersed Boundary-Lattice Boltzmann Method[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 157: 119944
- [21] Tao S, Wang L, He Q, et al. Lattice Boltzmann Simulation of Complex Thermal Flows Via a Simplified Immersed Boundary Method[J]. *Journal of Computational Science*, 2022: 101878
- [22] Feng Z G, Michaelides E E. The Immersed Boundary-Lattice Boltzmann Method for Solving Fluid-Particles Interaction Problems[J]. *Journal of computational physics*, 2004, 195(2): 602-628
- [23] Yan H, Zhang G, Wang S, et al. Simulation of Vortex Shedding Around Cylinders by Immersed Boundary-Lattice Boltzmann Flux Solver[J]. *Applied Ocean Research*, 2021, 114(3): 102763
- [24] Braza M, Chassaing P, Ha M H. Numerical Study and Physical Analysis of the Pressure and Velocity Fields in the Near Wake of a Circular Cylinder[J]. *J. Fluid Mech.* 1986
- [25] Chang Liu et al. Hydrodynamics of a Flexible Cylinder under Modulated Vortex-Induced Vibrations[J]. *Journal of Fluids and Structures*, 2020, 94: 102913
- [26] Ding H, Shu C, Yeo K S, et al. Numerical Simulation of Flows Around Two Circular Cylinders by Mesh-Free Least Square-Based Finite Difference Methods[J]. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 2010, 53(2): 305-332
- [27] Zhang M, Zhao Q, Huang Z, et al. Numerical Simulation of the Drag and Heat-Transfer Characteristics around and Through a Porous Particle Based on the Lattice Boltzmann Method[J]. *Particuology*, 2021, 58(5): 99-107

考虑 LTNE 效应多孔介质-自由流通道内界面速度滑移条件下流动换热解析解

王兆宇¹, 韩元博¹, 赵一远², 李琪¹

(1 东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林, 132012)

(2 神华福能发电有限责任公司, 泉州, 362700)

摘要: 采用局部非热平衡法对部分填充多孔介质平行平板非对称通道内流体流动换热性能进行研究, 考虑界面处速度滑移效应的影响, 得到了各区域速度分布、温度分布以及努塞尔数的精确解析解, 分析了速度滑移系数、达西数、毕渥数、导热系数比、多孔层填充厚度等对速度、温度和努塞尔数的影响, 并与采用局部热平衡模型下结果作比较。研究表明: 考虑速度滑移条件时在界面处出现了速度不连续现象, 随速度滑移系数增加或达西数减小, 速度不连续现象逐渐减弱; 较低导热系数比时存在临界多孔介质填充厚度使努塞尔数达到最低, 而在较高导热系数比时存在使换热效果最佳的多孔介质填充厚度, 且此最佳多孔介质填充厚度随达西数的减小或毕渥数的增加而增大; 随导热系数比、达西数及多孔层厚度减小及毕渥数增加时局部非热平衡程度减弱, 局部热平衡法适用, 而速度滑移系数对局部非热平衡程度影响小且对通道内各区域温度及努塞尔数影响也小。

关键词: 多孔介质; 局部非热平衡; 速度滑移; 界面

中图分类号: TK124

文献标识码: A

Analytical solution of flow and heat transfer in porous media-free flow channel under the condition of interface velocity slip considering LTNE effect

Wang Zhaoyu¹ Han Yuanbo¹ Zhao Yiyuan² Li Qi¹

(1 School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

(2 Gudneng Ghenfu (Shishi) Power Co., Ltd., Quanzhou 362700, China)

Abstract: The local thermal non-equilibrium method was used to study the fluid flow and heat transfer performance in parallel plate asymmetric channels partially filled with porous media. The effect of velocity slip at the interface is considered. The accurate analytical solutions of velocity distribution, temperature distribution and Nusselt number in each region are obtained. The effects of velocity slip coefficient, Darcy number, Biot number, thermal conductivity ratio and porous layer filling thickness on velocity, temperature and Nusselt number are analyzed and compared with the results using local heat balance model. The results show that the velocity discontinuity appears at the interface when the velocity slip condition is considered. With the increase of velocity slip coefficient or the decrease of Darcy number, the velocity discontinuity gradually weakens. When the thermal conductivity ratio is lower, there is a critical porous medium filling thickness to minimize Nusselt number. However, when the thermal conductivity ratio is high, there is a porous medium filling thickness that can optimize the heat exchange effect. And that fill thickness of the optimal porous medium increase with the decrease of Darcy number or the increase of Biot number; As the thermal conductivity ratio, Darcy number and porous layer thickness decrease and the Biot number increases, the degree of local non-thermal balance decreases, and the local thermal balance method is applicable. The velocity slip coefficient has little influence on the degree of local non-thermal equilibrium and on the temperature and Nusselt number of each region in the channel.

Key words: porous media; local thermal non-equilibrium; velocity slip; interface

0 引言

部分填充多孔介质通道内流体流动及传热传热现象在自然界和工程实际中普遍存在^[1-4],如石油开采、地热工程、水土保持、热交换器、太阳能集热器、核废料处置等。在多孔介质-自由流耦合通道内,流体通过界面在两个区域间进行对流换热和热质扩散,界面效应的影响是不可忽略的,对其内部复杂界面条件的研究具有重要意义,成为许多研究者关注的对象。

Beavers 和 Joseph^[5]在 1967 年采用实验研究方法首先发现了在多孔介质-自由流界面处存在速度滑移现象,并提出了界面处速度滑移的数学表达式(简称 B-J 模型),利用无量纲速度滑移系数 α 处理界面条件问题,且速度滑移系数 α 取值范围在 0.1-4 之间。Beavers 等^[6,7]研究了以多孔介质为边界的平行平板通道内流体流动特性,发现在考虑多孔介质表面滑移速度模型下层流区的实验结果与理论预测吻合得很好,进一步验证了所得速度滑移边界条件的正确性。Talor^[8]和 Richardson^[9]在对速度滑移现象研究时认为速度滑移系数 α 不仅与多孔介质结构有关,还与多孔介质流动通道高度有关。Kroger 等^[10]采用多分辨率任意多项混沌展开式研究了耦合 Stokes - Darcy 流问题。Hsu 和 Cheng^[11]给出了半无限大多孔介质上共轭 Couette 流动的摄动近似解析解,通过与 B-J 模型比较得到了滑移系数的显式解析表达式。Sahraoui 和 Kaviani^[12]在对多孔介质界面滑移与无滑移速度边界条件研究时发现速度滑移系数 α 不仅是多孔介质结构的函数,而且与流体流动方向、雷诺数及流动区域范围等有关。Bars 和 Worster^[13]对 B-J 实验通道内的泊松流进行了数值研究,发现利用体积平均法对界面区域进行计算的结果与 B-J 的实验结果吻合很好。Chandesris 等^[14]研究了可渗透体上的单相 Poiseuille 流动,在多孔介质区和自由流体区之间引入了一个具有快速变化特性的非均质过渡区,导出了在多孔介质与多孔介质界面处必须适用的边界条件并与 B-J 模型所得结果进行了比较。He 等^[15]在多孔介质区采用 Darcy 模型,在多孔介质区与自由流体区界面处采用 B-J 界面条件,进一步分析了 B-J 模型的适用性。Yang 等^[16]在界面处采用 B-J 速度滑移模型,分析了局部非热平衡(LTNE)条件下多孔流体界面的热条件,得到了

多孔介质通道内各区域速度分布、温度分布以及努塞尔数的精确解析解,并验证了局部热平衡(LTE)条件的有效性。Kim 等^[17]采用 LTE 模型和 LTNE 模型对下侧施加均匀热流,上侧绝热的部分填充多孔介质通道进行研究,发现当达西数 Da 减小时 LTE 模型适用,且当多孔介质填充厚度为 0 时努塞尔数 $Nu=5.385$ 。Mahmoudi 等^[18]采用局部非热平衡(LTNE)法分析了部分填充多孔介质材料通道内强化换热问题,并检验了局部热平衡(LTE)法的有效性,发现当多孔层填充厚度较小时局部热平衡模型有效,但随着多孔层厚度的增加,局部热平衡模型不再适用。Mohsen 等^[19]采用 LTE 模型和 LTNE 模型对下侧施加均匀热流,上侧绝热的部分填充多孔介质通道进行研究,获得了多孔介质通道内温度分布、努塞尔数以及局部和总熵生成速率,分析了温度场和努塞尔数的变化。Yang 和 Vafai^[20]采用局部非热平衡法,分析了通道内的温度变化,研究了完全填充多孔介质的通道内的传热过程,以及内部产生的热量。

以上研究中虽有学者对界面速度滑移现象以及换热性能进行研究,但在研究速度滑移模型时均未考虑非对称多孔介质通道内的流体流动及换热问题,且未发现采用局部非热平衡法并结合 B-J 界面条件对非对称多孔介质填充通道内的流体换热进行研究。本文考虑非对称通道内流体流动及换热问题,采用 B-J 速度滑移模型,并采用局部非热平衡法,对底部部分填充多孔介质非对称平行平板通道内的流动换热现象进行理论研究,得到速度分布、温度分布及努塞尔数的精确解析解,进一步分析速度滑移系数 α 、达西数 Da 、毕渥数 Bi 、导热系数比 K 、多孔层填充厚度 γ 等对流体流动和换热性能的影响,并与采用局部热平衡模型下的结果进行比较。

1 物理模型及其假设

本文所研究的物理模型为底部填充多孔介质层的非对称平行平板通道,如图 1 所示。上层为自由流体区域,下层为多孔介质区域,二者相交处为界面,上下层均受非渗透性固体壁面边界条件的限制。通道上平板绝热,下平板加以均匀的热流密度 q_w ,通道总高度设为 H ,多孔层厚度为 γH (γ 取值范围为 0 到 1)。假设流经此模型时的流体状态为不可压缩层流,流动换热处于充分发展段,多孔层特性

为各向同性，渗透率和流体导热系数等物理参数为常数，在界面处采用 Beavers 和 Joseph^[5]所提出的 B-J 速度滑移模型。

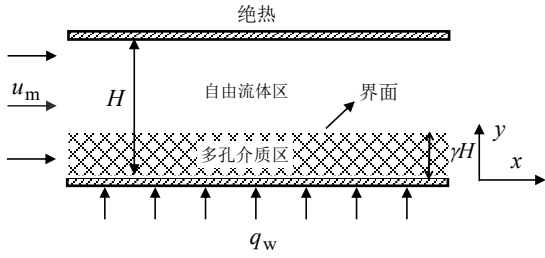


图1 部分填充多孔介质通道结构

Fig.1 Partially filled porous media channel structure

2 数学模型及解析解

2.1 数学模型

假定通道内流体运动状态为水平压力梯度 dp/dx 驱动的充分发展的层流状态。考虑 B-J 速度滑移模型时，多孔层内流体运动符合 Darcy 定律，则多孔介质区和自由流体区运动方程分别为：

$$-\frac{\mu_f}{k}u_{f1} - \frac{dp}{dx} = 0 \quad (1)$$

$$-\frac{dp}{dx} + \mu_f \frac{d^2 u_{f2}}{dy^2} = 0 \quad (2)$$

式中： u_{f1} 为多孔层内的流体速度， u_{f2} 为通道内自由流体区内的流体速度， μ_f 为流体动力粘度， k 为多孔介质渗透率。

采用局部非热平衡 (LTNE) 模型，将多孔介质区内流体和固体骨架区别对待，分别建立能量平衡关系式^[20]，则多孔介质区内流体相和固体相能量方程分别为：

$$\rho c_p u_{f1} \frac{dT_{f1}}{dx} = k_{ef} \frac{d^2 T_{f1}}{dy^2} + h_{sf} \alpha_{sf} (T_s - T_{f1}) \quad (3)$$

$$0 = k_{es} \frac{d^2 T_s}{dy^2} - h_{sf} \alpha_{sf} (T_s - T_{f1}) \quad (4)$$

自由流体区能量方程为：

$$\rho c_p u_{f2} \frac{dT_{f2}}{dx} = k_f \frac{d^2 T_{f2}}{dy^2} \quad (5)$$

式中： T_{f1} 为多孔介质区流体相温度， T_s 为多孔介质区固体相温度， T_{f2} 为自由流体区温度， k_f 为流体的导热系数， k_{ef} 和 k_{es} 分别为多孔介质区流体有效导热系数和固体骨架有效导热系数， h_{sf} 为流体与固体间的表面对流换热系数， α_{sf} 为多孔介质比表面积， ρ 为流体密度， c_p 为定压比热容。

上述方程组对应的边界条件^[16,19]为：

$$y=0: T_{f1} = T_s = T_w, q_w = -k_{ef} \frac{dT_{f1}}{dy} - k_{es} \frac{dT_s}{dy} \quad (6)$$

$$y=\gamma H: \frac{du_{f2}}{dy} = \frac{\alpha}{\sqrt{k}}(u_i - u_{f1}), \quad (7)$$

$$-k_f \frac{dT_{f2}}{dy} = -k_{ef} \frac{dT_{f1}}{dy} - k_{es} \frac{dT_s}{dy}, T_{f1} = T_{f2} = T_s$$

$$y=H: u_{f2} = 0, \frac{dT_{f2}}{dy} = 0 \quad (8)$$

其中， α 为速度滑移系数，取值范围为 0.1-4^[5]，其影响因素与自由流体区高度、流体流动方向、雷诺数、多孔介质材料等有关， u_i 为多孔介质区与自由流体区界面处的流体速度。

由于流动换热处于充分发展段，所以 $\frac{dT_{f1}}{dx} = \frac{dT_{f2}}{dx} = \text{常数}$ ，根据能量守恒可以得知：

$$\rho c_p \frac{dT_{f1}}{dx} = \rho c_p \frac{dT_{f2}}{dx} = \frac{q_w}{Hu_m}$$

式中 u_m 为平均速度。

为简化计算，研究一般性规律，引入以下无量纲变量^[19]，从而将方程进行无量纲化。

$$U = \frac{\mu_f u}{GH^2}, G = -\frac{dp}{dx}, Y = \frac{y}{H}, K = \frac{k_{es}}{k_{ef}}, Da = \frac{k}{H^2},$$

$$\theta = \frac{k_{es}(T - T_w)}{q_w H}, Bi = \frac{h_{sf} a_{sf} H^2}{k_{es}}$$

2.2 无量纲速度解

对通道内的流体运动方程式 (1) 和 (2) 无量纲化，得到多孔介质区和自由流体区无量纲运动方程：

$$U_{f1} = Da \quad (9)$$

$$\frac{d^2 U_{f2}}{dY^2} + 1 = 0 \quad (10)$$

无量纲边界条件^[16]为：

$$Y=1: U_{f2} = 0 \quad (11)$$

$$Y=\gamma: U_{f2} = U_i, \frac{dU_{f2}}{dY} = \frac{\alpha}{\sqrt{Da}}(U_i - U_{f1}) \quad (12)$$

因此可求得自由流体区运动方程：

$$U_{f2} = -\frac{(Y-\gamma)^2}{2} + \frac{\alpha}{\sqrt{Da}}(U_i - Da)(Y-\gamma) + U_i \quad (13)$$

其中界面处速度为：

$$U_i = \frac{\frac{1}{2}(1-\gamma)^2 + \alpha\sqrt{Da}(1-\gamma)}{\alpha(1-\gamma)/\sqrt{Da} + 1} \quad (14)$$

通道内平均速度可采用下式进行计算：

$$U_m = \int_0^\gamma U_{f1} dy + \int_\gamma^1 U_{f2} dy \quad (15)$$

求得通道内平均速度为:

$$U_m = Da\gamma - \frac{1}{6}(1-\gamma)^3 + \frac{\alpha}{2\sqrt{Da}}(U_i - Da)(1-\gamma)^2 + U_i(1-\gamma) \quad (16)$$

2.3 无量纲温度解

多孔介质区流体相和固体相无量纲能量方程为:

$$\frac{U_{f1}}{U_m} = \frac{1}{K} \frac{d^2\theta_{f1}}{dY^2} + Bi(\theta_s - \theta_{f1}) \quad (17)$$

$$0 = \frac{d^2\theta_s}{dY^2} - Bi(\theta_s - \theta_{f1}) \quad (18)$$

自由流体区无量纲能量方程为:

$$\frac{U_{f2}}{U_m} = \frac{1}{\varepsilon K} \frac{d^2\theta_{f2}}{dY^2} \quad (19)$$

式中, Bi 为毕渥数, θ 为无量纲温度。

无量纲化后的边界条件^[19]为:

$$Y=0: \theta_s = \theta_{f1} = 0, 1 = -\frac{1}{K} \frac{d\theta_{f1}}{dY} - \frac{d\theta_s}{dY} \quad (20)$$

$$Y=\gamma: -\frac{1}{\varepsilon K} \frac{d\theta_{f2}}{dY} = -\frac{1}{K} \frac{d\theta_{f1}}{dY} - \frac{d\theta_s}{dY}, \theta_{f1} = \theta_s = \theta_{f2} \quad (21)$$

$$Y=1: \frac{d\theta_{f2}}{dY} = 0 \quad (22)$$

求得各区域温度方程为:

$$\theta_{f1} = -\frac{K}{4T^4} \left\{ -2ABiT^2Y^2 + 4BiT^2Y + 4AT^2 - 4ABi \right\} + C_1e^{-TY} + C_2e^{TY} \quad (23)$$

$$\theta_s = C_3e^{-TY} + C_4e^{TY} + \frac{BiK}{4T^4} \left\{ 2AT^2Y^2 - 4T^2Y + 4A \right\} \quad (24)$$

$$\theta_{f2} = \frac{\varepsilon K}{U_m} \left\{ -\frac{(Y-\gamma)^4}{24} + \frac{P_0}{6}(Y-\gamma)^3 + \frac{1}{2}U_iY^2 + B_1Y + B_2 \right\} \quad (25)$$

其中:

$$A = \frac{Da}{U_m} \quad (26)$$

$$T = \sqrt{Bi(1+K)} \quad (27)$$

$$B_1 = \frac{(1-\gamma)^3}{6} - \frac{P_0}{2}(1-\gamma)^2 - U_i \quad (28)$$

$$B_2 = \frac{U_m}{\varepsilon K} \left\{ C_1e^{-T\gamma} + C_2e^{T\gamma} - \frac{K}{4T^4}(-2ABiT^2\gamma^2 + 4BiT^2\gamma) + 4AT^2 - 4ABi \right\} - \frac{1}{2}U_i\gamma^2 - B_1\gamma \quad (29)$$

$$C_1 = \frac{1}{2T^4(1+K)\sinh(T\gamma)} \left\{ \left[\begin{array}{l} KT^3 + AKT^2 - ABiK^2 \\ -BiK^2T - ABiK \\ -BiKT \\ + AK^2T^2(e^{T\gamma} - 1) \end{array} \right] \sinh(T\gamma) \right\} \quad (30)$$

$$C_2 = -\frac{1}{2T^4(1+K)\sinh(T\gamma)} \left\{ \left[\begin{array}{l} KT^3 - AKT^2 + ABiK^2 \\ -BiK^2T + ABiK - BiKT \\ + AK^2T^2(e^{-T\gamma} - 1) \end{array} \right] \sinh(T\gamma) \right\} \quad (31)$$

$$C_3 = -\frac{1}{2T^4(1+K)\sinh(T\gamma)} \left\{ \left[\begin{array}{l} -KT^3 + ABiK^2 + BiK^2T \\ + AKBi + BiKT \\ + AKT^2(\cosh(T\gamma) - 1) \end{array} \right] \sinh(T\gamma) \right\} \quad (32)$$

$$C_4 = \frac{1}{2T^4(1+K)\sinh(T\gamma)} \left\{ \left[\begin{array}{l} KT^3 + BiK^2T + BiKT \\ -ABiK - ABiK^2 \\ + AKT^2(\cosh(T\gamma) - 1) \end{array} \right] \sinh(T\gamma) \right\} \quad (33)$$

2.4 努塞尔数 Nu

努塞尔数 Nu 表征了对流换热的强弱程度, 对于通道高度为 H , 下侧施加均匀热流 q_w , 上侧绝热的部分填充多孔介质通道, 其 Nu 数可根据下式计算^[19]:

$$Nu = \frac{q_w}{k_f(T_w - T_m)} = -\frac{2\varepsilon K}{\theta_m} \quad (34)$$

式中 θ_m 为通道内无量纲平均温度:

$$\theta_m = \frac{\int_0^\gamma U_{f1}\theta_{f1}dY + \int_\gamma^1 U_{f2}\theta_{f2}dY}{U_m} = \frac{I_0 + I_1 + I_2 + I_3}{U_m} \quad (35)$$

其中:

$$I_0 = Da \left\{ -\frac{K}{4T^4} \left[-\frac{2}{3}ABiT^2\gamma^3 + 2BiT^2\gamma^2 + 4(AT^2 - 4ABi)\gamma \right] - \frac{1}{T}C_1e^{-T\gamma} + \frac{1}{T}C_2e^{T\gamma} + \frac{1}{T}C_1 - \frac{1}{T}C_2 \right\}$$

(36)

$$I_1 = \frac{\varepsilon K}{U_m} \left\{ \frac{(1-\gamma)^7}{336} - \frac{p_0(1-\gamma)^6}{48} - \frac{U_i}{4} \left(-\frac{\gamma^5}{30} + \frac{\gamma^2}{3} - \frac{\gamma}{2} + \frac{1}{5} \right) - \frac{B_1}{2} \left(\frac{1}{4} - \frac{2\gamma}{3} + \frac{\gamma^2}{2} - \frac{\gamma^4}{12} \right) - \frac{B_2}{6} (1-\gamma)^3 \right\}$$

(37)

$$I_2 = \frac{\varepsilon K}{U_m} \left\{ \frac{p_0^2(1-\gamma)^5}{30} + \frac{p_0 U_i}{2} \left(\frac{\gamma^4}{12} - \frac{\gamma}{3} + \frac{1}{4} \right) - p_0 B_1 \left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\gamma^3}{6} - \frac{1}{3} \right) + \frac{p_0 B_2}{2} (1-\gamma)^2 \right\}$$

(38)

$$I_3 = \frac{\varepsilon K}{U_m} \left\{ -\frac{U_i(1-\gamma)^5}{120} + \frac{p_0 U_i(1-\gamma)^4}{24} + \frac{U_i^2(1-\gamma^3)}{6} - \frac{B_1 U_i}{2} (\gamma^2 - 1) - B_2 U_i (\gamma - 1) \right\}$$

(39)

2.5 局部热平衡模型

采用局部热平衡法, 多孔介质区内流体相和固体相温度相等 $T_{fl} = T_s$, 通道内多孔介质区和自由流体区能量方程为:

$$\rho c_p u_{fl} \frac{dT_{fl}}{dx} = (k_{ef} + k_{es}) \frac{d^2 T_{fl}}{dy^2} \quad (40)$$

$$\rho c_p u_{f2} \frac{dT_{f2}}{dx} = k_{f2} \frac{d^2 T_{f2}}{dy^2} \quad (41)$$

边界条件为:

$$y=0: T_{fl} = T_w, q_w = -(k_{ef} + k_{es}) \frac{dT_{fl}}{dy} \quad (42)$$

$$y=\gamma H: T_{fl} = T_{f2}, k_f \frac{dT_{f2}}{dy} = (k_{ef} + k_{es}) \frac{dT_{fl}}{dy} \quad (43)$$

$$y=H: \frac{dT_{f2}}{dy} = 0 \quad (44)$$

求得多孔介质区和自由流体区温度方程为:

$$\theta_{fl} = \frac{K}{2(1+K)U_m} (DaY^2 - 2U_m Y) \quad (45)$$

$$\theta_{f2} = \frac{\varepsilon K}{U_m} \left\{ -\frac{(Y-\gamma)^4}{24} + \frac{p_0(Y-\gamma)^3}{6} + \frac{U_i Y^2}{2} - p_1 Y - p_2 \right\} \quad (46)$$

式中:

$$p_0 = \frac{\alpha}{\sqrt{Da}} (U_i - Da) \quad (47)$$

$$p_1 = U_i \gamma - Da \gamma + U_m \quad (48)$$

$$p_2 = \frac{1}{2} U_i \gamma^2 - p_1 \gamma - \frac{1}{2\varepsilon(1+K)} (Da \gamma^2 - 2U_m \gamma) \quad (49)$$

其 Nu 数仍可根据公式 (34) 进行计算。

3 解析解模型验证

为了验证本文局部非热平衡模型计算结果的正确性, 我们重复了 Yang 和 Vafai^[20]的工作, 采用局部非热平衡模型对上下壁面施加均匀热流完全填充多孔介质通道内的传热特性进行研究, 并得到了 Nu 数同导热系数比 K 的关系曲线, 如图 2 所示。在导热系数比 $K < 0.1$ 范围内 Nu 数变化曲线近似为一条直线, 但当导热系数比 $K > 0.1$ 之后 Nu 数迅速增加, 表明在较低导热系数比范围内 Nu 受导热系数比的影响近似忽略不计, 在较大导热系数比下的 Nu 数受导热系数比的影响较大, 所得 Nu 数变化曲线同 Yang 和 Vafai^[20]结果吻合。此外, 当平板下侧施加均匀热流而上平板绝热时, 在多孔层填充厚度为 0 时, 即未填充多孔介质时与 Kim 等^[17]同条件下的 Nu 数相等, 证明了本文采用局部非热平衡模型计算结果的正确性。

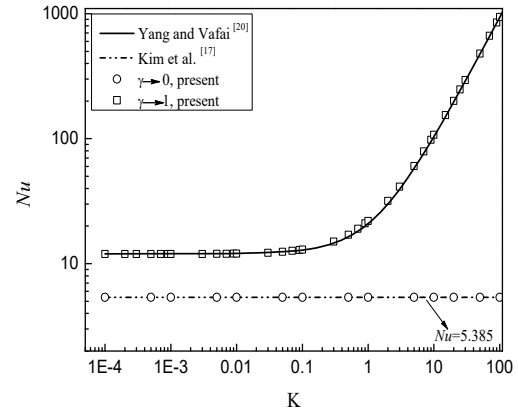


图2 本文结果与文献结果比较

Fig.2 Comparison between the results of this paper and those of the literature

4 计算结果分析与讨论

4.1 速度场分析

图 3 给出的是多孔层厚度 $\gamma=0.5$, $Da=10^{-3}$, 不同速度滑移系数 α 情况下多孔介质-自由流耦合通道内流体速度分布。由图可以看出, 当多孔介质区内采用 Darcy 模型并在界面处应用 Beavers 和 Joseph^[5]所提出的 B-J 速度滑移模型时, 在多孔介质层的上下界面处 ($Y=0$ 及 $Y=0.5$) 均出现了速度不连续现象^[5,16], 在与自由流体区接触界面处速度未连续, 与多孔介质接触的非渗透性固体壁面处速度不为 0。在速度滑移系数较小 ($\alpha=0.1$) 时, 速度不连续现象十分明显, 当 α 值逐渐增大时, 自由流体区界

面处速度逐渐减小且减小幅度较大，而多孔介质区速度随速度滑移系数 α 的增加而逐渐增加，因此在 α 逐渐增大时，界面处自由流体区速度和多孔介质区速度相互接近，速度不连续现象逐渐减弱。此外，较大速度滑移系数 α 下的各区域速度分布曲线相互接近，表明在较大速度滑移系数下，速度滑移系数的改变对速度影响较小。

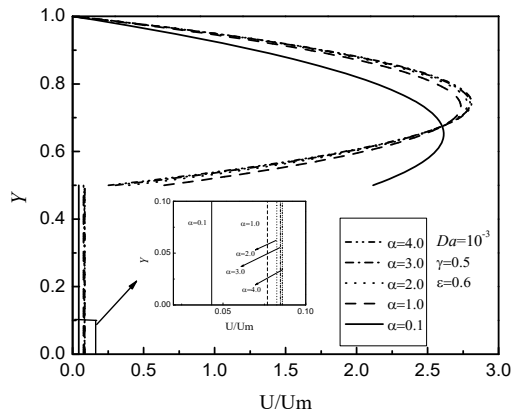
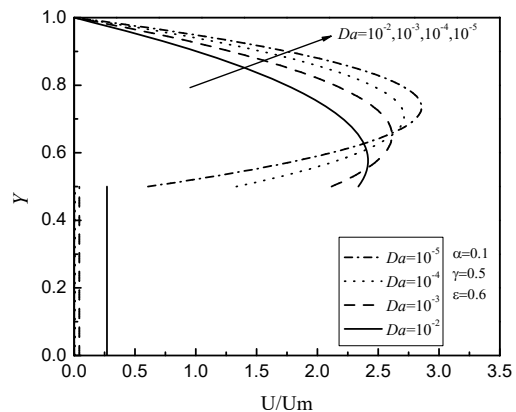
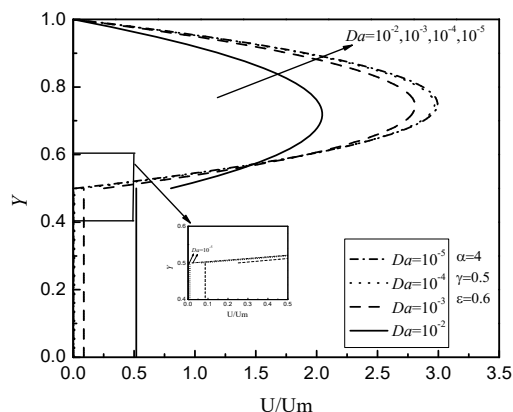


图 3 $\gamma=0.5$ 时， α 对流体速度分布影响
Fig.3 The effect of α on the velocity profiles for $\gamma=0.5$

图 4 为多孔层厚度 $\gamma=0.5$ ，速度滑移系数 α 分别为 0.1 和 4 时不同 Da 数下的速度分布曲线。由图可知，在不同 Da 数下的速度分布曲线中， $Da=10^{-2}$ 时界面处速度不连续现象最为明显，当 Da 数从 10^{-2} 变化到 10^{-5} 时速度不连续现象逐渐减弱，表明随 Da 数减小，多孔介质渗透能力降低，导致自由流体区内流体运动曲线逐渐接近非渗透壁面内的对称抛物线，从而造成界面处速度不连续现象逐渐减弱。在图 4 (a) 中，当速度滑移系数较小 ($\alpha=0.1$) 时，各 Da 数下的多孔介质区速度较小，而自由流体区界面处速度较大，界面处速度不连续现象较为明显。在图 4 (b) 中，在速度滑移系数较大 ($\alpha=4$) 时，多孔介质区速度增加，自由流体区界面处速度逐渐减小，界面处速度不连续现象逐渐减弱，尤其是在较小 Da 数 (如 $Da=10^{-5}$) 时自由流体区界面处速度和多孔介质区速度分布曲线近似重合连接，此时速度不连续现象近似消失。



(a) $\alpha=0.1$



(b) $\alpha=4$

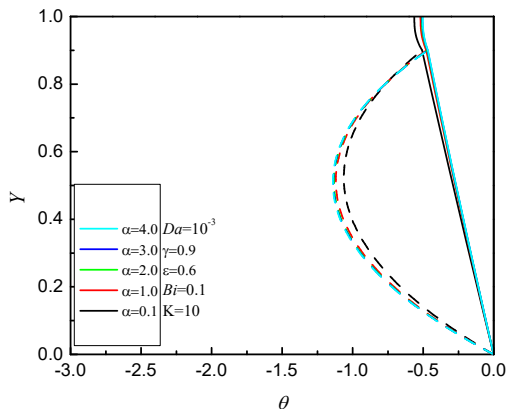
图 4 不同 α 下 Da 对速度分布的影响

Fig.4 The effect of Da on velocity distribution under different α

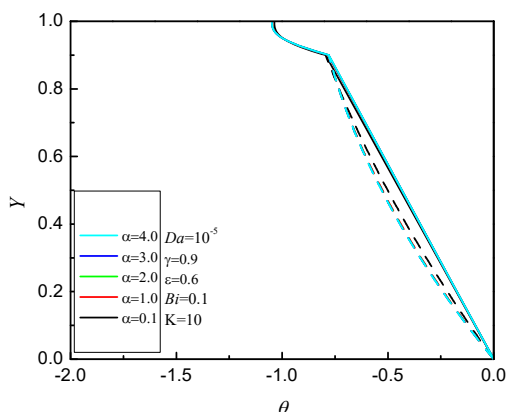
4.2 温度场分析

本文温度场分析中，多孔介质区内流体相温度变化曲线用虚线表示，固体相温度变化曲线用实线表示。图 5 是多孔层填充厚度 $\gamma=0.9$ ， $Bi=0.1$ ， $K=10$ ， $Da=10^{-3}$ 和 10^{-5} 时不同速度滑移系数 α 情况下的温度分布曲线。由图可知， $Da=10^{-3}$ 和 10^{-5} 时，当采用 LTNE 模型，对多孔介质区内固体相和流体相温度区别对待时，多孔介质区内流体相和固体相温度分布曲线有所区别。多孔介质区内固相温度变化近似为一条直线，不同速度滑移系数 α 下的固相温度分布曲线相互接近，说明速度滑移系数对多孔介质区固相温度影响很小，近似忽略不计，而多孔介质区内流体相温度变化曲线与固体相不同，为一条曲线，流体相温度变化范围大于固体相，且随速度滑移系数 α 的增大 ($0.1 \rightarrow 4$)，多孔介质区内流固两相温差逐渐增大，但增大程度较小，特别是较大 α 下，对局部非热平衡程度影响可以忽略。自由流体区流体相温度曲线在各速度滑移系数 α 下彼此接近，特别是较大 α 下的温度曲线更是几乎重合。此外，对

比 $Da=10^{-3}$ 和 $Da=10^{-5}$ 时的温度变化曲线可知，当 Da 数较小 ($Da=10^{-5}$) 时，即多孔介质渗透率较小时，不同速度滑移系数下的多孔介质区内固液两相温度分布曲线差距明显减小，局部非热平衡程度减弱，说明多孔介质渗透率降低会使多孔介质区内温度变得更加均匀，使其更加接近于局部热平衡状态。



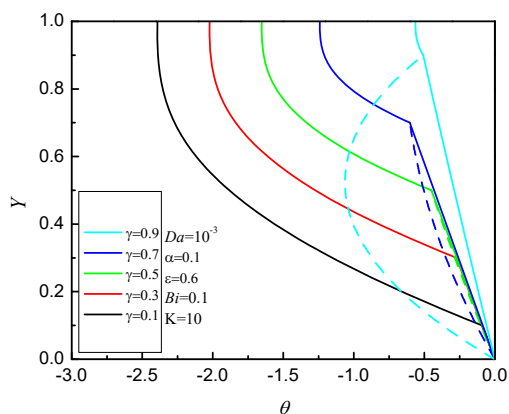
(a) $Da=10^{-3}$



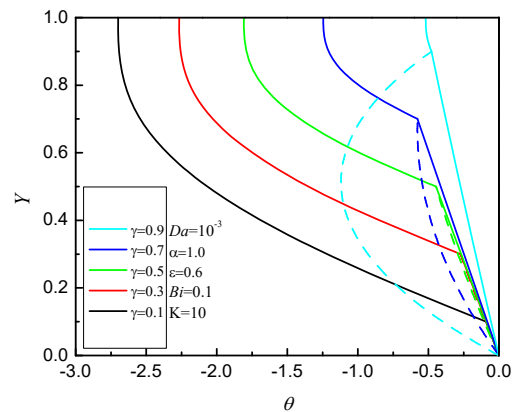
(b) $Da=10^{-5}$

图 5 不同 Da 数下， α 对温度分布的影响

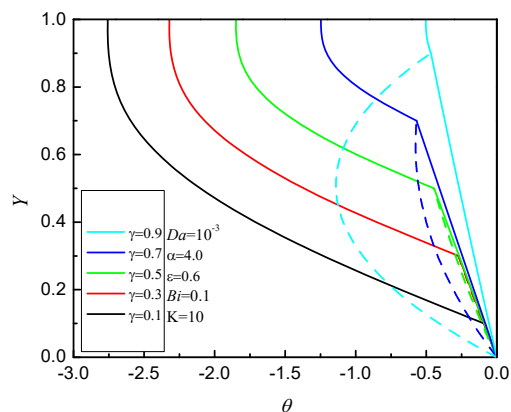
Fig.5 Effect of α on temperature distribution under different Da numbers



(a) $\alpha=0.1$



(b) $\alpha=1.0$



(c) $\alpha=4.0$

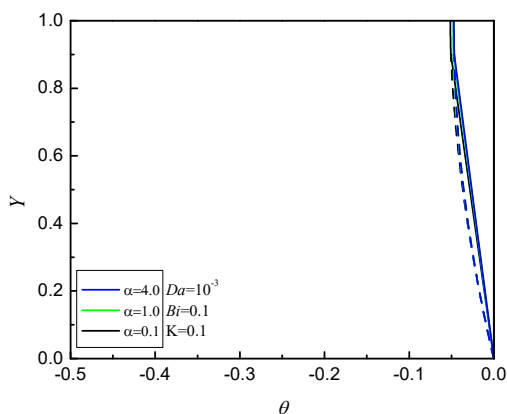
图 6 不同 α 下，多孔层填充厚度对温度分布影响

Fig.6 Effect of porous layer filling thickness on temperature distribution under different α

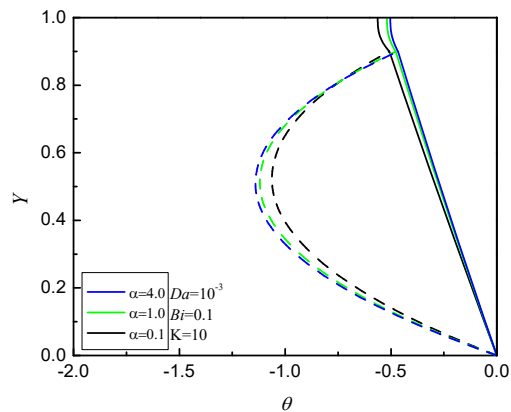
图 6 给出的是 $Da=10^{-3}$, $Bi=0.1$, $K=10$, 速度滑移系数 α 分别为 0.1, 1, 4 时不同多孔介质填充厚度 γ 下的温度分布曲线。由图可知，在多孔层填充厚度较小 ($\gamma=0.1, 0.3$) 时，多孔介质区内固液两相温度分布曲线近似重合成一条直线，表明在较小填充厚度时局部非热平衡近似接近于局部热平衡状态。当多孔层填充厚度较大时，如 $\gamma=0.7$ 和 0.9 时，多孔介质区内固液两相温度差别明显，局部非热平衡程度明显，这与 Mahmoudi 等^[18]采用界面处速度和应力均连续模型研究中间填充多孔介质对称通道所得结论一致。随着多孔层厚度的增加，自由流体区温度逐渐增加，且增加较为明显，但曲线变化范围逐渐减小。多孔介质区内固相温度随多孔介质填充厚度的增加而逐渐增加，但其增加程度仅在较大填充厚度时较为明显，且当多孔层厚度较大时流体相温度变化范围较大，流固两相温差增大，而在较小多孔层填充厚度时多孔介质区内流体相与固体相温度重合。此外，对比不同速度滑移系数 α 下的温度变化

曲线，可以看出随速度滑移系数 α 增大各区域温度变化范围逐渐增大，但其增大程度逐渐减小，特别在较大 α 下（对比图 6（b）和（c））这种增大程度可以忽略，速度滑移系数的变化对局部非热平衡程度的影响很小，而多孔介质填充厚度对温度及局部非热平衡程度的影响较 α 更为明显。

本文导热系数比 K 所表示的物理意义为多孔介质区内固相有效导热系数和流体相有效导热系数之比，为研究导热系数比对温度变化的影响，图 7 给出了 $\gamma=0.9$ ， $Da=10^{-3}$ ， $Bi=0.1$ 时不同导热系数比 K 下各区域温度变化曲线。由图可知，在导热系数比 K 较大（ $K=10$ ）时，多孔介质区内流固两相之间温差较大，局部非热平衡程度较大。当导热系数比 K 较小（ $K=0.1$ ）时，流体相和固体相温度变化范围较 $K=10$ 时小，尤其是多孔介质区流体相温度变化范围明显小于导热系数比 $K=10$ 时的情况，此时流固两相之间温差大大减小，表明减小导热系数比 K 会明显使多孔介质区流固两相温差减小，局部非热平衡程度减弱，这与前人[18,20]所得研究结论一致。此外，由图 7（a）和（b）可知仅在较大 K 值时，随速度滑移系数 α 增大多孔介质区流固两相温差增大有所明显，但其变化范围同改变导热系数比对其影响要小的多，因此可知改变导热系数比 K 对温度以及局部非热平衡程度的影响要大于改变速度滑移系数的影响。



(a) $K=0.1$



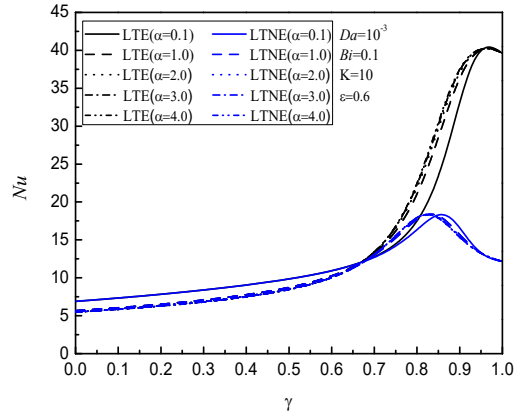
(b) $K=10$

图 7 不同导热系数比 K 对温度分布影响

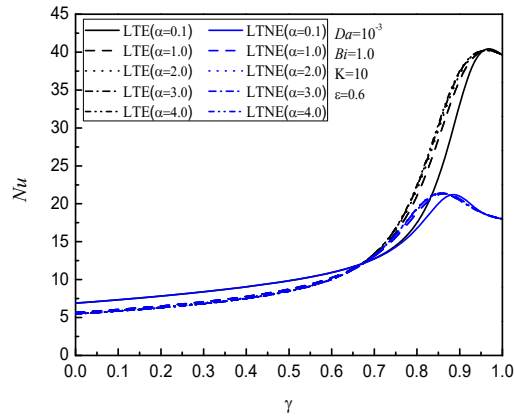
Fig.7 Effect of different thermal conductivity ratio K on temperature distribution

4.3 努塞尔数 Nu

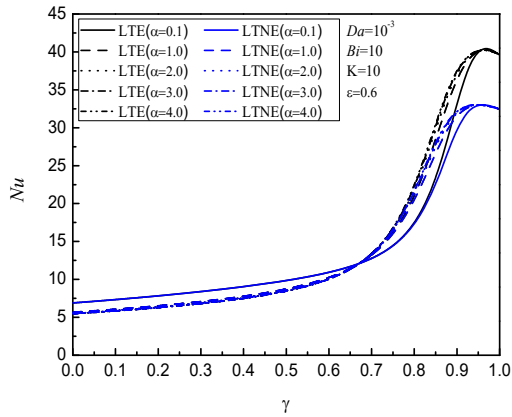
图 8 为 $Da=10^{-3}$ ， $K=10$ ， $Bi=0.1, 1, 10, 100$ 时局部非热平衡模型和局部热平衡模型下 Nu 数变化曲线。由图可知，当 $Bi=0.1$ 时，存在一个临界多孔介质填充厚度约为 0.7，当多孔层厚度 $\gamma < 0.7$ 时，采用 LTNE 模型时的 Nu 数变化曲线与采用 LTE 模型时的 Nu 数变化曲线近似重合，而当 $\gamma > 0.7$ 时，LTE 模型下的 Nu 数则会大于 LTNE 模型下的 Nu 数，即仅在较大多孔介质填充厚度下采用 LTNE 模型和 LTE 模型所得 Nu 数会有所区别。此外，随着 Bi 数的增加（0.1 \rightarrow 100），这种区别会逐渐减小，临界多孔介质填充厚度会逐渐增加，LTNE 模型下的 Nu 数逐渐增大并接近于 LTE 模型下的 Nu 数，特别在 $Bi=100$ 时，采用 LTNE 与 LTE 模型的 Nu 数变化曲线近乎重合。这是因为 Bi 数表征了流体与固体骨架之间的换热强弱，当通道内填充多孔介质比例较大时，增大 Bi 数，则通道内流体与固体骨架之间换热增强，流固两相之间的局部非热平衡效应减弱，逐渐接近于局部热平衡状态，即 LTNE 模型逐渐接近于 LTE 模型，此时 LTE 模型适用。此外，在图中可以看到当速度滑移系数变化时，对采用 LTE 及 LTNE 模型时不同 γ 下的 Nu 数影响均不大，进而对局部非热平衡程度影响也小。



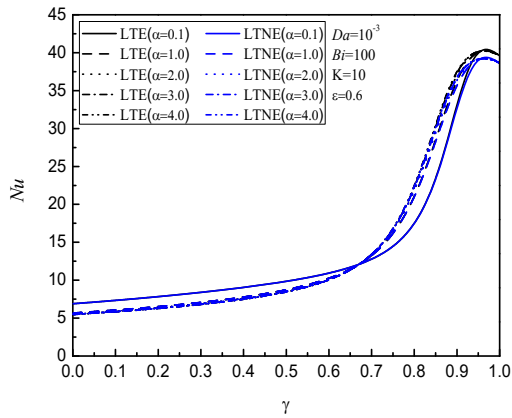
(a) $Bi=0.1$



(b) $Bi=1.0$



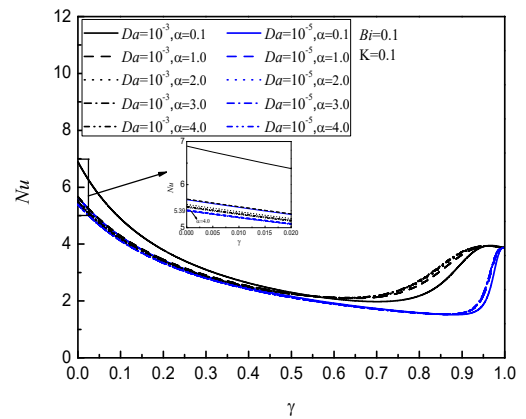
(c) $Bi=10$



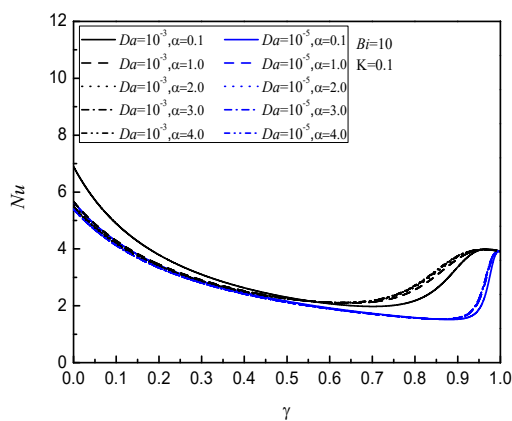
(d) $Bi=100$

图 8 $Bi=0.1, 1, 10, 100$ 时 LTNE 模型和 LTE 模型 Nu 数对比
Fig.8 Comparison of Nu number between LTNE Model and LTE Model at $Bi=0.1, 1, 10, 100$

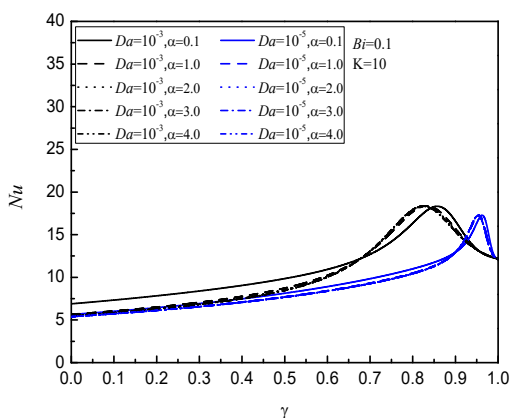
图 9 中给出的是 $Da=10^{-3}$ 和 10^{-5} , $Bi=0.1$ 和 10 , $K=0.1$ 和 10 时 Nu 数随多孔层厚度 γ 的变化曲线。由图可知, 在不同条件下, Nu 数和 γ 之间的关系曲线不同。在较低导热系数比 ($K=0.1$) 时各速度滑移系数下的 Nu 数随多孔层厚度先减小后增加, 即存在一个临界多孔介质填充厚度使换热程度达到最低, 且对比图 9 (a) 和 (b) 发现当 K 较小时, Bi 数的变化对 Nu 数的影响较小, 当 Bi 数由 0.1 变化到 10 时, Nu 数没有太大变化, 表明在较低导热系数比时改变 Bi 数不会有效增强换热效果; 此外, 在多孔层厚度 γ 一定时, 随 Da 数减小 Nu 数减小, 即在 $Da=10^{-5}$ 时 Nu 数小于 $Da=10^{-3}$ 时的 Nu 数。在较高导热系数比 ($K=10$) 时可以发现随多孔介质填充厚度的增加, 各速度滑移系数下的 Nu 数先增加后减小, 出现了极大值点, 说明存在一个使换热效果最佳的多孔介质填充厚度, 且此最佳多孔介质填充厚度随 Da 数的减小而增大, 如图 9 (c) 和 (d) 所示。此外, 对比图 9 (c) 和 (d) 可知此最佳多孔介质填充厚度也随 Bi 数的增加而增大, 特别是在 $Da=10^{-5}$ 时, 随多孔介质填充厚度的增加已基本呈现单调增加的趋势, 在 γ 趋近于 1 时达到最大, 意味着完全填充多孔介质的换热效果最强。此外, 从图 9 (a) - (d) 中还可以看出速度滑移系数 $\alpha=0.1$ 时的 Nu 数变化曲线稍异于其它速度滑移系数下的 Nu 数变化曲线, 在较大速度滑移系数下的 Nu 数变化曲线相互接近, Nu 数值相差不大或近似重合, 因此改变速度滑移系数 α 对 Nu 数的影响及临界多孔介质填充厚度影响均不大, 且 K 、 Bi 数及 Da 数对 Nu 数的影响大于速度滑移系数对 Nu 数的影响。



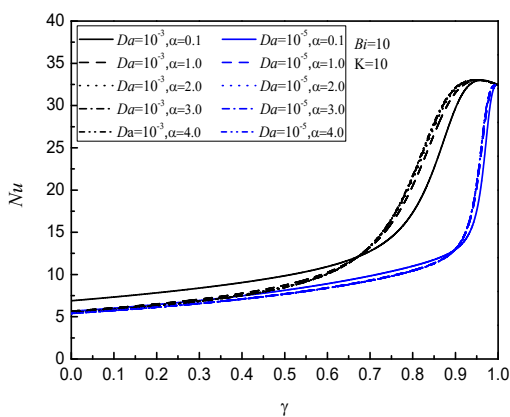
(a) $K=0.1, Bi=0.1$



(b) $K=0.1$, $Bi=10$



(c) $K=10$, $Bi=0.1$



(d) $K=10$, $Bi=10$

图9 $Da=10^{-3}$ 和 10^{-5} , $Bi=0.1$ 和 10 , $K=0.1$ 和 10 时 Nu 数随 γ 变化曲线

Fig. 9 Curves of Nu number with γ when $Da = 10^{-3}$ and 10^{-5} , $Bi = 0.1$ and 10 , $K = 0.1$ and 10

5 结 论

采用界面 B-J 速度滑移模型并结合局部非热平衡法对部分填充多孔介质非对称通道内流体流动传热特性进行研究,得到了复合通道内各区域流体速度分布、温度分布以及 Nu 数的精确解析解,分析了不同速度滑移系数 α 、达西数 Da 、毕渥数 Bi 、导热系数比 K 以及多孔介质填充厚度 γ 等对流体流动

和换热性能的影响。并与采用局部热平衡模型下结果作比较,得出:

(1) 采用界面速度滑移条件时在多孔介质层的上下界面处出现了速度不连续现象,且速度不连续现象随速度滑移系数 α 增加或 Da 数减小而逐渐减弱。

(2) 在较大 Bi 数、较小导热系数比 K 、较小多孔介质填充厚度 γ 及较小 Da 数下局部非热平衡程度较弱,局部热平衡法适用。而随速度滑移系数 α 的增大,多孔介质区内流固两相温差逐渐增大,但增大程度较小,特别是在较大 α 下,对局部非热平衡程度影响可以忽略。

(3) 在较小导热系数比 K 时, Nu 数随多孔层填充厚度 γ 先减小后增加,存在使换热效果最低的临界填充厚度;在较大导热系数比 K 时, Nu 数则随多孔层填充厚度 γ 先增大后减小,存在使换热效果最佳的多孔介质填充厚度 γ ,且此最佳多孔介质填充厚度随 Da 数的减小或 Bi 数的增加而增大;改变速度滑移系数 α 对 Nu 数及临界多孔介质填充厚度影响均小。

参考文献

- [1] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论[M]. 科学出版社, 1995
Lin Ruitai. Introduction of heat and mass transfer in porous media [M]. Beijing: Science Press, 1995
- [2] 于洪丹, 陈飞飞, 陈卫忠, 等. 含裂隙岩石渗流力学特性研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(A01): 2788-2795
Yu Hongdan, Chen Feifei, Chen Weizhong, et al. Research on permeability of fractured rock[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(A01): 2788-2795
- [3] 王荣华, 章青, 夏晓舟. 含裂隙饱和和多孔介质流-固耦合的扩展有限元分析[J]. 岩土力学, 2017, 38(5): 1489-1496
WANG Rong-hua, ZHANG Qing, XIA Xiao zhou. Fully coupled modeling of fractured saturated porous medium using extended finite element method[J]. Rock and Soil Mechanics, 2017, 38(05): 1489-1496
- [4] 申林方, 王志良, 曾叶, 等. 基于粗糙岩体裂隙表面反应的格子 Boltzmann 渗流-溶解耦合模型[J]. 岩石力学与工程学报 2019, 38(08): 1615-1626

SHEN Linfang, WANG Zhiliang, ZENG Ye, et al. A coupled seepage and dissolution model of rough rock fractures considering surface reaction based on lattice Boltzmann method[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2019, 38(08): 1615-1626

- [5] Beavers G S, Joseph D D. Boundary Conditions at a Naturally Permeable Wall[J]. Journal of Fluid Mechanics Digital Archive, 1967, 30(01): 197-207
- [6] Beavers G S, Sparrow E M, Magnuson R A. Experiments on Coupled Parallel Flows in a Channel and a Bounding Porous Medium[J]. Trans.asme J.basic Eng, 1970, 92(4): 843-848
- [7] Beavers G S, Sparrow E M, Masha B A. Boundary Condition at a Porous Surface which Bounds a Fluid Flow[J]. Aiche Journal, 1974, 20(3): 596-597
- [8] G.I.Taylor. A Model for the Boundary Condition of a Porous Material. Part 1[J]. Journal of Fluid Mechanics Digital Archive, 1971, 49(02): 319-326
- [9] Richardson S. A Model for the Boundary Condition of a Porous Material. Part 2[J]. Journal of Fluid Mechanics Digital Archive, 1971, 49(02): 327-336
- [10] Kröker I, Oladyshkin S, Rybak I. Global sensitivity analysis using multi-resolution polynomial chaos expansion for coupled Stokes–Darcy flow problems[J]. Computational Geosciences, 2023: 1-23
- [11] Hsu C T, Cheng P. A Singular Perturbation Solution for Couette Flow Over a Semi-infinite Porous Bed[J]. Journal of Fluids Engineering, 1991, (113): 137-142
- [12] Sahraoui M, Kaviany M. Slip and no-slip velocity boundary conditions at interface of porous, plain media[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1992, 35(4): 927-943
- [13] Le Bars M, Worster M G. Interfacial Conditions between a Pure Fluid and a Porous Medium: Implications for Binary Alloy Solidification[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2006, 550(-1): 149-173
- [14] Chandesris M, Jamet D. Boundary conditions at a planar fluid–porous interface for a Poiseuille flow[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(13-14): 2137-2150
- [15] He X, Li J, Lin Y, et al. A Domain Decomposition Method for the Steady-State Navier–Stokes–Darcy Model with Beavers–Joseph Interface Condition[J]. Siam Journal on Scientific Computing, 2015, 37(5): S264-S290
- [16] Yang K, Vafai. Restrictions on the Validity of the Thermal Conditions at the Porous-Fluid Interface-An Exact Solution [J]. JOURNAL OF HEAT TRANSFER-TRANSACTIONS OF THE ASME. 2011, Vol. 133(No.11)
- [17] Kim S J, Kim D, Lee D Y. On the Local Thermal Equilibrium in Microchannel Heat Sinks[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000, 43(10): 1735-1748
- [18] Mahmoudi Y, Karimi N, Mazaheri K. Analytical Investigation of Heat Transfer Enhancement in a Channel Partially Filled with a Porous Material under Local Thermal Non-equilibrium Condition: Effects of Different Thermal Boundary Conditions at the Porous-fluid Interface[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2011, 50(12): 2386-2401
- [19] Mohsen Torabi, Kaili Zhang, Guangcheng Yang, et. al. Heat transfer and entropy generation analyses in a channel partially filled with porous media using local thermal non-equilibrium model[J]. Energy, 2015, 82: 922-938
- [20] K. Yang, K. Vafai, Analysis of Temperature Gradient Bifurcation in Porous Media—an Exact Solution[J]. Int. J. Heat Mass Transf, 2010(53): 4316–4325

多孔电极形态对过冷水结冰影响的研究

王恺忻, 王世学*, 朱禹

(天津大学, 中低温热能高效利用教育部重点实验室, 天津 300350)

(联系电话: 13821290166, E-mail: wangshixue_64@tju.edu.cn)

摘要: 为更深入了解并预测多孔电极内过冷水结冰的现象, 本文在异相成核理论的基础上考虑孔隙结构的影响, 结合催化剂层三维模型, 提出一种新的多孔电极内结冰模拟方法, 计算了接触角、基底角度等因素对成核率与结冰时间的影响。结果表明, 在同一过冷度下, 成核率随基底角度的上升呈现指数倍下降, 表明基底角度能显著影响成核率; 增加接触角能降低成核率, 可延长结冰所需时间, 但当接触角大于 150° 时, 继续增加接触角成核率降低减缓。

关键词: 多孔电极; 零下启动; 过冷液滴; 异相成核

0 引言

质子交换膜燃料电池汽车因充氢时间短、续航里程长, 逐渐成为新能源汽车领域新的研发热点^[1], 但其作为车用动力时的零下启动能力是燃料电池汽车冬季运行面临的最大挑战。Ishikawa 等学者在零下工况的燃料电池工作中发现液态过冷水能在 -10°C 存在^[2], 而燃料电池内的过冷水结冰会造成气体通道堵塞和电池性能下降^[3], 甚至导致冷启动失败。探究过冷水在燃料电池多孔电极中的结冰机理, 提出延缓过冷水结冰的方法可以有效提升燃料电池冷启动性能。

在关于过冷液滴结冰的研究中, 普遍采用异相成核和同相成核的经典模型, 分子运动形成小团簇, 团簇的自由能受到过冷度和团簇大小的影响, 当团簇到达临界尺寸时自由能最大, 极易发生成核并继续生长。Xuan Zhang 等^[4]研究了过冷液滴成核结冰的影响因素, 并建立了相关模型。A. Theodorakakos 等^[5]观察了在不同气体流速下多孔材料表面的液滴形状, 发现液滴形态也会影响成核过程。

直接对过冷水液滴在燃料电池中的结冰模拟较少, Ishikawa 团队^[2,3]根据异相成核理论推导成核率, 并建立了过冷水结冰动力学模型^[6]。在其模型中, 过冷度越大、接触角越小, 结冰速率越快。Weber 团队除过冷水成核外还在模型中耦合了冰的生长过程^[7,8,9]。他们将异相成核理论和冰的生长相结合, 采用 JMAK 模型^[10]计算成核率, 并引入 Stefan 生长理论以描述固态相的生长, 计算了理论上结冰的平均时间。Weber 团队的进步之处在于将结冰的概率问题以及冰生长的影响添加到过冷水模型中, 对燃料电池中的结冰过程有了更全面的考量。

关于过冷水的结冰在燃料电池整体的零下启动中也有很多研究^[11,12], 但是无论是对电池整体还是微观液滴的模拟中, 对多孔电极形状的影响考虑并不充分, 只是考虑到了平整基底上的异相成核。多孔电极的形状结构十分复杂, 根据异相成核理论, 在不平整

的基底上，成核率存在变化，所以探究孔隙形态对多孔电极内过冷水结冰影响十分重要。

本文在异相成核经典理论的基础上，建立了考虑孔隙结构对于过冷水结冰影响的模型，对多个基底角度上的过冷液滴在不同过冷度、接触角的成核率进行计算，并分析这三个因素对于过冷水结冰的综合影响，证明多孔电极孔隙形状对于过冷水结冰的影响不可忽视。接着结合催化剂层三维模型的孔隙结构，分析过冷度、接触角这两个因素对整体结冰时间的影响。

1 多孔电极内过冷水结冰模型建立

模型中考虑过冷液滴中由于分子涨落形成的分子集合体，称为团簇；在团簇大于临界半径 R^* 时会自发地成长，意味着亚稳态流体中出现了晶体相，这样的集合体被称为晶核^[13]。计算晶核形成的位点和时间可以推测多孔电极中发生结冰的情况。

考虑孔隙结构影响的多孔结构内过冷水结冰模型构建思路如图 1 所示，划分为三个大部分：团簇几何关系与成核率计算、催化剂层三维建模与特征提取、结冰时间计算。

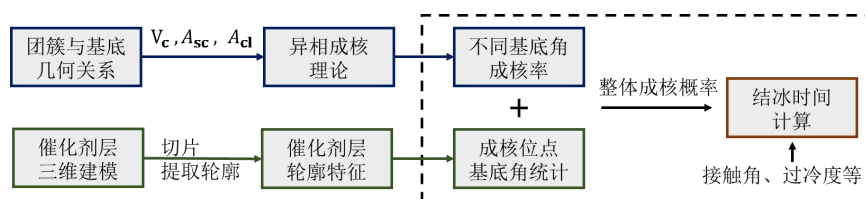


图 1 多孔电极内过冷水结冰模型思路

该模型存在以下四点假设：(1)研究的样品区域处于催化剂层中央降温均匀，各处结构相似，排除边界效应；(2)认为液态水完全充满孔隙，不考虑降温过程中的过冷水移动和液态水含量变化；(3)模型只考虑团聚物等颗粒之间的孔隙，忽略颗粒内部的小孔；(4)认为在小区域内冰生长所需的时间远小于成核时间，即在成核发生后短时间内完成结冰。

1.1 团簇几何关系与成核率计算

1.1.1 团簇的存在形式与几何关系

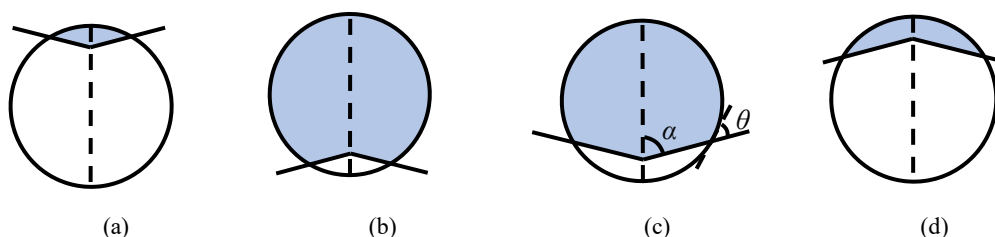


图 2 团簇在基底上的存在形式

(a) 1-1: $\theta < 90^\circ$ $\alpha < 90^\circ$ (b) 1-2: $\theta > 90^\circ$ $\alpha > 90^\circ$ (c) 2-1: $\theta > 90^\circ$ $\alpha < 90^\circ$ (d) 2-2: $\theta < 90^\circ$ $\alpha > 90^\circ$

对于附着在多孔电极基底上的过冷水液滴中的团簇，存在着固定的接触角 θ ，同时我们定义基底平面相交夹角为基底角度，它的一半为 α 。在计算时需要做出三点假设：不考虑多孔电极在纳米尺度的物性参数不均一性，在团簇接触的面积内接触角处处相等；对多孔电极微纳尺度的轮廓做以简化，将轮廓简化为多条折线构成的多边形，团簇接触范围内只存在一个转角；不考虑气液界面对于团簇形状的影响，认为团簇均处于液滴内

部。根据接触角 θ 和基底角度，团簇的存在形式可以分为四种类型，如图 2 所示。

在第一组中首先计算接触角与基底角均小于 90° 的情况，对应图 2(a)。由于在基底不平整的情况下只有特殊情况下存在解析解，需要通过积分计算体积的数值解。将整个球体补全并延长基底平面，垂直于基底平面作剖面图，如图 3(a)所示。

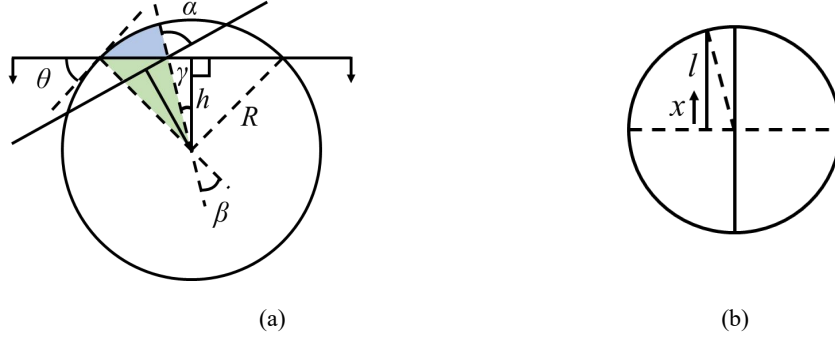


图 3 基底角度小于 180° 、接触角小于 90° 时示意图

(a)垂直于基底平面的剖面图；(b)沿图中箭头所示基底平面所作剖面图。

将球心到基底平面的距离记为 h ，其计算公式为：

$$h = R \cos \theta \quad (1)$$

其中， R 为团簇半径。沿基底平面做剖面图，如图 3 (b)所示，将两个基底平面的交线在团簇中长度的一半记为 l ，是计算体积时的积分上限，计算公式为：

$$l = \sqrt{(R \sin \theta)^2 - (h \tan \gamma)^2} \quad (2)$$

其中 γ 为圆心与基底平面交线连线和 h 的夹角：

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - \alpha \quad (3)$$

团簇体积通过图 3 (a)中的蓝色区域面积积分得到，蓝色区域与绿色区域组合的扇形圆心角为 β ，随着积分进行半径缩小 β 会发生改变，计算方法为：

$$\beta = \arccos\left(\frac{h}{\sqrt{R^2 - x^2}}\right) - \gamma \quad (4)$$

以 x 为积分变量，蓝色区域面积沿 l 方向积分可以得到情况 1-1 的团簇体积 V_{1-1} ：

$$V_{1-1} = 4 \int_0^l \left[\frac{1}{2} (R^2 - x^2) \beta - \frac{1}{2} h (\sqrt{R^2 - x^2} - h) \tan \gamma \right] dx \quad (5)$$

情况 1-1 对应的团簇与基底接触的表面积为 A_{sc1-1} ：

$$A_{sc1-1} = 2(R \sin \theta)^2 \left[\arccos\left(\frac{h \tan \gamma}{R \sin \theta}\right) - l \tan \gamma \right] \quad (6)$$

情况 1-1 对应的团簇与过冷水接触的表面积 A_{cl1-1} 需要用球锥总体积除半径得到：

$$A_{cl1-1} = \frac{(A_{sc1-1} h / 3) + V_{1-1}}{R / 3} \quad (7)$$

那么对于与情况 1-1 互补的情况 1-2，接触角与基底角均大于 90° ，如上文所述，三个参数分别为：

$$V_{1-2} = \frac{4}{3}\pi R^3 - V_{1-1} \#(8)$$

$$A_{sc1-2} = A_{sc1-1} \#(9)$$

$$A_{cl1-2} = 4\pi R^2 - A_{cl1-1} \#(10)$$

其中, V_{1-2} 为情况 1-2 对应团簇体积, A_{sc1-2} 为情况 1-2 对应的团簇与基底接触的表面积, A_{cl1-2} 为情况 1-2 对应的团簇与过冷水接触的表面积。

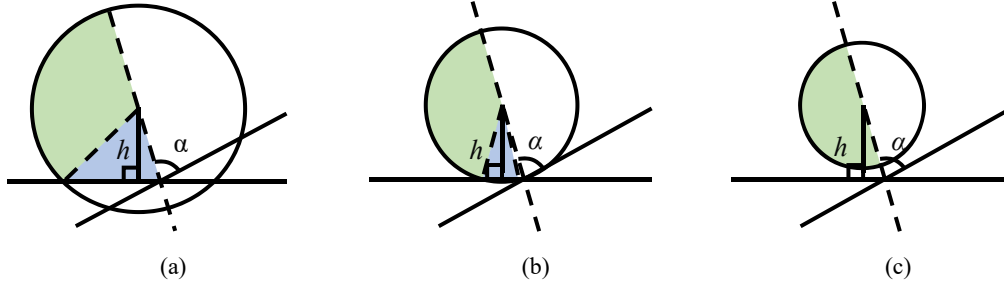


图 4 基底角度小于 180° 、接触角大于 90° 时积分的三个阶段

(a) 半径大于球心与基底平面交线连线;

(b) 半径小于球心与基底平面交线连线, 但是大于球心到基底平面的距离;

(c) 半径小于球心到基底平面的距离

下面计算情况 2-1 即接触角大于 90° 而基底角小于 90° 的情况。同情况 1-1 作剖面图, 随着半径的变化分为三个阶段, 在半径大于球心到基底平面交点距离时, 如图 4(a) 所示, 即积分时 $x < X_1$, 其中:

$$X_1 = \sqrt{R^2 - (h/\sin\alpha)^2} \quad (11)$$

此时计算蓝色区域与绿色区域面积和并求积分得到该部分体积:

$$V_1 = \int_0^{X_1} \frac{1}{2} (R^2 - x^2) \left[\frac{\pi}{2} + \alpha - \arccos\left(\frac{h}{\sqrt{R^2 - x^2}}\right) \right] + \frac{1}{2} h \left(\frac{h}{\tan\alpha} + \sqrt{R^2 - x^2 - h^2} \right) dx \#(12)$$

当半径大于球心到基底平面的距离而小于球心到基底平面交点距离时, 如图 4(b) 所示, 即 $X_1 < x < X_2$, 其中:

$$X_2 = \sqrt{R^2 - h^2} \#(13)$$

此时该部分体积为:

$$V_2 = \int_{X_1}^{X_2} \frac{\pi}{2} (R^2 - x^2) - \left[(R^2 - x^2) \arccos\left(\frac{h}{\sqrt{R^2 - x^2}}\right) - h^2 \tan\left(\arccos\left(\frac{h}{\sqrt{R^2 - x^2}}\right)\right) \right] dx \#(14)$$

当半径小于球心到基底平面的距离时, 如图 4(c) 所示, 即 $X_2 < x$, 此时该部分的体积为绿色的小半圆的积分:

$$V_3 = \int_{X_2}^R \frac{\pi}{2} (R^2 - x^2) dx \#(15)$$

整体的团簇体积为三个阶段的和:

$$V_{2-1} = 4(V_1 + V_2 + V_3) \quad (16)$$

计算情况 2-1 对应的团簇与基底接触的表面积 A_{sc2-1} 为:

$$A_{sc2-1} = \left[\pi - \arccos \left(\frac{h}{R \cos \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right) \tan \alpha} \right) \right] (R \sin \theta)^2 + \left(\frac{h R \sin \theta}{\tan \alpha} \arccos \left(\frac{h}{R \sin \theta \tan \alpha} \right) \right) \quad \#(17)$$

情况 2-1 对应的团簇与过冷水接触的表面积 A_{cl2-1} 为:

$$A_{cl2-1} = \frac{3V_{2-1} - (A_{sc2-1}h)}{R} \quad \#(18)$$

那么与前文相似, 情况 2-2 的团簇体积 V_{2-2} 为:

$$V_{2-2} = \frac{4}{3} \pi R^3 - V_{2-1} \quad \#(19)$$

情况 2-2 对应的团簇与基底接触的表面积 A_{sc2-2} 为:

$$A_{sc2-2} = A_{sc2-1} \quad (20)$$

情况 2-2 对应的团簇与过冷水接触的表面积 A_{cl2-2} 为:

$$A_{cl2-2} = 4\pi R^2 - A_{cl2-1} \quad (21)$$

如果积分开始时, 半径大于球心到基底平面的距离而小于球心到基底平面交点距离, 即计算从图 4(b)开始, 那么基底角度将不会再影响团簇体积或者表面积, 他们的值完全取决于接触角。

1.1.2 成核率计算

成核率计算主要基于异相成核理论, 公式主要参考 Ishikawa 团队的模型^[3]。

团簇的自由能在固定的温度下受到团簇半径的影响, 存在一个最容易成核的团簇半径, 即临界半径 R^* :

$$R^* = -2 \frac{\sigma_{cl}}{\Delta G_v} \quad \#(22)$$

其中 σ_{cl} 为团簇与水的表面张力, ΔG_v 为相变自由能, 计算公式为:

$$\Delta G_v = -\rho_c L_c \frac{\Delta T}{T_e} \quad \#(23)$$

其中 ρ_c 为水的密度, L_c 为潜热, ΔT 为此时液滴的过冷度, T_e 为固化温度。

使用临界半径计算得到的临界自由能 ΔG^* :

$$\Delta G^* = \Delta G_v V_c + A_{sc}(-\sigma_{cl} \cos \theta) + \sigma_{cl} A_{cl} \quad (24)$$

其中 V_c 为团簇体积, A_{sc} 为团簇与基底接触的表面积, A_{cl} 为团簇与过冷水接触的表面积, 这三个参数可以通过 1.1 的计算获得。 θ 为接触角由材料的性质决定。

水分子活化能 ΔG_m 是一个水分子在自扩散过程中的活化能, 可以通过自扩散系数计算:

$$\Delta G_m = -\frac{k}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}} \ln \left(\frac{D(T)}{D(T')} \right) \quad \#(25)$$

T 为此时温度, T' 为一段时间后温度, 成核率计算公式为:

$$J = \frac{nL \cdot k \cdot T}{h} \exp \frac{-\Delta G_m}{kT} \exp \frac{-\Delta G^*}{kT} \quad \#(26)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, nL 为数量密度, 计算方式为:

$$nL = \frac{\rho_c}{18} N_A \#(27)$$

N_A 为阿伏伽德罗常数。

这里使用的参数含义及取值如表 1 所示。

表 1 成核率计算所需参数

符号	含义	数值
ΔT	过冷度/K	—
L_c	潜热/ $J \cdot g^{-1}$	334
σ_{cl}	团簇与水表面张力/ $N \cdot m^{-1}$	0.0000032
ρ_c	水密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.999
k	玻尔兹曼常数/ $J \cdot K^{-1}$	1.38065×10^{-23}
h	普朗克常数/ $J \cdot s$	6.626069×10^{-34}
N_A	阿伏伽德罗常数/ mol^{-1}	6.022×10^{23}
T_e	熔点/K	273.15

1.2 催化剂层三维建模与特征提取

在质子交换膜燃料电池的多孔结构中，催化剂层靠近质子交换膜，最先与阴极反应生成的水接触，是过冷水结冰需要考虑的重要结构之一，这里将催化剂层作为多孔结构的一个代表进行研究。Yuan Gao 等^[14]建立了基于生长过程的催化剂层重构模型，并采用多种方法与真实催化剂层结构比较，本文在他们的基础上进行处理其具体流程如图 5 所示。

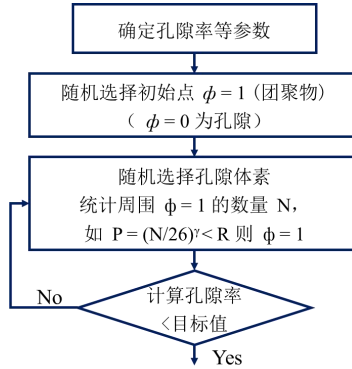


图 5 文献中三维催化剂模型建立过程

取通过以上建模方法得到的三维催化剂层模型的一个截面，如图 6(a) 所示，其中白色部分为团聚物，黑色部分为孔隙。与团聚物结合的水不容易发生结冰，这里主要考虑在孔隙中的水，而异相成核主要发生在过冷水与团聚物接触的表面。我们通过基于链码的多边形近似方法将团聚物轮廓提取并简化，可以得到如图 6(b) 所示的简化轮廓图。

原本轮廓中的曲线使用多边形近似后变成了直线段和若干夹角，将这些夹角以 20° 一组进行分箱，统计多个截面的夹角数目和直线段长度，并考虑模型中催化剂层的总体积，可以得到影响区域内，某一基底角度对应的成核位点数量 n_i ，用于之后的整体结冰时间计算。

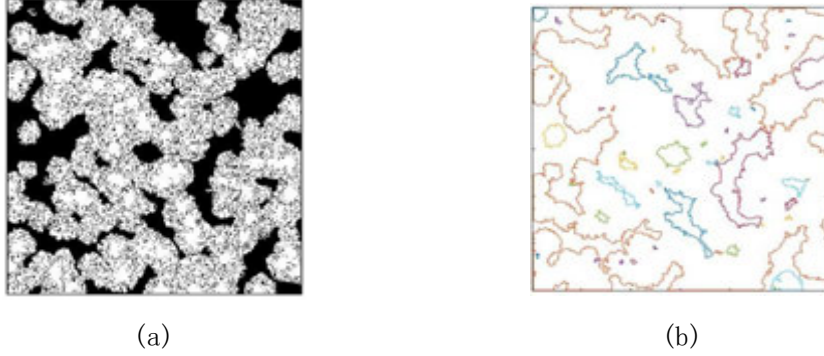


图6 催化剂模型孔隙结构处理
(a)催化剂模型截面图；(b)轮廓简化图

1.3 结冰时间计算

整体的结冰时间需要考虑各个成核点的成核率，所以结冰概率 P 为时间乘各个基底角度成核率与体积乘积的加和，假设在概率为 1 时结冰，那么结冰时间 t 计算方式为：

$$P = \sum n_i J_i V_c(i) t \quad (28)$$

$$t = \frac{1}{P} \#(29)$$

其中 n_i 为各个基底角对应成核位点的数量， J_i 为各个基底角对应成核率， $V_c(i)$ 为各个基底角对应的临界团簇体积。实际状况无法做到瞬间降温到预期温度，模型为此进行了一定调整，根据实验平台的降温曲线，计算实时的结冰概率，再随着时间逐渐累积，直到结冰。

2 计算结果分析

2.1 成核率计算验证

通过改变过冷度、基底角和接触角的值，计算出了不同过冷度下成核率随着接触角的变化曲线，当基底角为 180° 时，整个基底是一个平面，与文献中已有计算条件相同，故将计算结果做以对比，如图 7 所示。

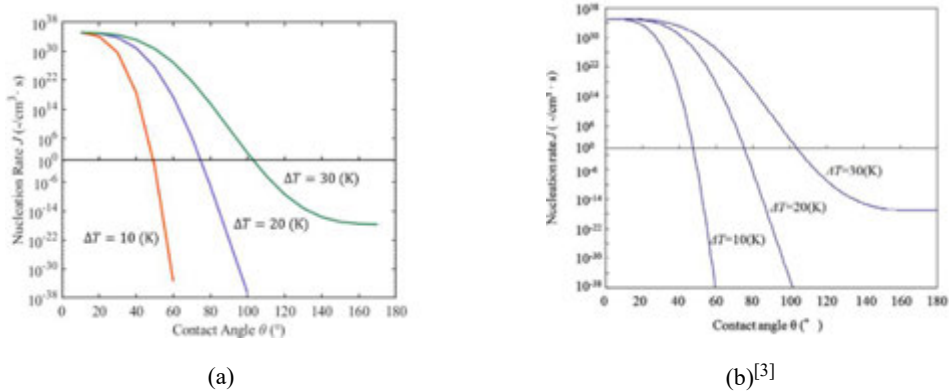


图7 平整基底的计算结果与文献中结果对比 (a)模型计算结果；(b)文献中的计算结果
图 7(a)是我们计算得到的成核率变化曲线，而图 7(b)是文献中的计算结果，二者能

够很好地进行对应，验证该模型计算的合理性，为之后的计算与模拟建立基础。

2.2 基底角对成核率的影响分析

对于同一种原料制作的多孔电极其接触角是一定的，为探究不同基底角度对于成核率的影响，计算并绘制了成核率随基底角变化的曲线，图 8 展示了接触角 75° 时不同过冷度下成核率随基底角变化的曲线。需要注意到纵坐标采用了指数坐标，所以成核率随基底角的增加并非线性下降，而是呈指数倍下降的，说明基底角对于成核率的影响很大。例如，在 15 K 过冷度时，基底角 180° 的成核率约为 1.53×10^{-57} ，而基底角 160° 的成核率约为 1.34×10^{-46} ，二者相差约 10^{-11} 倍，足以对多孔电极过冷水结冰情况产生巨大影响。

从图 8 中还可以观察到随着过冷度的降低曲线的斜率快速上升，即低过冷度下基底角变化对成核率的影响更为显著。

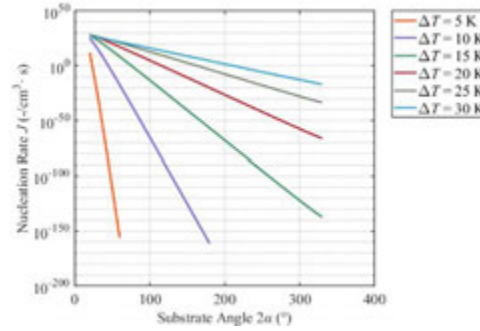


图 8 接触角 75° 时不同过冷度下成核率随基底角的变化

同温度下成核率随接触角变化的趋势如图 9 所示，整体上成核率随着接触角上升而下降，这与文献中实验结果相吻合，多孔电极材料与水接触角越大，越不容易发生结冰。在同温度下改变基底角度，总体上基底角度越小成核率越高。这种趋势在成核率变化迅速的阶段更为明显，而在接触角接近 0° 和 180° 时不同基底角度的成核率趋近于同一个值，即在温度相同时，所有基底角度的成核率存在同一个上下限。

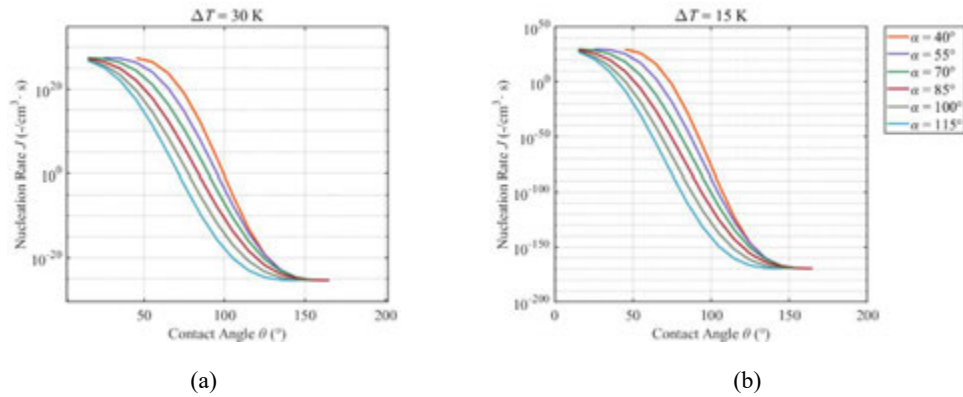


图 9 同温度下成核率随接触角变化曲线

(a) 过冷度 30 K 下成核率随接触角变化曲线；(b) 过冷度 15 K 下成核率随接触角变化曲线

另外，不同基底角处的成核率对接触角变化敏感的区域存在差异，基底角越大对接触角敏感的区域就会越偏小，如过冷度 30 K 下，基底角 $\alpha = 115^\circ$ 时，成核率在接触角

10° 到 120° 之间变化斜率较大，而在基底角 $\alpha = 55^\circ$ 时，成核率在接触角 40° 到 140° 之间变化斜率较大。在过冷度 15 K 的情况下，基底角对应的敏感区间却变化不大，说明成核率对接触角变化的敏感区间主要受基底角度的影响，而过冷度的影响不大。在设计催化剂层时如果能够找到对于结冰影响较大的基底角度，根据其成核率对接触角敏感的区间，或能更加精细地选择合适的接触角。

2.3 结冰时间

结合催化剂层三维结构进行计算，可以得到过冷度、接触角对于模型中整体结冰时间的影响。图 10(a)展示了不同接触角下，结冰时间随着过冷度的变化。随着温度降低，也就是过冷度升高，结冰所需要的时间减少，这是符合大部分实验的，同时，可以观察到结冰时间变化的规律是先快速下降，之后逐渐平缓稳定，可以推测在温度变化时，催化剂层在这个结冰时间变化速率转变的过冷度附近结冰概率很高。在不同的接触角下，结冰时间变化速率转变的过冷度是不同的，这个过冷度随着接触角增加而增加，进一步体现了提高接触角对于结冰的抵抗作用。

将结冰时间固定在 $t = 1\text{ s}$ 附近，计算不同接触角下的催化剂层对应的过冷度，可以得到图 10(b)的关系。随着接触角的增加，过冷度的变化速率先上升后下降，在较大接触角时稳定在 21 K 左右，说明在接触角较小时，提高接触角对于延缓或抵抗结冰作用较大，而当接触角大于一定值，如 150° 时，继续提高接触角的作用不明显。

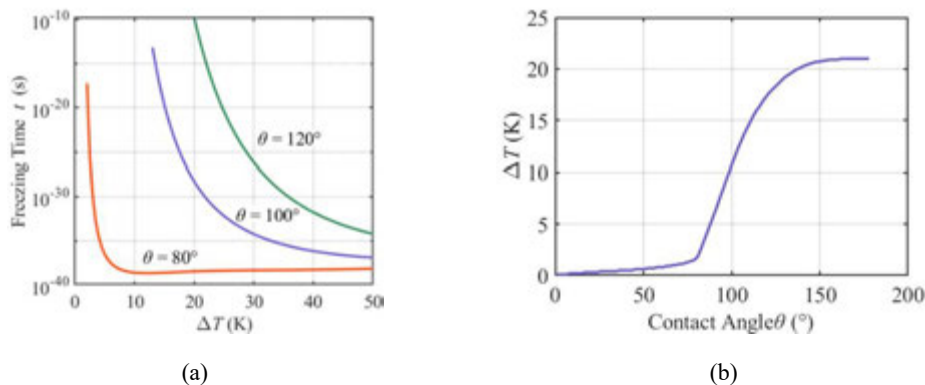


图 10 结冰时间模拟结果

(a)不同接触角下结冰时间随过冷度的变化；(b)结冰时间 $t = 1\text{ s}$ 时过冷度随接触角的变化

3 结论

为明晰基底角度、接触角等因素对于多孔电极内过冷水结冰的影响，本文在异相成核的基础上，增加了孔隙结构对成核率的影响，建立了考虑孔隙结构的燃料电池多孔电极过冷水结冰模型，并加以分析。模拟计算了基底角度、接触角以及过冷度在该模型中的影响，得到了以下结论：

(1) 在同一过冷度下，基底角度能显著影响成核率，成核率随基底角度的上升呈现指数倍下降，少数基底角度较小的成核位点将对总体的成核率产生决定性影响，所以在预测过冷水结冰时间时考虑到孔隙结构是重要的；

(2) 基底角对于成核率的影响主要集中在接触角变化范围的中间段，这个敏感区

间主要受到基底角度的变化,过冷度对这个区间几乎没有影响,基底角对于成核率的上限和下限影响较小;

(3) 增加接触角能降低成核率,延长结冰需要的时间,但当接触角大于 150° 时,继续增加接触角成核率降低减缓,所以从计算来看不需要进一步增加接触角。

本文提出了新的过冷水结冰模型计算方法,能够初步反应多孔电极孔隙结构的影响,但只使用了一种参数的催化剂层结构,在未来的研究中还需要进一步改变模型中的平均孔径、孔隙形状等参数,并与具体的实验结果加以对比。另外,多孔电极除了结构存在不均一性外,内部材料也是不均匀的,在后续的研究中需要引入铂颗粒、碳载体等材料的空间分布与物性参数,达到更精准的模拟。

参考文献

- [1] Wang C, Wang S B, Zhang J B et al. The key materials and components for proton exchange membrane fuel cell. *Prog Chem*, 2015, 27(2-3): 310.
- [2] Y. Ishikawa et al. Behavior of water below the freezing point in PEFCs. *Journal of Power Sources*, 2007, 163: 708–712.
- [3] Y. Ishikawa et al. Super-cooled water behavior inside polymer electrolyte fuel cell cross-section below freezing temperature. *Journal of Power Sources*, 2008, 179: 547–552
- [4] Xuan Zhanga, Xin Liu et al. Experimental investigation and statistical analysis of icing nucleation characteristics of sessile water droplets. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2018, 99: 26–34
- [5] A. Theodorakakos, T. Ous, A. Gavaises et al. Dynamics of water droplets detached from porous surfaces of relevance to PEM fuel cells. *Colloid. Interf. Sci*, 2006, 300 (2): 673–687.
- [6] Yuji Ishikawa, Masahiro Shiozawa et al. Theoretical analysis of supercooled states of water generated below the freezing point in a PEFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 74: 215–227
- [7] T. J. Dursch, G. J. Trigub et al. Ice-Crystallization Kinetics in the Catalyst Layer of a Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161 (3): F199-F207
- [8] T. J. Dursch, J. F. Liu et al. Ice Crystallization During Cold-Start of a Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell. *ECS Transactions*, 2013, 58 (1): 897-905
- [9] T. J. Dursch, M. A. Ciontea et al. Isothermal Ice Crystallization Kinetics in the Gas-Diffusion Layer of a Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell. *American Chemical Society. Langmuir* 2012, 28: 1222–1234
- [10] M. Fanfoni, M. Tomellini et al. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review. *Il Nuovo Cimento*, 1998, 20: 1171–1182
- [11] Sen Huo, Kui Jiao et al. On the water transport behavior and phase transition mechanisms in cold start operation of PEM fuel cell. *Applied Energy* 2019,233–234: 776–788
- [12] Lei Yao, Jie Peng, Jian-bo Zhang et al. Numerical investigation of cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells in the presence of super-cooled water. *International journal of hydrogen energy* 2018,43: 15505 – 15520
- [13] MIN Naiben. *Physical Fundamental of Crystal Growth*. Shanghai: Shanghai science & technology press, 1982. 344--350

- [14] Yuan Gao , Weixiong Qu , Rui Zhu. The impact of structural characteristics of the catalyst layer on fuel cell performance based on reconstruction method. *Journal of Power Sources* 2021,482(15): 228917

Modeling of Lithium Sulfate Electrodialysis: A Computational Fluid Dynamics Simulation

Anahita Asadi,^a Hesam Bazargan Harandi,^b Joey Chung-Yen Jung,^{c,d} Pang-Chieh Sui,^a

^a *School of Automotive Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*

^b *Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China*

^c *Institute of Sustainable Energy, Shanghai University, Shanghai, China*

^d *Center for Electrochemical Energy Materials and Devices, Energy Internet Research Institute, Tsinghua University, Chengdu, China*

pcsui@whut.edu.cn

Abstract

Electrodialysis (ED) is used to extract lithium hydroxide and sulfuric acid from the lithium sulphate solution, as a part of the recycling process of spent lithium-ion batteries. A multicomponent, two-dimensional CFD model of Li_2SO_4 ED was developed using the discretizing finite element method to solve simultaneously the Nernst-Planck equation, the Navier-Stokes equation, and species conservation with electrochemical reactions. It is necessary to estimate the fluxes of H^+ and OH^- ions produced as a result of electrochemical reactions to satisfy the electroneutrality assumption in the ED device. The present model yields important results regarding velocity distribution, potential distribution, and species concentration distributions. The excellent agreement between the present model and experimental data indicates the validity and accuracy of this CFD model. To determine the effect of Li_2SO_4 concentration, inlet velocity, and membrane properties on the flux of ions through IEMs a parametric study is conducted. An increase in Li_2SO_4 concentration raises the total flux of lithium ions, thereby resulting in an increase in Li^+ concentration in the concentrate channel. Increasing the inlet velocity from 50 to $100\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ results in a 37% increase in dilute channel concentration. Additionally, increasing the water volume fraction of membranes significantly decreases the transmembrane water flow rate.

Keywords: Electrodialysis; Transport phenomena; Salt-splitting; Multiphysics modeling.

1. Introduction

Electrodialysis (ED), which works based on the transport of anions and cations through ion exchange membranes (IEMs) under an applied electrical field, is an appropriate method for desalination of seawater, reducing the effluents salinity [1–3], and acid and base recovery applications [4,5]. Jung et al. [6] reported a closed-loop process to recycle spent lithium-ion batteries by employing an ED. In this recycling process, ED is used to extract LiOH and H_2SO_4 from aqueous solutions of H_2SO_4 that remain after the recycling process. Due to the growing demand for lithium-ion batteries and the importance of recycling them to extract valuable metals, the electrodialysis of H_2SO_4 solution is studied in the present work to investigate the efficiency and optimal control needed for the closed-loop recycling of spent lithium-ion batteries.

Although, several mathematical models have been proposed to predict the behavior of ED to date [7–10], the number of models using computational fluid dynamics (CFD) is still limited [11–13]. The

CFD modeling of ED provides more comprehensive information and enables the researchers to simulate multi-component solutions and co-ion transport through IEMs more straightforwardly than mathematical methods. In the present study, a multicomponent, two-dimensional CFD model of ED was developed using the discretizing finite element method to solve simultaneously the Nernst-Planck equation, the Navier-Stokes equation, and species conservation with electrochemical reactions. The Nernst-Planck equation was coupled with the electro-neutrality and Faraday's law equations to estimate the current and potential distributions as well as ionic concentrations throughout the ED. It is necessary to estimate the fluxes of H^+ and OH^- ions produced as a result of electrochemical reactions in order to satisfy the electroneutrality assumption in the ED device. To simplify the present model, the effect of gas bubbles produced from electrochemical reactions is neglected, and also it was assumed that The ED operate at an under-limiting current density condition, i.e., the applied CD is lower than the limiting current density (LCD) throughout the cell.

2. Model Development

The development of a 2D model to simulate a three-compartment ED cell is described in this section. In Figure 1, the ED cell consists of cathode, concentrate base channel, CEM, dilute channel, AEM, concentrate acid channel, and anode from left to right. Solutions of Li_2SO_4 , $LiOH$, and H_2SO_4 flow through the dilute channel, concentrate base channel, and concentrate acid channel, respectively. The voltage applied to the cell creates an electric current that flows from anode to cathode. The present model considers the transport of ions and water through the IEMs within the electrical potential field.

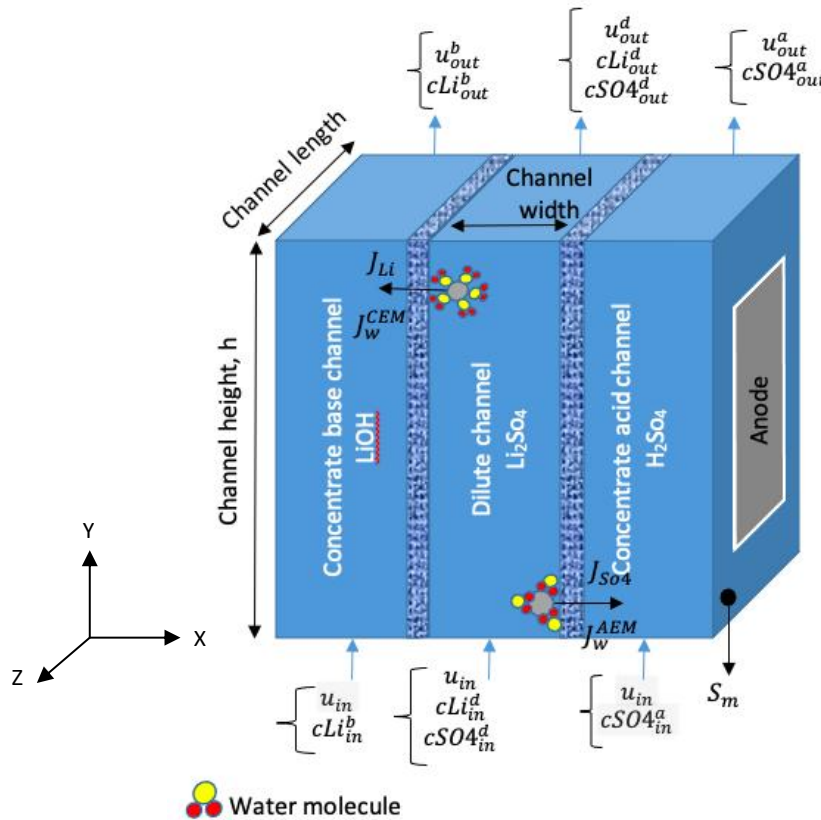


Figure 1. Schematic diagram of an electrodialysis process for splitting Li_2SO_4

2.1. Governing equations

Assuming steady-state, Navier-Stokes equations are solved to determine the velocity field in the channels, as follows [13–16]:

$$\nabla \cdot V = 0 \quad (1)$$

$$\rho V \cdot \nabla V = -\nabla P + \mu \nabla^2 V + f \quad (2)$$

where ρ is solution density, V is the velocity vector, P is pressure, μ is dynamic viscosity, and f is body force acting throughout the volume of a body.

To calculate the flux of species i , the Nernst-Planck (NP) equation is used [17–19]. Ions move through channels and membranes due to diffusion, migration, and convection fluxes which are the first, second, and third terms on the right-hand side of the following equation, respectively:

$$N_i^j = -D_i^j \nabla c_i^j - Fz_i M_i^j c_i^j \nabla \phi + u^j c_i^j \quad (3)$$

where superscript j refers to the membrane (m) or channel (c) parts of the ED cell; F is the Faraday's constant, which is equal to 96485.33 A·s·mol⁻¹; ϕ is the electrolyte potential; u is the velocity of electrolyte solution; and c_i , D_i , M_i , and z_i are the concentration, diffusion coefficient, mobility, and valence of species i , respectively.

The mobility of species i is calculated using the Nernst-Einstein equation as [20,21]:

$$M_i = \frac{D_i}{RT} \quad (4)$$

Where D_i is the diffusion coefficient of ions in the flow channel; T is temperature; and R is the universal gas constant, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹, respectively.

To estimate current density, the Faraday's law is employed as follow:

$$I = F \sum_k z_i N_i \quad (5)$$

In an electrolyte solution consisting of K species, the flux and concentration of all species ($2K$ unknown) are calculated. CD is evaluated from Eq. (5), while electrolyte potential is computed based on electroneutrality condition. With the assumption of under-limiting current density circumstances in the present study, the electroneutrality condition is an appropriate assumption. Eqs. (6) and (7) present the electroneutrality condition in the channels and membrane parts.

$$\sum z_i c_i^c = 0 \quad (6)$$

$$z_{fix} c_{fix} + \sum z_i c_i^m = 0 \quad (7)$$

where z_{fix} and c_{fix} are the valence and concentration of fixed ions of IEMs, respectively. In the present model, all ionic species including Li⁺, SO₄²⁻, H⁺, and OH⁻ are modeled within channels and IEMs. Therefore, the electroneutrality condition in the channels and IEMs are defined as $c_{Li} - 2c_{SO4} + c_H - c_{OH} = 0$ and $z_{fix} c_{fix} + c_{Li} - 2c_{SO4} + c_H - c_{OH} = 0$, respectively.

2.2. Boundary conditions

The boundary conditions (BCs) of the governing equations are shown in Figure 2. As depicted in this figure, the velocity and normal flux of the outer walls is zero, and isolation boundary condition, i.e., zero current density, is assumed at the inlets and outlets of channels. The BCs set at the IEM-solution and electrode surfaces are explained in detail.

EM-solution interfaces

The continuities of CD and species flux are assumed in the IEM-solution interfaces as:

$$n \cdot I^c = n \cdot I^m \quad (8)$$

$$n \cdot N_i^c = n \cdot N_i^m \quad (9)$$

However, due to considerable concentration differences occurring at the IEM-solution interfaces, there is electrolyte potential variation at these boundaries [17]. This potential difference is estimated based on the Donnan potential theory. With the assumption of the neglected effect of pressure difference, the Donnan potential equation is written as [13,14,22]:

$$\phi^m - \phi^s = \frac{-RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_i^s}{c_i^m} \right) \quad (10)$$

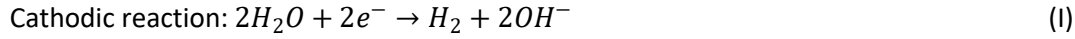
where superscripts m and c refer to the membrane and solution sides of the IEM-solution interface.

Electrode surfaces

At the surfaces of anode and cathode electrodes, the no-flux conditions for Li^+ and SO_4^{2-} species and no-slip BC are imposed. Also, in these boundaries, the constant CD is defined as:

$$n \cdot I = I_{total} \quad (11)$$

where I_{total} is the normal CD supplied by an external power supply. Although electrochemical reactions occurring at the cathode and anode surfaces were neglected in previous models, considering these reactions is a crucial element to obtain converged solution and fulfilling the electroneutrality condition in the simulation of large-scale EDs operated in practical CDs. The cathodic and anodic reactions taking place in ED are expressed as:



Considering the number of reactions occurring at the surface of each electrode during the ED process, the molar fluxes of ionic species in an electrochemical reaction occurring at an electrode-electrolyte interface can be estimated as [23]:

$$N_i = \frac{v_i \cdot I}{n_e \cdot F} \quad (12)$$

where n_e is the number of participating electrons in the electrode reaction and is always a positive number; and v_i is the stoichiometric coefficients of the species i participating in the reaction. It is noted that stoichiometric coefficients v_i is a positive or negative value for reduced and oxidized species, respectively, e.g., the amount of v_H and v_{OH} in the anodic and cathodic reactions are -4 and +2.

2.3. Computational method and meshing

The COMSOL Multiphysics 5.6 software employed to solve governing equations with their corresponding BCs. The Tertiary Current Distribution (TCD) interface is used to obtain the species concentration and electrolyte potential distribution in both channels and IEMs. The laminar Flow interface is employed to specify the velocity distribution in channels. Fig. 2 illustrates the meshed geometry of the computational domain and the BCs used in the present study.

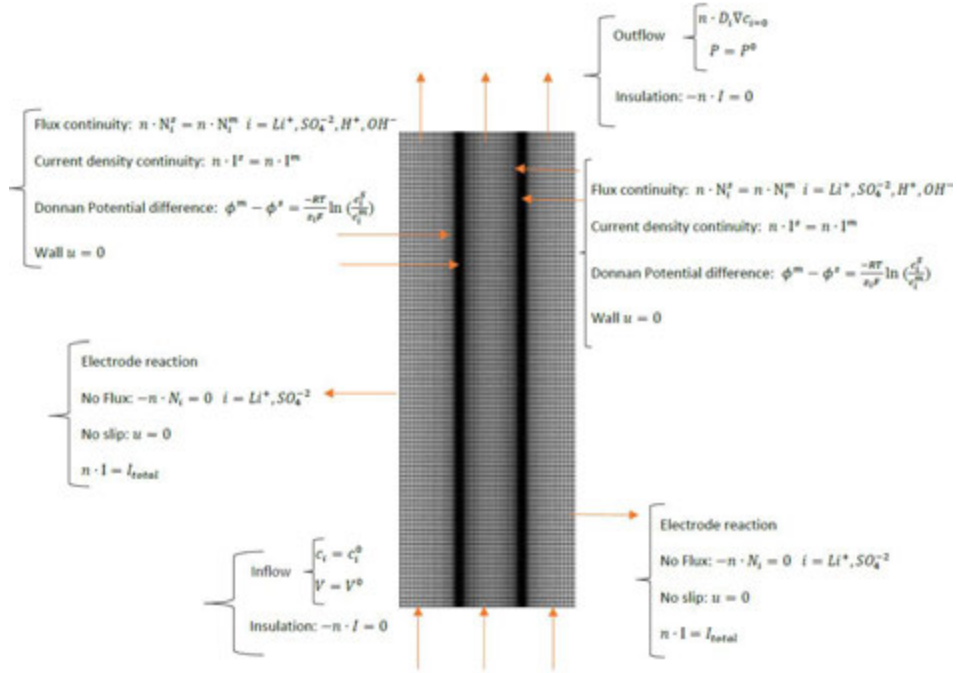


Figure 2. 2D meshed computational domain and BCs for the present model

3. Results

To validate the present model, the calculated concentrations of the Li^+ and SO_4^{2-} species at the outlet of dilute and concentrate compartments are compared with the experimental data, as shown in Table 2. The excellent agreement between the present model and the experimental data indicates the validity and accuracy of this CFD model. The experimental condition and input parameters are listed in Table 1.

Table 1 Experimental condition and input parameters

Parameter	Value [6]
Temperature, K	298.15
Current, A	34
Inlet flow rate, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	0.555×10^{-6}
Concentrate channel width, m	0.03
Dilute channel width, m	0.03
Channel length, m	0.26
Total cell height, m	0.93
Electrode area, m^2	0.24
Cell height wetted by solution, m	0.93
Li^+ inlet concentration, dilute channel, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	1260
SO_4^{2-} inlet concentration, dilute channel, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	554
SO_4^{2-} inlet concentration, acid channel, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	50
Li^+ inlet concentration, base channel, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	100
CEM type	Fumasep FKE-50
AEM type	Fumasep FAA-3-PK-130

Table 2 Outlet concentrations of Li^+ and SO_4^{2-} species

ED		Concentration in the channel, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$				Avg. error, %
		Li^+ base	Li^+ dilute	SO_4^{2-} dilute	SO_4^{2-} acid	
2	Experimental [6]	565	828	375	297	
	Present model	549	905	381	258	
	Error, %	2.8	9.1	1.7	13.0	6.6

To further examine the variations in the IEMs and their vicinity, a small-scale ED is modeled. This model is used to display the distributions of velocity, electrolyte potential, and concentration of species involved in the electrodialysis of Li_2SO_4 .

Fig. 3(a) and 3(b) show the flow velocity and potential distributions of a lab-scale ED cell. Both distributions in the ED compartments cannot be easily measured experimentally. Thus, the simulation results are beneficial in analyzing the ED systems. From Fig. 3(b), one can see that the current flows from anode to cathode, and the electrolyte potential, almost zero at the cathode surface, increases along with the ED and reaches more than 0.5V at the anode surface.

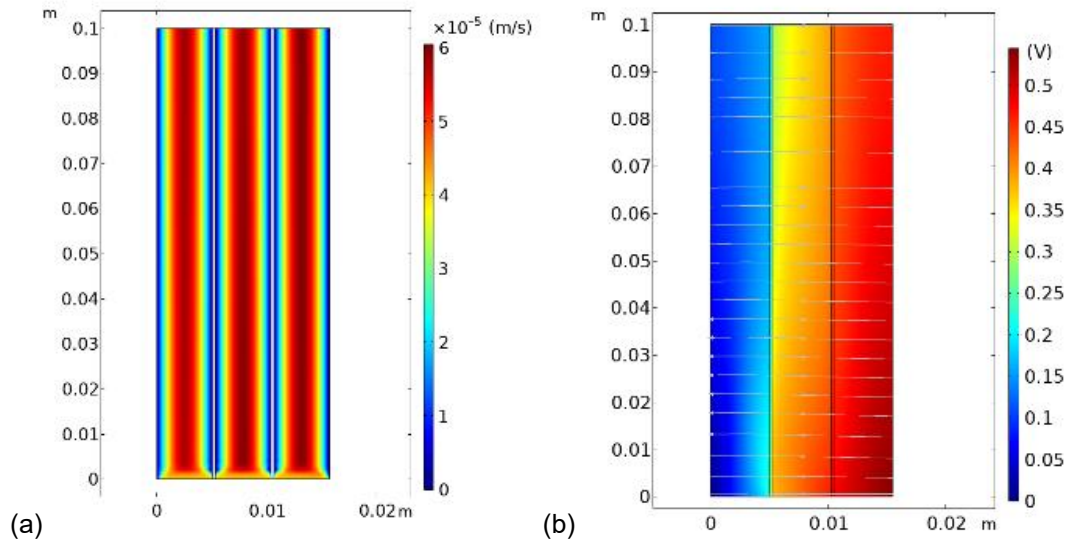


Figure 3. (a) Velocity distribution in channels; (b) electrolyte potential distributions through the ED

The Li^+ , SO_4^{2-} , and OH^- concentrations are presented in Fig. 4. There is a concentration drop at the dilute interface of IEMs, while a concentration increase is observed at the concentrate side of IEMs. Because of the electroneutrality assumption and higher concentration of IEMs' fixed ions than channels concentrations, the concentration of Li^+ and SO_4^{2-} reach their maximum in the CEM and AEM, respectively. Due to the production of H^+ and OH^- species at the electrode surfaces and the electroneutrality condition, high Li^+ and SO_4^{2-} concentration regions appear at the cathode and anode, respectively. The hydroxide concentration distribution is shown in Fig. 4(c). Considering electrochemical reactions, which lead to the production of hydrogen and hydroxide ions at the anode and cathode surfaces, the concentration of these ions at the electrode surfaces is higher than their

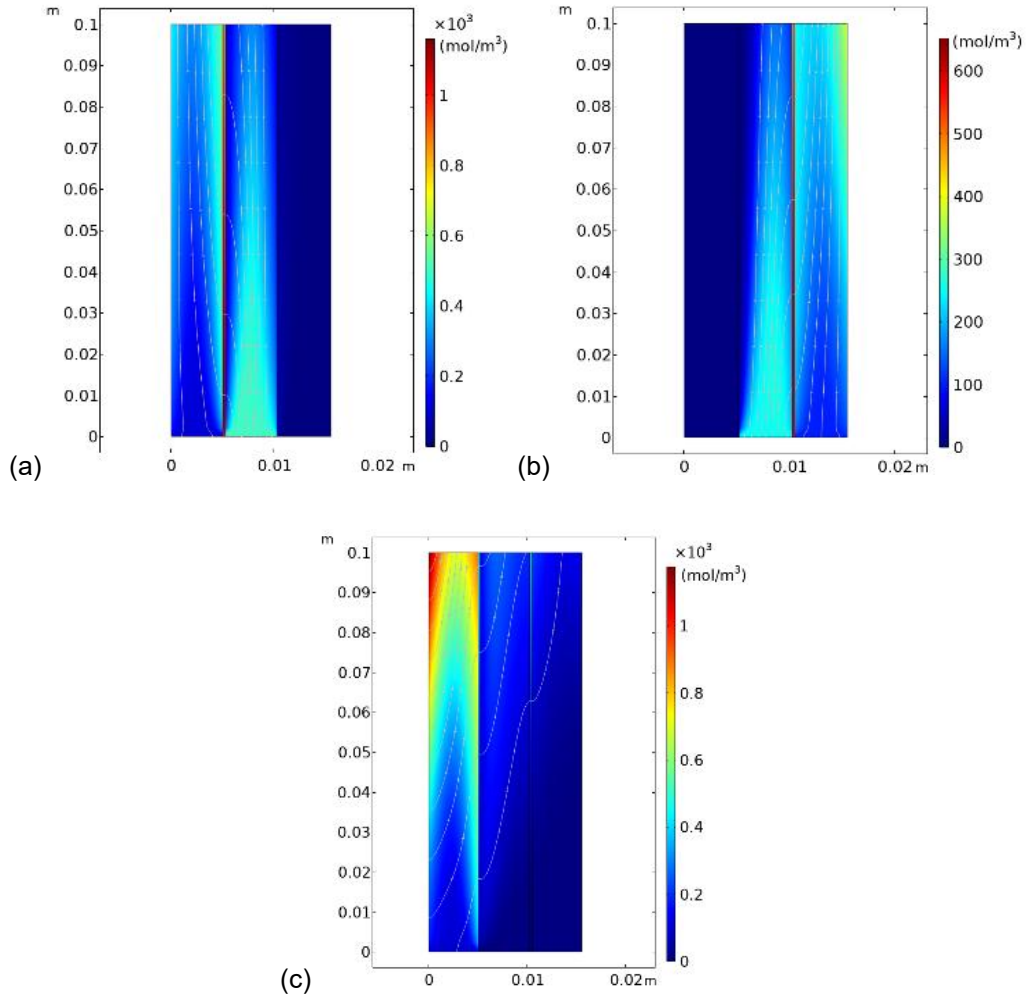


Figure 4. Concentration distributions in the ED cell: (a) Li^+ ions; (b) SO_4^{2-} , (c) OH^- ions

bulk concentrations at the concentrate channels.

To determine the effect of Li_2SO_4 concentration, and the fixed ion concentration of membranes on the ED performance, a parametric study is also conducted. Fig. 5 indicates the variation of Li^+ flux through the CEM and outlet LiOH concentration at different inlet concentrations of Li_2SO_4 solution in the dilute channel. The Li^+ flux is shown with negative values owing to the direction of Li^+ transfer, from dilute to concentrate base channel. As illustrated in this figure, increasing Li_2SO_4 concentration raises the total flux of lithium ions and subsequently increases the Li^+ concentration at concentrate channel.

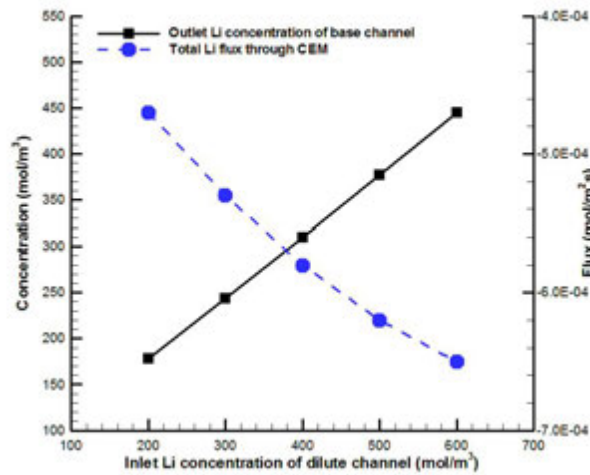


Figure 5. Average Li^+ flux through the CEM and outlet LiOH concentration in different inlet concentrations of Li_2SO_4 solution

Figure 6 shows that decreasing the inlet velocity results in higher and lower Li^+ and SO_4^{2-} species concentrations at the concentrate and dilute channels, respectively. Lower inlet velocity of solutions increases the resident time of solutions in the ED's channels and improves the ED performance.

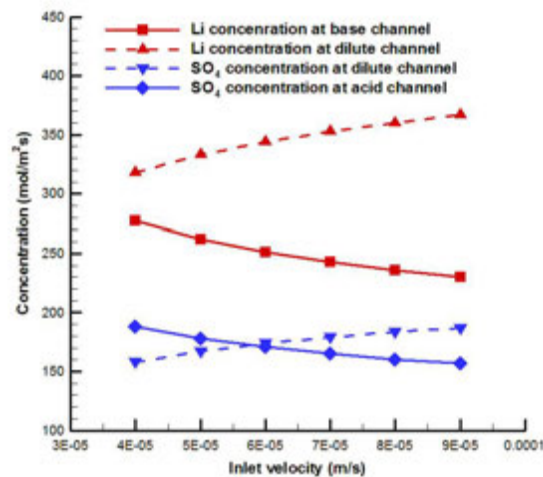


Figure 6. Effect of inlet velocity on average Li^+ and SO_4^{2-} concentrations.

As indicated in Fig. 7(a), increasing the fixed ion concentration of CEM and AEM improves the performance of ED by decreasing and increasing concentrations at the dilute and concentrate compartments, respectively. According to Fig. 7(b), this improvement is caused due to the enhancement of Li^+ and SO_4^{2-} fluxes through CEM and AEM, respectively.

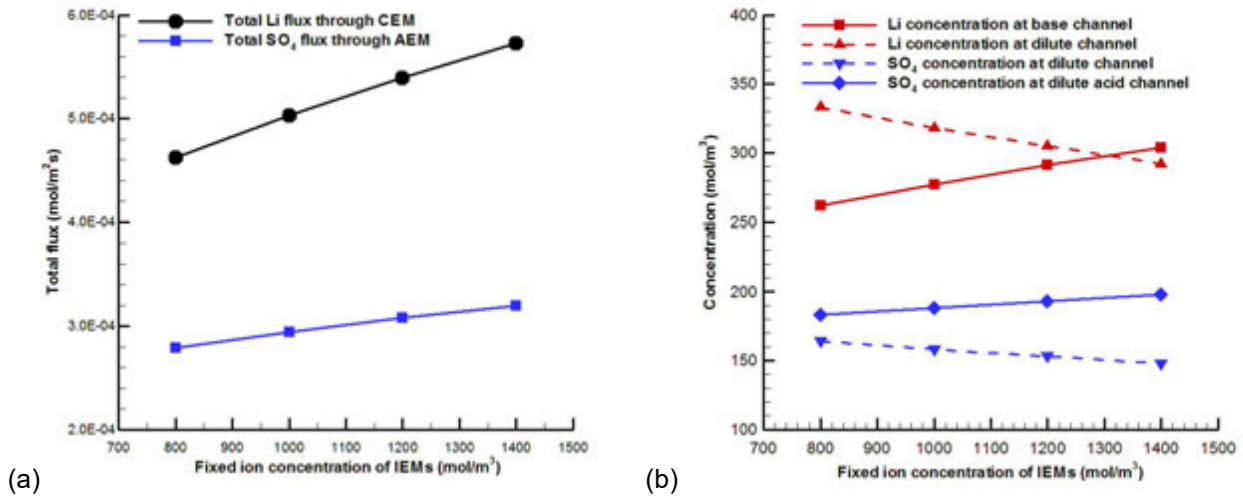


Figure 7. Effect of fixed ion concentration of IEMs on the: (a) average Li⁺ and SO₄²⁻ concentrations; (b) average absolute total fluxes of Li⁺ and SO₄²⁻ through IEMs.

4. Conclusion

In the present study, a comprehensive CFD model, which considers electrochemical reactions at the electrode surfaces, is developed to simulate ED process for Li₂SO₄ solution derived from a recycling process of spent lithium-ion battery materials. The model results are compared with an experimental case to assess the accuracy of the presented model. A small ED device is also modeled to demonstrate the variations of velocity, potential, and concentrations throughout the ED. These contours show the concentration growth and drop at the concentrate and dilute sides of IEM-solution interfaces, respectively. In addition, it is shown that the concentration of LiOH and H₂SO₄ solutions are increased at both cathode and anode electrodes. Finally, from the parametric study carried out to investigate the effects of various parameters on the performance of ED, it is found that the lower the Li₂SO₄ inlet concentration, the lower concentration in the concentrate channels. Also, doubling the inlet velocities of channels from 50 to 100 μm·s⁻¹ leads to the increment of outlet concentration of dilute channels by around 37%. The effect of IEM fixed ion concentration is also investigated, and it is concluded that increasing IEMs concentration enhances ions flux. The present model can provide guidelines to optimal ED design and operation for recycling valuable materials from spent lithium-ion batteries.

References

- [1] T. Benvenuti, R.S. Krapf, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira, Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis, *Sep Purif Technol.* 129 (2014) 106–112.
- [2] K.J. Min, S.Y. Choi, D. Jang, J. Lee, K.Y. Park, Separation of metals from electroplating wastewater using electrodialysis, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 41 (2019) 2471–2480.
- [3] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives, *Membranes (Basel).* 10 (2020) 146.
- [4] D. Ipekci, N. Kabay, S. Bunani, E. Altıok, M. Arda, K. Yoshizuka, S. Nishihama, Application of heterogeneous ion exchange membranes for simultaneous separation and recovery of lithium and boron from aqueous solution with bipolar membrane electrodialysis (EDBM), *Desalination.* 479 (2020) 114313.
- [5] D. İpekçi, E. Altıok, S. Bunani, K. Yoshizuka, S. Nishihama, M. Arda, N. Kabay, Effect of acid-base solutions used in acid-base compartments for simultaneous recovery of lithium and boron from aqueous solution using bipolar membrane electrodialysis (BMED), *Desalination.* 448 (2018) 69–75.
- [6] J.C.-Y. Jung, N. Chow, A. Nacu, M. Melashvili, A. Cao, L. Khorbaladze, Z. Meseldzija, J.P.-C. Sui, J. Zhang, A NOVEL CLOSED LOOP PROCESS FOR RECYCLING SPENT LI-ION BATTERY CATHODE MATERIALS, *Int J Green Energy.* (2021) 1–16.
- [7] P. Moon, G. Sandí, D. Stevens, R. Kizilel, Computational modeling of ionic transport in continuous and batch electrodialysis, *Sep Sci Technol.* 39 (2004) 2531–2555.
- [8] K.M. Chehayeb, Entropy generation analysis of electrodialysis, *Desalination.* 413 (2017) 184–198.
- [9] V. Nikonenko, M. Urtenov, S. Mareev, G. Pourcelly, Mathematical modeling of the effect of water splitting on ion transfer in the depleted diffusion layer near an ion-exchange membrane, *Membranes (Basel).* 10 (2020) 22.
- [10] N.C. Wright, S.R. Shah, S.E. Amrose, A robust model of brackish water electrodialysis desalination with experimental comparison at different size scales, *Desalination.* 443 (2018) 27–43.
- [11] R. Enciso, J.A. Delgadillo, O. Domínguez, I. Rodríguez-Torres, Analysis and validation of the hydrodynamics of an electrodialysis cell using computational fluid dynamics, *Desalination.* 408 (2017) 127–132.
- [12] A. Tamburini, G. La Barbera, A. Cipollina, M. Ciofalo, G. Micale, CFD simulation of channels for direct and reverse electrodialysis, *Desalination Water Treat.* 48 (2012) 370–389.
- [13] Z. Zourmand, F. Faridirad, N. Kasiri, T. Mohammadi, Mass transfer modeling of desalination through an electrodialysis cell, *Desalination.* 359 (2015) 41–51.
- [14] M.M. Generous, N.A.A. Qasem, S.M. Zubair, The significance of modeling electrodialysis desalination using multi-component saline water, *Desalination.* 496 (2020) 114347.

- [15] H.B. Harandi, A. Asadi, Z. Shen, M. Rahnama, N. Djilali, P.C. Sui, Modeling of heat and mass transfer in direct contact membrane distillation: Effect of counter diffusion velocity, *Desalination Water Treat.* 216 (2021) 71–82. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26816>.
- [16] H.B. Harandi, A. Asadi, M. Rahnama, Z.-G. Shen, P.-C. Sui, Modeling and multi-objective optimization of integrated MED–TVC desalination system and gas power plant for waste heat harvesting, *Comput Chem Eng.* 149 (2021) 107294.
- [17] H. Strathmann, ION-EXCHANGE MEMBRANE SEPARATION PROCESSES, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes.* 9 (2004) 23–88.
- [18] T. Sata, *Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application*, Royal Society of chemistry, 2007.
- [19] H. Bazargan Harandi, A. Asadi, Z. Shen, P.-C. Sui, Integration of Direct-Contact Membrane Distillation with Flat-Plate Solar Collector versus Proton-Exchange Membrane Fuel Cell: Dynamic Simulations and Comparative Analysis, *Journal of Energy Engineering.* 148 (2022) 4022005.
- [20] J. Koryta, W. Dvorak, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry Second Edition*, (1987).
- [21] S. Honarparvar, D. Reible, Modeling multicomponent ion transport to investigate selective ion removal in electrodialysis, *Environmental Science and Ecotechnology.* 1 (2020) 100007.
- [22] F.G. Donnan, E.A. Guggenheim, Die genaue thermodynamik der membrangleichgewichte, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie.* 162 (1932) 346–360.
- [23] C. Multiphysics, *Introduction to COMSOL multiphysics®*, COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, Accessed Feb. 9 (1998) 2018.

等电势条件下 CO₂/离子液体的界面特性研究*

胡潇潇, 魏翔, 陈鸿伟, 宋杨凡, 刘卓

(华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 动力工程系, 河北保定 071003)

(Tel: 18983427583, E-mail: xiangwei@ncepu.edu.cn)

摘要: 为了确定不同电势强度下 CO₂ 的界面分布特性和传输行为, 采用分子动力学模拟的方法研究了 CO₂/离子液体在金基底上的双电层结构, 并确定了气体传输特性。结果表明: 系统到达稳态后, 壁面阴、阳离子在近壁面处交替排列, 随着与壁面的距离增加其密度峰值逐渐衰减, 当距离大于 20Å 后密度衰减至体相密度。施加电势后界面处密度峰值增大, 且位置向界面方向移动, CO₂ 传输增强; 当电势大于 20V 时, 密度峰值出现分层, 分层现象进一步加剧了 CO₂ 峰值的输运, 使其在距界面 6Å 处形成吸附层, 这与根据自由能变化预测的结果一致。

关键词: 双电层; 界面结构; 扩散阻力; 分子动力学模拟; 物质传输

0 前言

CO₂ 作为一种工业原料和工质被广泛的应用于工业生产和日常生活中^[1], 理解 CO₂ 的物性变化与传输性质也对减缓全球变暖、发展低碳能源和碳减排有着重要的意义^[2]。而离子液体相比于水溶液电解质能增加 CO₂ 的溶解度且具有良好的热稳定性。但由于离子液体种类繁多且相互作用非常复杂, 二氧化碳在离子液体内的输运过程和结构特性很难通过传统经典模型准确描述, 需要进一步的研究^[3]。

当电极具有电势时, 一部分溶液中的反离子紧密地排在电极表面附近, 另一部分离子按一定的浓度梯度形成扩散层, 吸附层与扩散层构成双电层。它首先由 Helmholtz 提出, 之后完善得到了经典的 Gouy-Chapman-Stern(GCS)模型。正是由于双电层结构, 电极界面存在异于其他固/液界面的界面场, 分子层面上双电层内物质受静电势和分子间范德华力的共同影响, 出现一系列独特的物理化学过程^[4], 同时也会改变界面的浸润性和气体吸附过程^[5]。

而对双电层模拟的难点是如何建立电极的经典原子模型。常见的方法主要有固定电荷法(FCM)^[6]和等电势法(CPM)^[7]。固定电荷法假设电极中的每个原子都携带了固定的均匀电荷, 但实际上由于电解质溶液中存在局部的密度波动, 物质在电极界面的分布并不均匀, 采用固定电荷法忽略了电极的电势波动。而等电势法则是电极原子上的电势在每个模拟步骤中都被加上等于预设的外加电势 V , 因此该电势在给定电极上是恒定的。

许多学者对 CO₂/离子液体在电极的界面结构和传输过程进行了研究。Braunschweig et al.^[8] 研究了 CO₂ 在 Pt 表面离子液体内的电化学反应, 结果表明 CO₂ 会先和离子液体形成复杂的化合物并降低过电势。Rosen et al.^[9] 指出离子液体[EMIM]BF₄ 在 Pt 催化 CO₂ 时能稳定

* 资助项目: 中央高校基本科研业务费项目 (2023MS119)

反应中间体。对于界面结构， Sloitskinet al.^[10] 指出[C₄C₁im][PF₆]在界面存在三种有序构型：当咪唑基团并排排列，而外部烷烃密集排列时界面呈现疏水状态。通过纳米观测手段发现纳米尺度的离子液体双电层厚度超过一个离子对厚度，并且性质与水溶液性质完全不同^[11]。

综上所述，分子动力学模拟能从原子角度直接展示原子的排列，非常适合作为界面双电层演变和物质传输研究的微观补充，它能有效的填补实验中难以观察到的分子层面相界面处的空白。另一方面，基于 MD 确定的界面结构、扩散系数等也能通过理论分析为模拟结果提供指导和验证。因此，为了从微观角度分析双电层演化和物质运输的物理机制，本文采用分子动力学模拟的方法研究了 CO₂/离子液体在金基底上的双电层结构，并确定了气体传输特性，从热力学角度探讨 CO₂ 运输机制。

1 模型和理论方法

模拟系统图如图 1 所示，上下基底由 FCC 结构的金晶体构成，其中(100)面面向离子液体，金的晶格参数为 4.08Å，设置厚度为 3 层晶胞。此外在上下基底最外层设置一层界面墙(红色区域)。在 x 、 y 方向采用周期性边界条件。盒子尺寸为 73.44×73.44×120Å。CO₂ 分子随机分布在整個气相空间，其速度服从 Gaussian 分布。

模型所用力场如下：金-金之间的相互作用势采用 EAM 势^[12]来维持晶体结构。二氧化碳分子采用 TraPPE 力场参数描述^[13]，[Bmim][Tf₂N]的相互作用采用 OPLS 全原子力场描述^[14]。金原子、二氧化碳原子和离子之间的分子间相互作用力采用 Lennard-Jones 12-6 势函数：

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中， r_{ij} 为 i 原子与 j 原子间的距离。不同原子间的能量参数和距离参数采用 Lorentz-Berthelot 混合法则确定。所有 LJ 势函数的截断半径选取为 1.2 nm，采用 Ewald 对系统库仑力进行计算，截断距离为 1.0nm。

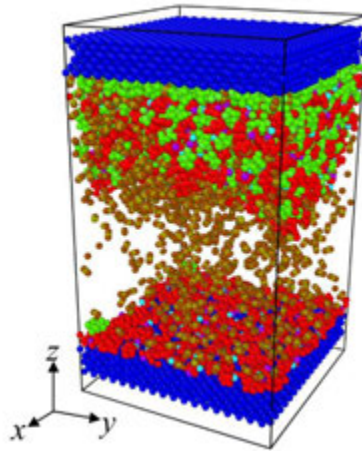


图 1 系统模拟快照

所有模拟均在 lammmps 中进行，模拟开始时，采用共轭梯度法使系统能量最小化，之后设置系统温度为 300K，时间步长为 1fs，运行 3000000 步共计 3ns 使系统达到稳态，之后再运行 1000000 步共 1ns 收集模拟数据。在整个过程中采用恒电势法(CPM)对基底施加电势，上侧基底电势为零，下侧分别设置-10V，-20V，-30V 和-40V。

其中恒电势方法允许两界面间的原子电荷存在波动，通过泊松方程：

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0} \quad (2)$$

其中 ϕ 为电势， ρ_e 为电荷密度。为统计系统性质，将系统沿 z 方向切片，厚度为 0.1nm。统计每片层内原子的数目得到密度表达式如下

$$\rho = \frac{N_{\text{bin}} M}{N_A V_{\text{bin}}} \quad (3)$$

其中 M 是粒子的相对质量， N_{bin} 是该区域内的粒子个数， V_{bin} 是片层的体积， N_A 是阿伏伽德罗常数。

2 结果分析与讨论

2.1 模型验证

为了验证模拟方法的准确性，计算了无电势时[Bmim][Tf₂N]的密度，结果如图 2 所示。从图中可以看出，[Bmim][Tf₂N]在平衡时的密度为 1.4448 g/cm³，这与参考文献中的实验值 1.4334 g/cm³ 相比，相对偏差为 0.795%，数据基本一致^[15]。

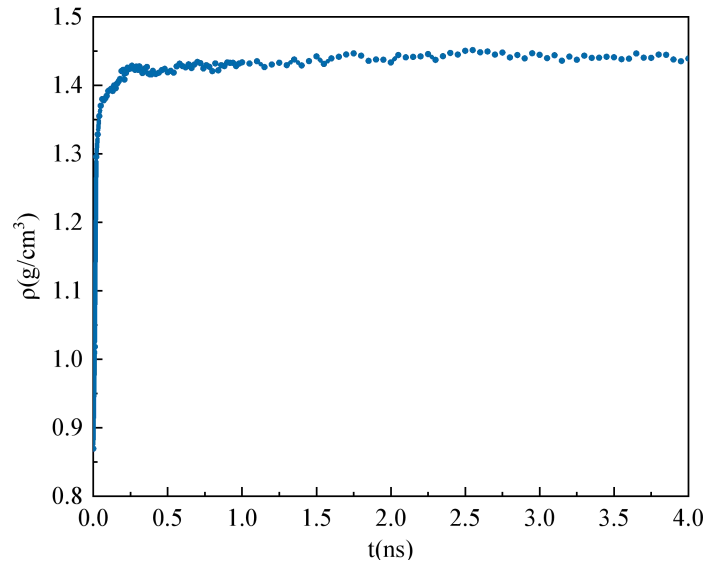


图 2 $\phi=0V$ 时模拟过程中[Bmim][Tf₂N]的密度

2.2 等电势对离子液体空间分布的影响

施加电极电势后，远离电极界面端粒子的密度分布如图 3(a)所示。由图可知不同电性的

粒子在壁面附近呈周期性震荡排列。即 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 离子在近壁面 $z=97\text{\AA}$ 处形成密度峰值，为 5.7mol/L ，之后由于库伦相互作用 $[\text{Bmim}]^+$ 离子在 $z=92\text{\AA}$ 处形成第二层密度峰值，为 4.8mol/L 。之后阴阳离子继续交替排列，但峰值逐渐下降，当与壁面的距离超过 20\AA 时，阴阳离子交替排列的现象消失，两者数密度基本相同，表明系统趋于体相。由于 CO_2 分子相对于离子液体体积较小，故其首先出现在第一层离子液体形成的间隙中，随着与壁面距离的增加， CO_2 密度先减小，当脱离界面效应后，密度再增加值 4mol/L 。图 3(b) 为近壁面 4 个密度峰值处的模拟快照，其中蓝色代表 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 阴离子，红色为 $[\text{Bmim}]^+$ 阳离子，棕色代表 CO_2 分子。可以发现第一层主要是 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 离子， $[\text{Bmim}]^+$ 和 CO_2 分子少量分布于 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 间隙处。第二层则是 $[\text{Bmim}]^+$ 离子为主导，随着距离的增加，有序性逐渐减弱，表明界面效应的影响减弱，物质分布逐渐趋近于体相分布特征。

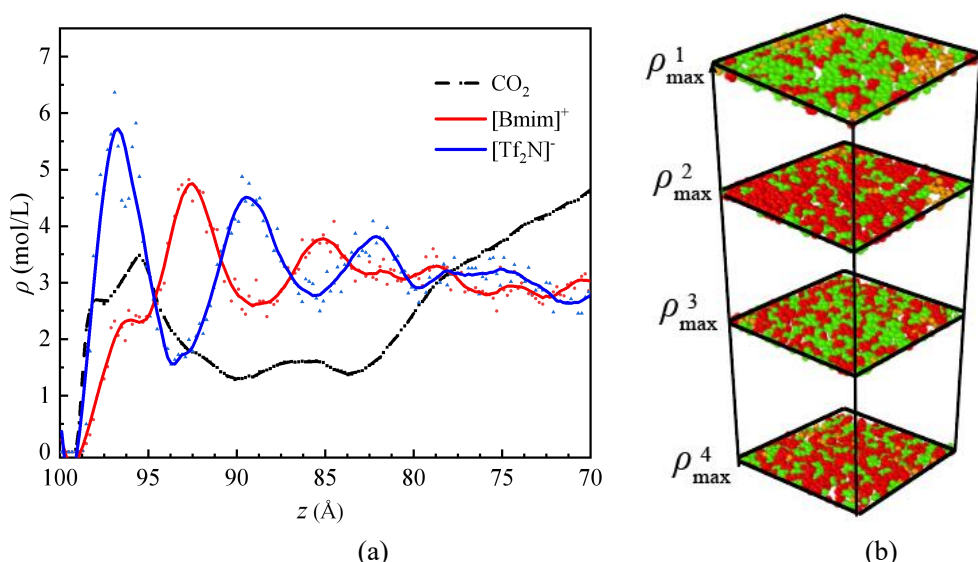


图 3 $\phi=-10\text{V}$ 时(a)近壁面粒子的密度分布和(b)不同距离处的系统模拟快照

不同电势差下上下壁面处 $[\text{Bmim}]^+$ 和 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 的密度分布如图 4 所示。由图可知随着电势的增加密度峰值逐渐增加，电势超过 10V 时均观察到密度分层现象。对 $[\text{Bmim}]^+$ ，由于相对分子量较大，密度分层出现与 $z=5\text{\AA}$ 处，而较小的 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 离子则出现在 $z=3.5\text{\AA}$ 处。这是由于离子的排列结构主要受分子间范德华力和库伦相互作用共同影响，对于近壁面区域，壁面分子的势能是离子聚集在近壁面附近。而库伦相互作用来自施加的恒电势差和离子自身的电荷。在近壁面区域时，势能和外加电势对离子的排列其主导作用，相反电性的离子吸附在表面形成密度峰值，电势越大，密度峰值越大。而随着离子间距离的减小，离子自身的静电相互作用越来越重要，故在强电势时会发生多个密度峰值相互排斥。

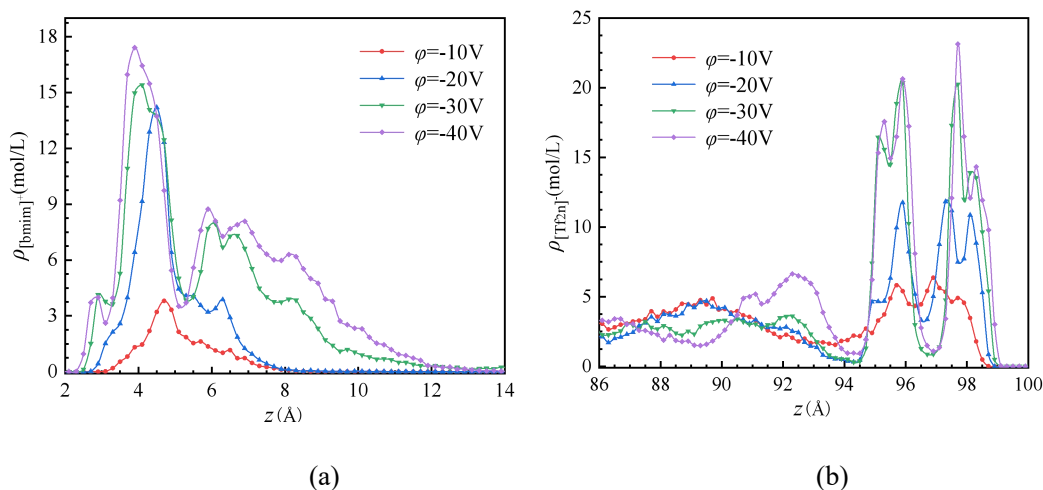


图4 不同电势差下 (a)下壁面处[Bmim]⁺和(b)上壁面处 [Tf₂N]⁻的密度分布

为进一步表征等电势电极界面处离子的分布特征。图5展示了不同电势下稳态密度峰值 ρ_{\max} 及对应位置 z_{\max} 随电极电势的变化规律。当无电极电势时近壁面处[Tf₂N]⁻的密度峰值最小，与壁面的距离最大。随着电极电势的增加， z_{\max} 逐渐减小，表明[Tf₂N]⁻离子整体更靠近电极界面。对于密度峰值可以发现，当电势大于10V时， ρ_{\max} 迅速增大，直至达到18mol/L的峰值，此时电场对[Tf₂N]⁻的排列结构起主导作用。

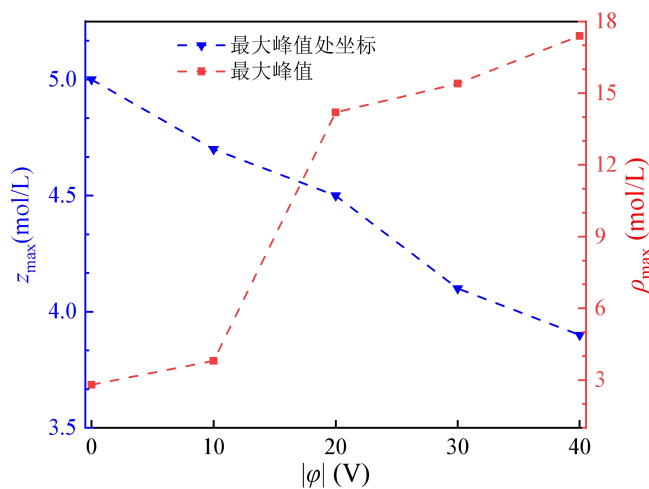


图5 不同电势下稳态密度峰值 ρ_{\max} 及对应位置 z_{\max} 的变化

2.3 CO₂在离子液体内的质量传递

CO₂在不同电极电势下的分布如图6所示。当不施加电势差时，稳态后CO₂分子主要分布在中心区域，这是由于阴、阳离子间的电荷相互作用相互吸引，同时离子液体分子相对质量较大，阻碍电中性的CO₂分子输送到壁面附近。随着电势差逐渐增大，CO₂分子逐渐向两侧运动，这是由于电势使阴、阳离子相对运动，既增加了系统的扰动，也为CO₂分子的运输提供了通道。当电势差超过20V时，上下两侧均出现CO₂分子形成的密度峰值，表明电势差促进了CO₂分子向界面的运输强度。不同电势下CO₂分子的分布位置示意图如图7所

示,可以发现随着电势的增加,CO₂分子分布的区间范围变宽,分子间的相对间距也变大,强化了CO₂整体输运。

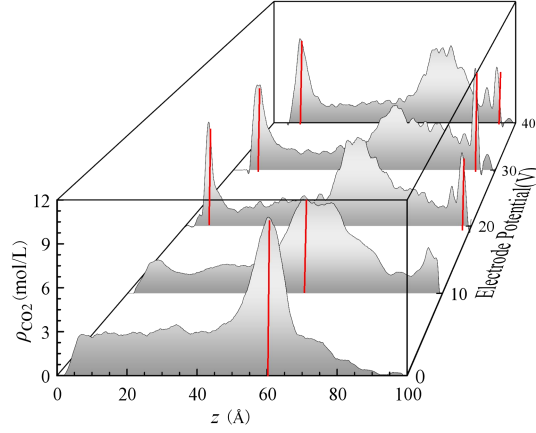


图 6 不同电势差下 CO₂ 的密度分布规律

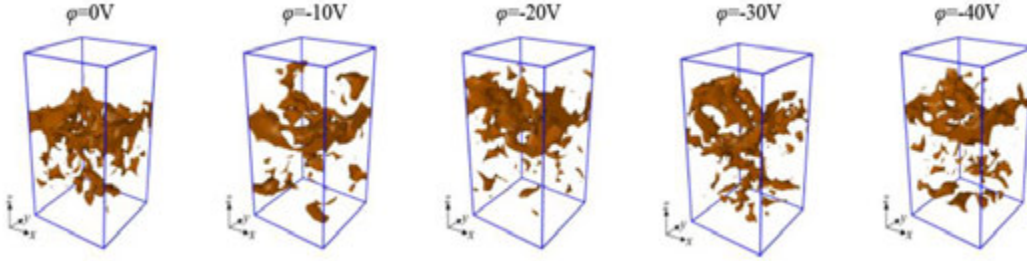


图 7 不同电势条件下 CO₂ 的分布位置示意图

为了更好地展示 CO₂ 分子从体相到电极表面的动力学行为,采用平均力势(PMF)表征 CO₂ 分子输运到界面的自由能垒,其中 PMF 定义式为^[16]:

$$\Delta G(z) = -k_B T \log(\rho(z)) \quad (4)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, $\rho(z)$ 为无量纲化的密度分布。计算得到等电势电极界面处的 PMF 如图 8(a)所示。随着电势的增加,自由能曲线向正方向移动,表明 CO₂ 到达的位置离电极界面更远,这与图 6 的密度分布一致。而在距离壁面 8Å 处,自由能出现极小值,且随着电势增加,极小值进一步下降,表明 CO₂ 分子容易到达该处并形成峰值;而在 $z=6\text{Å}$ 处产生新的能垒,限制了 CO₂ 分子进一步向界面传输。

选取均方位移差(MSD)表征 CO₂ 分子在各方向上的扩散速率。其中 MSD 可通过式(5)计算:

$$\langle R(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (5)$$

其中 $r_i(0)$ 和 $r_i(t)$ 代表特定分子在 0 时刻和 t 时刻的位置, N 为取样的分子个数,中括号号为系综平均。图 8(b)为 CO₂ 分子在三个方向上的 MSD 随时间的演化,由图可知在 x 和 y 方向 CO₂ 分子的 MSD 基本重合,且斜率大于 z 方向的 MSD 斜率,表明电场只限制 z 方向 CO₂ 分子

的扩散，进而影响 CO₂ 的动力学特性。

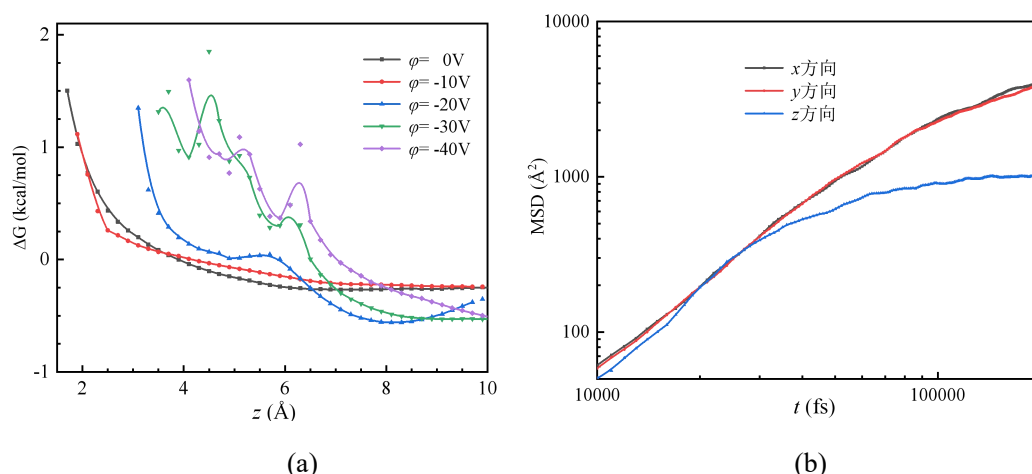


图 8 (a)不同电势条件下界面附近的 PMF 分布和(b) $\phi=-40V$ 时 CO₂ 分子各方向上的 MSD 分布

3 结论

为了从微观角度分析 CO₂ 分子在离子液体中从体相输送到电极界面的过程，采用分子动力学模拟的方法构建了恒电势的三相传输模型，结果表明：

- 1) 达到稳态时，阴、阳离子在壁面距离交替形成密度剧烈变化的双电层结构。即[Tf₂N]⁻离子在近壁面处形成密度峰值，为 5.7mol/L，之后 [Bmim]⁺离子形成第二层密度峰值，为 4.8 mol/L；当距离大于 20Å后趋于液相密度。而 CO₂ 主要排列在阴、阳离子的间隙内，且在近壁面区域内密度较小。
- 2) 电势会影响阴、阳离子的密度排布。当施加电势大于 20V 时，两处界面的[Tf₂N]⁻离子和 [Bmim]⁺离子的第一处面对峰值均发生分层，分层后第二层[Bmim]⁺离子的密度峰值减小到 9mol/L，而[Tf₂N]⁻离子密度峰值基本不变。
- 3) 对 CO₂ 在离子液体中的传输过程进行了计算，随着电势的增加，系统扰动增加，CO₂ 的扩散能力增强；近壁面阴、阳离子的密度分层现象进一步加剧了 CO₂ 峰值的输运，使其在距界面 6Å处形成吸附层，这与根据自由能变化预测的结果一致。

参考文献:

- [1] W. Lee, S. Kim, R. Xu. Combined heat and mass transfer performance enhancement by nanoemulsion absorbents during the CO₂ absorption and regeneration processes, *Int. J. Heat Mass Trans.*, 141 (2019) 1196-1204.
- [2] S. Zheng, H. Sun, D. Yang. Coupling heat and mass transfer for determining individual diffusion coefficient of a hot C₃H₈-CO₂ mixture in heavy oil under reservoir conditions, *Int. J. Heat Mass Trans.*, 102 (2016) 251-263.
- [3] Y. Wang, C. Qian, F. Huo, et al. Molecular thermodynamic understanding of transport behavior of CO₂ at the ionic liquids - electrode interface, *AIChE J.*, 67(3) (2021) e17060.
- [4] T. Mendez-Morales, M. Burbano, M. Haefele, et al. Ion-ion correlations across and between electrified graphene layers, *J. Chem. Phys.*, 148(19) (2018) 193812.

- [5] Z.K. Goldsmith, M. Secor. Hammes-Schiffer. Inhomogeneity of interfacial electric fields at vibrational probes on electrode surfaces, *ACS Cent. Sci.*, 6(2) (2020) 304-311.
- [6] Z. Wang, Y. Yang, D.L. Olmsted, et al. Evaluation of the constant potential method in simulating electric double-layer capacitors, *J. Chem. Phys.*, 141(18) (2014) 184102.
- [7] S.K. Reed, O.J. Lanning, P.A. Madden. Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode, *J. Chem. Phys.*, 126(8) (2007) 084704.
- [8] B. Braunschweig, P. Mukherjee, J.L. Haan, et al. Vibrational sum-frequency generation study of the CO₂ electrochemical reduction at Pt/EMIM-BF₄ solid/liquid interfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 800 (2017) 144-150.
- [9] B.A. Rosen, W. Zhu, G. Kaul, et al. Water enhancement of CO₂ conversion on silver in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *J. Electrochem. Soc.*, 160(2) (2012) H138.
- [10] E. Sloutskin, B.M. Ocko, L. Tamam, et al. Surface layering in ionic liquids: an X-ray reflectivity study, *J. Am. Chem. Soc.*, 127(21) (2005) 7796-7804.
- [11] V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, et al. Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(39) (2010) 12499-12512.
- [12] S. Foiles, M. Baskes, M.S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys. Rev. B*, 33(12) (1986) 7983.
- [13] J.R. Vella. Fick diffusion coefficients of the gaseous CH₄-CO₂ system from molecular dynamics simulations using TraPPE force fields at 101.325, 506.625, 1013.25, 2533.12, and 5066.25 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 64(9) (2019) 3672-3681.
- [14] Y. Wang, F. Huo, H. He, et al. The confined [Bmim][BF₄] ionic liquid flow through graphene oxide nanochannels: a molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(26) (2018) 17773-17780.
- [15] Shevelyova M P, Paulechka Y U, Kabo G J, et al. Physicochemical properties of imidazolium-based ionic nanofluids: density, heat capacity, and enthalpy of formation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(9): 4782-4790.
- [16] J. Vatamanu, O. Borodin, G.D. Smith. Molecular dynamics simulation studies of the structure of a mixed carbonate/LiPF₆ electrolyte near graphite surface as a function of electrode potential, *J. Phys. Chem. C*, 116(1) (2012) 1114-1121.

倾斜骨架夹角强化相变传热的研究

朱彭真, 陈宝明, 尚荣真, 见禹, 李坤

(山东建筑大学 热能工程学院, 济南 250101)

(Tel: 17860631792, Email: zhupengzhen8697@163.com)

摘要: 采用有限元法对添加不同夹角的倾斜铝骨架-石蜡方腔进行数值模拟, 对比相变界面演化、液相率变化、速度及温度特性, 探究夹角为 45° 、 60° 、 75° 、 90° 骨架结构对相变传热和流动的影响。结果表明: 45° 骨架结构具有最优的相变强化效果, 相比 90° 骨架结构可使石蜡完全融化时间缩短 18.05%; 60° 骨架-石蜡方腔的加热面附近的自然对流程度最强, 具有最大的正速度峰值; 45° 骨架-石蜡方腔沿截线分布的温度波动幅度较小, 温度均匀性更好。

关键词: 相变传热; 骨架夹角; 有限元方法; 自然对流

0 前言

随着“双碳”目标的不断推进, 节能减排已经融入社会生活的方方面面, 这为储能技术的发展提供了极大的机遇。相变材料作为一种高效的储能材料, 具有较高的相变潜热以及储能密度, 被广泛应用于建筑、温控、暖通空调、电子元件散热等领域^[1]。然而大多数相变材料都存在导热系数低和热物理稳定性差等问题, 大大降低了相变储能的效率^[2]。为提高相变材料的传热特性, 大量研究表明可以在相变材料内添加金属翅片^[3-5]、泡沫金属^[6-7]、石墨^[8-9]或蜂窝状结构^[10]、纳米颗粒^[11]等。

通过在相变材料中添加高导热系数的结构, 可以改善相变过程中的热性能, 是常见的强化相变传热的方式。Kim 等^[12]对底部加热的散热器进行了二维数值模拟, 分析得到内置翅片的排布位置和加热面输入热流密度在相变过程中的影响规律。张明等^[13]研究了含通孔金属翅片相变材料融化的传热和流动特性, 并与无通孔翅片模型进行对比, 结果表明, 含通孔翅片可以有效提高自然对流作用, 缩短完全融化时间可达 15%。多孔泡沫金属具有孔隙率高、比表面积大、密度小、质量轻等优点^[14], 广泛用于强化相变传热过程。万倩等^[15]研究发现在石蜡中添加泡沫铜对加快相变储能过程的储、放热速率和改善温度均匀性都有显著的效果。Marri 等^[16]结合实验与数值模拟研究了具有梯度孔隙率和梯度孔密度的复合泡沫金属相变材料散热器的热性能。

探讨多种强化方式相互组合后的综合换热效果, 也是目前研究的热点之一。马预谱等^[17]通过实验对比了分别添加铝翅片和泡沫铜对石蜡相变过程的影响, 发现铝翅片在增强储热性能方面效果更显著, 而添加泡沫铜对石蜡的储热密度影响更小。喻家帮等^[18]进一步研究了金属泡沫与翅片对石蜡相变过程的综合作用, 结果表明, 仅添加泡沫铜的复合相变材料温度分布更均匀; 同时添加两种结构时, 根据翅片排布位置的不同, 或可能产生削弱自然对流, 从而减缓相变进程的结果。Li 等^[19]同时对泡沫金属和 Al_2O_3 纳米颗粒对增强相变材料的融化特性进行研究, 结果表明在大孔隙率的泡沫金属复合相变材料中添加 Al_2O_3 颗粒更有利于强化换热。

传统的骨架多为立方体或圆柱体支柱正交组合的结构, 但是在实际应用中, 无论是常用的泡沫金属的宏观或微观结构, 还是自然界中的其他骨架结构, 都很难做到单元体之间的正交排列, 总会存在不同的夹角^[20]。而到目前为止, 极少发现骨架夹角对相变过程影响

的研究，有关角度作为变量与相变材料相结合的文献，也多集中在改变相变腔体的倾角^[21]。张嘉杰等^[22]通过改变金属泡沫复合相变材料方腔与水平面的夹角，并进行实验研究，发现减小倾角有利于缩短石蜡完全熔化时间，同时对蓄热性能几乎不产生影响。可以发现，角度对于相变过程的发展是一个重要的影响因素。

基于此，本文设计了倾斜骨架夹角分别为 45°、60°、75°和 90°四种合金铝骨架增强结构，通过数值模拟探究骨架夹角对三维石蜡相变方腔内融化的传热和流动影响规律。

1 模型建立

1.1 物理模型

本文建立尺寸为 60mm×56mm×60mm 的相变方腔，内置合金铝圆柱体骨架结构，骨架间的夹角分别为 45°、60°、75°、90°，控制孔隙率均保持在 0.90，即骨架体积均相同。方腔中其他部分充满石蜡。表 1 为石蜡的物性参数，表 2 为合金铝骨架物性参数。

表 1 石蜡物性参数

名称	数值
相变温度/K	308.15
固相密度/(kg·m ⁻³)	900
液相密度/(kg·m ⁻³)	780
固相热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.28
液相热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.13
固相比热容/(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	2464
液相比热容/(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	3255
相变潜热/(J·g ⁻¹)	181

表 2 合金铝物性参数

名称	数值
密度/(kg·m ⁻³)	2700
热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	160
比热容/(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	900

研究对象分别命名为 45°骨架-石蜡方腔、60°骨架-石蜡方腔、75°骨架-石蜡方腔和 90°骨架-石蜡方腔。骨架圆截面半径分别为 1.67mm、1.8mm、1.9mm、1.93mm。设置相变初始温度为 298.15K，模型左壁面为恒温加热壁面，加热温度 $T_h=333.15K$ ，其余壁面绝热。初始条件设置适用于本研究所有工况。采用有限元法对相变融化过程进行三维数值模拟。设置两组对照组，分别为纯石蜡方腔和 90°正交骨架-石蜡方腔。以图 1 的 90°正交骨架-石蜡方腔为例，展示加热面的位置及其左视 yOz 面骨架结构图。

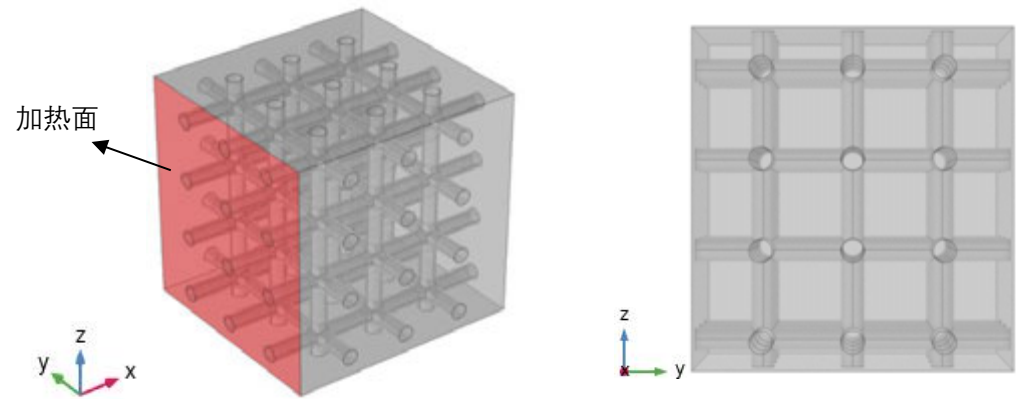


图 1 90°正交-石蜡骨架物理模型示意图

图 2 为四种倾斜骨架-石蜡复合方腔模型示意图。为了直观展现骨架的夹角位置及差异，如图 3 所示是模型 yOz 平面左视图。

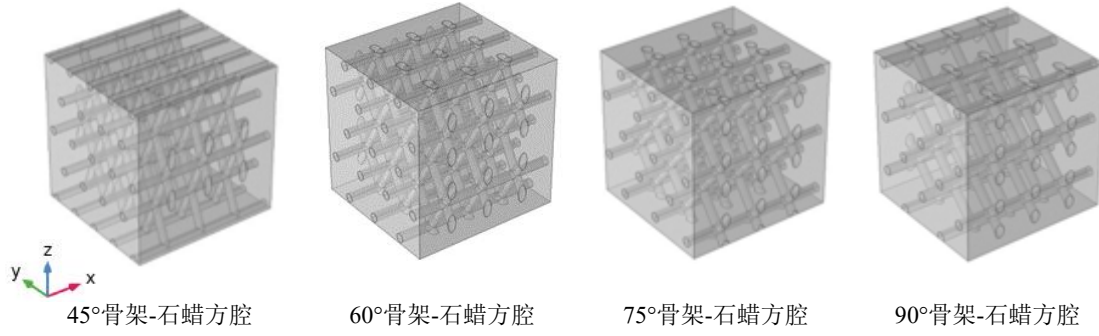


图2 倾斜骨架复合相变方腔模型示意图

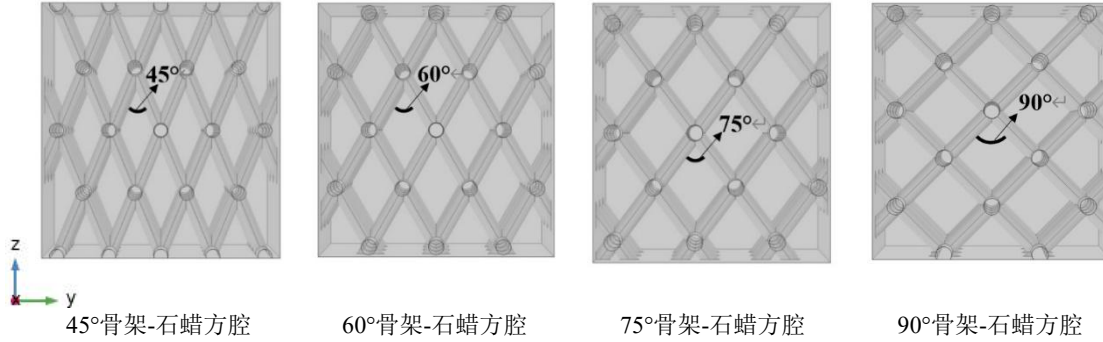


图3 yOz 平面模型二维示意图

1.2 数学模型

填充金属骨架的石蜡方腔，其相变传热过程较为复杂，故在建立数学模型时做如下假设：

- (1) 石蜡和铝骨架的热物性视为常数；
- (2) 将液态石蜡视为牛顿不可压缩流体，密度变化满足 Boussinesq 假设；
- (3) 液态石蜡在方腔内做非稳态层流流动，忽略流动过程中的粘性耗散；
- (4) 忽略复合相变材料内的热辐射变化；
- (5) 忽略石蜡相变过程中的体积变化。

基于上述假设条件，建立复合相变材料相变过程中的控制方程，包括连续性方程、动量方程及能量方程。

连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

式中， ρ 为石蜡密度， kg/m^3 ； t 为时间， s ； u 、 v 、 w 为笛卡尔坐标系 x 、 y 、 z 方向上的速度分量， m/s 。

动量方程：

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = u \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial x} + S_u \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = v \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial y} + S_v \quad (3)$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = w \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial z} + S_w \quad (4)$$

$$S_u = \frac{(1-\beta)^2}{\beta^3 + \varepsilon} A_m u \quad (5)$$

$$S_v = \frac{(1-\beta)^2}{\beta^3 + \varepsilon} A_m v \quad (6)$$

$$S_w = \frac{(1-\beta)^2}{\beta^3 + \varepsilon} A_m w + \rho g \alpha (T_p - T_0) \quad (7)$$

式中, p 为压力, Pa; S_u 、 S_v 、 S_w 为源项; β 为液相率, 为液相体积与相变方腔总体积的比值; ε 为防止公式中分母为 0 而添加的微小系数, 数值取 1×10^{-3} ; A_m 为糊状区表征常数, 限制糊状区速度的发展 [23], 取 $5 \times 10^4 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; g 为重力加速度, 取 9.8 m/s^2 ; α 为石蜡的体积膨胀系数, 取 0.001 K^{-1} ; T_p 为石蜡温度, K; T_0 为相变初始温度, K。

液相率 β 由公式 (8) - (10) 表示。

$$\text{固相区: } \beta = 0, T_p \leq T_s \quad (8)$$

$$\text{糊状区: } \beta = \frac{T_p - T_s}{T_e - T_s}, T_s < T_p < T_e \quad (9)$$

$$\text{液相区: } \beta = 1, T_p \geq T_e \quad (10)$$

式中, T_s 为石蜡融化开始温度, K; T_e 为石蜡融化终止温度, K。

能量方程包括石蜡传热能量方程及骨架传热能量方程。

石蜡能量方程:

$$\rho \left(\frac{\partial h_p}{\partial t} + u \frac{\partial h_p}{\partial x} + v \frac{\partial h_p}{\partial y} + w \frac{\partial h_p}{\partial z} \right) = \frac{\lambda_p}{c_{p,p}} \left(\frac{\partial^2 h_p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h_p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h_p}{\partial z^2} \right) + S_h \quad (11)$$

$$S_h = \frac{\rho}{c_{p,p}} \cdot \frac{\partial h_p}{\partial t} \quad (12)$$

$$h_p = h_s + h_l \quad (13)$$

$$h_s = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^{T_p} c_{p,p} d\theta \quad (14)$$

$$h_l = \beta H \quad (15)$$

式中, h_p 为石蜡的比焓, J/kg; λ_p 为石蜡的热导率, W/(m·K); $c_{p,p}$ 为石蜡的比定压热容, J/(kg·K); S_h 为能量方程的源项; h_s 为石蜡的显热比焓, J/kg; h_l 为石蜡的潜热比焓, J/kg; h_{ref} 为石蜡的基准比焓, J/kg; T_{ref} 为石蜡的基准温度, K; H 为石蜡的相变潜热, J/kg。

金属骨架能量方程:

$$\rho_s \frac{\partial h_s}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{c_s} \left(\frac{\partial^2 h_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h_s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h_s}{\partial z^2} \right) \quad (16)$$

式中, ρ_s 为合金铝的密度, kg/m³; h_s 为合金铝的比焓, J/kg; λ_s 为合金铝的热导率, W/(m·K); c_s 为合金铝的比热容, J/(kg·K)。

无量纲时间:

$$\tau = \frac{t^*}{t} \quad (17)$$

式中, τ 为无量纲时间; t^* 为融化时间, s。

2 网格独立性验证

采用有限元软件进行模拟计算, 由于模型网格划分的数量直接影响计算结果的精确度, 因此需要选择合适网格数量的模型进行研究。以 45°骨架-石蜡方腔模型为对象, 划分三种网格级别, 网格数分别为 256676、442743、970399 个。三种网格级别下模拟得到石蜡的完全融化时间依次为 1610s、1680s、1630s, 偏差控制在 5% 之内, 因此本研究采用的模型具有较好的网格独立性。综合考虑到模拟的准确性以及计算效率, 选择网格数为 442743 对应级别作为模型网格构建的统一标准进行数值模拟。

3 模拟结果与讨论

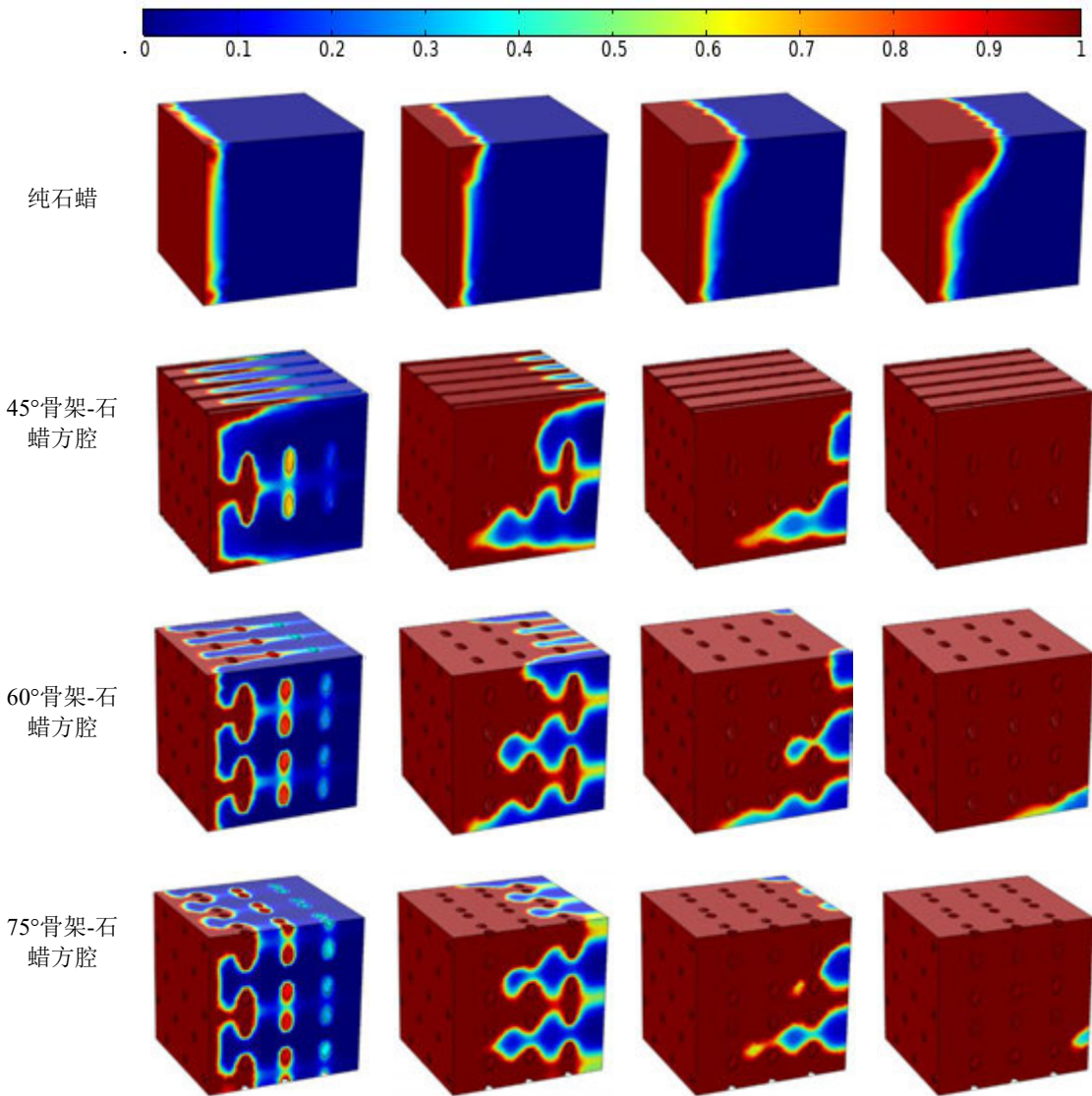
3.1 融化相场分析

本研究采用有限元方法, 对同尺寸的纯石蜡方腔、45°骨架-石蜡方腔、60°骨架-石蜡方腔、75°骨架-石蜡方腔、90°骨架-石蜡方腔和 90°正交骨架-石蜡方腔的相变融化过程进行数值模拟。研究不同倾斜骨架夹角对相变过程传热与流动的影响特征。控制五种骨架结构孔隙率为 0.90, 均采用左侧恒温加热。

图 4 为加热时间 $t=200\text{s}$ 、 800s 、 1200s 、 1700s 的相变融化过程相场分布图。其中, 红色区域为相变融化区, 全部为液相材料, 液相率为 1; 蓝色区域为相变未融化区, 全部为

固相材料，液相率为 0；红色和蓝色中间的区域为相变糊状区，固态和液态相变材料共存，液相率介于 0 与 1 之间。可以发现， $t=200\text{s}$ 时，相变界面与热壁面保持平行，这是因为在相变融化前期，热量主要以导热形式向方腔内部传递，上、下部石蜡融化程度相近。 $t=800\text{s}$ 时，相变界面开始发生倾斜，此时已融化的液相材料受到热浮升力的作用发生自然对流，热壁面附近的液态石蜡向方腔上部流动，热量在上部聚集高于方腔下部，因此上部石蜡融化更快。随着时间的推进，自然对流占据主导，糊状区明显向方腔右下角弯曲，并且呈现“上窄下宽”形态。

纵向对比六组工况的相场图，可以直观地发现添加骨架结构对于强化相变有显著的影响，金属骨架提升了方腔整体的热导率，并且随着骨架夹角减小，石蜡融化也更快。在此基础上，与 90° 正交骨架-石蜡方腔相比，倾斜骨架的加入具有更优的强化传热效果。在 $t=1700\text{s}$ 时， 45° 骨架-石蜡方腔已融化结束，其他四种复合方腔也已接近相变尾声，而纯石蜡方腔内的石蜡仅仅融化了三分之一。分析原因得到， 45° 骨架由于夹角较小，骨架排布较为密集，热量可以集中的向方腔内部传递，更易实现加速石蜡的融化。值得注意的是，不同于纯石蜡融化工况，骨架-石蜡方腔的相界面并非规则的曲面。由于金属骨架的高导热性，相比于在石蜡介质中，热量通过骨架可以传递的更远，骨架周围的石蜡会优先获得热量进行融化，因此糊状区会围绕骨架分布，但总体呈现向右下角倾斜推进的形态。



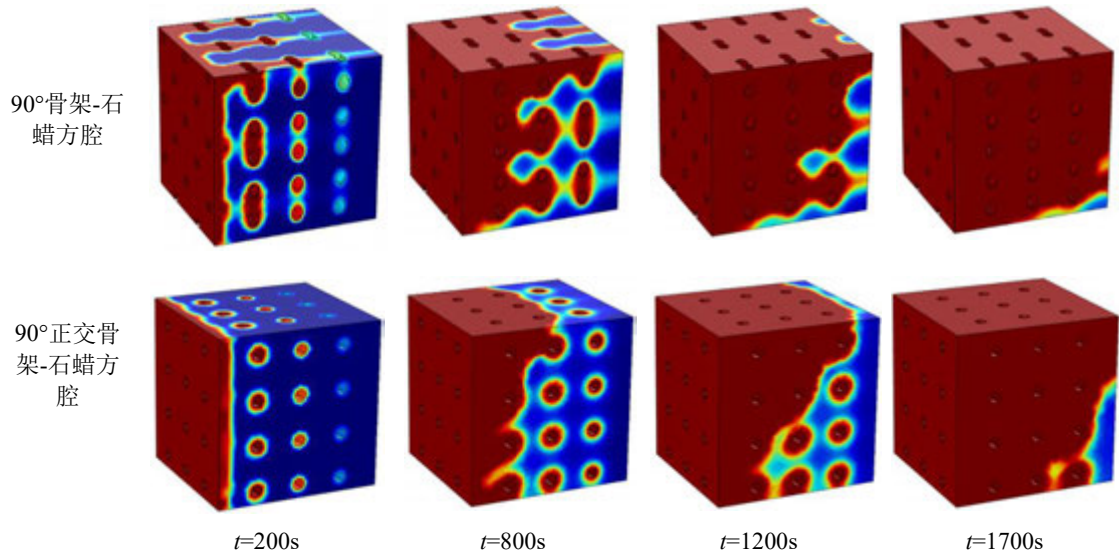


图4 纯石蜡、骨架-石蜡方腔融化相场图

3.2 液相率分析

液相率 β 是反映相变程度的重要指标，其随时间的变化表征相变过程的快慢。图5为纯石蜡与五种骨架-石蜡方腔相变液相率随无量纲时间 τ 的变化图，首先可以直观地发现，添加铝骨架后的相变融化速率大幅提升，超前于纯石蜡方腔率先达到完全融化状态。通过观察液相率曲线的局部放大图，45°骨架-石蜡方腔的融化速率最快，而其他三种倾斜骨架-石蜡方腔则具有相近的发展趋势，尽管如此，仍比90°正交骨架具有更好的强化换热效果。

为了突出添加骨架结构后对融化时间的影响，各工况的相变完全融化时间通过图6展示。纯石蜡方腔完全融化需8930s，90°正交复合方腔需2230s，45°、60°、75°、90°骨架-石蜡方腔完全融化时间分别为1680s、1950s、2020s、2050s。以相对强化效果最弱的90°复合方腔来说，比纯石蜡方腔相变提速了77.04%，比90°正交复合方腔提速了8.07%，而45°复合方腔则在完全融化时间上比90°正交复合方腔缩短了24.66%。可以说明，倾斜骨架结构在强化相变方面优于传统的正交骨架结构，具有一定的研究价值，并且更贴近实际应用的真实情况。

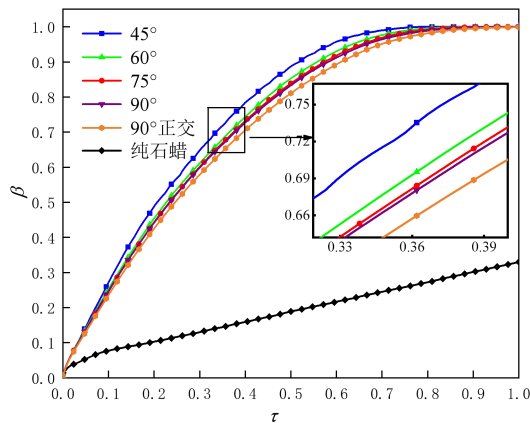


图5 液相率随无量纲时间变化图

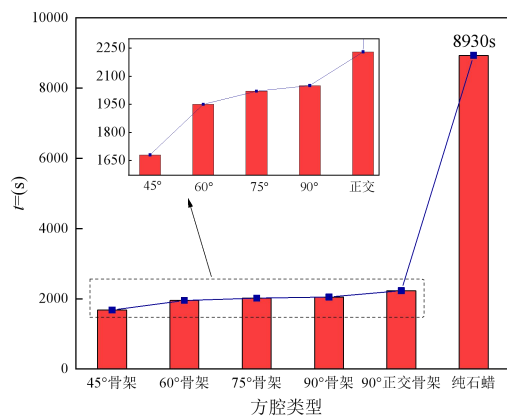


图6 完全融化时间统计图

3.3 速度场分析

通过前述研究证明了倾斜骨架比正交骨架结构具有更强的相变融化加速效果，因此这一节主要对四种倾斜骨架-石蜡方腔进行速度场分析。图7为对四种复合方腔选取垂直于加热面的x-z截面，在不同时刻的速度场分布及速度矢量分布图。其中，由蓝色向红色不断过渡代表速度大小的递增；黑色箭头的大小和方向象征着速度的大小和方向。图中的白色

部分为所取 x - z 截面上的骨架截面分布。在 $t=200\text{s}$ 时，仅在加热壁面周围存在较小的速度分布，因骨架周围石蜡融化较早，也存在较小的速度范围，并且可以发现， 45° 复合方腔速度相对较大。在 $t=800\text{s}$ 时，明显出现一个顺时针环流，范围由热壁面以及相变界面约束，在 $t=1200\text{s}$ 时进一步发展扩大。这是因为融化得到的液态材料与未融化的固态材料之间存在密度差和温度差，同时受到热浮升力的作用发生自然对流，靠近热壁面处的液相石蜡向上流动，靠近相变界面的低温液相石蜡向下流动，使得边界局部速度变化剧烈，温度梯度增大，环流中间由于温度较为均匀，速度梯度较小。当石蜡几乎完全融化时，方腔内部的液相石蜡持续获得热量，温度增加使得温差减小，因此自然对流程程度也逐渐减弱，在 $t=1700\text{s}$ 时，只有微弱的速度分布。且随着骨架夹角的不断减小，自然对流速度从产生到消失经历的时间更短，而速度场与温度场相互影响，侧面说明方腔内温度更快达到均匀。

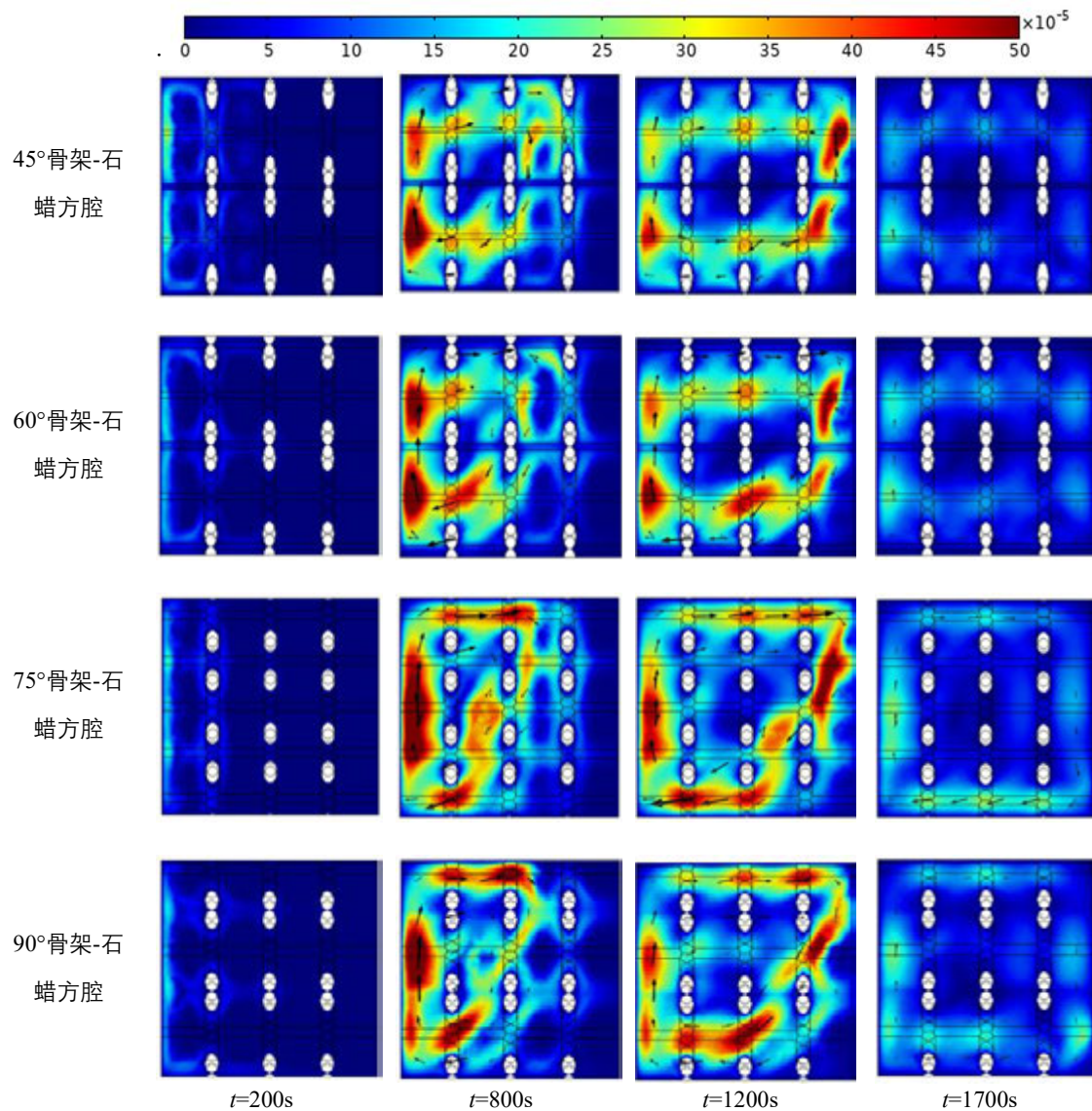


图 7 速度场分布及速度矢量分布图

图 8 为 $t=800\text{s}$ 时，垂直于加热面 $Z/2$ 高度处的三维截线沿 x 方向上的速度分布图，截线完全位于石蜡中。 U_z 为沿 z 方向的速度分量，规定向上为正方向。总体来看， U_z 存在两个明显的速度峰值。在靠近加热面处出现一个速度正峰值，这是因为液相石蜡受热向上流动；液相石蜡在相变界面周围存在密度差，受重力影响向下流动，在方腔中段出现一个较大的速度负峰值。在方腔后段，速度并非平缓的趋近于零，仍然存在微小的波动，原因

是高导热性骨架的分布使得周围石蜡融化较早，存在微弱的自然对流。图 8 中负峰值出现的位置越靠前，表示相界面演化推移的越慢，这意味着液相区的范围更小。可以发现，骨架夹角为 45° 时，速度负峰值位置距离加热面最远，其次是 60° 复合方腔。从截线速度分布上也可以很好地说明， $t=800\text{s}$ 时， 45° 骨架-石蜡方腔的强化相变效果更好。骨架夹角为 60° 时，速度正峰值最大，说明这一结构在融化中期的传热效果最好，自然对流作用更强。骨架夹角为 75° 时，在截线 $x=0.01\text{m}$ 之后出现了四个速度负峰值，尽管 $x=0.03\text{m}$ 后的速度负峰值相对较小，这说明 75° 骨架-石蜡方腔内部的自然对流扰动最为强烈，会形成更多的局部速度环流区。

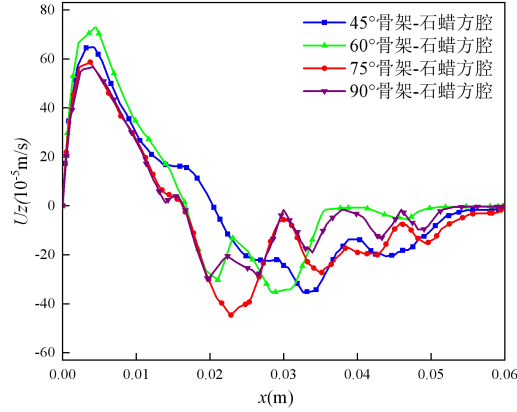


图 8 $t=800\text{s}$ 速度分量沿截线分布图

3.4 截线温度分析

为了对比分析不同夹角金属骨架的石蜡方腔内部温度变化趋势及规律，研究三维截线上不同时刻的温度分布情况。截线位置与上一节相同。选取相变传热效果最好的 45° 骨架-石蜡方腔，在四个融化时刻温度随截线位置的分布如图 9 所示。在 $t=200\text{s}$ 时，加热过程刚开始进行，左壁面温度突然达到高值，因此在近热壁面处温度梯度猛增。在沿截线长度变化的方向上温度会出现波动性的短暂升温，一方面，石蜡熔化后发生自然对流现象，形成顺时针环流，经过截线处影响温度场的分布；另一方面，热量通过骨架快速传播，截线周围骨架的分布使得温度的非稳态变化加剧。在 $t=800\text{s}$ 和 1200s 时， $x=0.015\text{m}$ 周围存在两次明显的温升，此时相变过程处于中期，自然对流占据主导，分别在加热面附近及相界面附近两次穿越截线，扰动较大，并带动热量传递。在 $t=1700\text{s}$ 时，温度曲线已十分平缓，此时石蜡已完全融化，方腔内温度正逐渐趋于均匀。

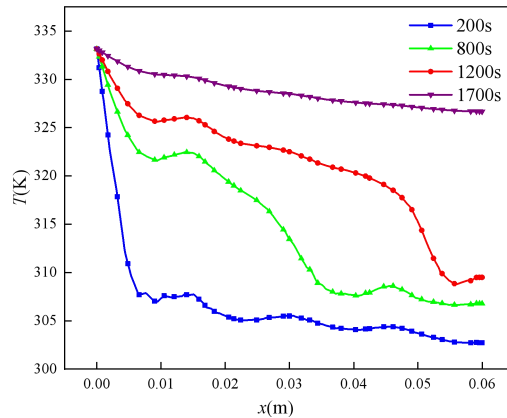


图 9 45° 骨架-石蜡方腔沿截线温度分布图

图 10 为四种复合方腔在不同时刻温度随截线位置分布的对比图。可以发现，四个时刻

各复合方腔具有相近的温度分布趋势，在 $t=200\text{s}$ 和 800s 时，具有明显的三个温度峰值，考虑到在所取截线的周围，分布着与该截线异面垂直的三根圆柱架体，高导热性的合金铝骨架使得周围石蜡温度高于远离骨架处的石蜡。随着融化过程的持续进行，更多的热量通过热流体的自然对流向方腔内扩散，温度曲线的波动幅度下降。 $t=200\text{s}$ 、 800s 、 1200s 、 1700s 时刻工况最大温差分别为 31.91K 、 27.79K 、 26.77K 、 6.53K 。特别地，四个时刻的 90° 骨架-石蜡方腔的温度波动较其他三种工况更明显，原因是骨架夹角较大引起的相同体积空间中架体结构排布稀疏，通过骨架导热传递的热量不能普及到更广的相变区域，会造成更大的温度起伏，需要更长的时间达到温度平衡。当 $t=1700\text{s}$ 时， 45° 骨架-石蜡方腔沿截线的温度普遍高于其他三个工况，且没有明显的波动，表示方腔内部温度趋于均匀具有更强的倾向，能够更快的实现相变材料的完全融化。

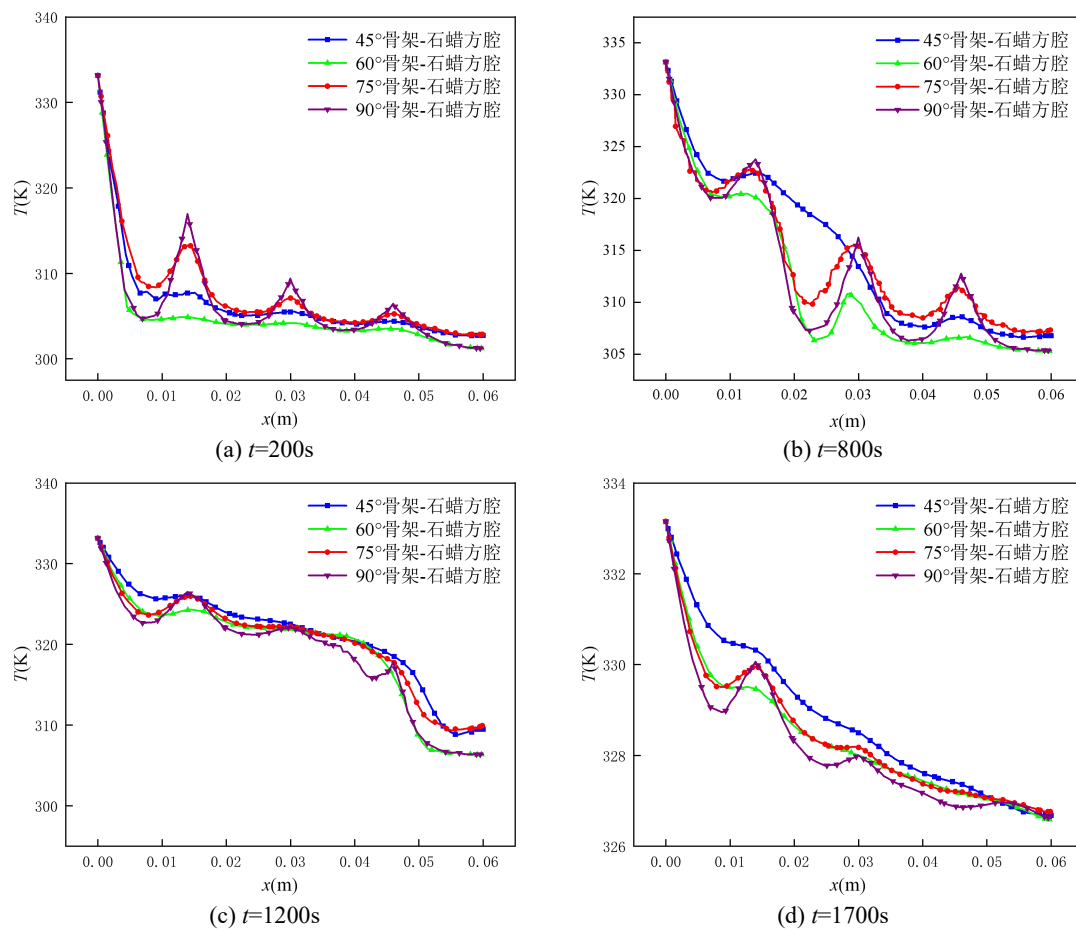


图 10 倾斜骨架-石蜡方腔沿截线温度分布图

4 结 论

本文对孔隙率均为 0.90 ，填充倾斜骨架夹角分别为 45° 、 60° 、 75° 的石蜡方腔进行有限元数值模拟与传热特性研究，分析了各模型相变界面分布、液相率变化、速度场分布、截线温度分布的特点与规律，并与同尺寸纯石蜡方腔和常用的 90° 正交骨架-石蜡方腔进行对比，为进一步探究骨架夹角影响相变传热的特性与机理提供了理论基础，得到如下结论：

- (1) 添加金属骨架可以有效提高石蜡的融化速率，并且随着骨架夹角的减小，完全融化时间更短， 45° 骨架-石蜡方腔比 90° 骨架-石蜡方腔完全融化时间缩短了 18.05% ；
- (2) 相比于正交骨架，倾斜骨架结构强化相变的效果更好， 45° 骨架-石蜡方腔比 90° 正交骨架-石蜡方腔相变融化速率提高了 24.66% ；
- (3) 60° 骨架-石蜡方腔在加热面附近的自然对流最强，具有最大的速度正峰值， 75° 骨

架-石蜡方腔在相变界面附近的自然对流最强, 具有最大的速度负峰值;

(4) 骨架夹角为 45° 时的相变传热效果最优, 热量可以实现更快地传递, 方腔内部温度均匀性更好。

参考文献

- [1] 常钊, 陈宝明, 罗丹. 相变储能材料的应用[J]. 煤气与热力, 2021,41(06):3-6+41
- [2] 张明, 陈宝明, 常钊, 等. 不同结构金属翅片对石蜡相变传热的影响[J]. 煤气与热力, 2022,42(01):15-21. 2022.01.011
- [3] Guo J, Liu Z, Du Z, et al. Effect of fin-metal foam structure on thermal energy storage: An experimental study[J]. Renewable Energy, 2021, 172
- [4] Yang C, Xu Y, Cai X, et al. Melting behavior of the latent heat thermal energy storage unit with fins and graded metal foam[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 198(1):117462
- [5] 田伟, 梁晓光, 党硕, 等. 金属泡沫-翅片复合结构强化相变蓄热的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2021, 55(11):17-24
- [6] 杜昭, 阳康, 舒高, 等. 金属泡沫内石蜡固液相变蓄热/放热实验[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(2):7
- [7] Mohamad Aramesh, Bahman Shabani, Metal foams application to enhance the thermal performance of phase change materials: A review of experimental studies to understand the mechanisms[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 104650
- [8] Jadal Mariam, Soto Jérôme, Delaunay Didier. Thermal conductivity evolution of a Compressed Expanded Natural Graphite – Phase Change Material composite after thermal cycling[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2021: 101047
- [9] 周涛涛, 熊志波, 吴志根, 等. 膨胀石墨/石蜡复合相变材料的导电及发热特性[J]. 化工进展, 2022, 41(2):9
- [10] Xie B, Cheng W L, Xu Z M. Studies on the effect of shape-stabilized PCM filled aluminum honeycomb composite material on thermal control[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2015, 91(DEC.):135-143
- [11] 张春伟, 陈静, 王成刚, 等. 相变储能技术的传热强化方法综述[J]. 制冷学报, 2023,44(01):1-13
- [12] Kim Se Hyun, Park Seong Hyun, Pandey Sudhanshu, et al. Effects of fin positioning on the thermal performance of a phase change material-filled heat sink with horizontal fins[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 68
- [13] 张明, 陈宝明, 常钊, 等. 不同结构金属翅片对石蜡相变传热的影响[J]. 煤气与热力, 2022, 42(01):15-21
- [14] 刘斌, 石胜强, 王若男, 等. 多孔泡沫金属散热模型数值模拟与分析[J]. 热科学与技术, 2022, 21(2):123-129
- [15] 万倩, 王铭婕, 何露茜, 等. 泡沫铜/石蜡复合相变储能材料的储放热过程及数值模拟[J]. 化工进展, 2022, 41(04):2046-2053
- [16] Girish Kumar Marri, C. Balaji. Experimental and numerical investigations on the effect of porosity and PPI gradients of metal foams on the thermal performance of a composite phase change material heat sink[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 164
- [17] 马预谱, 胡锦炎, 陈奇, 等. 金属材料增强的石蜡储热性能研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(10):2196-2201
- [18] 喻家帮, 牛朝阳, 韦攀, 等. 泡沫金属/翅片填充管蓄热性能的实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(01):122-128
- [19] Hongyang Li, Chengzhi Hu, Huihui Wang, et al. Thermal effect of nanoparticles on the metal foam composite phase change material: A pore-scale study[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2022, 179
- [20] Boomsma K, Poulikakos D. On the effective thermal conductivity of a three- dimensionally structured uid-saturated metal foam[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(4):p.827-836
- [21] 郭增旭, 白青松, 杨肖虎, 等. 不同倾角下通孔金属泡沫强化蓄热实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2019,

53(1):6

[22] 张嘉杰, 屈治国. 金属泡沫中填充石蜡的相变换热特性实验研究[J]. 工程热物理学报, 2017, 38(7):6

[23] 陈宝明, 张艳勇, 李佳阳. 铝/石蜡复合相变材料蓄热性能的数值模拟[J]. 热科学与技术, 2021, 20(6):9

气体扩散层形貌对多孔介质物质输运影响的孔隙网络模拟研究

张薇^{1,2}, 蒋兆晨^{1,*}, 何志霞¹

(1. 江苏大学 能源研究院, 江苏镇江, 212013;

2. 江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏镇江, 212013)

(Email: zhaochenjiang@ujs.edu.cn)

摘要:

精确构建燃料电池气体扩散层孔隙结构, 对揭示不同液相饱和度下多孔介质传质机理具有重要意义。本文基于 CT 重构获得的气体扩散层三维形貌, 开发了耦合最大球与根沃罗诺伊空间分割的孔隙网络构建方法, 模拟了高温燃料电池气体扩散层内磷酸侵入和氧气扩散过程。对比不同孔隙网络构建方法, 发现所开发的新方法能够更准确地预测多孔介质内液相饱和度和有效氧气扩散系数。

关键词: 气体扩散层 (PNM), 孔隙网络模拟, 多孔介质传质, Radical Voronoi Tessellation

0 引言

质子交换膜燃料电池 (如图 1 所示) 由于其清洁无污染、能量转换效率高、可再生等优势, 受到了能源行业的广泛关注。燃料电池气体扩散层 (Gas Diffusion Layer, GDL) 是燃料电池关键组件, 起到导电和物质输运作用。GDL 通常由碳纤维或石墨纸等多孔性材料制成, 具有高导电性和良好的气体扩散性能。不同液态水 (磷酸) 饱和度下, GDL 内物质输运特性复杂, 对电池性能的影响不可忽视。多孔介质 GDL 几何结构特性 (厚度、孔隙率) 和物质输运特性 (气体有效扩散系数, 液相渗透率) 是燃料电池传统宏观连续性模型^[1-4]的重要输入参数。

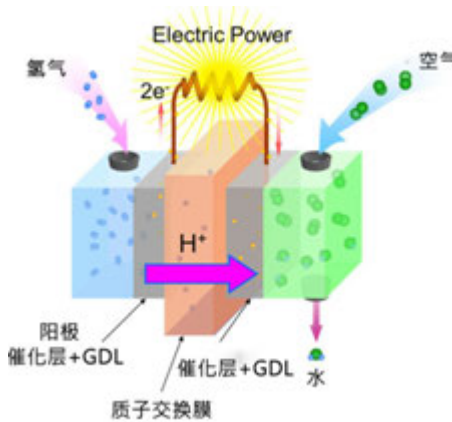


图 1 质子交换膜燃料电池原理图

近年来,研究者开始将介观尺度的孔隙网络模拟(Pore network modeling, PNM)运用于 GDL 内物质输运和电化学反应模拟。孔隙网络模拟将多孔介质视为由连通的孔(Pore)和固体组成,孔与孔之间通过喉(Throat)连接,用来准确描述流体、气体或其他物质在多孔介质内输运和化学反应过程。前人对 GDL 孔隙网络模拟的研究主要集中在液体进口边界条件、GDL 结构重建方法与两相运输特性三个方面。具体如表 1 所示。

针对 GDL 多孔介质孔隙网络构建的方法主要有三种:固定孔隙间距的有序的规则孔隙网络^[6-9,15-17],随机方法重构非结构孔隙网络^[10-12,18],以及根据多孔介质形貌特征构建的等效拓扑孔隙网络^[5,19]。Gostick^[20]利用 Voronoi 方法确定 GDL 中孔的位置和体积,依据 GDL 孔隙率和碳纤维直径信息构建 GDL 孔隙网络。Dong 等人^[21]开发的基于 X 射线显微断层扫描测试结果的最大球法(Maximum Sphere, MS)也被广泛应用于多孔介质孔隙网络提取。

GDL 孔隙网络模拟的边界条件也分为三种:入口边界与一个水库相连并且压力均匀分布的等压边界^[6-8,10,17,18],液态水从边界所有入口等流量流入 GDL 的等流边界^[5],以及液相从多个独立的注入点侵入 GDL 的分布式等压边界^[7,11,2,1,16,19]。

Fazeli^[5]等人通过 X-CT 图像重建非结构 GDL 比较了液态水入口边界条件为等压边界、等流量边界与分布式等压边界对空间液态水分布的影响,提出分布式等压边界条件是一个更现实的入口,并分析了三种边界条件下沿 GDL 厚度方向的孔隙与固体成分占比。Wu^[6]等人建立了 GDL 的规则孔隙网络模型并分析了孔隙网络尺寸、各向异性、配位数等信息对氧气运输特性的影响以及亲水孔隙比例对 GDL 内液态水饱和度的影响。Li^[7]等人建立了三维两相的 GDL 规则孔隙网络模型分析了气体扩散层与催化层界面液体覆盖率对 GDL 内液态水饱和度以及极限电流密度的影响。Pauchet^[8]等人通过一个规则的 GDL 孔隙网络模型分析了亲水孔隙比例对有效气体扩散系数的影响。Straubhaar^[9]等人利用 GDL 的规则孔隙网络模型模拟了阴极侧气体扩散层内蒸汽凝结形成液态水的过程,并考虑了 GDL 内的空间温度变化。Sinha^[10]等人通过随机分布的纤维在 GDL 中形成高度无序的孔隙空间拓扑结构首次分析了混合润湿气体扩散层内的液态水运输,表明液态水优先流经亲水孔隙。Tranter^[11]等人通过建立 Voronoi 图和 Delaunay 镶嵌的随机孔隙网络分析了肋下 GDL 压缩比引起的孔隙率以及极限电流密度的变化。Wong^[12]等人通过随机方法建立的 GDL 非结构孔隙网络模型分析了微孔层参数与液态水入口覆盖率的影响。Hinebaugh^[13]等人过随机分布的纤维构建了 GDL 的非结构孔隙网络模型并分析了不同纤维半径等条件下的局部孔隙率、饱和度与孔径分布。Aghighi^[14,15]等人建立了质子交换膜、催化层与气体扩散层耦合的规则孔隙网络模型分析了催化层疏水性对欧姆损失的影响以及气体相对湿度对极限电流密度的影响。

然而,据作者所知,很少有研究者研究应用简化的 GDL 孔隙网络模型对分析 GDL 物质运输现象造成的偏差。本文基于 CT 重构获得的气体扩散层三维形貌特征,开发了最大球法(MS)与根沃罗诺伊空间分割(Radical Voronoi Tessellation, RVT)相结合的 GDL 孔隙网络构建方法。对比 MS+RVT 构建方法、孔随机分布(Random Seed, RS)与 RVT 相结合的构建方法(RS+RVT)和规则网络构建方法生成的不同 GDL 孔喉结构,

针对高温燃料电池内 GDL 磷酸侵入过程和阴极氧气扩散过程进行了孔隙网络模拟研究，分析了不同孔隙网络对 GDL 内磷酸饱和度以及氧气有效扩散系数的影响，发现传统的规则孔隙网络与随机生成的孔隙网络均会导致网络液相饱和度的高估以及氧气有效扩散系数的低估。

表 1 GDL 孔隙网络模型文献总结

构建方法	边界条件	各向异性	液态水覆盖率	气体湿度	亲疏水	极限电流密度	文献
CT 重构	三种边界	✓					[5]
规则网络	等压边界	✓			✓		[6]
规则网络	等压+分布式等压	✓	✓			✓	[7]
规则网络	等压边界				✓		[8]
规则网络	水蒸气冷凝决定	✓				✓	[9]
随机方法	等压边界				✓		[10]
随机方法	分布式等压	✓	✓			✓	[11]
随机方法	分布式等压	✓	✓				[12]
规则网络	来自 CL			✓		✓	[15]
规则网络	分布式等压	✓	✓				[16]
规则网络	等压边界	✓				✓	[17]
随机方法	等压边界	✓			✓		[18]
CT 重构	分布式等压	✓					[19]

1 孔隙网络结构生成

1.1 GDL 形貌 CT 重构

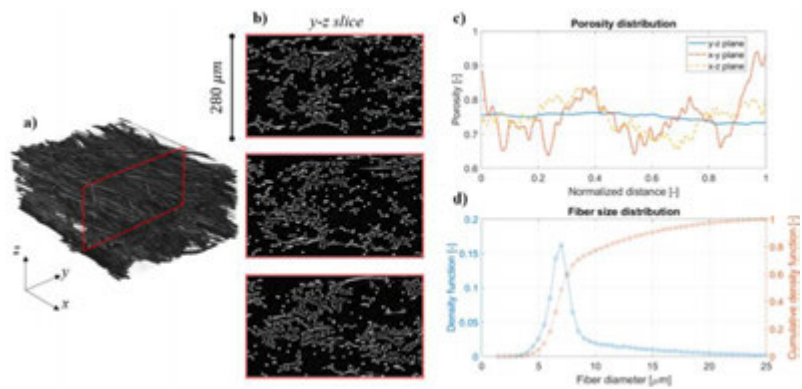


图 2 TGP-H-090 碳纸三维形貌重构

碳纸是气体扩散层制备的通用材料。本文利用 X 射线显微断层扫描技术 (Sky Scan 2211X-ray, Bruker)), 逐层扫描碳纸 (TGP-H-090, Toray) 的 y-z 截面, 以实现了碳纸三

维形貌的精确重构。图 2a) 和 b) 展示了碳纸三维形貌重构结果, 碳纸由碳纤维堆叠而成, 具有明显的层状结构; 碳纸内部有形状和大小不同的孔隙, 碳纸表面形貌不规则。TGP-H-090 碳纸的厚度约为 $280\ \mu\text{m}$, 从不同 y - z 截面中可以观察到碳纤维轴向和径向截面。对比图 2c) 中的孔隙率分布, y - z 截面内孔隙率相对较为稳定, 而 x - y 和 x - z 截面内孔隙率在 0.65 至 0.95 内大幅波动, x - y 截面波动振幅更大; 整体孔隙率为 0.76。图 2d) 显示了碳纤维直径的密度分布和累计密度分布 (数量基)。

1.2 MS+RVT 孔隙网络构建方法

根据碳纸三维形貌重构获得的碳纤维 3D 空间位置和直径分布结果, 本文开发了最大球法与根沃罗诺伊空间分割相结合的 MS+RVT 孔隙网络构建方法。根沃罗诺伊空间分割是指再原始 Voronoi 基础考虑空间体积加权信息。假设有一组加权的空间点 (\mathbf{x}_i, w_i) , 根沃罗诺伊分割的每个空间可以表示为:

$$L_i = \{x \in \Omega: |\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|^2 - w_i \leq |\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|^2 - w_j \forall j \in 1, \dots, n\} \#(1)$$

加权的空间点 (\mathbf{x}_i, w_i) 可利用最大球法从 CT 重构的三维空间矩阵提取。最大球生长具体步骤为:

- 1) 设定球生长初始边界 (纤维、物理边界);
- 2) 计算欧几里德距离变换;
- 3) 计算最大球质心 \mathbf{x}_i 和半径 w_i ;
- 4) 设定由球生长获得的新边界;
- 5) 重复步骤 2 到 4 直到球半径小于平均孔隙半径。

利用加权的空间点, 建立 GDL 计算域内根沃罗诺伊空间分割, 获得每个孔的位置, 包围孔的多边形面积和方向等信息。本文中依据多面体边, 生成孔周围的碳纤维结构。具体步骤为:

- 1) 设定球数量 N_p , 计算根沃罗诺伊空间分割和每个 cell 体积 V_i ;
- 2) 计算第 i 个多边形边第 j 条边边长 L_{ij} , 依据图 2d) 分布, 随机设定纤维半径 $r_{F,ij}$ 和总体积 $\sum V_{F,ij}$;
- 3) 计算碳纤维总体积 (假设碳纤维为圆柱体, 考虑边界效应);
- 4) 计算孔隙率, 对比 CT 测试孔隙率, 重复步骤 1 到 4;
- 5) 计算第 i 个孔第 j 多边形面积 A_{ij} , 方向 A_{ij} 及其边对应纤维的边长加权半径 $r_{wm,ij}$;
- 6) 计算第 i 个孔第 j 多边形挤出体积 $V_{f,ij}$; 对应喉体积 $V_{t,ij} = V_{f,ij} - \sum k_{F,ij} V_{F,ij}$ 和等效喉半径 $r_{t,ij}$;
- 7) 计算第 i 个孔体积 $V_{p,i} = V_i - \sum 0.5 V_{f,ij}$ 和等效孔半径 $r_{t,ij}$;
- 8) 提取孔隙网络模拟所需的孔与喉的连接关系。

RS+RVT 孔隙网络构建方法与 MS+RVT 孔隙网络构建方法类似, 只是初始的空位置随机获取, 空间加权值相等。

1.3 规则网络

规则孔隙网络模型具有成本低, 计算效率高的优势。本文构建的高温质子交换膜燃

料电池阴极气体扩散层的规则网络孔隙网络模型（如图 3 所示）。孔隙网络有序的分布在笛卡尔坐标系中。本文的孔隙为规则六面体，喉道为宽与深相同的六面体。气体扩散层上侧与肋板以及气体通道接触，肋板与气体通道的宽度比为 1:1，下侧与催化层接触，该界面由于磷酸的流失具有一定的磷酸溶液覆盖比例。

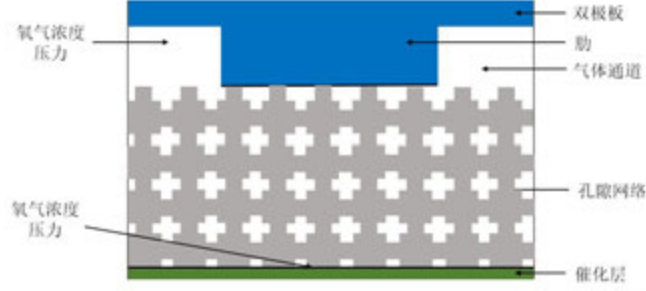


图 3 气体扩散层规则网络孔隙网络模型

2 孔隙网络物质传输模拟

2.1 氧气运输

假设高温质子交换膜燃料电池阴极通道与大气相连，扩散的反应气体为氧气。气体进口，即气体通道与 GDL 的界面孔（如图 3 所示），压力为一个大气压；气体出口，即 GDL 与 CL 的界面孔，此时氧气的摩尔分数为 1%。

氧气在气体扩散层中以扩散的方式运输。每个孔隙都服从质量守恒定律：

$$Q_{gi} = \sum_{j=1}^{N_g} n_{g,ij} = 0 \quad (2)$$

其中 Q_{gi} 为孔隙 i 的氧气质量的增量， N_g 为孔隙 i 的喉道配位数， $n_{g,ij}$ 为孔隙 j 到孔隙 i 的氧气扩散通量，可以表示为：

$$n_{g,ij} = g_{g,ij}(x_{g,j} - x_{g,i}) \quad (3)$$

其中， $g_{g,ij}$ 为孔隙 j 到孔隙 i 的扩散传导率（实际为喉道与两个半孔隙串联后的扩散传导率）， $x_{g,j}$ 与 $x_{g,i}$ 分别为孔隙 j 与孔隙 i 中氧气的摩尔浓度。孔隙与喉道的扩散传导率为：

$$g_g = \frac{D_{O_2} A_{g,e}}{L_{g,e}} \quad (4)$$

其中， D_{O_2} 为氧气扩散系数（此处将 Kundsens 扩散效应考虑在内）， $A_{g,e}$ 为孔或喉的截面积， $L_{g,e}$ 为元素长度。通过气体扩散层的氧气通量为边界处喉道的扩散通量之和。气体有效扩散系数可以表示为：

$$D_{\text{eff}} = \frac{H_{\text{GDL}}}{C_{\text{in},O_2} - C_{\text{out},O_2}} \frac{N_{O_2}}{A_{\text{GDL}}} \quad (5)$$

其中， H_{GDL} 为气体扩散层的厚度， N_{O_2} 为氧气通过气体扩散层的通量， C_{in,O_2} 与 C_{out,O_2} 分别为氧气进口与出口的摩尔浓度， A_{GDL} 为气体扩散层的面积。

2.2 磷酸溶液入侵算法

高温质子交换膜燃料电池中膜和催化层中的离子传导依赖于磷酸。由于物质运输，磷酸会从催化层溢出穿过气体扩散层进入通道中。磷酸溶液在气体扩散层中的入侵过程由毛细力主导，所以采用入侵逾渗算法模拟磷酸溶液的侵入过程。

本文采用分布式等压边界条件。根据给定的气体扩散层与催化层的磷酸溶液覆盖比 f_{ip} 获得饱和度为 1 的喉道，喉道数量为初步团簇的数量。入侵过程的一个时间步，每个团簇侵入一个空的喉或孔（毛细力阈值最小），直到所有团簇均突破气体扩散层或与其他团簇合并为止。毛细力阈值有 Yang-Lapalace 公式决定：

$$P_c = \frac{-2\gamma\cos\theta_g}{R_{ge}} \quad (6)$$

其中， γ 为磷酸溶液的表面张力 N/m， θ_g 为气体运输网络元素接触角， R_{ge} 为气体运输网络元素半径（此处为元素截面正方形边长的 1/2）。磷酸侵入终止时，GDL 网络内液态水含量可以用液相饱和度表示：

$$S = \frac{N_{p,s}}{N_p} \quad (7)$$

其中， N_p 为 GDL 网络的孔隙总数， $N_{p,s}$ 代表饱和度为 1（即液相孔）的孔的数量。

3 结果与讨论

3.1 不同方法构建 GDL 孔隙网络几何特征

根据 X-CT 扫描结果（图 2），GDL 厚度为 275 μm ，宽度为 700 μm ，深度为 500 μm 。本文构建的规则网络，孔隙为规则六面体；晶格间距 L 为 25 μm ；孔隙半径 rp 服从 $[rp_{min}, rp_{max}]$ 的均匀分布，其中， $rp_{min} = 10.4\mu\text{m}$ ， $rp_{max} = 12.4\mu\text{m}$ ；喉道半径 rt 服从均值为 rt_{mean} ，标准差为 rt_{std} 的正态分布，其中 rt_{mean} 为 5 μm ， rt_{std} 为 0.5 μm ，此时的孔隙率与图 2 一致，为 0.76。

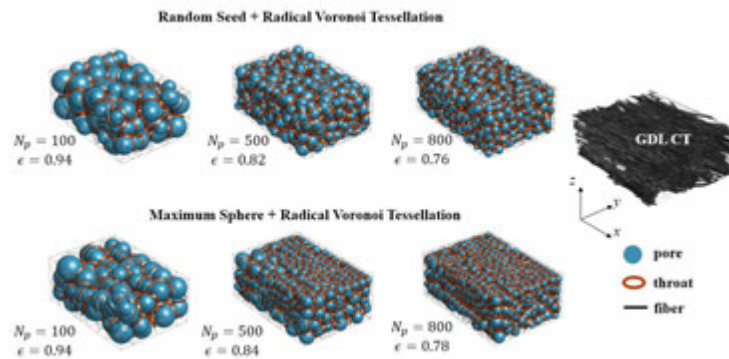


图 4 GDL 的非结构孔隙网络模型形貌

根据 1.2 中描述的算法，RS+RVT 方法与 MS+RVT 方法构建的两种非结构孔隙网络模型如图 4 所示，其中，球体代表孔隙，圆柱体代表连接孔隙的喉道。很明显，MS+RVT

方法构建的网络的孔隙位置排列分布与 RS+RVT 方法具有明显差距,前者更符合图中所示真实碳纸的孔隙排列。当孔隙数量从 100 增加到 800 时,两种网络的孔隙率从 0.94 分别降到 0.76 与 0.78。当孔隙数量相同时,RS+RVT 方法构建的孔隙网络孔隙率小于根据 MS+RVT 方法构建的孔隙网络。为了与图 2 所示的孔隙率(0.76)一致,RS+RVT 方法取 800 个孔隙,MS+RVT 方法取 900 个孔隙。

本文构建的 GDL 非结构的孔隙网络特征如图 5 所示。结果表明,RS+RVT 方法构建的网络孔隙半径分布区间为[5 40] μm , 集中分布在 15-35 μm , 孔隙半径分布峰值在 25 μm 附近;喉道半径分布区间为[0 40] μm , 其中,半径在 25 μm 之内的涵盖了超过 90% 的喉道数。通过 X-CT 获得的 PNM 孔隙半径分布在 15-45 μm , 绝大多数分布在 15-35 μm , 孔隙半径分布峰值在 23 μm 附近;喉道半径分布在 0-40 μm , 同样的,半径在 25 μm 之内也涵盖了超过 90% 的喉道数量。三种 GDL 孔隙网络构建方法的结构参数如表 2 所示。

通过比较两种方法构建的 GDL 非结构孔隙网络的孔喉半径分布图可以发现,两者的孔喉半径分布高度相似。而 GDL 的规则网络明显低估了喉道半径。

表 2 三种 GDL 孔隙网络构建方法的结构参数

参数	孔隙数量	喉道数量	平均孔隙半径 [μm]	平均喉道半径 [μm]
规则网络	6160	17920	11.4	5
RS+RVT	800	5699	24.48	10.92
MS+RVT	900	6181	23.6	10.72

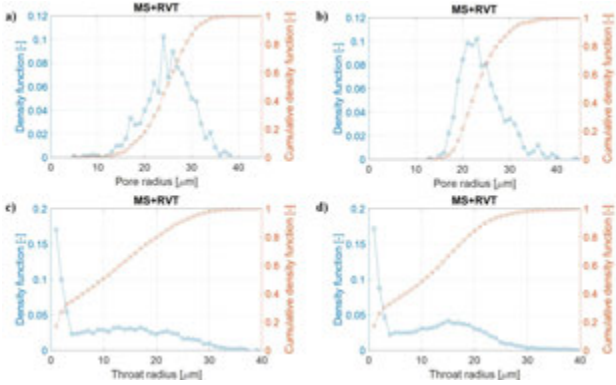


图 5 非结构孔隙网络孔喉半径分布

3.2 GDL 磷酸侵入

图 6 展示了 GDL/CL 界面磷酸覆盖率为 0.25 时,两种 GDL 的非结构网络的磷酸从开始侵入到侵入完结的过程。可以看出,当磷酸覆盖率为 0.25,液相侵入结束时,RS+RVT 方法获得的孔隙网络液相饱和度大于 MS+RVT 方法。

图 7 展示了应用三种重构的 GDL 孔隙网络模型获得的 GDL/CL 界面磷酸覆盖率对 GDL 孔隙网络液相饱和度的影响。可以看出,随着磷酸覆盖率的增加,应用三种方法构建的 GDL 网络的液相饱和度均增加。然而规则网络的液相饱和度随磷酸覆盖率的变

化更明显并且远远大于非结构网络（RS+RVT，MS+RVT），这可能是由于建立的规则 GDL 网络对喉道半径的低估（如表 2 所示）以及 GDL/CL 边界喉道总数的高估。GDL 的规则网络的喉道半径均小于孔隙半径，在本文所设亲水孔隙的条件下，液态水优先侵入半径更小的喉道，周围可侵入喉道均被磷酸占据时，方可侵入半径更大的孔隙。这造成了液态团簇的集中式扩大，导致更高的液相饱和度。边界喉道总数越大，同样的液相覆盖率先下磷酸的注入点个数增加，导致液相饱和度的增大。

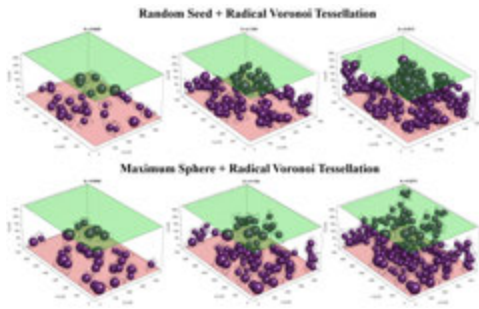


图 6 磷酸侵入 GDL 非结构孔隙网络模型
(GDL/CL 界面磷酸覆盖率为 25%)

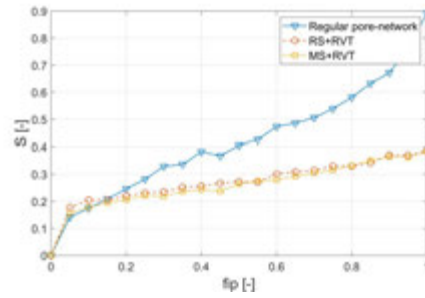


图 7 GDL/CL 界面覆盖率先对液相饱和度的影响

两种非结构孔隙网络的液相饱和度偏差较小。并且 RS+RVT 方法构建的网络液相饱和度整体略高于 MS+RVT 方法。根据上述两者的孔喉半径分布高度相似，我们把这个现象归咎于 MS+RVT 方法构建的网络具有的各向异性特征。可以发现，GDL 各向异性的忽略会导致液相饱和度的高估。

3.3 GDL 氧气扩散

GDL/CL 界面磷酸覆盖率为 25%，磷酸侵入完结时，MS+RVT 方法获得的孔隙网络内归一化氧气压力分布如图 8 所示。其中，紫色代表液相饱和度为 1 的孔，液相孔氧气压力为零。氧气压力沿 z 轴负方向（即氧气扩散方向）降低，归一化氧气压力主要分布在 0.2-0.8 之间，整体分布较为均匀。

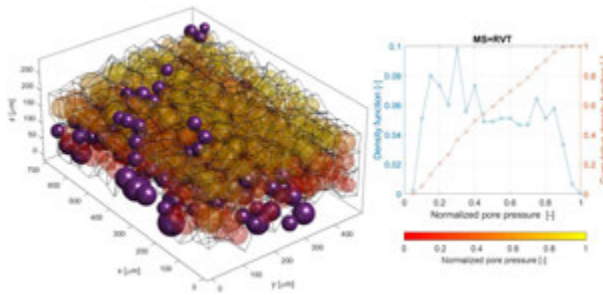


图 8 液相侵入完结后的孔隙网络氧气压力归一化分布
(MS+RVT)

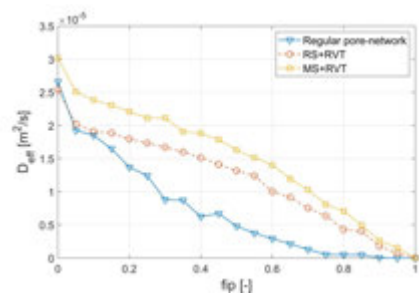


图 9 GDL/CL 界面覆盖率先对氧气有效扩散系数的影响

图 9 所示为 GDL 三种孔隙网络的 GDL/CL 界面磷酸覆盖率对氧气有效扩散系数的影响。当 f_{ip} 从 0 变化到 1 时,三种孔隙网络的氧气有效扩散系数均降低,并且 MS+RVT 方法得到的氧气有效扩散系数大于 RS+RVT 方法大于规则网络。这个大小关系与液相饱和度相反,此时三种孔隙网络的氧气有效扩散系数均有较大差距。传统的规则孔隙网络与随机生成的孔隙网络分析 GDL 内的两相物质输运均会导致氧气有效扩散系数的低估。

4 总结

1. 本文基于 CT 重构获得的气体扩散层三维形貌特征,开发了最大球法 (MS) 与根沃罗诺伊空间分割 (Radical Voronoi Tessellation, RVT) 相结合的 GDL 孔隙网络构建方法,该方法能够更加真实的反映碳纸的微观孔隙结构。
2. 利用入侵逾渗算法与氧气扩散理论分析了磷酸覆盖率对网络液相饱和度以及氧气有效扩散系数的影响。比较了通过规则孔隙网络、随机方法构建的孔隙网络与能反映 GDL 真实结构的孔隙网络获得的物质输运参数之间的差异。
3. GDL 各向异性的忽略会导致空隙网络液相饱和度的高估。
4. 根据三种结构的孔隙网络两相输运模拟结果可知,传统的规则孔隙网络与随机生成的孔隙网络均会导致网络液相饱和度的高估以及氧气有效扩散系数的低估。

致谢

感谢马强博士碳纸 X-Ray Computed Tomogram 测试的技术支持和无私讨论,本研究由国家自然科学基金 (52106200) 和江苏大学高级人才研究基金 (21JDG026) 资助。

参考文献

- [1] H. Sun, C. Xie, H. Chen, S. Almheiri, A numerical study on the effects of temperature and mass transfer in high temperature PEM fuel cells with ab-PBI membrane[J]. Applied Energy, 2015, 160:937–944.
- [2] T. J. Jaber, R. Jaralla, M. A. Sulaiman, K. Bourouni, Numerical Study on High Temperature PEM Fuel Cell (HTPEMFC) [J]. International Conference on Thermal Engineering 2017.
- [3] L. Xia, M. Ni, Q. He, Q. Xu, C. Cheng, Optimization of gas diffusion layer in high temperature PEMFC with the focuses on thickness and porosity[J]. Applied Energy, 2021,300: 117357–117368.
- [4] K. Scott, S. Pilditch, M. Mamlouk, Modelling and experimental validation of a high temperature polymer electrolyte fuel cell[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37:1245–1259.
- [5] M. Fazeli, J. Hinebaugh, A. Bazylak. Investigating Inlet Condition Effects on PEMFC GDL Liquid Water Transport through Pore Network Modeling[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(7):661-668.
- [6] R. Wu, X. Zhu, Q. Liao, H. Wang, Y. Ding, J. Li, D. Ye. Determination of oxygen effective diffusivity in porous gas diffusion layer using a three-dimensional pore network model[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(24):7394-7403.
- [7] F. Li, W. Wu, S. Wang. Pore network simulations of liquid water and oxygen transport in gas diffusion

- layers with spatially variable wettability[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506(11):230207-230217.
- [8] J. Pauchet, M. Prat, P. Schott, S. Kuttanikkad. Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer: Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37(2):1628-1641.
 - [9] B. Straubhaar, J. Pauchet, M. Prat. Pore network modelling of condensation in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 102:891-901.
 - [10] P. K. Sinha. C Wang. Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of apolymer electrolyte fuel cell[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(4):1081-1091.
 - [11] T. G. Tranter, J. T. Gostick, A. D. Burns, W. F. Gale. Pore Network Modeling of Compressed Fuel Cell Components with OpenPNM [J]. *Fuel Cells*, 2016, 16(4):1-12.
 - [12] A. K. C. Wong, R. Banerjee, A. Bazylak. Tuning MPL Intrusion to Increase Oxygen Transport in Dry and Partially Saturated Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(7):3009-3019.
 - [13] J. Hinebaugh, J. Gostick, A. Bazylak. Stochastic modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers – Part 2: A comprehensive substrate model with pore size distribution and heterogeneity effects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(24):15872-15886.
 - [14] M. Aghighi, M. A. Hoeh, W. Lehnert, G. Merle, J. Gostick. Simulation of a Full Fuel Cell Membrane Electrode Assembly Using Pore Network Modeling[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(5):384-392.
 - [15] M. Aghighi, J. Gostick. Pore network modeling of phase change in PEM fuel cell fibrous cathode[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017, 47:1323–1338.
 - [16] P. Carrere, M. Prat. Liquid water in cathode gas diffusion layers of PEM fuel cells: Identification of various pore filling regimes from pore network simulations[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 129: 1043-1056.
 - [17] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, M. D. Pritzker. Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1):277-290.
 - [18] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, N. Mayer. Two-phase flow and evaporation in model fibrous media Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 258-268.
 - [19] S. Mayank, J. T. Gostick, S. Marc. Virtual Liquid Water Intrusion in Fuel Cell Gas Diffusion Media[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(7):553-563.
 - [20] J. T. Gostick. Random Pore Network Modeling of Fibrous PEMFC Gas Diffusion Media Using Voronoi and Delaunay Tessellations[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(8):731-743.
 - [21] H. Dong, M. Blunt. Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images[J]. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2007, 80(3):036307 .

二氧化碳注入咸水层过程中盐析出实验研究

吉天成, 姜培学, 胥蕊娜*

(热科学与工程教育部重点实验室, 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

(Tel: 010-62792294, Email: ruinaxu@tsinghua.edu.cn)

摘要: 二氧化碳(CO_2)咸水层地质封存过程中, 注入的 CO_2 不断蒸发地层水的水分, 地层水中盐析出, 降低地层孔隙度和渗透率, 影响 CO_2 可注入性。然而, 不同 CO_2 流速对不同渗透率岩心中盐的分布和运移行为以及对渗透率的影响规律尚不清晰。本文通过岩心尺度实验研究不同 CO_2 注入速率、岩心渗透率、异质性对盐析出行为的影响。结果表明, 对于高渗透率岩心, CO_2 注入速率较小时盐在注入端聚集, 岩心渗透率降低较多而孔隙度变化较小; CO_2 注入速率较大时盐在岩心均匀析出。对于低渗透率岩心, CO_2 注入后析出的盐更易堵塞孔隙导致渗透率降低。对于异质性岩心, 低 CO_2 注入速率下盐主要在异质性岩心低渗部分的前端以簇状多晶结构析出; 高 CO_2 注入速率下盐主要在低渗岩心中以树突状多晶结构析出。本研究为解释 Aquistore 井筒内观测的盐析现象提供了有力支撑。

关键词: CO_2 地质封存, 盐析出, 毛细回流, 蒸发, 渗透率

0 前言

二氧化碳捕集、利用与封存(CCUS)技术是实现我国“双碳”目标的托底性技术^[1], 其中深部咸水层 CO_2 封存是实现大容量 CO_2 地质封存最为可行的技术。咸水层 CO_2 地质封存过程中, 由于大量 CO_2 的持续注入, 盐溶液中的水分不断蒸发并被 CO_2 带走, 盐溶液浓度逐渐增大, 最终达到过饱和, 导致盐的析出。盐在孔隙中不断积累, 从而减小储层的孔隙度和渗透率, 最终影响 CO_2 的注入性, 严重情况下可能发生完全堵塞的现象, 威胁 CO_2 封存的长期安全性。盐析出的问题已对现有 CO_2 地质封存项目产生危害。Baumann 等人采用脉冲中子(PNG)测井技术确定了 Ketzin 储层中长达 1 米的盐析出区域^[2]。 CO_2 注入 Snøhvit 储层的早期阶段, Grude 等人通过分析压降数据发现了注入井周围存在一个低渗透率的区域带, 这归因于盐的析出^[3]。随着测井技术的提高, Stephen 等人^[4]将摄像机置入注入井中, 清晰地拍摄到了 3000 米以下的注入井的壁面析出大量的盐, 目标储层内的盐析出已被确定为有可能在 CO_2 注入操作中造成地层损害。在实验室研究方面, 很多学者对岩心柱进行实验研究, 发现盐的析出导致岩石的孔隙度和绝对渗透率都减小^[5-9]。Kim 等^[10]和 Miri 等^[11]采用微流控可视化实验研究了 CO_2 注入下盐的析出行为, 并在孔隙尺度上揭示了盐析机理。数值模拟方面, 学者们采用数值模拟软件(例如 TOUGH2/ECO2N 等)研究发现盐析出主要出现在注入井附近^[6,12,13]。到目前为止, 尽

管很多学者对多孔介质中盐析出问题做了较多的研究,但是对比现有的研究可以发现,关于盐析出还有一些疑问尚未解决,甚至不同学者之间对于同一个问题得出截然相反的结论。这些问题和分歧在 Miri 等^[14]的综述文章中有了较好的归纳和比较,其中最为突出的是 CO₂ 的流速对盐析出的影响规律, Ott 等^[15]和 Wang 等^[8]得出了截然相反的观点。Ott 等^[15]研究了两种流量下(2.2 和 4.4 ml/min)的盐析实验,发现两种情况的绝对渗透率降低,但 CO₂ 的有效渗透率却增大了。另一方面, Wang 等^[8]的实验结果却发现盐析后 CO₂ 的有效渗透率减小到初始的一半。盐的析出将减小岩心绝对渗透率已成为共识,但是盐的析出对有效渗透率的影响研究较少,已有的研究的结论还不统一。盐的析出使得岩心的绝对渗透率减小,但是其有效渗透率不一定减小,因为在随着水分的不断蒸发,多孔介质中将提供更多 CO₂ 的通道,使得 CO₂ 的有效渗透率可能增大。CO₂ 流速对盐析后岩心的有效渗透率的影响认识还不清楚,不同流速下盐的分布和运移行为对渗透率的影响机理需要进一步研究。

实际地层是非均质性的,不同深度的孔隙度和渗透率有较大不同。加拿大的 Aquistore 研究项目是 SaskPower 边界大坝综合碳捕集与封存(CCS)示范项目的一部分。CO₂ 从 3400 米深的井中通过 4 个不同渗透率的射孔带注入储层。如图 1 所示,在注入井内拍摄的图像表明,注入井内分布有最多盐的地方是在低注入性区域的射孔处。盐水在不同渗透率储层中的回流机理目前尚不清楚,不同渗透率岩心以及异质性对盐析出的影响规律的认识不够清晰。

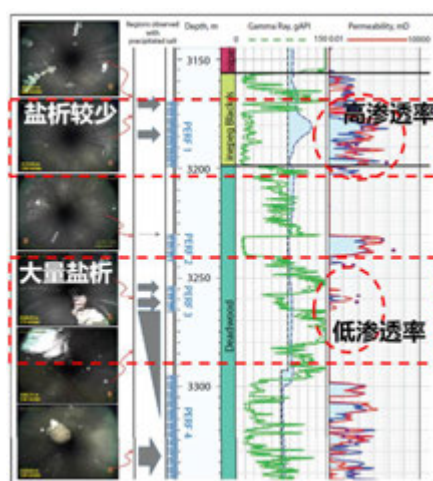


图 1 加拿大 Aquistore 项目与盐析相关的咸水层的深度与物理特性。不同深度拍摄的图像显示在左侧,红色箭头表示它们的位置。灰色形状代表盐析出的位置,形状大小表示盐析多少^[16]。红色虚线框分别表示高渗透率区域盐析较少,低渗透率区域大量盐析。

综上所述可以发现,不同 CO₂ 流速对不同渗透率岩心和异质性岩心中盐的分布和运移行为以及对渗透率的影响规律尚不清晰。本文采用核磁共振可视化实验系统,对不同 CO₂ 注入速率,不同渗透率岩心,异质性岩心对盐的析出行为的影响进行了研究,从而揭示了注入速率、岩心渗透率、异质性对盐析的影响规律。

1. 实验系统和方法

1.1 实验系统

本实验系统由本课题组已有的核磁共振可视化实验系统改造而来^[17,18]。实验系统如图 2 所示，包括液相注入模块、气相注入模块、实验段模块（岩心夹持器）、核磁共振测量模块和围压加热循环模块。液相注入模块主要由双柱塞柱塞泵（SSI/Laballiance Series 1500）、压力变送器（横河川仪 EJA400A）、质量流量计（Bronkhorst M12）以及配套管线组成。气相注入模块由 ISCO 柱塞泵（Teledyne Isco, Model A500D）、压力变送器（横河川仪 EJA400A）、质量流量计（Bronkhorst M12）以及配套管线组成。实验段模块由实验样品（岩心（异质性岩心由 2 块岩心沿轴线切开后组合而成）、岩心夹持器、压差变送器（横河川仪 EJA110E）以及进出口测温探头（PT100 四线制铂电阻）组成。核磁共振测量模块采用纽迈科技核磁共振仪（Niumag, MesoMR23-060H-I, 21.3MHz, 0.5 ± 0.05 T），本实验主要采用 CPMG 序列和 HSE 序列。CPMG 序列用来测量和表征岩心平均含水饱和度和孔隙分布。对于相同的岩心，当完全饱满含核磁信号的流体时，核磁共振信号强度为 I_{sat} ，此时溶液饱和度为 1；当岩心内的流体未饱满时，测得其信号量为 I ，则此时岩心内溶液饱和度可表示为 $S=I/I_{sat}$ 。另外，核磁共振信号的弛豫特性 T_2 谱可反映多孔介质内的孔隙分布特征，根据核磁理论知识^[19,20]，弛豫时间越长，其表示的孔径越大。通过采用外加梯度场的 HSE 序列可测量岩心沿程的切片含水饱和度，用于表征信号的空间分布。围压加热循环模块的作用是给实验段岩心提供环压，以防止流体从岩心和夹持器内壁的间隙流过，本实验中控制内外压差为 1MPa，另一个作用是给实验段提供实验所需的温度，这部分主要由循环油泵、油路背压阀（Tescom-6000psi）、加热罐及控制系统、压力变送器和储油罐组成。

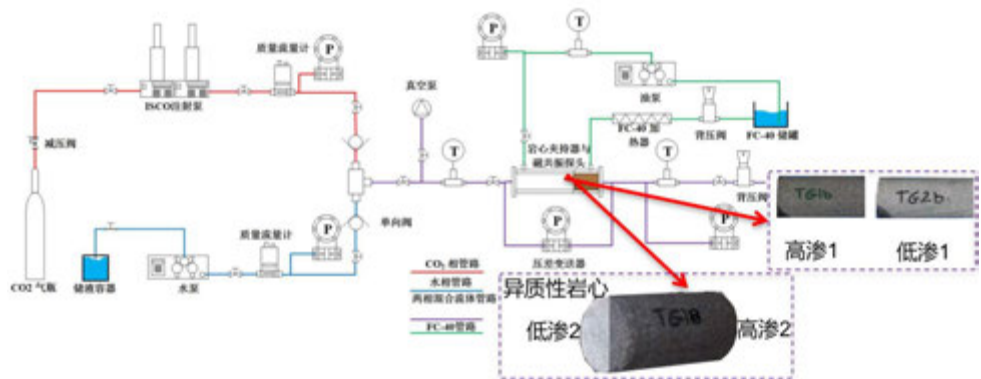


图 2 核磁共振可视化实验系统示意图

1.2 实验段岩心与实验流体

本研究的岩心采用来自加拿大 Aquistore CO₂ 封存项目^[4]Deadwood 储层采出的岩心。其中 2 块岩心来自地下 3305m 的高渗透率的区域（命名为高渗 1，高渗 2），2 块岩心来自低渗透率的区域（命名为低渗 1，低渗 2）。岩心的基本物理性质如表 1 所示。对高渗 2 和低渗 2 岩心的 SEM 表征表明，岩心的主要组分为石英（图 3）。

表 1 加拿大 Aquistore 项目采出岩心的基本物性

样品	长度（mm）	直径	孔隙度	渗透率
----	--------	----	-----	-----

	(mm)			
高渗 1	51.24	24.67	10.35%	0.20 D
高渗 2	51.20	25.20	14.20%	0.16 D
低渗 1	58.64	25.24	2.94%	7 μD
低渗 2	54.39	25.23	4.00%	18 μD

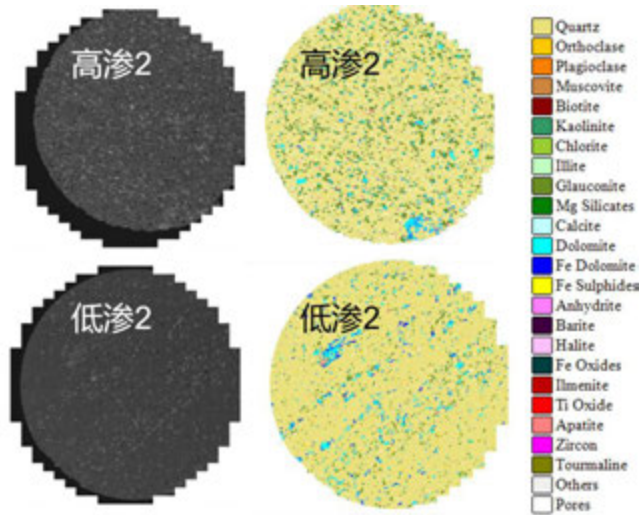


图 3 Aquistore 项目采出的 2 块岩心的 SEM 图像

实验采用的 CO₂ 是纯度为 99.99% 的 CO₂。盐溶液采用高纯氯化钠晶体和去离子水配制的质量分数为 20% 的氯化钠溶液。因为氯化钠几乎不溶于无水乙醇，并且无水乙醇含有氢元素，可被核磁共振仪测量，故采用无水乙醇（优级纯 99.8%）来测量岩心的绝对渗透率以及表征岩心盐析前后的含氢信号量与孔径分布，从而计算出盐析前后的孔隙率和盐的空间分布等信息。围压模块工质采用 Fluorinert 公司的 FC40 氟油，因其不含氢信号，对核磁共振测量无影响。

1.3 实验过程与实验工况

实验过程分为两个阶段，第一个阶段为 CO₂ 注入和盐分的析出过程（干燥过程）。干燥过程的实验工况如表 2 所示，工况 1-6 研究了 CO₂ 注入速率对盐析的影响，工况 7 研究了岩心渗透率对盐析的影响，工况 8-9 研究了 CO₂ 注入速率对异质性岩心盐析的影响。根据注井和地层参数，可估算出靠近注入井附近的毛细数约为 4.5×10⁻⁶，Aquistore 项目注入井射孔处最大毛细数为 1.02×10⁻⁵。本文设计的 CO₂ 注入速率基本符合实际地层流动状态。干燥过程首先将岩心放入干燥箱完全干燥，后抽真空并饱和质量分数为 20% 的氯化钠溶液，将饱和氯化钠溶液的岩心装入夹持器，加围压并升温到所需温度，用核磁共振仪的 CPMG 和 HSE 序列测量初始饱和参数。根据不同的设计工况流量参数注入 CO₂，进行干燥过程，并每隔一段时间测量干燥过程岩心的残余信号量和盐溶液的沿程分布，并用压差变送器测量干燥过程的压差变化，核磁信号量不再减小则判定为岩心中

的溶液完全蒸发，干燥过程实验结束。

表 2 干燥过程实验工况表

样品	工况	T/°C	P/MPa	Q/(ml/min)	毛细数 Ca	干燥时间
高渗 1	1	50	10	3.69	8.22×10^{-7}	34 h 30 min
	2			3.69	8.22×10^{-7}	11 h 38 min
	3			9.87	2.19×10^{-6}	6 h 11 min
	4			19.74	4.38×10^{-6}	4 h 13 min
	5			32.07	7.13×10^{-6}	2 h 40 min
	6			46.87	1.04×10^{-5}	2 h 17 min
低渗 1	7			0.44	3.32×10^{-7}	7 h 51 min
高渗 2 与 低渗 2 组 合	8			9.87		7 h 9 min
	9			44.28		8 h 22 min

注：毛细数 $Ca=v\mu/\sigma$ ，其中 v 为 CO_2 流速， μ 为 CO_2 粘度， σ 为表面张力

第二个阶段为盐的溶解过程，用于测量盐析前后的渗透率和表征盐的分布位置。溶解过程首先将干燥过程完全盐析后的岩心进行抽真空并饱和无水乙醇，将饱和后的岩心重新装入夹持器，用核磁共振仪的 CPMG 和 HSE 序列测量岩心饱满无水乙醇的信号量 (I_s) 和信号量的沿程分布。对整个液相路管线系统进行抽真空，注入无水乙醇填充整个管路系统。注入不同流量下的无水乙醇测量盐析后岩心的绝对渗透率。注入大量去离子水 (大于 150 PV) 开始溶解岩心中的氯化钠固体，核磁信号稳定不变时可认为岩心中的盐已全部溶解，后通过注入大量无水乙醇溶液 (大于 150 PV) 替换岩心中的去离子水，直到核磁信号量几乎没有变化为止。测量盐溶解后的岩心信号总量 (I_d)、信号空间分布和绝对渗透率。最后通过重量法测量溶解后的孔隙率 ϵ_d ，而盐析后岩心的孔隙率 (ϵ_s) 可以用溶解前后核磁信号量 (I_s 和 I_d) 和溶解后孔隙率 (ϵ_d) 求得,即 $\epsilon_s = \epsilon_d \cdot I_s/I_d$ 。对比盐溶解前后岩心的核磁信号空间分布，它们的差值就表示盐在岩心中的分布。

2. 实验结果与分析

2.1 干燥过程不同毛细数对压降的影响

对于工况 1 和 2，干燥过程毛细数较小。工况 1 采用 3.69 ml/min 的 CO_2 流速驱替 34.5 h。刚开始驱替时两相驱替占主导， CO_2 流动通路增大。当液相达到残余水状态至约 500 min 时水分蒸发占主导， CO_2 流动通路进一步增大， CO_2 有效渗透率增大，压差逐渐减小至约 7.5 kPa。后期盐析出占主导，压差稍有回升， CO_2 有效渗透率减小，最后岩心两端压差稳定在约 12.5 kPa (图 4 (a))。工况 2 的 CO_2 先以 3.69 ml/min 的注入速率进行驱替 8.3 小时，岩心两端压差约为 10 kPa。在采用 19.74 ml/min 的 CO_2 注入速率驱替 15 min 后继续采用 3.69 ml/min 的 CO_2 注入速率驱替，此时压差下降为约 4 kPa (图 4(b))。这是因为大流量 CO_2 驱替将岩心中更多的水驱走，岩心含水饱和度下降更快， CO_2 流动通道增加， CO_2 有效渗透率增加，岩心两端压差下降。对于工况 3-6，随着实验工况的毛细数从 2.19×10^{-6} 增加至 1.04×10^{-5} ，实验过程中压差稳定所需时间越短，稳定时的压差越

大（图4（c-f））。

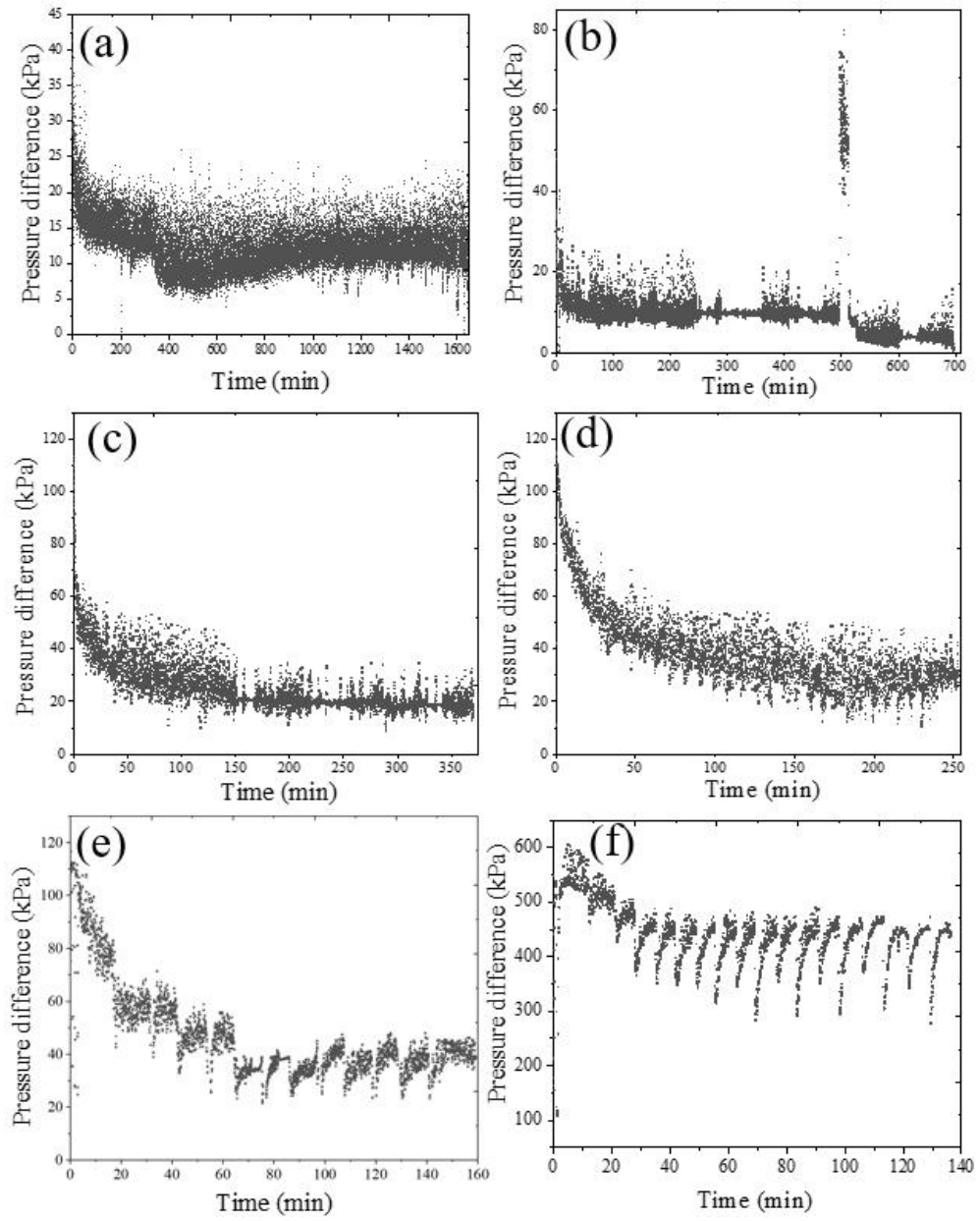


图4 不同毛细数下岩心两端压差随时间的变化 (a)工况1, (b)工况2, (c)工况3, (d)工况4, (e)工况5, (f)工况6

2.2 低毛细数条件下的盐析行为

图5 给出了工况1的 CO_2 低流速驱替过程中, 岩心中的核磁共振 T_2 分布曲线随时间的变化。从 T_2 分布曲线的变化可以发现, 随着水相逐渐被 CO_2 驱替, 磁共振信号中优先减小的是 T_2 值较大的部分。根据磁共振的弛豫理论, 弛豫时间与含水孔隙的尺寸正相关。

这表明驱替过程 CO_2 优先驱替大孔隙中的水，随着饱和度的增大，再依次进入小一些的孔隙。这是因为对于亲水多孔结构，超临界压力 CO_2 相作为非润湿相，优先侵入毛细压力较低的大孔隙中，水相的有效流动通道主要分布于尺寸较小的孔隙中。

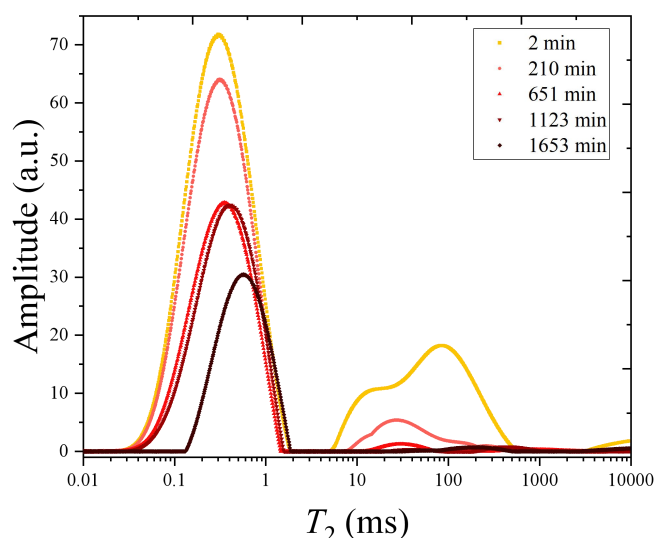
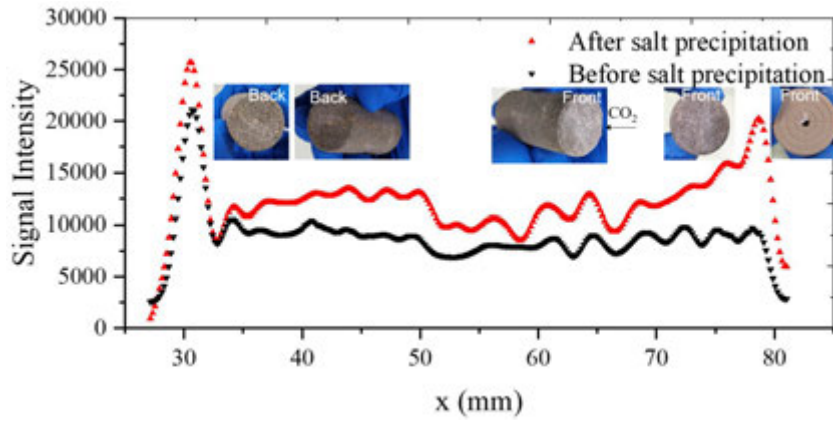
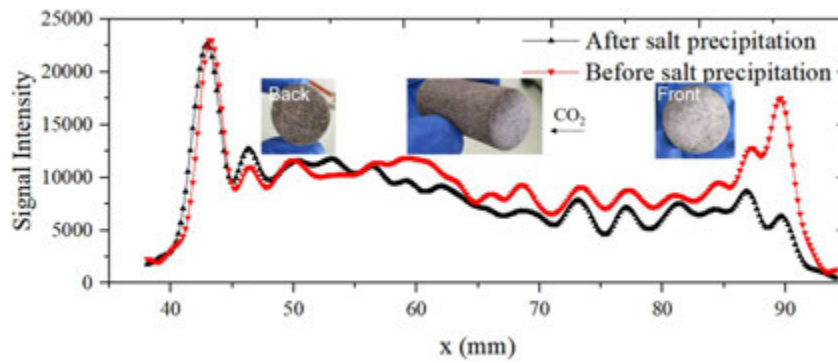


图 5 低毛细数条件下 CO_2 驱替过程中的 T_2 分布曲线变化

图 6 为低毛细数条件的实验结束后岩心中盐分的沿程分布，红色和黑色曲线是盐析前后饱和乙醇的岩心的沿程信号量，信号量之差表征盐的分布。从盐溶解前后的信号分布结果可以看到，盐主要都聚集在岩心前端。图 6 中的插图为盐析后岩心前端和侧壁面的照片，可以看到有大量肉眼可见的盐积累在岩心前端，而后端面几乎没有盐。这是因为当 CO_2 从岩心前端开始注入时，因其湿度最小，水分的蒸发速率较大，注入端水分的蒸发形成溶液的饱和度梯度。当 CO_2 注入流量较小时（毛细数较小），粘性力较小，毛细力占主导地位，粘性力无法克服毛细力，且初期岩心中溶液饱和度较大，溶液连通性较好，在毛细力的驱动下^[14]，岩心饱和度较大的下游溶液会源源不断地通过液膜的连接抽吸到饱和度较小的注入端进行蒸发，析出盐溶质。工况 2 驱替时中间改用大流量驱替 15 min，使得岩心中的水相饱和度更快降低，之后采用小流量时水相能更快蒸干，加速盐的析出。另一方面，由于温度较高，岩心中的溶液蒸发速率较大，回流到前端的溶质来不及在浓度梯度作用下扩散回下游，因此溶质在岩心前端局部析出。岩心前端能看到明显的盐的析出，但实验过程中岩心两端压差没有急剧增大，原因是驱替后岩心中残余的盐的质量较小，而岩心本身孔隙度和渗透率较大，孔喉较大，因此对岩心孔隙度和渗透率的影响较小。



(a) 工况 1 下盐的分布

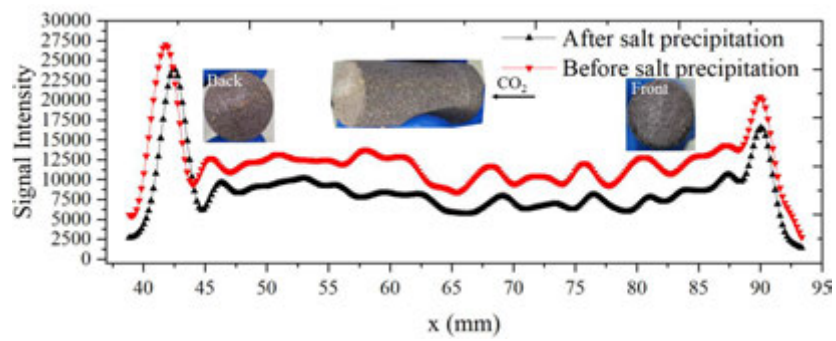


(b) 工况 2 下盐的分布

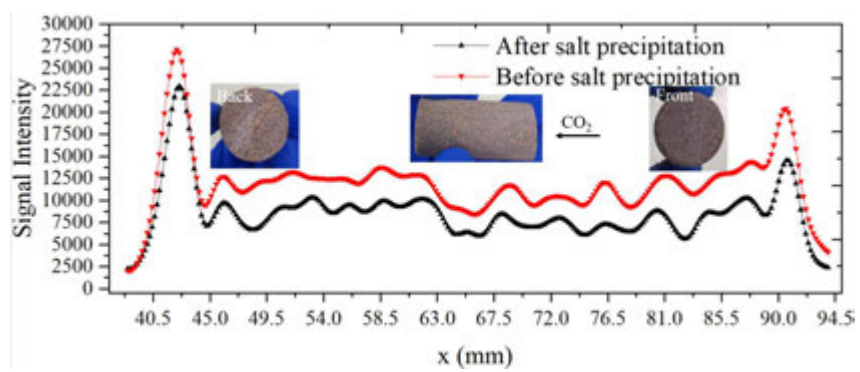
图 6 低毛细数条件的实验结束后岩心中盐分的沿程分布，插图 of 盐析后岩心前后端和侧壁面的照片

2.3 高毛细数条件下的盐析行为

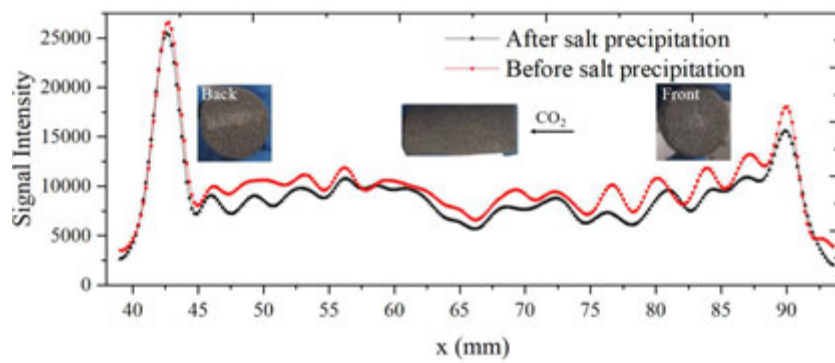
如图 7 所示，工况 3-6 研究了增大 CO_2 注入速率（增大毛细数）对盐析出行为的影响规律。从图 7 盐的空间分布可以看到，盐在空间中分布比较均匀，说明增大毛细数抑制了溶液的回流作用。从插图中可以看出，增大毛细数后，岩心前后端可见少量的盐析出。这是因为较大的毛细数会使粘性力占据主导地位，削弱毛细力的作用，减少了岩心后端的溶液往前端的回流，岩心前端的溶液会在粘性力的作用下被驱替到岩心后端。另一方面，增大注入速率会进一步增加水分蒸发速率，使得溶质扩散的时间进一步缩短，蒸发前沿的溶质无法及时扩散到下游区域，因而盐在岩心中均匀析出。从图 4(c)-(f) 的压降结果可以看到，压降没有出现剧增，而是逐渐减小到较小压力。从工况 3 到工况 6，随着毛细数的逐渐增大，驱替过程中驱走的水更多，蒸发阶段剩余的水更少，蒸发结束后析出的盐更少，盐析前后的沿程信号差异越小。



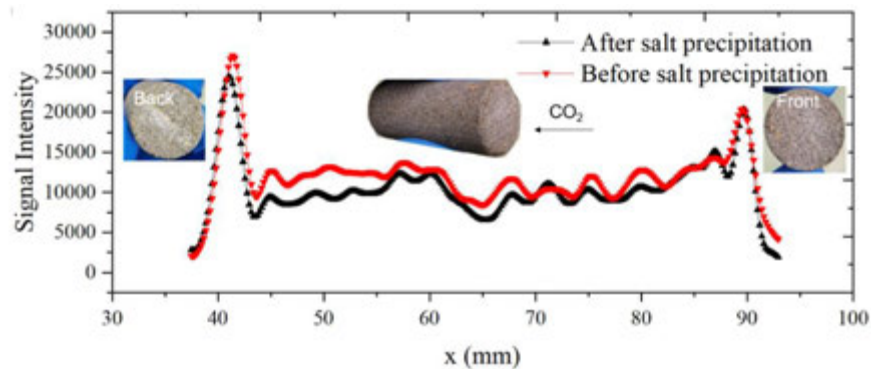
(a) 工况 3 下盐的分布



(b) 工况 4 下盐的分布



(c) 工况 5 下盐的分布



(d) 工况 6 下盐的分布

图 7 高毛细数条件的实验结束后岩心中盐分的沿程分布，插图为对应工况下盐析后岩心前后端和侧壁面的照片

2.4 盐析出对孔隙度和渗透率的影响

图 8 为各工况下盐析后渗透率和孔隙率变化的关系。对于工况 3-6，随着 CO_2 注入量的增加，析出盐的质量越少，孔隙率和渗透率减少得越小，且渗透率和孔隙率的变化基本上成正比例关系。对于大毛细数的工况 5 和 6，尽管少量析出的盐减小了孔隙率，但对岩心渗透率的影响几乎可以忽略不计。对于小毛细数的工况，尽管工况 1 孔隙度的改变小于工况 3，工况 2 孔隙度的改变小于工况 4 和 5，但工况 1 渗透率的降低比工况 3 更大，工况 2 渗透率的降低比工况 4 和 5 更大。这是因为工况 1 和 2 析出的盐都聚集在岩心进口端，而工况 3、4 和 5 析出的盐均匀地分布在岩心中，前者导致岩心的渗透率大大降低。

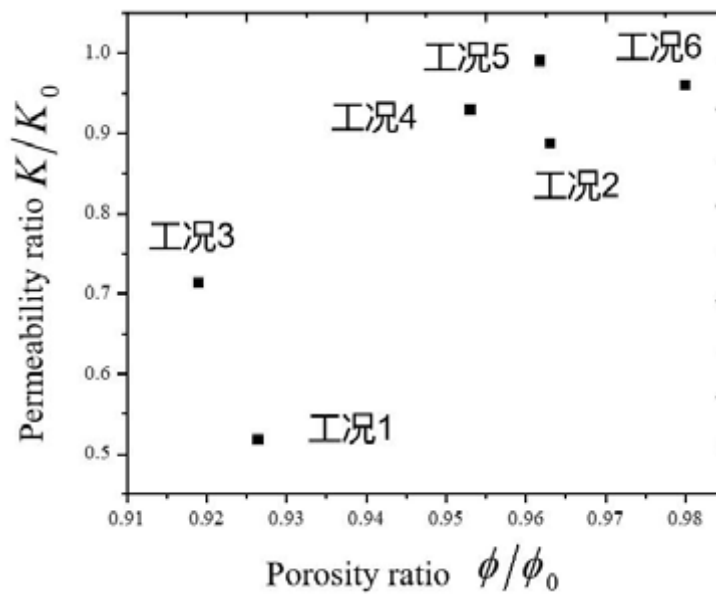


图 8 各工况下盐析后渗透率变化与孔隙率变化的关系

2.5 低渗透率岩心的盐析行为

对于低渗透率的岩心，岩心致密且孔径普遍小于高渗透率的岩心。 CO_2 注入后盐分析出，更易堵塞孔隙，导致压差增加。如图9所示，在低毛细数条件下，岩心两端压差波动增加至约7 MPa。实验结束后观察岩心前后端面，都未见明显盐析，这是因为岩心致密，总体盐析量较少，但通过核磁表征盐的分布表明盐主要在岩心前端析出（图10）。

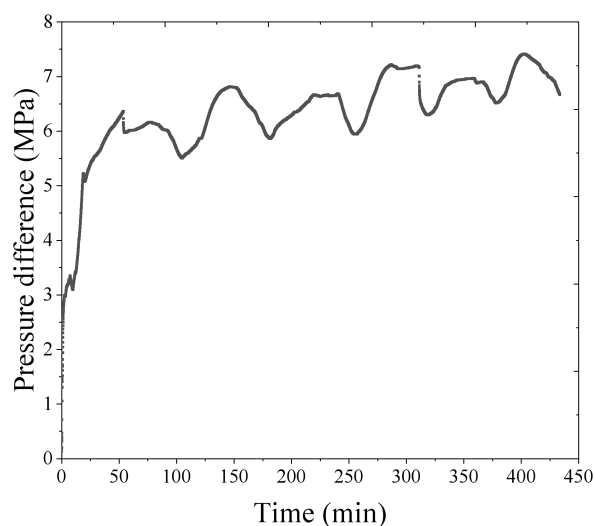


图9 低毛细数下低渗透率岩心两端压差随时间的变化（工况7）

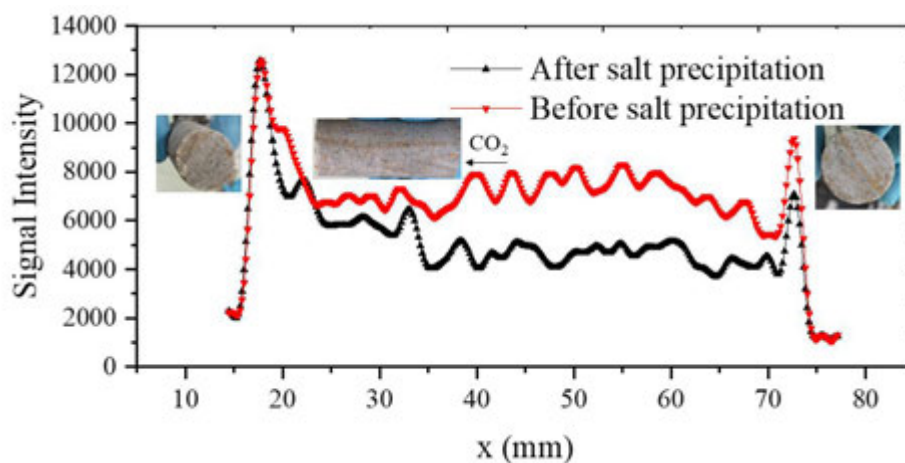


图10 低毛细数条件的实验结束后岩心中盐分的沿程分布，插图为该工况下盐析后岩心前后端和侧壁面的照片

2.6 岩心异质性对盐析的影响

加拿大 Aquistore CCS 项目发现分布有最多盐的地方是在低注入性区域的射孔处，而渗透率高的区域的射孔处盐析较少。为研究异质性对盐析出的影响，将高渗2和低

渗 2 两块岩心分别沿轴线切开，各取一半组成异质性岩心进行实验。如图 11 所示，在低毛细数条件下， CO_2 注入前期压差逐渐降低，在 300 min 时压差稍有增加，之后又回落。在高毛细数条件下， CO_2 在注入 50min 后压差基本稳定在约 370 kPa。

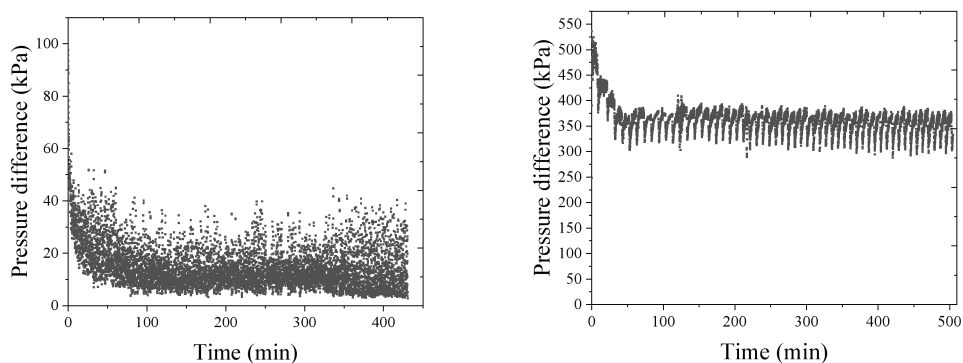


图 11 低毛细数（左）与高毛细数（右）下岩心两端压差随时间的变化

如图 12 所示，通过核磁对盐分分布进行表征，结果表明在低毛细数条件下，盐主要在异质性岩心的前端析出。观察岩心前后端面，发现盐主要在异质性岩心低渗透率部分的前端析出，而异质性岩心高渗透率部分的前端肉眼几乎看不到盐（图 13（c）），与加拿大井筒内观察到的结果一致。此外，异质性岩心后端的低渗透率与高渗透率部分肉眼也几乎看不到盐（图 14（c））。进一步地，在 Nikon 倒置显微镜 20 倍放大倍数下，可以看到盐主要是一层一层地堆叠在异质性岩心低渗透率部分的前端，且盐呈簇状多晶结构（图 13（d-g））。在显微镜下可以观察到高渗透率部分的前端（图 13（a-b））以及低渗透率部分的后端分布有较少量的盐（图 14（a-b）），而高渗透率部分的后端几乎未观察到盐（图 14（d））。这是因为由于孔径越大，毛细阻力越小， CO_2 优先驱替高渗透率部分的溶液。当 CO_2 完全突破高渗透率部分后，大部分残余溶液分布在低渗透率部分（小孔径多孔区域）中。随着 CO_2 的不断注入，残余溶液不断蒸发，由于低渗透率部分毛细力大，异质性岩心的高渗透率部分有部分水在毛细力作用下回流到低渗透率部分中。由于低渗透率部分内 CO_2 流动速率小，粘性力无法克服毛细力，盐水会不断回流到低渗透率部分的前端。另一方面，由于温度较高，岩心中的溶液蒸发速率较大，回流到低渗透率部分前端的溶质来不及在浓度梯度作用下扩散回下游，因此溶质在低渗透率部分的前端局部析出。由于盐主要在低渗透率部分（小孔径多孔区域）的前端析出，在高渗透率部分（大孔径多孔区域）的盐析很少，因此对 CO_2 的流动影响不大，压差最终降低至约 7 kPa（图 11）。

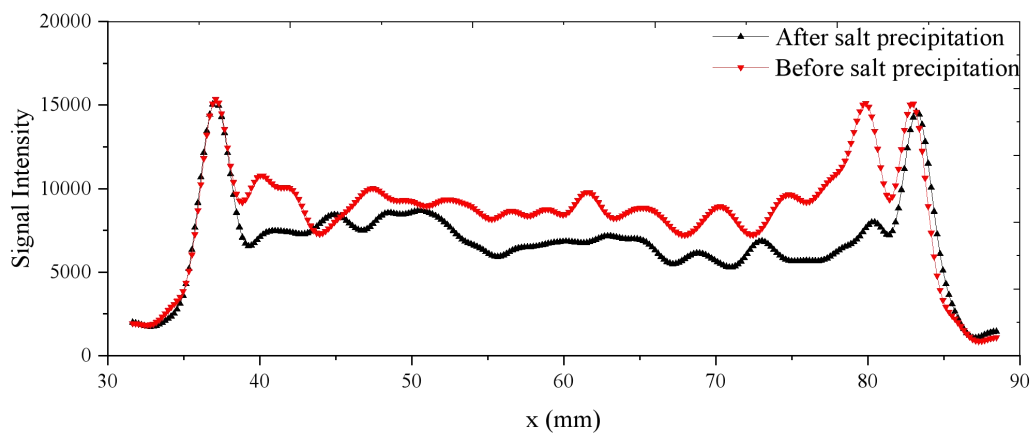


图 12 低毛细数条件的实验结束后异质性岩心中盐分的沿程分布（工况 8）（ CO_2 流动方向同图 6）

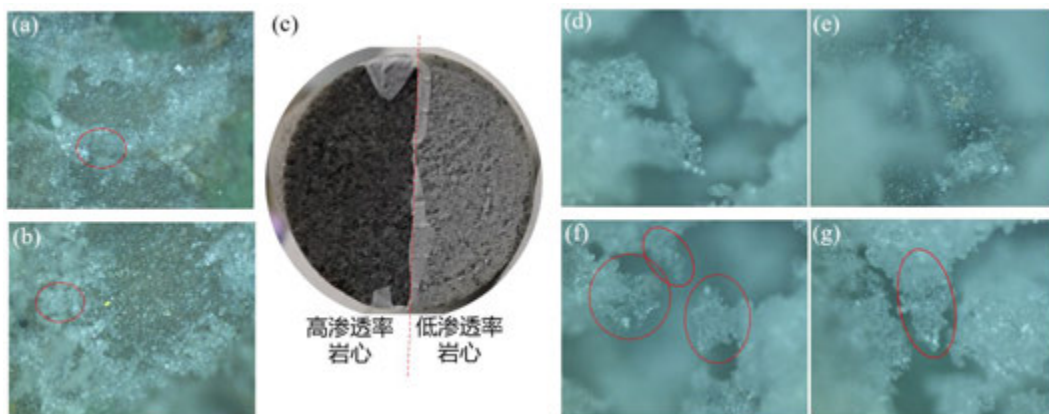


图 13 低毛细数条件的实验结束后异质性岩心前端面盐的分布情况。（a-b）20 倍放大倍数下高渗透率部分前端盐的分布，（c）异质性岩心前端，（d-g）20 倍放大倍数下低渗透率部分前端盐的分布（其中（d）与（c）是同一位置不同聚焦深度下的图像，（d）的聚焦位置为岩石前端面表面上的盐，（e）的聚焦位置为岩石前端面）

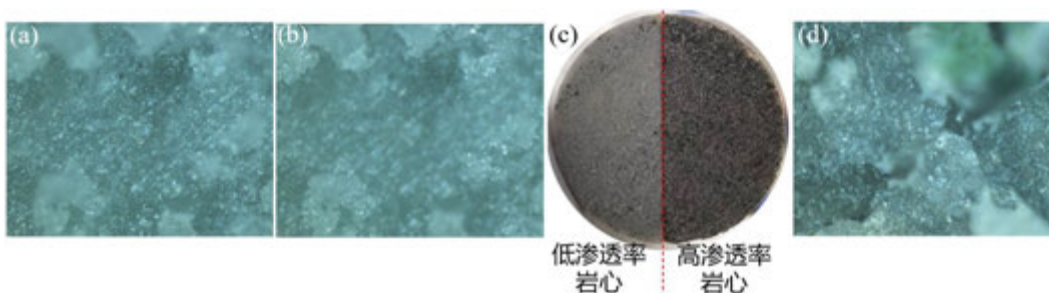


图 14 低毛细数条件的实验结束后异质性岩心后端面盐的分布情况（a-b）20 倍放大倍数下低渗透率部分后端盐的分布，（c）异质性岩心后端，（d）20 倍放大倍数下高渗透率部分后端盐的分布

在高毛细数条件下，盐主要在异质性岩心低渗透率部分的前后端析出，而高渗透率部分的前后端肉眼几乎看不到盐（图 15（c）、图 16（e）），与加拿大井筒内观察到的结果一致。在 20 倍放大倍数下，可以看到在低渗透率部分的前端，盐主要呈树突状多晶结构生长（图 15（d-g））。对于低渗透率部分的后端，盐以树突状多晶结构生长，还有部分未完全长成树突状（图 16（a-d））。在显微镜下可以观察到高渗透率部分前端分布有少量的盐（图 15（a-b）），而高渗透率部分后端几乎未观察到盐（图 16（f-g））。这是因为 CO_2 优先驱替异质性岩心高渗透率部分的溶液。当 CO_2 完全突破高渗透率部分后，大部分残余溶液分布在低渗透率部分（小孔径多孔区域）中。由于低渗透率部分毛细力大，在 CO_2 驱替过程中高渗透率部分有部分水会回流到低渗透率部分中。考虑到毛细数较大，低渗透率部分内毛细力也无法克服粘性力。另一方面，随着 CO_2 的注入速率增大，水分蒸发速率增大。蒸发前沿的盐溶质无法及时扩散到下游区域，因而盐在前后端均有析出。

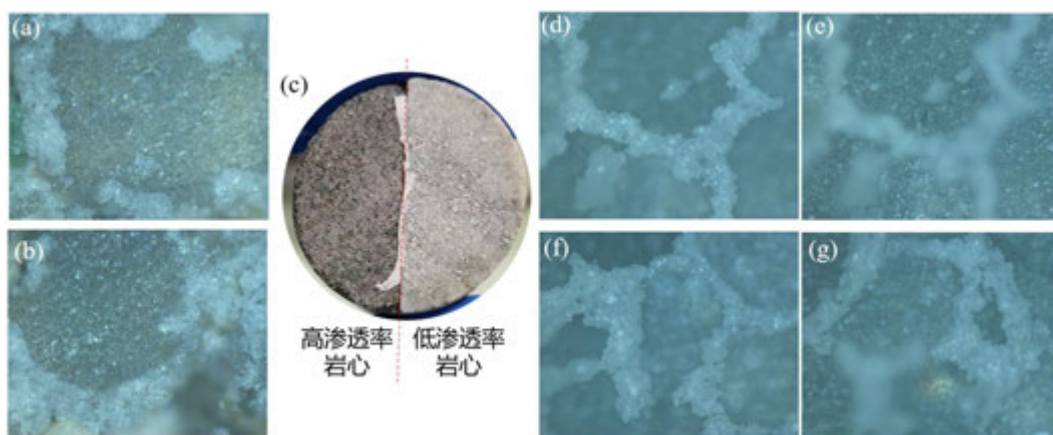


图 15 高毛细数条件的实验结束后异质性岩心前端面盐的分布情况。（a-b）20 倍放大倍数下高渗透率部分前端盐的分布，（c）异质性岩心前端，（d-g）20 倍放大倍数下低渗透率部分前端盐的分布（其中（d）与（e）是同一位置不同聚焦深度下的图像，（d）的聚焦位置为岩石前端面表面上的盐，（e）的聚焦位置为岩石前端面）

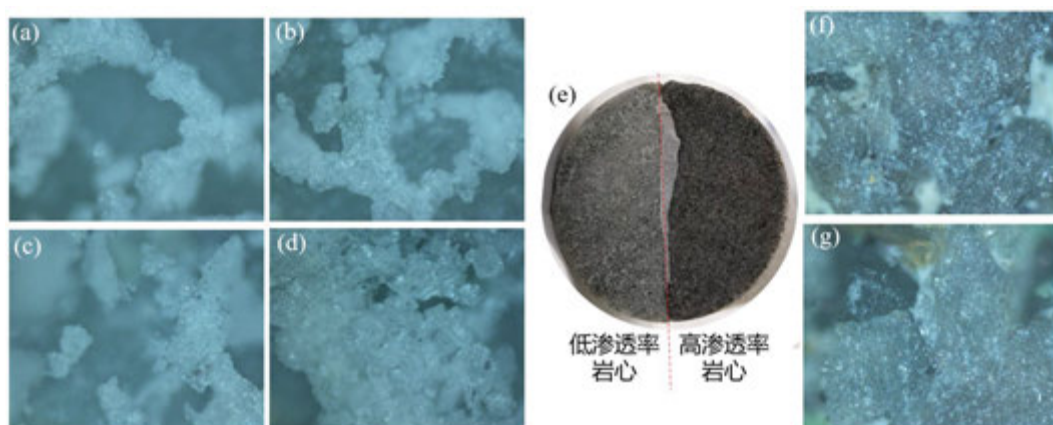


图 16 高毛细数条件的实验结束后异质性岩心后端面盐的分布情况。（a-d）20 倍放大倍数下低渗透

率部分后端盐的分布, (e) 异质性岩心后端, (f-g) 20 倍放大倍数下高渗透率部分后端盐的分布

3. 结论

本文开展了岩心尺度核磁共振可视化实验研究, 研究了 CO_2 注入速率, 岩心渗透率、异质性对盐析出行为的影响规律, 揭示了 CO_2 注入速率对溶液和盐的运移规律, 以及盐析对孔隙度和渗透率的影响规律。结果表明, CO_2 注入速率与异质性共同影响盐空间分布。对于高渗透率岩心, 毛细数较小时, 毛细回流较明显, 较高温度下水的蒸发速率较大, 溶质扩散不及时, 因此盐不断在注入端积累、聚集, 岩心渗透率降低较多而孔隙度变化较小; 毛细数较大时, 溶液所受到的粘性力能够克服毛细力, 溶液无法向干燥前沿补充, 盐在岩心中均匀析出, 岩心渗透率和孔隙度均有降低。对于低渗透率岩心, CO_2 注入后析出的盐分更易堵塞孔隙, 导致渗透率降低, 在低毛细数下盐主要在岩心前端析出。对于异质性岩心, 在低毛细数条件下, 盐主要在异质性岩心低渗透率部分的前端以簇状多晶结构析出; 在高毛细数条件下, 盐主要在低渗透率部分以树突状多晶结构析出, 在高渗透率部分析出的盐较少。本研究为解释加拿大 Aquistore 井筒内观测的盐析现象提供了有力支撑。

参考文献

- [1] 胥蕊娜, 吉天成, 陆韬杰, 等. 二氧化碳地质封存与增产油/气/热利用技术中关键热质传递问题研究进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2022, 62(04): 634-654.
- [2] Baumann G, Hennings J, De Lucia M. Monitoring of saturation changes and salt precipitation during CO_2 injection using pulsed neutron-gamma logging at the Ketzin pilot site[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 28: 134-146.
- [3] Grude S, Landro M, Dvorkin J. Pressure effects caused by CO_2 injection in the Tubaen Fm., the Snohvit field[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 27: 178-187.
- [4] Talman S, Shokri A R, Chalaturnyk R, et al. Salt Precipitation at an Active CO_2 Injection Site[C]. Aquistore Annual Meeting, 2019.
- [5] Ott H, De Kloe K, Marcelis F, et al. Injection of Supercritical CO_2 in Brine Saturated Sandstone: Pattern Formation during Salt Precipitation[J]. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2011, 4: 4425-4432.
- [6] Bacci G, Korre, A., & Durucan, S. Experimental investigation into salt precipitation during CO_2 injection in saline aquifers[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 4450-4456.
- [7] Peysson Y, Andre L, Azaroual M. Well injectivity during CO_2 storage operations in deep saline aquifers-Part 1: Experimental investigation of drying effects, salt precipitation and capillary forces[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 22: 291-300.
- [8] Wang Y, Mackie, E., Rohan, J., Luce, T., Knabe, R., & Appel, M. . Experimental study on halite precipitation during CO_2 sequestration[C]. International Symposium of the Society of Core Analysts 2009: 27-30.
- [9] Wang Y, Luce T, Ishizawa C, et al. Halite precipitation and permeability assessment during supercritical CO_2 core flood[C]. International symposium of the society of core analysis, Halifax, 2010: 4-7.
- [10] Kim M, Sell A, Sinton D. Aquifer-on-a-Chip: understanding pore-scale salt precipitation dynamics during CO_2 sequestration[J]. Lab on a Chip, 2013, 13(13): 2508-2518.
- [11] Miri R, Van Noort R, Aagaard P, et al. New insights on the physics of salt precipitation during injection of CO_2 into saline aquifers[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 43: 10-21.
- [12] Pruess K, Muller N. Formation dry-out from CO_2 injection into saline aquifers: 1. Effects of solids precipitation and their mitigation[J]. Water Resources Research, 2009, 45.
- [13] Andre L, Peysson Y, Azaroual M. Well injectivity during CO_2 storage operations in deep saline aquifers -

Part 2: Numerical simulations of drying, salt deposit mechanisms and role of capillary forces[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2014, 22: 301-312.

[14] Miri R, Hellevang H. Salt precipitation during CO₂ storage-A review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016, 51: 136-147.

[15] Ott H, Roels S M, De Kloe K. Salt precipitation due to supercritical gas injection: I. Capillary-driven flow in unimodal sandstone[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 43: 247-255.

[16] Talman S, Shokri A R, Chalaturnyk R, et al.: Salt Precipitation at an Active CO₂ Injection Site, Gas Injection into Geological Formations and Related Topics, 2020: 183-199.

[17] Manceau J C, Ma J, Li R, et al. Two-phase flow properties of a sandstone rock for the CO₂/water system: Core-flooding experiments, and focus on impacts of mineralogical changes[J]. Water Resources Research, 2015, 51(4): 2885-2900.

[18] Xu R, Li R, Ma J, et al. CO₂ Exsolution from CO₂ Saturated Water: Core-Scale Experiments and Focus on Impacts of Pressure Variations[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(24): 14696-14703.

[19] Mitchell J, Chandrasekera T C, Holland D J, et al. Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis[J]. Physics Reports, 2013, 526(3): 165-225.

[20] Coates G R, Xiao L, Prammer M G J P, et al. NMR logging[J], 1999.

壳聚糖衍生多孔碳电极全水系热再生电池性能特性

李思^{1,2}, 贾婕妤^{1,2}, 石雨^{1,2}, 张亮^{1,2,*}, 李俊^{1,2}, 付乾^{1,2}, 朱恂^{1,2}, 廖强^{1,2}

(1 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030; 2 重庆大学工程热物理研究所, 重庆 400030)

(Tel: 023-65103102, Email: liangzhang@cqu.edu.cn)

摘要: 针对全水系热再生电池目前电极存在比表面积低和传输阻力大等问题, 本文利用壳聚糖制备分级孔电极来进一步提升电池性能, 研究了氨浓度、壳聚糖与氢氧化钾比例的影响。结果表明, 壳聚糖衍生碳电极具有丰富分级孔结构、高比表面积和亲水性, 获得电池最大性能比传统采用碳毡的电池高 23%。电池性能均随着氨浓度和壳聚糖与氢氧化钾比例升高先增加后降低, 存在最佳的氨浓度 (5 M) 和壳聚糖与氢氧化钾比例 (5/8), 获得最大功率密度为 531 W/m²。

关键词: 全水系热再生电池; 生物质衍生多孔电极; 氨浓度; 壳聚糖与氢氧化钾比例; 最大功率密度

0 前言

工业生产、地热和太阳能的利用释放大量低温 (<130 °C) 热能^[1], 回收利用此余热有助于提高能源利用效率。目前将低温热能发电的技术主要包括固态热电系统^[2,3]、有机朗肯循环系统^[4,5]和热渗透能量转化系统^[6,7], 然而这些技术存在着效率较低和成本较高等问题, 制约了其发展, 有待进一步改进。

热再生电池 (thermally regenerative battery, TRB) 是一种基于电化学系统的热电转化技术^[8]。相对于其他热电转化系统, 其特点是成本较低且功率密度和能量密度较高^[9-11]。因此, 众多学者进行了大量研究, 旨在进一步提高热再生电池的性能。Zhang 等人研究了电解质浓度对电池最大功率密度的影响, 较高的支持电解质浓度有较小的欧姆内阻, 从而提高了电池性能^[12], 同时他们还研究了温度对电池性能的影响^[13], 温度会影响电极过电位和阳极反应动力学, 发现在 72 °C 工作温度下, 功率密度达到最大值 236 W m⁻²。Rahim 等人构建了具有较低阻抗的阴离子交换膜, 并在电池中使用乙二胺作为配合物, 以提高了电池的功率密度^[14]。此外, 一些学者从电极结构方面进行了研究。Zhang 等人采用多孔泡沫铜作为电极, 以提高了电极比表面积, 结果最大功率密度较传统铜盘电极

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51976018), 国家自然科学基金创新课题组资助(No. 52021004), 重庆市自然科学基金项目(No. CSTB2022NSCQ-MSX1596), 重庆归国留学人员科研基金(No. cx2021088)

第一作者: 李思(2000--), 女, 硕士研究生, 从事电化学能源转换研究。

通信作者: 张亮, 副教授, liangzhang@cqu.edu.cn

提高了 38%^[15]。Shi 等人则通过 3D 打印技术构建了多孔碳基复合电极,该电极不仅具有较高的比表面积而且有较低的传质阻力,从而提高了电池性能^[16]。

然而,传统的热再生电池库伦效率较低,为了解决这个问题,Springer 等人提出了全水系热再生电池 (All-Aqueous Thermally Regenerative Ammonia Battery, ATRB)^[17]。该电池使用溴化物和氨配体来稳定溶液中的 Cu (I)和 Cu (II)配合物,解决了传统热再生电池电极材料的不可逆损失而无法循环的问题,具有较高的库伦效率。Cross 等人研究了 ATRB 功率密度与能量密度的关系,结果表明提高氨浓度可促进电极反应动力学性能和提高功率密度,然而由于氨会向阴极跨膜扩散降低了产电过程中的能量密度^[18]。此外,通过实验结合模拟研究了膜电导率对电池性能的影响,估算了热再生电池的理论效率极限^[19]。然而,电极结构及其比表面积也是影响热再生电池性能的一个极其重要的因素。目前 ATRB 研究中多采用碳毡和碳布作为电极,然而由于两种碳电极的比表面积相对较小而且物质传输阻力较大,限制 ATRB 性能的提升。为此,为了进一步提升 ATRB 性能,有必要设计并制备具有高比表面积和丰富孔隙结构的电极以提高反应过程中的电荷转移速率和强化产电过程中物质传输。生物质衍生多孔碳材料具有较高的比表面积和丰富的孔隙结构,且具有来源广、环境友好和成本低廉等优点,在电化学能源转化领域极具应用前景。此外,生物质衍生碳电极通常含有丰富的大孔^[20],而通过化学活化法可以产生微孔和中孔,两种方法的结合形成了分级孔电极^[21]。

为此,本文提出了一种具有高比表面积和分级孔结构的壳聚糖衍生碳多孔电极,研究其用于全水系热再生电池产电的可行性及对其结构进行优化调控。本研究使用生物质壳聚糖为原料,通过冷冻干燥法和氢氧化钾造孔制备了壳聚糖衍生碳分级孔电极,对其微观结构进行了表征,对比研究了其产电的可行性,并进一步优化了关键操作参数(氨浓度)和电极结构调控参数(壳聚糖与氢氧化钾比例),以获得最高电池性能。

1 实验材料与方法

1.1 壳聚糖衍生多孔碳电极制备

图 1(a)展示了壳聚糖衍生多孔碳电极制备过程。首先,配置质量比为 11.5:8:80.5 的氢氧化钾、尿素和去离子水混合溶液,再将壳聚糖溶解于混合溶液中(壳聚糖/氢氧化钾=3/8、4/8、5/8、6/8)。接着将混合溶液冷冻解冻数次后在 273 K 下搅拌 2 h,得到预凝胶溶液。该溶液在 273 K 下离心 5 min 以清除气泡,随后室温下沉积于玻璃器皿中 24 h,生长交联水凝胶。水凝胶经冷冻干燥后在氮气氛围下以 5 K/min 的升温速率 1073 K 碳化 2 h 得到壳聚糖衍生多孔碳,用乙醇和去离子水洗涤后 333 K 干燥备用^[22]。将制备好的壳聚糖衍生多孔碳、乙炔黑和聚四氟乙烯以 8:1:1 的质量比在 N-甲基吡咯烷酮中充分混合从而形成浆液,然后用毛刷将浆液均匀涂在 2×1.8 cm² 钛网上,在 453 K、2.5 MPa 的压力下热压,至 353 K 下烘干过夜,即可得到电极。

1.2 电池的组装

实验采用两个直径为 3 cm、长为 2 cm 的相同圆柱形腔体的立方反应器。隔膜采用阴离子交换膜。电极通过钛丝连接到电化学工作站(BioLogic),记录输出电压(如图 1 b)。电极靠近阴离子交换膜的两侧。为了比较,在相同的条件下,用碳毡构建电池。

阴极液支撑电解质为 5 M 溴化铵和 0.5 M 溴化铜混合溶液,阳极电解液则在 5 M 溴

化铵和 0.5 M 溴化亚铜的混合溶液中加入不同浓度（1 M、3 M、5 M、7 M）氨，以形成电势差。

1.3 材料表征与电化学性能测试

为了了解合成的壳聚糖衍生多孔碳材料的性质，对其进行了各种材料表征。利用扫描电子显微镜（SEM）和透射电子显微镜（TEM）对多孔碳材料进行了形貌分析，利用 x 射线衍射仪（XRD）测定了碳的晶体性质。采用物理吸附比表面积分析了电极的比表面积，测定了电极接触角分析电极的润湿性。

采用电化学工作站的线性扫描伏安法(LSV)进行极化测试，从极化曲线可以得到输出电压和电流，进而计算得到电池输出功率。电化学阻抗谱用于评估欧姆、反应和扩散电阻。所有 EIS 测试的频率范围为 100 kHz-0.1 Hz，正弦振幅为 10 mV。

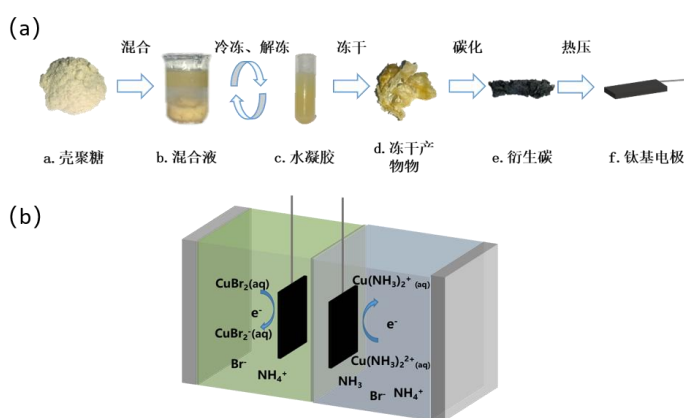


图 1 电极制备示意图 (a) 和全水系热再生电池原理图 (b)

2 实验结果与讨论

2.1 电极表征

本研究采用冷冻干燥法和氢氧化钾活化处理制备了壳聚糖衍生碳分级孔电极。为了解多孔电极的表面微观结构，利用扫描电子显微镜（SEM）对壳聚糖衍生碳材料的形貌进行观察，结果如图 2（a）所示，在制备的碳材料中发现多孔结构，可观察到丰富的尺寸主要为 2-10 μm 的大孔，大孔的形成主要归因于壳聚糖水凝胶碳化后产生的多孔支架。通过透射电子显微镜（TEM）进一步对壳聚糖衍生碳材料的微观结构进行表征，如图 2（b）所示，发现条纹和光滑平面两种不同的形态，结果表明合成的壳聚糖衍生碳具有微孔和介孔，显示出分级的孔隙结构，微孔和介孔的形成则是由于关键的碱活化反应和氮的释放，由于氢氧化钾高温反应产生气体，在电极内部产生了大量孔隙。得益于丰富的孔隙结构，壳聚糖衍生碳显示出较高的 BET 比表面积（208 m^2/g ），高比表面积有利于在电化学反应过程中提供丰富的活性位点，提高电荷转移速率，同时大孔、介孔和微孔的孔隙分布结构可以为离子和电子在材料内部传输提供通道，有利于减小物质扩散阻力。此外，通过透射电子显微镜（TEM）观察到部分石墨化结构，进一步结合 XRD 测试，证实了壳聚糖衍生碳材料的石墨化，如图 2（c）所示，在 $2\theta=25^\circ$ 和 $2\theta=43^\circ$ 左右出现较宽的衍射峰，分别对应碳的（002）面和（100）面，表明碳存在部分石墨化，与 TEM 结果相一致。石墨化的壳聚糖衍生碳材料有利于在产电过程中提高电子的传输速率，降

低欧姆损失,有利于提高 ATRB 的产电性能。在此基础上,为了探究电极的亲疏水特性,对负载壳聚糖衍生碳材料的钛网电极进行了润湿性测试,结果如图 2 (d) 所示,水与电极接触角为 61.4° ,表明制备的壳聚糖衍生电极具有良好的亲水性。良好的亲水特性可以在电极表面与电解液形成稳定的固-液界面,有利于反应物离子由电解质向电极表面的快速传输以及电荷转移。以上结果表明,壳聚糖衍生碳材料具有丰富的分级孔结构和较高的比表面积,并且展现出石墨化和具有亲水特性,有希望代替传统碳布碳毡作为 ATRB 的电极以提高产电性能。

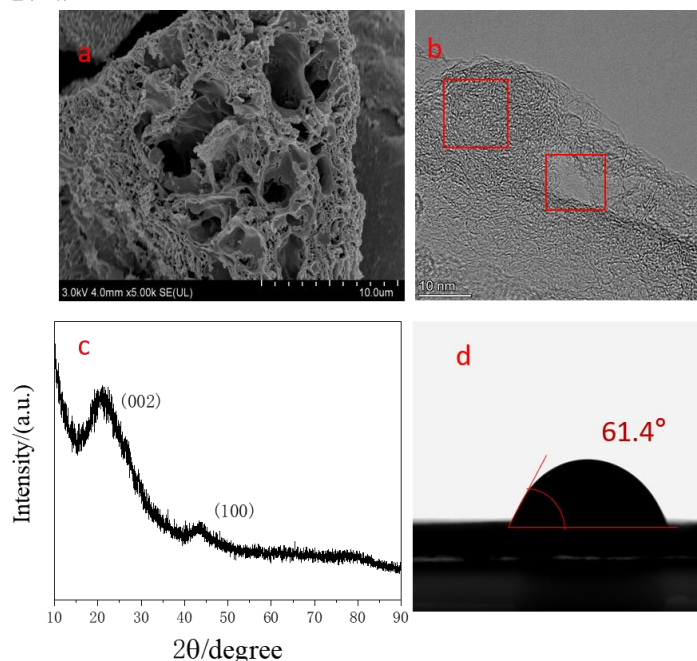


图 2 壳聚糖衍生多孔碳电极(a) SEM, (b) TEM, (c)XRD, (d)接触角测试

2.2 可行性研究

为了研究采用壳聚糖衍生碳电极的 ATRB 产电性能,对壳聚糖衍生碳多孔电极(壳聚糖/氢氧化钾=3/8)的 ATRB 进行了极化测试,并与碳毡电极的 ATRB 进行了对比。本节研究中阳极电解液中的氨浓度为 1 M。测试结果如图 3 所示,采用两种电极的 ATRB 具有接近的开路电压(1 V),然而相比于碳毡电极的 ATRB,壳聚糖衍生碳多孔电极 ATRB 的极化曲线展示出更小的极化损失,更低的电压降表明其具有更快的反应动力学和更小的欧姆损失。并且,壳聚糖衍生碳多孔电极 ATRB 在电流密度为 609 A/m^2 时获得最大功率密度为 270 W/m^2 ,相比于碳毡电极提高了 21% (最大功率密度为 224 W/m^2)。产电性能的显著提升得益于壳聚糖衍生碳多孔电极的高比表面积提供了更多的反应位点。电极亲水特性则促进了物质在电极表面的吸收,从而降低了欧姆内阻。以上结果表明,采用壳聚糖衍生电极 ATRB 相比于传统碳毡电极 ATRB 具有更高的产电性能,可以进一步优化以提高产电性能。

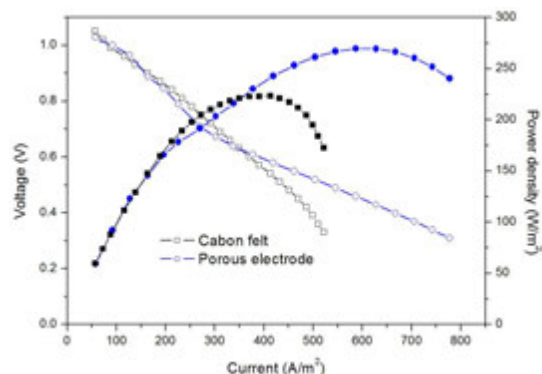


图3 采用壳聚糖衍生碳电极与碳毡的电池产电功率

2.3 氨浓度的影响

以往的研究表明阳极液的氨浓度对电池性能有较大影响^[23], 根据能斯特方程, 较高的氨浓度促进阳极反应, 然而过高的氨浓度会导致向阴极跨膜扩散, 显著降低阴极的性能^[24]。因此本节研究了不同氨浓度对 ATRB 产电性能的影响, 以确定最佳氨浓度。结果如图 4 所示, 随着氨浓度增大, 最大功率密度先增大后减小。氨浓度从 1 M 增加到 5 M 时, 电池最大功率密度逐渐增大, 由 270 W/m^2 (1 M) 提高到 399 W/m^2 (5 M), 提升了 48%。这是因为氨浓度的提高会促进铜与氨的络合作用, 并且强化了氨由电解液向电极表面的扩散, 导致阳极性能增强。然而, 当氨浓度进一步增大到 7 M 时, 最大功率密度降低到 348 W/m^2 , 这可能是由于氨浓度过大导致阴离子交换膜两侧保持较高的氨浓度梯度, 加速氨渗透现象, 导致阴极发生自放电现象, 导致电池性能恶化。综上所述, 壳聚糖衍生碳电极的 ATRB 最佳氨浓度为 5 M, 获得最大功率密度为 399 W/m^2 。

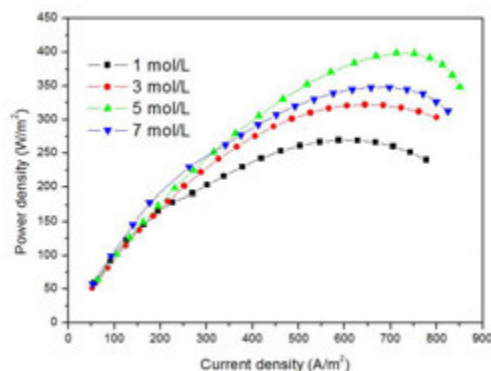


图4 不同氨浓度下电池产电功率

2.4 壳聚糖与氢氧化钾比例的影响

上述研究表明, 具有丰富分级孔结构和高比表面积的壳聚糖衍生碳电极有利于优化 ATRB 的产电性能, 显著提高最大功率密度。需要注意的是, 壳聚糖衍生碳的微孔和小孔结构提供了高比表面积和电化学反应的活性位点, 然而过小的孔隙结构可能限制活性物质向孔隙内的传输。通过改变合成过程中氢氧化钾的含量可以改善壳聚糖衍生碳电极的孔隙分布和比表面积, 影响 ATRB 的产电性能。本节探究了由不同壳聚糖与氢氧化钾比例制备的壳聚糖衍生碳电极的结构特征以及对产电性能的影响。壳聚糖衍生碳的 BET

比表面积如表 1 所示，随壳聚糖与氢氧化钾比值由 3/8 增加到 4/8，表面积由 208 m²/g 增加到 444 m²/g，这主要是由于在比值为 3/8 和 4/8 时，氢氧化钾过度刻蚀，SEM 结果显示明显的孔隙结构塌陷，比值为 5/8 时氢氧化钾含量减少显著改善了壳聚糖衍生碳孔隙分布，如图 5 所示。产电性能测试结果表明，壳聚糖与氢氧化钾比值为 6/8 的壳聚糖衍生碳电极 ATRB 的最大功率密度为 532 W/m²，相比于比值为 3/8 和 4/8 的壳聚糖衍生碳电极分别提升了 33%和 14%。这表明比值为 5/8 时氢氧化钾含量有利于改善壳聚糖衍生碳电极的孔隙结构，增大电极的比表面积，进而促进 ATRB 的产电性能。当比值进一步提高，壳聚糖衍生碳的比表面积降低至 318 m²/g，这可能是由于氢氧化钾较少活化作用较弱，对应地，ATRb 的最大功率密度降低至 475 W/m²。以上研究结果表明，在壳聚糖衍生碳电极合成过程中最佳壳聚糖与氢氧化钾比值为 5/8。

表 1 不同壳聚糖与氢氧化钾比例下多孔电极比表面积比较

壳聚糖/氢氧化钾	比表面积（m ² / g）
3/8	208
4/8	259
5/8	444
6/8	318

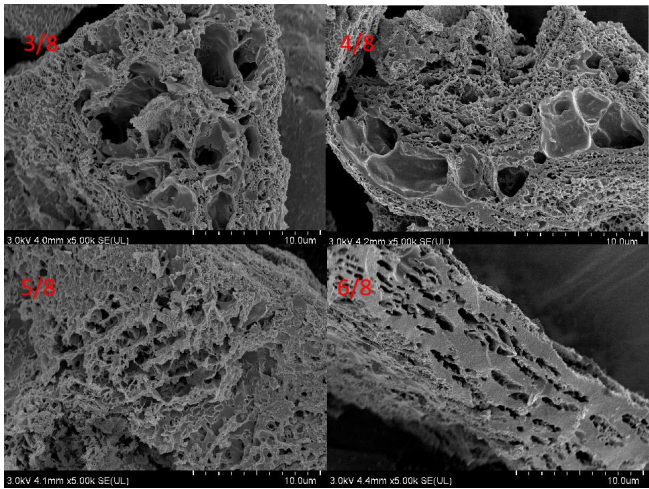


图 5 不同壳聚糖与氢氧化钾比例下多孔电极 SEM

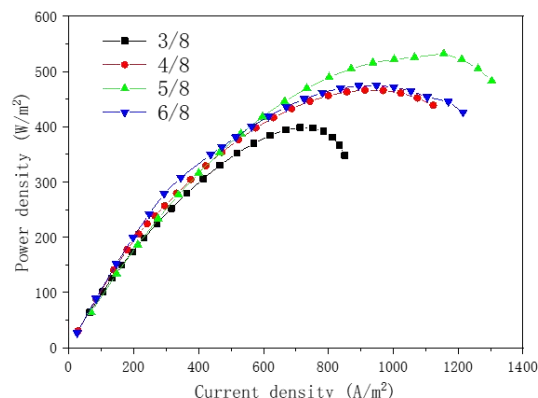


图 6 不同壳聚糖与氢氧化钾比例下电池产电功率

4 结 论

本文针对全水系热再生电池存在功率密度较低的问题，制备了生物质废弃物壳聚糖衍生碳多孔电极，通过研究了氨的浓度和壳聚糖与氢氧化钾比例对电池性能的影响，得出了以下结论。

(1) 壳聚糖衍生碳材料具有丰富的分级孔结构和较高的比表面积，并且展现出石墨化和具有亲水特性。

(2) 相对于碳毡电极的全水系热再生电池，壳聚糖衍生碳多孔电极具有更高的最大功率密度 270 W/m^2 。

(3) 适当增加氨浓度，可以提高电池性能。在本实验最佳氨浓度为 5 M 时，最大功率密度为 399 W/m^2 。

(4) 壳聚糖与氢氧化钾比值会影响电极结构和电池性能，在比值为 $5/8$ 时，电池获得了最佳性能，最大功率密度为 531 W/m^2 。

参考文献

- [1] 李洞, 石雨, 张亮, 等. 采用有机溶剂的热再生电池性能[J]. 化工进展, 2022,41(12):6302-6309.
- [2] He Y J, Li R, Fan Y C, et al. Study on the performance of a solid-state thermoelectric refrigeration system equipped with ionic wind fans for ultra-quiet operation[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRIGERATION, 2021,130:441-451.
- [3] Macario L R, Golabek A, Kleinke H, et al. Thermoelectric properties of Sb-doped tin oxide by a one-step solid-state reaction[J]. CERAMICS INTERNATIONAL, 2022,48(3):3585-3591.
- [4] Pili R, Wieland C, Spliethoff H, et al. Optimal tuning of model predictive controllers for organic Rankine cycle systems recovering waste heat from heavy-duty vehicles[J]. APPLIED THERMAL ENGINEERING, 2023,220.
- [5] Ma R Q, Qiao H N, Yu X H, et al. Thermo-economic analysis and multi-objective optimization of a reversible heat pump-organic Rankine cycle power system for energy storage[J]. APPLIED THERMAL ENGINEERING, 2023,220.
- [6] Zeweldi H G, Bendoy A P, Park M J, et al. Forward osmosis with direct contact membrane distillation

- using tetrabutylphosphonium p-toluenesulfonate as an effective and safe thermo-recyclable osmotic agent for seawater desalination[J]. CHEMOSPHERE, 2021,263.
- [7] Hao J L, Ma S H, Hou Y S, et al. Concise and efficient asymmetric homogeneous Janus membrane for high-performance osmotic energy conversion based on oppositely charged montmorillonite[J]. ELECTROCHIMICA ACTA, 2022,423.
- [8] 李彦翔, 张亮, 朱恂, 等. 传质对热可再生氨电池性能的影响[J]. 工程热物理学报, 2019,40(03):668-671.
- [9] Chen P Y, Zhang L, Shi Y, et al. Biomass waste-derived hierarchical porous composite electrodes for high-performance thermally regenerative ammonia-based batteries[J]. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2022,517.
- [10] 张永胜, 张亮, 李俊, 等. 采用阴/阳极通流的热再生氨电池性能[J]. 工程热物理学报, 2021,42(12):3274-3280.
- [11] 陈鹏宇, 张亮, 李俊, 等. 具有嵌入式流道的贯穿电极热再生电池性能特性[J]. 工程热物理学报, 2023,44(03):812-817.
- [12] Zhang F, Liu J, Yang W L, et al. A thermally regenerative ammonia-based battery for efficient harvesting of low-grade thermal energy as electrical power[J]. ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, 2015,8(1):343-349.
- [13] Zhang F, LaBarge N, Yang W L, et al. Enhancing Low-Grade Thermal Energy Recovery in a Thermally Regenerative Ammonia Battery Using Elevated Temperatures[J]. CHEMSUSCHEM, 2015,8(6):1043-1048.
- [14] Rahimi M, Zhu L, Kowalski K L, et al. Improved electrical power production of thermally regenerative batteries using a poly(phenylene oxide) based anion exchange membrane[J]. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2017,342:956-963.
- [15] Zhang L, Li Y X, Zhu X, et al. Copper Foam Electrodes for Increased Power Generation in Thermally Regenerative Ammonia-Based Batteries for Low-Grade Waste Heat Recovery[J]. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, 2019,58(17):7408-7415.
- [16] Shi Y, Zhang L, Li J, et al. 3-D printed gradient porous composite electrodes improve anodic current distribution and performance in thermally regenerative flow battery for low-grade waste heat recovery[J]. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2020,473.
- [17] Springer R, Cross N R, Lvov S N, et al. An All-Aqueous Thermally Regenerative Ammonia Battery Chemistry Using Cu(I, II) Redox Reactions[J]. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2021,168(7).
- [18] Cross N R, Rau M J, Lvov S N, et al. Power and energy capacity tradeoffs in an all-aqueous copper thermally regenerative ammonia battery[J]. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2022,531.
- [19] Cross N R, Rau M J, Lvov S N, et al. System efficiency and power assessment of the all-aqueous copper thermally regenerative ammonia battery[J]. APPLIED ENERGY, 2023,339.
- [20] 李春龚, 王翔. 不同干燥方式及存储时间对壳聚糖气凝材料孔结构的影响[J]. 医用生物力学, 2021,36(S1):404.

- [21] 周亚丽, 雷西萍, 樊凯, 等. 冷冻干燥辅助一步碳化-活化壳聚糖基多孔碳的制备及电化学性能[J]. 材料导报, 2023,37(05):213-220.
- [22] Shang W, Liu Y, He Q, et al. Efficient adsorption of organic matters and ions by porous biochar aerogel as pre-treatment of ultrafiltration for shale gas wastewater reuse[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2020.
- [23] Lu Z Q, Shi Y, Zhang L, et al. Ammonia crossover in thermally regenerative ammonia-based batteries for low-grade waste heat recovery[J]. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2022,548.
- [24] 卢志强, 张亮, 李俊, 等. 不同负载下热再生氨电池产电及Cu~(2+)去除特性[J]. 化工进展, 2022,41(06):3341-3349.

纳米多孔结构内 CO₂ 非混相驱油实验研究

陆浩威, 姜培学, 胥蕊娜*

(热科学与动力工程教育部重点实验室, 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

(Tel: 010-62792294, Email: ruinaxu@tsinghua.edu.cn)

摘要: 页岩油自生自储于具有纳米孔隙的页岩层系中, 储集层中流体的流动特性对页岩油开发具有重要意义。然而, 纳米受限空间中流体的输运特性与常规尺度存在较大差异, 强化采油过程中多相流体在纳米孔隙内的流动特性尚不清晰。本文针对 CO₂ 非混相驱替采油过程, 通过实验制备一维纳米通道, 研究 CO₂、油相的输运特征。研究结果表明驱替过程存在启动压力梯度, 纳米多孔结构内多相界面迁移过程受到毛细力主导, 表现为毛细指进的界面不稳定行为。随驱替压差增大、油相背压增大, 界面张力逐渐减小, 有助于提升油相的采收效率。

关键词: 纳米多孔; CO₂; 强化采油;

0 前言

近年来, 非常规油气资源的开发与利用成为研究热点。非常规油气资源指在现有的经济技术条件下, 不能通过传统技术开发的油气资源[1], 主要包括页岩油、页岩气等。其中页岩油指储藏在富含有机质、纳米孔隙的页岩地层石油[2], 组成主要以长链烷烃为主。页岩油和常规石油的区别主要在于页岩油的储存、传质、流动的空间多位于 0-100nm 的孔隙内, 这与常规传质问题的研究尺度存在较大差异。

CO₂ 注入是强化页岩油采收的重要手段, 流体注入地层增能驱替油相、CO₂ 溶解至油相降粘、萃取轻质组分, 可有效提升石油采收效率。在石油开采的相关实验研究中, 大多学者主要以场地实验、岩心尺度实验关注页岩油的勘探表征与开发过程。王民等利用有机地球化学、薄片观察等实验研究了济阳坳陷沙河街组湖相页岩油的赋存机理, 认为残存油主要赋存于 100nm 以下的孔隙中, 并测定了游离油的孔径下限[3]。Li 等通过岩心实验研究了 CO₂ 注入压力对页岩油采收率的影响, 结果表明非混相驱替过程中, 页岩油采收率随压力升高逐渐增大, 高注入压力强化了气体扩散和油气混溶, 但岩心内部与表面间存在压差导致需要额外的能量注入才能充分采收岩心内部的油相[4][5]。Lang 等通过核磁共振技术研究了 CO₂ 驱替含裂缝页岩岩芯内油相的过程, 观察到了裂缝内油相被快速采收以及纳米基质内油相随 CO₂ 扩散被强化采收的过程, 分析了温度压力对 CO₂ 注入的影响机制[6]。在宏观尺度纳米多孔结构的多相渗流研究, 通过模拟和实验手段能够有效获得流体渗流过程以及强化采油效率。但是模拟研究需要通过实验获得孔隙结构与润湿性等关键参数以及流体的物性数据, 实验研究多关注流体的宏观渗流特性如采收率、驱替效率等, 对于纳米孔隙内部的输运过程以及流体分布难以准确有效获得。

在纳米尺度受限空间内，流体与壁面的相互作用更加明显。在亲水壁面，水-油两相界面接触角小于 90° ，毛细力成为驱动流体流动的主要动力。而对于 CO_2 -油界面，界面张力成为主要阻力。纳米孔隙内流动的阻力，如流体粘度、壁面粗糙度等的作用愈发显著，流体与壁面的分子间相互作用起到了重要作用。随着技术的不断发展，加工工艺的精度也在不断提升，近年来纳米尺度的加工工艺技术成为研究热点。学者们基于 MEMS，通过牺牲层技术[7]、刻蚀键合技术[8]、刻蚀沉积技术[9]、边缘光刻和格栅技术[10]制作了纳米尺度的通道，开展了流体的毛细流动与传质实验研究。Tas 利用湿法刻蚀技术制作了高度为 53 nm、111 nm、152 nm 的矩形纳米通道，并观测了水和氯化钠溶液的流动状态，与常规通道下毛细流动模型比较，表明在纳米通道中流体的流速慢于理论值[11]。Haneveld 在 5 nm、11 nm、23 nm、47 nm 的纳米通道中进行了水流填充实验，发现水流速小于毛细流动模型的理论预测值，并且随着通道高度逐渐降低，与理论值偏离逐渐增大，Haneveld 将其原因主要归结为壁面处存在吸附层[12]。Zhong 等研究了纳米多孔结构内 N_2 驱替、 CO_2 驱替以及 CO_2 吞吐采油过程，获得了强化采油过程中油相的分布与迁移路径[13]。。

综上所述，针对页岩油开发为背景的纳米孔隙页岩油渗流机理研究主要集中于宏观尺度实验，尚需对于其微观机理进行深入研究；另一方面，以微纳流控为研究手段的纳米通道流动规律研究主要集中于单相流动与传质研究，页岩油强化采收过程中 CO_2 、油等多相流体在纳米通道中的流动特性与传质规律尚不清晰。因此，本文通过构建一维纳米多孔结构，通过可视化实验直观获得非混相驱替过程中 CO_2 -油相界面迁移特征，从而揭示注入参数与纳米受限效应对 CO_2 驱油过程的影响机制。

1. 实验系统与方法

1.1 实验系统

实验系统由高压管路系统、倒置荧光显微镜和纳米流动芯片组成，如图 1 所示。两台高压柱塞泵（ISCO 100DX）用于将流体注入可视化实验段并控制系统压力，精度均为 0.5% FS，压力范围为 0-68.95 MPa。系统中安装了压力传感器（OMEGA PX01C0）用于实时记录实验段压力，测量精度为 0.05% FS，测量范围为 0-24.13 MPa。实验过程可视化图像通过显微镜（Nikon Ti-E）和相机（Nikon DS-Ri1）采集。微流控芯片通过夹具固定在显微镜基座上的水浴槽内，经过前期测试，该系统可耐压 15 MPa，满足实验需求。

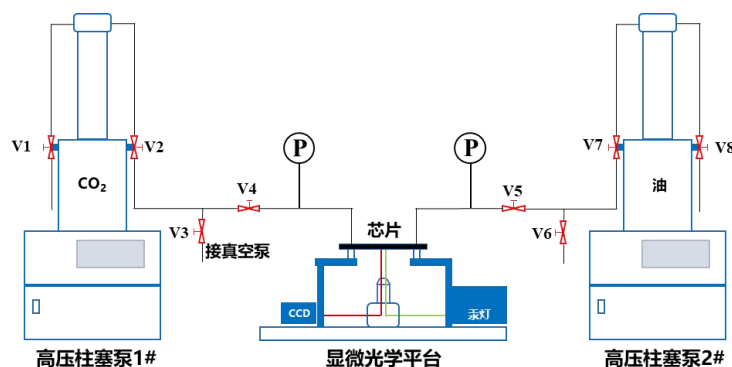


图 1 高压可视化实验系统

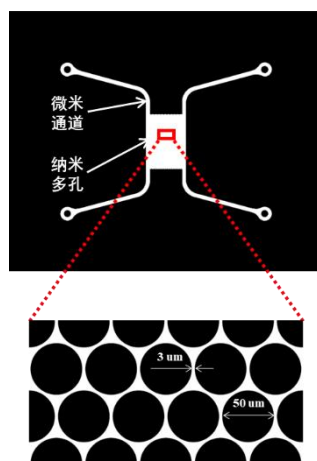


图 2 纳米流动芯片结构设计

1.2 实验芯片

本研究设计并制备了 3 个不同深度的纳米尺度流动芯片，深度分别为 35 nm，76 nm 和 133 nm，芯片由两个微米通道和纳米结构组成，其中微米通道宽 100 μm ，深 10 μm ，作为纳米多孔结构与外界的连通通道，纳米圆柱多孔阵列结构深度为纳米尺度，圆柱直径 40 μm ，孔喉间距 3 μm ，多孔区域长度为 442 μm ，宽度为 46 μm ，孔隙率 22.5%。

双面抛光的硅晶片（厚度 1 μm ）作为基板，采用掩模制备、涂层、光刻、反应离子刻蚀等工艺分别制备纳米结构和微米结构。为保证纳米结构的加工精度，微米刻蚀在纳米刻蚀之后进行。由于纳米受限空间内流体信号量小，两相对比度差，难以分辨，本研究在芯片刻蚀区域表面沉积了 300nm 厚度的二氧化硅，实验结果表明可有效提升两相对比度，提升可视化成像精度。随后在硅片表面进行激光钻孔，作为芯片的入口和出口。最后，使用阳极键合工艺将刻有微结构的硅片和玻璃键合，从而实现纳米通道内的可视化观测。每次实验前使用等离子氧清洁芯片，实验结束后将芯片依次浸泡在丙酮、异丙醇和水各 12 个小时清洁残余物质，放置在真空腔内保存以备下次实验使用。

1.3 实验过程与数据处理

本研究采油的油相为正十二烷。将预清洁的芯片安装在耐压夹具内，连接到高压可视化实验系统并抽真空。通过泵 2 注入油相，通过显微镜观察到多孔区域内填充满油相后，将泵 2 设置为实验对应的油相背压。随后开启泵 1，将 CO_2 注入另一侧微米通道然后关闭泵 1。

首先测量 CO_2 相的突破压力，将 CO_2 升压至与油相背压一致并打开阀门 V4，受毛细力阻力作用， CO_2 无法进入纳米多孔区域。通过高压柱塞泵缓慢升高 CO_2 压力，并通过显微镜观察升压过程中纳米多孔介质内的组分分布。当观察到 CO_2 突破微米通道与纳米多孔区域处的界面进入纳米多孔介质时，记录此刻 CO_2 相的压力，即为突破压力。测量完毕后关闭阀门 V4，并开启阀门 V6 进行泄压。将 CO_2 管路和油相管路均泄压至常压状态后关闭阀门 V6。

针对驱替实验工况，将油相调整至相应的背压并保持稳定，然后升高 CO_2 至设计压力，

开启阀门 V4。高压 CO₂ 在压力驱动下将油相从纳米多孔介质中驱替，通过显微镜可以直观观察到随时间进行 CO₂ 饱和度逐渐增大，油相饱和度降低。当 CO₂ 与油相饱和度保持稳定后，结束该工况实验，关闭阀门 V4，泄压完成后将油相与 CO₂ 相调整至另一设定工况进行实验。

芯片内流体压力由压力表测量并输出至数据采集器进行记录。实验图像处理采用 ImageJ 软件，统计不同时刻 CO₂-油相界面位置，统计 CO₂ 饱和度与压力的关系，定量分析驱替过程中 CO₂-油两相的输运过程。

2. 实验结果与分析

2.1 启动压力

低渗多孔介质内多相渗流过程中，流动存在“启动压力”阈值，当驱替相流体压力低于该阈值时，多孔介质内流体无法流动[14]。启动压力主要受多孔介质孔隙结构、壁面润湿性以及流体物性等主导。在纳米多孔介质 CO₂ 非混相驱油过程中，孔隙尺度小，多相界面处的毛细阻力大，与被驱替油相的粘性力共同阻碍 CO₂ 相进入多孔介质。

本研究通过逐步提升 CO₂ 注入压力，观测到 CO₂ 相突破多孔介质内油相界面，启动油相输运的过程。图 3 为三种不同深度，背压 1 MPa 工况下 CO₂ 突破过程图像。其中圆柱阵列结构为固体壁面，油相为白色，CO₂ 相为黑色。CO₂ 相的突破位置并不固定，从某一位点进入纳米多孔介质后缓慢扩大波及范围，或是从多个位点同时进入纳米多孔介质内部。

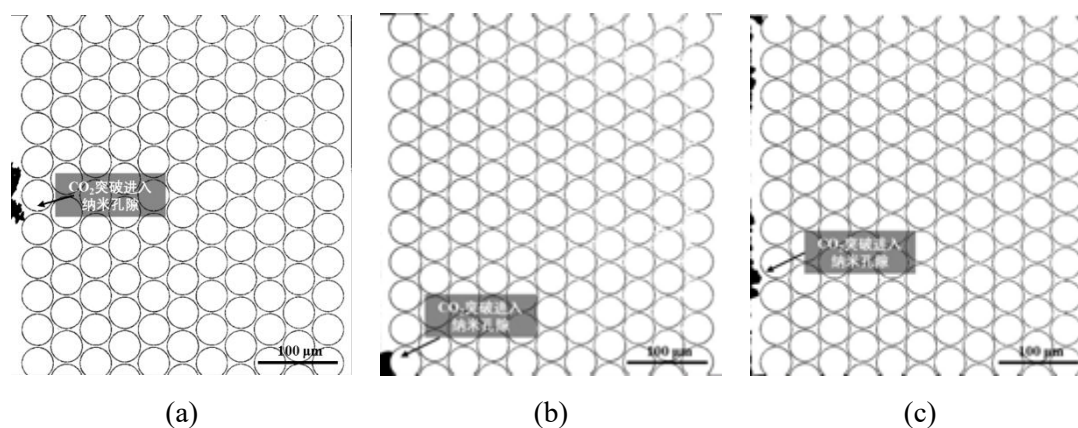


图 3 背压 0.1 MPa，不同深度纳米通道高内 CO₂ 驱油过程中相界面形状：(a)35 nm 深度通道，压差 2.0 MPa；(b)76 nm 深度通道，压差 1.0 MPa；(c)130 nm 深度通道，压差 1.0 MPa

统计不同通道内 CO₂ 注入启动压力的结果如图 4 所示。当在同一通道内，随油相背压上升，启动压力逐渐升高，但是启动压差逐渐降低。在 35nm 深度多孔介质内，当背压为大气压时，启动压差达 1.30 MPa，当背压升高至 4.0 MPa 时，启动压差降低为 0.36 MPa。这是由于随压力升高，CO₂ 与正十二烷的溶解度增大，导致界面张力和油相粘度减小[15]。主导启动压力的毛细阻力和粘性力逐渐降低，因此启动压差减小。在高压地层下，CO₂ 相需要更小的启动压差即可进入纳米多孔介质内驱替油相。

对比不同深度的通道，在油相背压 1.0 MPa 工况下，35 nm 通道的 CO₂ 启动压差为 1.10 MPa，76 nm 深度通道启动压差为 0.61 MPa，133 nm 深度通道启动压差为 0.36 MPa。在相同背压下，通道高度越小，启动压差越大。根据毛细力计算公式 $\Delta P = 2\gamma\cos\theta/h$ ，壁面为完全润湿， $\theta = 0^\circ$ ，代入 CO₂ 启动压力值对应的 CO₂-正十二烷界面张力，计算得到 35 nm，76 nm，133 nm 深度的毛细压力为 1.04 MPa，0.53 MPa，0.32 MPa，不同深度通道内的毛细压力均略小于实验测得启动压力。CO₂ 注入多孔介质内部的毛细阻力与通道高度成反比，在浅通道内毛细阻力大幅增大，在纳米尺度可达 MPa 级。因此在低渗储层 CO₂ 驱替强化采油过程中，当储层孔隙较小时，需提升注入压力方可使 CO₂ 进入多孔基质内驱替油相。

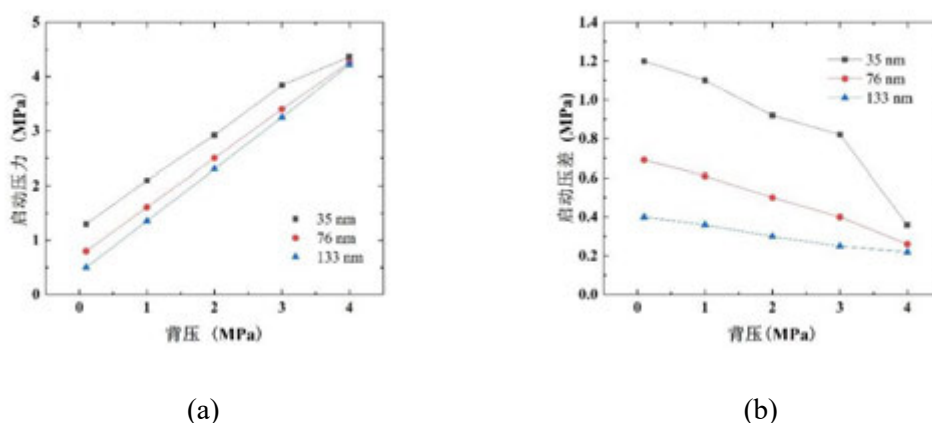


图 4 背压 0.1 MPa，不同深度纳米多孔结构内 CO₂ 驱油过程中相界面形状：(a)深度 35 nm，压差 2.0 MPa；(b) 深度 76 nm，压差 1.0 MPa；(c) 深度 130 nm，压差 1.0 MPa

2. CO₂驱油毛细指进过程

CO₂ 注入压力高于启动压力时，CO₂ 相进入多孔介质内驱替油相向下游迁移。在注入驱油过程中，CO₂ 的前沿界面并非为一条稳定的线段，受到孔喉结构的限制，在驱替过程中界面呈现出“指进”的迁移过程，即界面在迁移过程中由于不稳定呈现为手指状，且不同指进的界面前端速度并不相同，如图 5 所示。

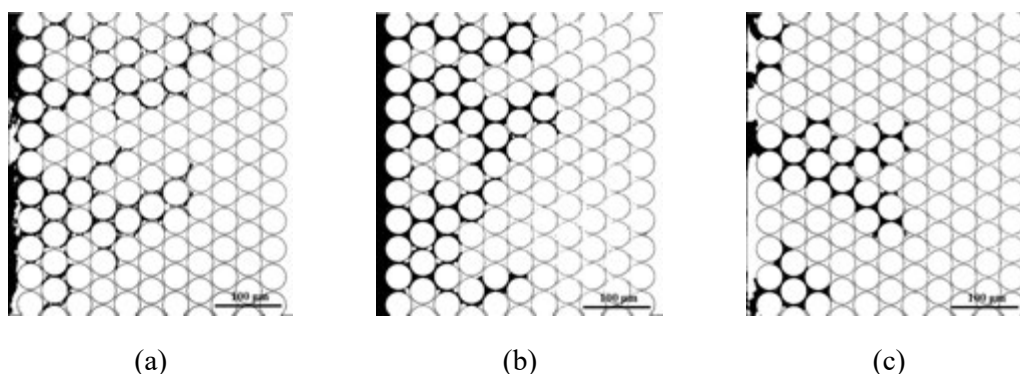


图 5 背压 0.1 MPa，不同深度纳米多孔结构内 CO₂ 驱油过程中相界面形状：(a)35 nm 深度通道，压差 2.0 MPa；

(b)76 nm 深度通道，压差 1.0 MPa; (c)130 nm 深度通道，压差 1.0 MPa

Lenormand 等根据流体粘度比 M 以及毛细数 Ca 建立了两相流体驱替过程中驱替模式的相图[16]，如图 6 所示。其中粘度比为驱替相与被驱替相粘度的比值

$$M = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (1)$$

毛细数为驱替相粘度、流动速度与两相界面张力的比值，代表了驱替过程中粘性力和毛细力的比值。

$$Ca = \frac{\mu_1 v}{\gamma_{12}} \quad (2)$$

对于 CO_2 驱油过程， CO_2 与正十二烷的粘度比 $M \approx 10^{-2}$ ，驱替过程毛细数 $Ca \approx 10^{-7}$ ，在 Lenormand 相图位于毛细指进的区域。表明在纳米受限空间内 CO_2 驱油过程中，毛细力相较于粘性力占据主导作用，并导致了驱替过程中的界面不稳定行为。

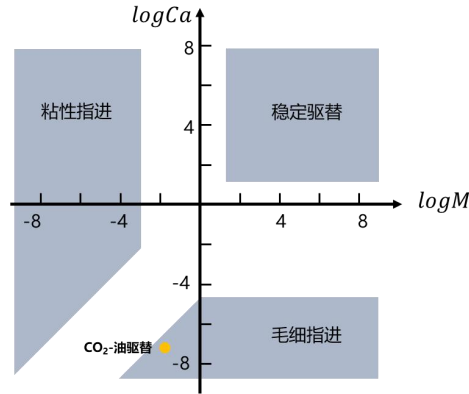


图 6 Lenormand 驱替相图，本研究 CO_2 驱油位于毛细指进区间

图 7 为 76nm 深度多孔介质内 CO_2 驱油过程。随着驱替过程的进行， CO_2 相随指进路径形成优势通道，并首先将优势通道内的油相驱替。在毛细指进驱替过程中，指进前缘随流动进行出现交汇，导致部分油相以团簇状残余在纳米多孔介质内部。由于 CO_2 相压力高于油相背压，在压差驱动的 CO_2 持续注入过程中，团簇状油相被推动向下游迁移。受孔喉结构以及壁面润湿性限制，油相在多孔结构内以油滴形式残留。部分油滴随驱替进行体积不断减小，这可能是由于油相以扩散的形式进入 CO_2 相或油滴液桥断裂，以油膜的形式迁移至孔隙下游。

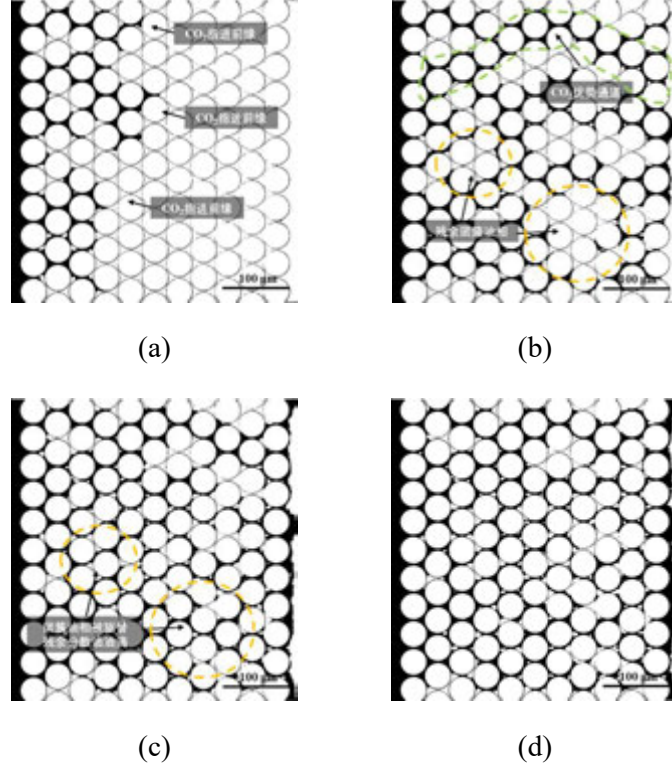


图 7 76 nm 深度多孔结构内 CO₂ 驱油过程，背压 0.1 MPa，压差 1.0 MPa: (a) ~ (d) CO₂-油相界面随时间迁移过程

CO₂ 驱油过程受进出口压差、毛细力和粘性力的主导，其中进出口压差为驱动力，毛细力和粘性力为阻力。在一维纳米单通道内，根据

$$\Delta P \cdot A - F_{cap} - F_{visc} = 0 \quad (3)$$

$$wh\Delta P - 2w\gamma \cos \theta - \frac{12w\dot{z}}{h}[\mu_1 z + \mu_2(L - z)] = 0 \quad (4)$$

当驱替相粘度远大于被驱替相时

$$wh\Delta P - 2w\gamma \cos \theta - \frac{12w\mu_2 \dot{z}(L - z)}{h} = 0 \quad (5)$$

积分可得

$$z^2 - 2Lz + \frac{h^2\Delta P - 2h\gamma}{6\mu_2}t = 0 \quad (6)$$

当流动结构从单通道变为多孔介质时，对式 (6) 进行迂曲度修正

$$z^2 - 2Lz + \frac{h^2\Delta P - 2h\gamma}{6\mu_2\tau^2}t = 0 \quad (7)$$

将相界面位置与时间的关系改写为驱替相饱和度， $S_{CO_2} = z/L$

$$S_{CO_2} = 1 - \sqrt{-\frac{-2h\gamma + h^2\Delta P}{6\mu_2L^2\tau^2}t + 1} \quad (8)$$

根据本团队之前的实验结果[17]，正十二烷在壁面处存在厚度为 $h_a = 3.3 \text{ nm}$ 的壁面作用

层，对流动过程进行修正可得

$$S_{CO_2} = 1 - \sqrt{-\frac{-2h\gamma + h^2\Delta P(h - 2h_a)^3}{6\mu_2 L^2 \tau^2} t + 1} \quad (9)$$

统计不同时刻纳米多孔介质内 CO_2 相的残余饱和度如图 8 所示。在驱替的初始阶段， CO_2 饱和度增速较小，随着驱替过程的进行，饱和度增速逐渐增大。饱和度达到 0.8 后基本稳定，此时在相分布上 CO_2 已经占据了大部分孔隙，仅剩部分油相以残余分散液滴的形式分布在纳米孔隙内，代表驱替过程达到稳定并基本结束。

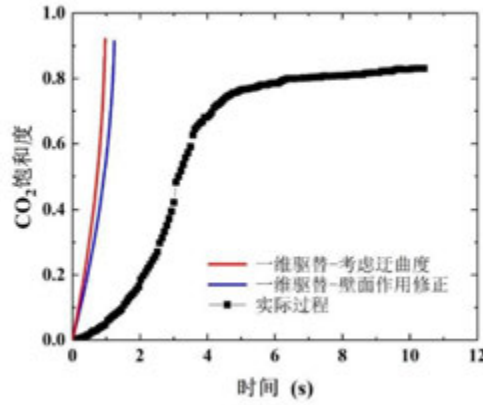


图 8 76 nm 深度多孔结构内 CO_2 驱油过程与一维模型对比，背压 2.0 MPa，压差 1.0MPa

对比理论分析结果，实际驱替过程饱和度变化曲线与理论分析过程具有相同的趋势，这是由于注入过程中，纳米多孔介质内流体的粘性阻力随油相被驱替离开通道逐渐降低，从而在相同的压差作用下，饱和度增速逐渐增大。然而实际驱替过程慢于基于单通道的理论分析过程，一方面， CO_2 驱替过程中界面并非为与流动方向正交的稳定界面，实际驱替过程中由于毛细指进过程以及残余团簇油相的迁移， CO_2 相的迁移速度并不稳定，导致实际驱替过程速度更慢。另一方面，在多相界面指进过程中， CO_2 相和油相的接触面积逐渐增大，受到纳米尺度约束的毛细压差随面积增大，毛细力大小逐渐增强，因此实际驱替过程具有更大的流动阻力。

2.3 不同压差 CO_2 驱油过程分析

图 9 为 35 nm 深度通道内，油相背压 3.0 MPa，不同压差工况条件下 CO_2 驱油的过程。35nm 深度通道内 CO_2 相的突破压差为 0.76 MPa。当注入压差为 1.0 MPa 时， CO_2 流动速度较慢，在驱替过程中有大量的油相残余在多孔介质内部。当 CO_2 形成优势通道后，油相饱和度基本维持不变。由于注入压差较低，残余团簇状油相并不能获得足够能量克服孔喉限制向下游迁移，因此驱替达到稳定状态后， CO_2 饱和度较低。当驱替压差进一步提升， CO_2 注入速率明显增大。注入压差为 1.5 MPa 及以上时， CO_2 在注入过程中仍会形成小面积的团簇油相，但随着驱替过程的进行，团簇油相被 CO_2 打散向下游迁移，最终纳米多孔介质内几乎不存在团簇状残余，油相大多以细碎油滴的形式残余在纳米多孔介质内部。

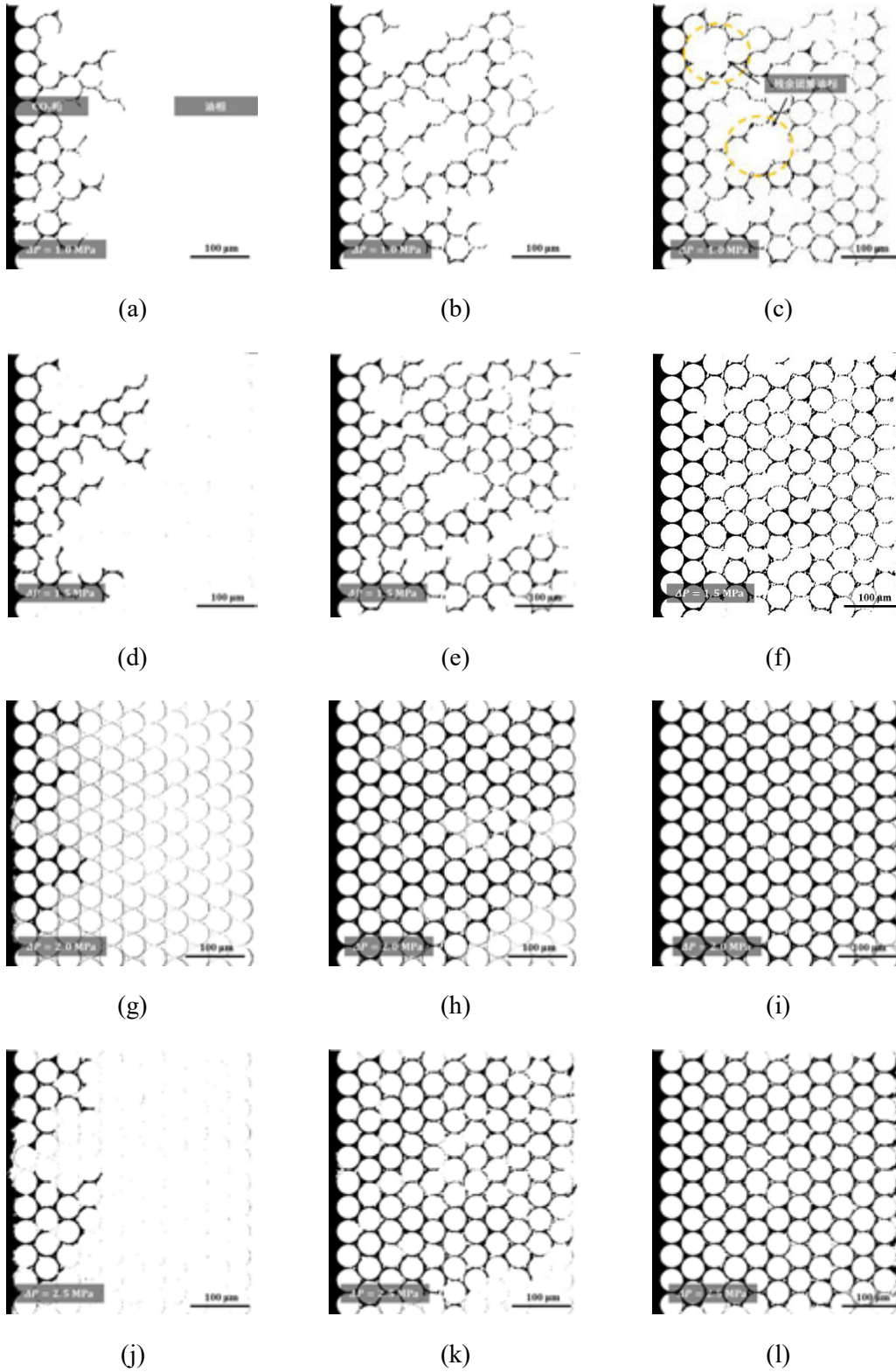


图 9 35 nm 深度多孔结构内 CO_2 驱油过程中多相分布与相界面迁移过程，背压 3.0 MPa: (a) ~ (c) 压差 1.0 MPa, (d) ~ (f) 压差 1.5 MPa, (h) ~ (i) 压差 2.0 MPa, (j) ~ (l) 压差 2.5 MPa

图 10 统计了不同压差条件下 CO_2 饱和度随时间的变化。 CO_2 相的饱和度随注入过程逐渐增大并趋于稳定。对比不同压差的驱替过程， CO_2 的残余饱和度随驱替压差增大逐渐增多，

且更快达到稳定。这是由于当注入压力增大， CO_2 -油界面处最小界面张力降低，从而毛细阻力减小，油相更容易被驱替。

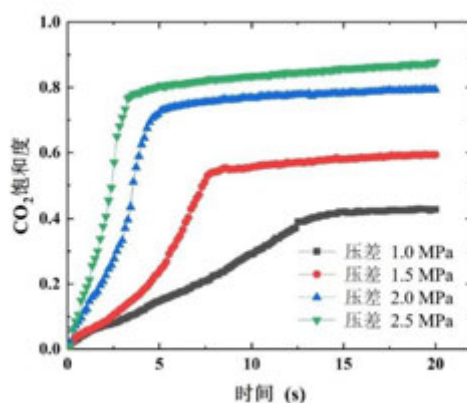


图 10 35 nm 深度多孔结构内 CO_2 驱油过程中饱和度随时间变化，背压 3.0 MPa，压差 1.0 MPa， 1.5 MPa， 2.0 MPa， 2.5 MPa

在不同的压差注入工况下，35 nm 通道内的油相主要以羽状残余细碎的油滴，并且随 CO_2 的持续注入，通道内残余的细碎油滴扩散进入 CO_2 相逐渐消失。图 11 为 35 nm 通道内背压 3.0 MPa，驱替压差 2.7 MPa 油滴逐渐消失的过程，在驱替达到稳定状态后， CO_2 相的饱和度基本保持不变，通道入口处的残余的细碎相逐渐减少，并随时间的推移，纳米多孔介质内中游和下游的油滴也逐渐消失。

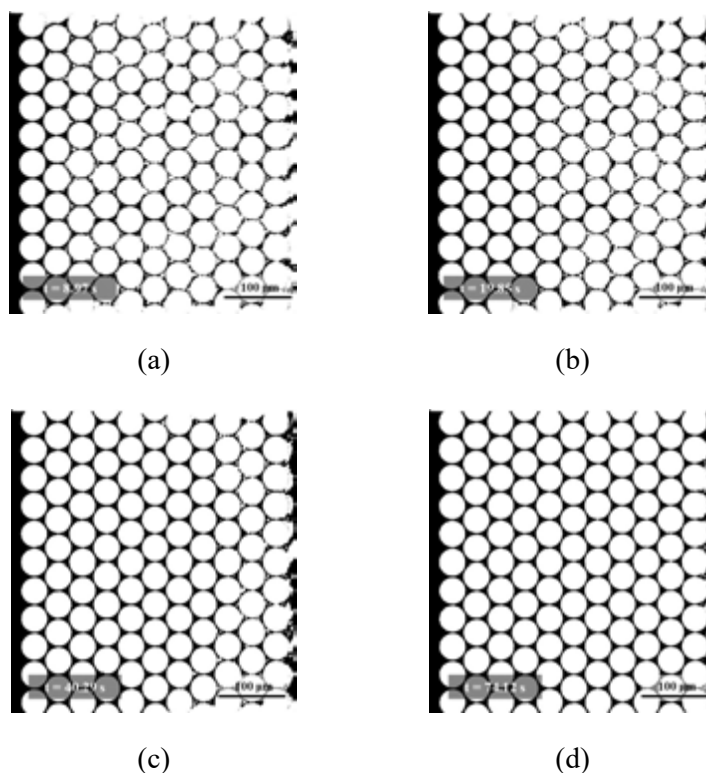
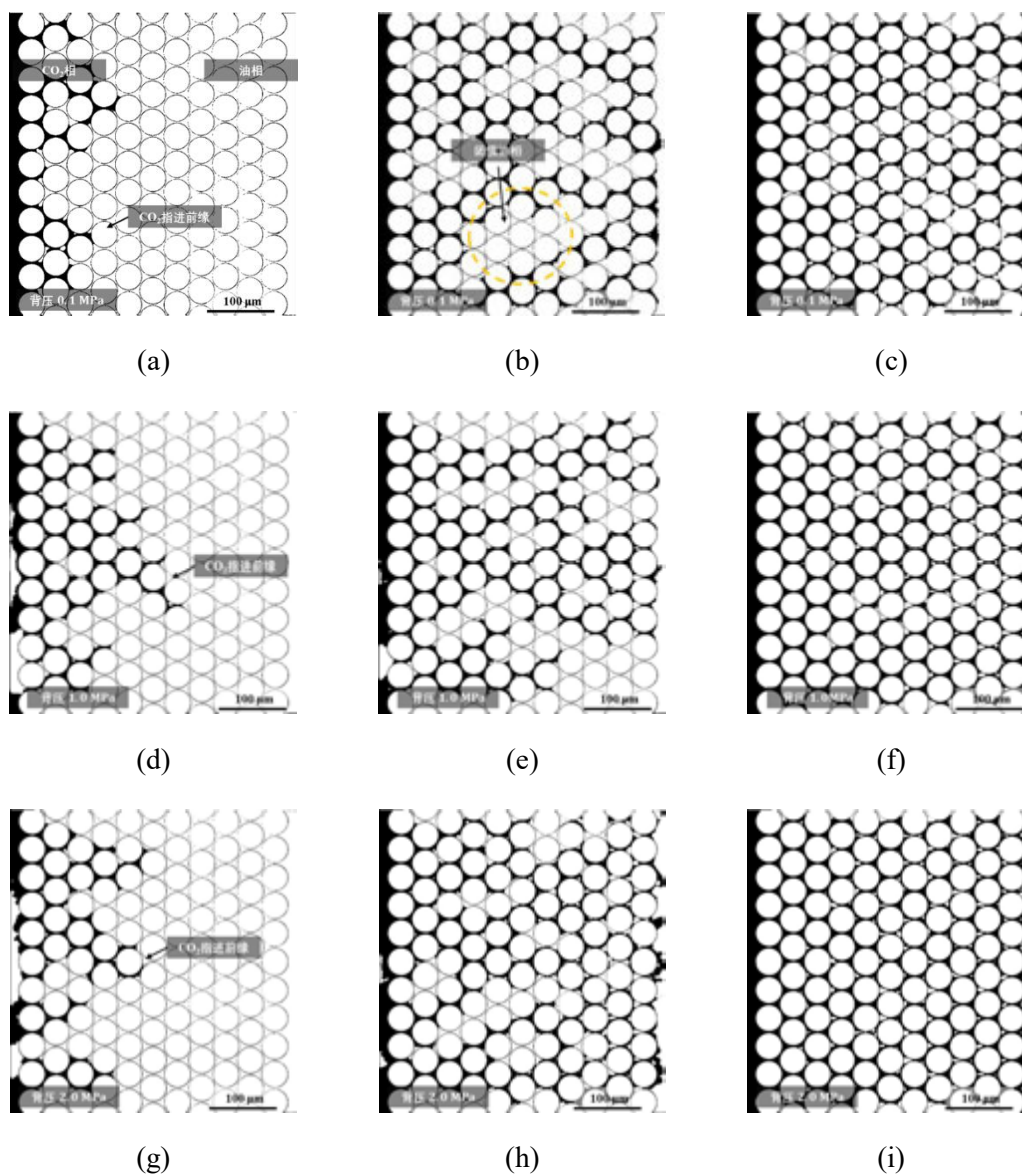


图 11 35 nm 深度多孔结构内 CO_2 驱油过程中残余油滴随驱替过程逐渐消失，背压 3.0 MPa，压差 2.8 MPa:
(a) ~ (d) CO_2 -油相界面随时间迁移过程

2.4 不同背压 CO₂ 驱油过程分析

图 12 所示为 76nm 深度通道内 CO₂ 在不同背压工况下，在 1.0 MPa 压差驱动下驱油的过程。分别选取了 CO₂ 在不同背压指进过程、驱替中间过程以及驱替稳定后的图像。由图中可得，CO₂ 以指进的形式进入纳米多孔介质后，形成优势通道包裹形成团簇油相，在不同背压工况下 CO₂ 的指进路径不同，因此残余油相的体积与分布均存在差异。驱替过程中随 CO₂ 的持续注入，团簇状油相被打散为油滴残余在纳米多孔介质内。



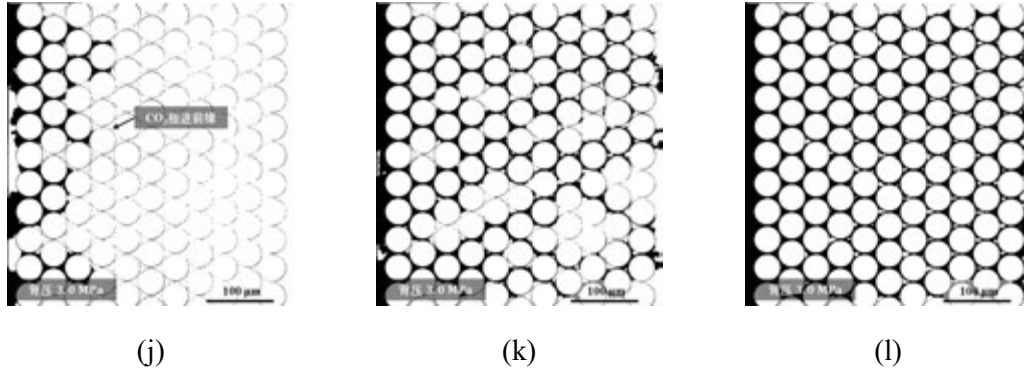


图 12 76 nm 深度多孔结构内 CO₂ 驱油过程中多相分布与相界面迁移过程，压差 1.0 MPa: (a) ~ (c) 背压 0.1 MPa, (d) ~ (f) 背压 1.0 MPa, (h) ~ (i) 背压 2.0 MPa, (j) ~ (l) 背压 3.0 MPa

图 13 统计了不同背压工况下 CO₂ 相饱和度随时间的变化。随通道背压的增大，CO₂ 的注入速率逐渐增大，并随驱替过程进行，油相被驱替离开通道，CO₂ 相受粘性阻力降低，驱替速率逐渐加快。由 4.3.1 节分析，在相同通道高度下，背压越高，CO₂ 与油相的界面张力越低，CO₂ 相的启动压力越低，纳米多孔介质内油相更易于被 CO₂ 启动驱替。因此当驱替压差稳定为 1.0 MPa 时，油相背压越高，CO₂ 相受到的毛细阻力越小，从而具有更高的驱替速率。

在高背压工况下，CO₂ 饱和度更快达到稳定，并且具有更高的饱和度数值。背压为 3.0 MPa 时，油相采收率（纳米多孔介质内 CO₂ 饱和度）可达 93%，对比背压为大气压 0.1 MPa 时，油相采收率仅为 70%。在高背压工况下由于界面张力减小，CO₂ 在注入过程中更易将纳米多孔介质内的残余油相驱替，因此当驱替基本达到稳定过程，CO₂ 相的饱和度基本不变时，高背压工况的油相残余饱和度更低，油相采收效率更高。

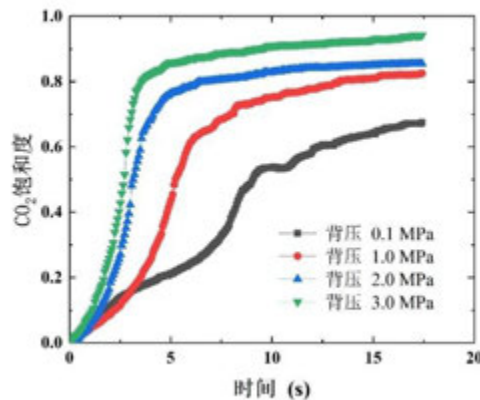


图 13 76 nm 深度多孔结构内 CO₂ 驱油过程中饱和度随时间变化，压差 1.0 MPa，背压 0.1 MPa, 1.0 MPa, 2.0 MPa, 3.0 MPa

2.5 尺度效应影响机制

对比三个不同深度纳米多孔介质内 CO₂ 驱油过程，如图 14 所示，在被压 3.0 MPa，压

差 1.0 MPa 的工况下，三种深度通道内 CO₂ 相饱和度与时间的变化关系趋势基本一致，即通道内 CO₂ 相饱和度逐渐增大，并且通道内流体总粘性力逐渐降低，驱替速率逐渐增大，最终 CO₂ 相的饱和度达到一定数值后趋于稳定。

随通道高度降低，CO₂ 相的驱替速率减小。这是由于在相同的被压和压差条件下，不同通道内 CO₂ 相和油相的界面张力数值一致，但由毛细力公式 $\Delta P = 2\gamma \cos\theta/h$ ，通道高度越小，毛细阻力越大，在浅通道内毛细流动阻力更大。根据启动压差实验结果，被压 3.0 MPa 条件下，35 nm 深度多孔介质的启动压差为 0.84 MPa，76 nm 深度多孔介质启动压差为 0.40 MPa，133nm 深度多孔介质启动压差为 0.25 MPa。注入压差为 1.0 MPa 时，浅通道需要更高的压力启动纳米多孔介质内流体运输，因此驱动流体运输的有效压差降低，CO₂ 驱替速率减小。

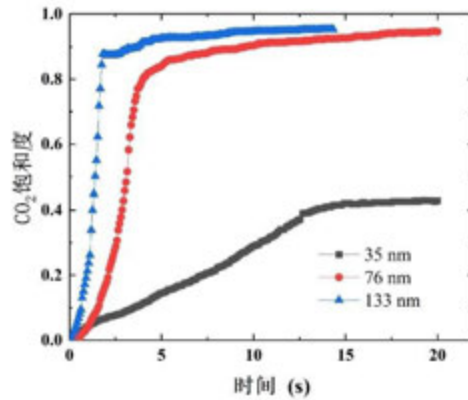


图 14 背压 3.0 MPa，压差 1.0 MPa 不同深度多孔结构内 CO₂ 驱油过程中饱和度随时间变化

不同通道内最终 CO₂ 的饱和度也有所不同，通道高度越深，驱替达到稳定状态后的 CO₂ 饱和度越高，代表更多的油相被驱替离开纳米多孔区域。这是由于 133 nm 多孔介质内毛细阻力较小，在相同压差条件下 CO₂ 相的迁移能力更强，能够有效驱动驱替过程中的团簇油相向下游迁移。

对比不同深度通道内残余油相的分布方式，35 nm 深度通道内除残余团簇状油相外，残余油相的液滴体积更小，以细碎液滴形式残余，在通道内均匀分布，并不在孔喉处受结构附加的毛细力约束。并且纳米多孔结构内的残余液滴并不随 CO₂ 注入向下游迁移（如图 15 所示，上面的残余液滴被扩散离开的）。当通道深度为 76 nm 和 133 nm 时，残余液滴的体积更大，部分液滴受孔喉显著被约束在纳米多孔的孔喉处。随 CO₂ 的注入，残余液滴被驱动向下游迁移合并汇聚。

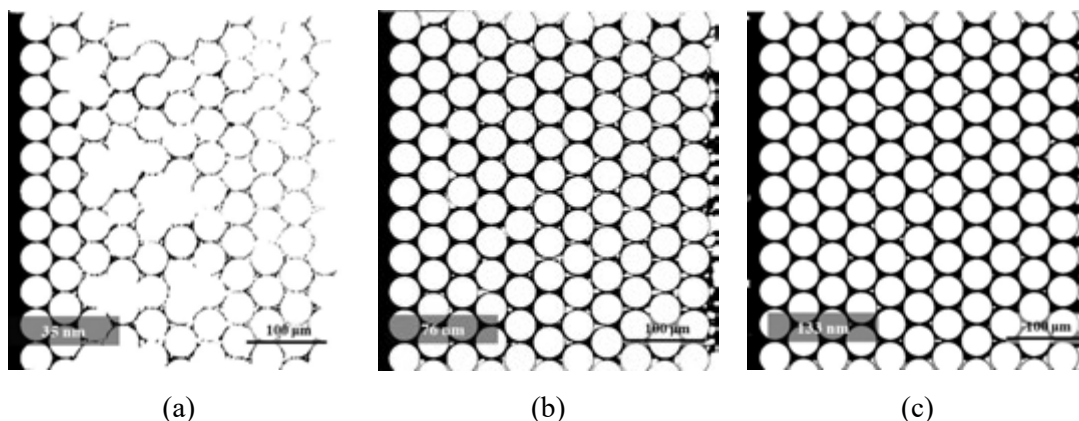


图 15 不同深度多孔结构内油相残余形式: (a)35 nm, (b)76 nm, (c)133 nm

为了进一步明确 35nm 深度多孔结构内内残余油相的以细碎液滴状分布原因, 研究对比了不同工况下 35nm 芯片残余油相的分布, 结果表明在所有驱替工况下, 35 nm 通道内残余油相均表现为细碎状油滴, 每次实验中油滴总出现在相同的位置。因此该形式的残余油相分布可能是由于纳米多孔结构制备过程中引入了表面缺陷导致的。在 CO_2 驱替过程中, 表面缺陷处导致相界面发生形变并且停滞在该位置形成残余油滴。对于更深的纳米通道, 表面缺陷可能也会导致界面发生形变, 但由于表面缺陷的尺寸相对较低, 形变影响作用效果并不显著。

3. 结论

本文通过实验制备不同深度的一维纳米多孔结构, 研究了 CO_2 非混相驱油过程, 直观获得了多相界面的输运特征, 定量描述了不同工况下 CO_2 相饱和度随时间的变化规律。研究表明, CO_2 注入饱和油的纳米多孔结构内存在启动压差, 压差随通道深度降低、油相背压减小而增大。在注入过程中, CO_2 -油相界面受纳米尺度毛细力主导, 表现为毛细指进的不稳定界面, 并且随注入过程进行, 驱替速率逐渐增大。在相同背压工况下, CO_2 驱替过程界面张力随注入压力增大而减小, 因此在高压差下具有更快的驱替速率。在相同压差下, 高背压工况下 CO_2 饱和度更快达到稳定, 并且具有更高的饱和度数值。通过研究纳米多孔结构内 CO_2 、油相在纳米通道内的非混相驱替过程, 有助于进一步认识纳米受限空间中流体的流动运移规律, 为页岩油的勘探、开发过程中的多相输运机制提供了研究基础。

参考文献

- [1] 陈世悦. 矿物岩石学[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2006: 128-144.
Chen Shiyue. Mineralogy and petrology[M]. Dongying: China Petroleum University Press, 2006: 128-144.
- [2] 邹才能, 杨智, 崔景伟, 等. 页岩油形成机制、地质特征及发展对策[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1):14-26.
ZouCaineng, Yang Zhi, Cui Jingwei, et al. Shale oil formation mechanism, geological characteristics and development strategies[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(1):14-26.
- [3] 王民, 马睿, 李进步, 等. 济阳拗陷沙河街组湖相页岩油赋存机理[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(4):

1-14.

Wang Min, Ma Rui, Li Jinbu, et al. Occurrence mechanism of lacustrine shale oil in the Shahejie Formation of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(4): 1-14.

- [4] Li L , Zhang Y , Sheng J J . Effect of the Injection Pressure on Enhancing Oil Recovery in Shale Cores during the CO₂ Huff-n-Puff Process When It Is above and below the Minimum Miscibility Pressure[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(4):3856-3867.
- [5] Li L, Sheng J J, Su Y, et al. Further investigation of effects of injection pressure and imbibition water on CO₂ huff-n-puff performance in liquid-rich shale reservoirs[J]. Energy & fuels, 2018, 32(5): 5789-5798.
- [6] Dongjiang L, Zengmin L U N, Chengyuan L Y U, et al. Nuclear magnetic resonance experimental study of CO₂ injection to enhance shale oil recovery[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 702-712.
- [7] Mijatovic D, Eijkel J C T, van den Berg A. Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review[J]. Lab on a Chip, 2005, 5(5): 492-500.
- [8] Kim D K, Duan C, Chen Y F, et al. Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2010, 9(6):1215-1224.
- [9] Wong C C, Agarwal A, Balasubramanian N, et al. Fabrication of self-sealed circular nano/microfluidic channels in glass substrates[J]. Nanotechnology, 2007, 18(13):135304.
- [10] Qing Chen L, Chanpark M B, Hai Yan Y, et al. High aspect ratio silicon nanomoulds for UV embossing fabricated by directional thermal oxidation using an oxidation mask[J]. Nanotechnology, 2007, 18(35):13288-13296.
- [11] Tas N R, Haneveld J, Jansen H V, et al. Capillary filling speed of water in nanochannels[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(15):3274-3276.
- [12] Haneveld J, Tas N R, Brunets N , et al. Capillary filling of sub-10 nm nanochannels[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(1):014309-014309-6.
- [13] Zhong J, Abedini A, Xu L, et al. Nanomodel visualization of fluid injections in tight formations[J]. Nanoscale, 2018, 10(46): 21994-22002.
- [14] Hao F, Cheng L S, Hassan O, et al. Threshold pressure gradient in ultra-low permeability reservoirs[J]. Petroleum Science and Technology, 2008, 26(9): 1024-1035.
- [15] Liang X, Yang J, Meng X, et al. Density and Viscosity Measurements of n-Dodecane and Carbon Dioxide+n-Dodecane at Temperatures from (298 to 548) K[J]. International Journal of Thermophysics, 2023, 44(4): 52.
- [16] Lenormand R, Touboul E, Zarcone C. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media[J]. Journal of fluid mechanics, 1988, 189: 165-187.
- [17] Lu H, Xu Y, Duan C, et al. Experimental Study on Capillary Imbibition of Shale Oil in Nanochannels[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(10): 5267-5275.

Ce 掺杂 Ni-Al 催化床内的甲烷干重整反应 性能及其提升机制研究

马旭, 杨卫卫*, 唐鑫源, 何雅玲

(西安交通大学能源与动力工程学院热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西西安 710049)

(Tel:15319400485, Email: yangww@xjtu.edu.cn)

摘要: 随着全球对节能减排的日益重视, 甲烷干重整工艺可以将两大温室气体转化为可燃气体, 具有重要的研究意义。本文制备了不同掺混量的 Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷干重整反应。结果表明, 当温度为 800 °C, Ce 掺混量为 5.0 wt% 时, 甲烷转化率达到峰值为 98.33%, 氢气的最高产氢量为 433.15 mmol/g_{cat}h。铈助剂可以有效提高催化剂的氧空位浓度, 减少酸位数量, 增强 Ni-Al-Ce 元素之间的电子相互作用, 降低 CO₂ 还原过程的活化能, 减少催化剂中的积碳和烧结现象, 延长催化剂的使用寿命。

关键词: 甲烷干重整, 掺混, 积碳, 提升机制

0 前言

化石燃料的过度燃烧排放了大量的污染物与温室气体, 对全球气候环境与生态多样性产生威胁^[1]。因此, 2015 年在巴黎的 COP21 会议上, 195 个国家达成协议, 将温度控制在比工业化之前高 2 °C, 且力争控制在 1.5 °C 范围之内^[2, 3]。这对能源的利用与转型提出了高要求。

甲烷作为天然气的主要成分被大范围应用于供暖领域, 并逐渐取代煤炭成为重要能源载体, 但是其燃烧过程会产生大量的 CO₂, 而其本身也会对全球气温产生消极影响^[4]。此外, 甲烷分子结构简单且稳定, 其中 C-H 具有较高的键能 (435 kJ/mol), 导致其大部分转化过程需要在高温、高压等高能耗环境下才能完成。这成为限制甲烷工业燃料链进一步拓展的主要障碍。

目前, 全球主要的甲烷转换工艺多为间接法, 即先将甲烷转化为合成气 (H₂ 与 CO), 再由合成气转换为其他高品质化学产品, 形成链式反应。在甲烷转换化学链中, 合成气的制备能耗会占到整个反应的 50% 以上, 这意味着优化甲烷制合成气工序会直接决定天然气转化应用的可行性与经济效益。

甲烷干重整过程作为化学链的上游反应, 其反应速率、反应物转化率、产物生成率在一定程度上决定了整个生产体系的价值, 因此在近年受到了极大关注。此外, 通过干重整的方式, 可同时将两大温室气体转换为高附加值的化工原料, 具有良好的工业应用前景与社会意义。但是, 甲烷干重整反应过程受到诸多因素的影响, 包括反应温度、进

气速度和反应物料比例等^[5]。其中，催化体系的构建对于整个反应至关重要。

性能优良的催化体系可大幅提升甲烷干重整的反应深度，降低反应条件，减少能耗。对于重整催化剂的选择主要集中在第Ⅷ族的过渡金属上，例如：Ni、Co、Pt、Ru 等。它们又可以细分为贵金属元素（Pt、Ru）和非贵金属元素（Ni、Co）。其中，贵金属催化剂具有良好的抗积碳特性与催化活性，但是其储量低，价格昂贵，不适合在工业中大规模应用^[6,7]。然而 Ni 金属在甲烷干重整过程中有着与贵金属相当的催化活性，且价格低廉，这也是其有望在工业化生产中广泛应用的先决条件^[8]。Egelske 等人^[9]制备出 Ni-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂，研究了镍物种的还原，发现在镍催化体系内引入助剂可有效降低还原温度。Tang 等人^[10]通过在 CeO₂ 纳米棒上负载 Ni 和 Ru 金属，分别制备出双单原子位点以及单原子位点的催化剂。研究发现双单原子位点的 Ni-Ru 催化剂在干重整反应中显示出较低的甲烷和二氧化碳活化能垒，以及较高的氢气和一氧化碳产生速率，这表明了 Ni 和 Ru 之间的协同效应。理论计算发现，甲烷和二氧化碳在热驱动下分别在 Ni 和 Ru 位点上活化，然后 Ni 位点上产生的 H 原子会在 Ru 位点上与其它 H 原子发生耦合，从而产生 H₂。Askari 等人^[11]采用反向胶束法制备了 NiCoO_x/ γ -Al₂O₃ 催化剂。原位扫描透射 X 射线显微镜显示，还原过程中热环境使 NiCo 合金颗粒发生了元素的迁移分离，Ni 迁移到颗粒外表面，而 Co 向颗粒内部迁移。在甲烷干重整反应过程中，分离结构使 Ni 作为主要的活性位，易氧化的 Co 充当 Ni 的电子供体，两者协同作用提升催化剂的活性和抗积碳性能。

综上，在 Ni 系催化反应中，研究者对催化剂的物理与热化学性质、反应物物种变化、反应条件等问题进行了深入的分析，发现在甲烷干重整过程中其主要问题集中在积碳和烧结两个方面。因此本文针对上述问题进行了 Ni-Al 双金属催化床层内的甲烷干重整性能研究。

本研究以 Al₂O₃ 为载体，Ni 为催化活性物质构成双金属催化体系，并向该体系内按照不同的质量比掺混六水合硝酸铈，将铈元素作为助剂引入反应过程。探究甲烷干重整反应在不同催化剂类型、不同反应温度下的甲烷转换率与氢气产率，并通过 SEM、Raman、XRD 等测试进行反应床层内部的转换机理分析。该研究相比于原来的工作，并未引入贵金属助剂，在大幅降低反应成本的基础上，以期达到相同的生产速率，为甲烷干重整的工业化进程提供了参考。

1 实验方法

1.1 催化剂合成

本研究通过分步浸渍法制备了 x Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂。具体操作步骤如下：将 Ni(NO₃)₂·6H₂O 用去离子水完全溶解，然后根据摩尔配比在溶液中分散相应质量的 γ -Al₂O₃ 粉末并超声震荡 3 h。之后，溶液在磁力搅拌器作用下进一步分散 3 h 后进行离心，并得到催化前驱体。将催化前驱体在 110 °C 环境下真空干燥 12 h。待自然冷却降温后，在 30% H₂/He 氛围，600 °C 环境下原位还原 Ni 持续 2 h，得到 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

待 Ni/Al₂O₃ 催化剂制备完成后研磨成粉，并分散于去离子水中，同时分别向溶液中添加不同摩尔比的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 颗粒，并重复上述超声震荡、磁力搅拌和离心步骤，并得到 x Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂前驱体。其中 x 是指催化剂中铈元素的质量占比。最后，

催化剂前驱体在 110 °C 环境内真空干燥 12 h 后, 移入马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率, 在 600 °C 的 Ar 氛围内焙烧 2 h, 得到改性催化剂。

1.2 实验系统及操作流程

本文建立了一套自组装实验系统, 实现甲烷干重整制氢过程, 如图 1 所示。该系统由 300 W 氙灯、光热耦合反应系统、数据采集与控制系统和气相色谱仪组成。实验以 20 °C/min 的速度为系统加热, 直到反应温度, 加热过程连续通入 Ar, 保证实验环境的稳定。然后, 以 10 ml/min 的速度通入甲烷与二氧化碳, 在光热耦合反应器的催化床层内进行干重整反应。最终, 产物与其他气体经过低温制冷仪冷却后, 流入气相色谱仪进行含量检测。

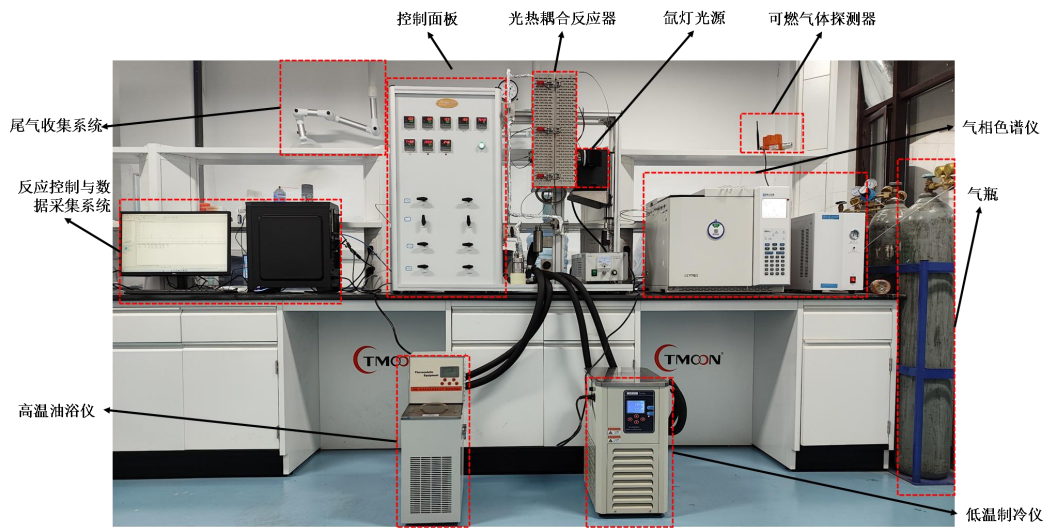


图 1 实验设备图

1.3 催化活性测试

采用光热耦合反应器对催化剂上进行的甲烷干重整过程的反应活性进行了表征。在典型工艺中, 将 0.1 g 催化剂装入固定床反应器, 反应室为 25 mm×25 mm×7 mm 的立方体区域。测试前, 催化剂在 700 °C 下用 H₂ 流 (10 ml·min⁻¹) 原位还原 2 小时。还原后, 用进料气 (总流量 40 ml·min⁻¹, CH₄:CO₂:Ar=10:10:20) 吹扫 30 min, 开始活性测试。常规反应时间为 3 h, 催化剂耐久性测试反应时间为 12 h。在测试过程中, 每隔 30 分钟用气相色谱仪在线测量出口气体混合物。测试变量为温度 (650 °C、675 °C、700 °C、725 °C、750 °C 和 800 °C), 时间 (3 h 和 12 h) 以及不同的催化剂 (Ni/γ-Al₂O₃, 3.5 wt% Ce-Ni/γ-Al₂O₃, 5.0 wt% Ce-Ni/γ-Al₂O₃ 和 6.5 wt% Ce-Ni/γ-Al₂O₃)。CH₄/CO₂ 的转化率由下式计算:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}}}{F_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, X_i ($i=\text{CH}_4$) 为产物转化率, $F_{i, \text{in}}$ ($i=\text{CH}_4$) 为进口气体流速 (ml·min⁻¹), $F_{i, \text{out}}$ ($i=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}$ 或 H_2) 为出口气体流速 (ml·min⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂微观结构与成分表征

2.1.1 XRD

不同的催化剂 ($\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 3.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 5.0 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 6.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) 的 XRD 图谱如图 2 所示。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构峰分别分布在 $2\theta=25.61^\circ$, 35.13° , 37.75° , 43.33° , 52.52° , 57.51° , 61.33° , 66.57° , 68.21° , 76.89° 处, 且峰值明显。这说明催化剂载体具有良好的机械强度, 在催化体系改性过程中, 焙烧、干燥等操作并未改变其骨架。这种多孔结构可以为催化活性物质提供大量的着位点, 并对二氧化碳和水蒸气等反应物具有良好的吸附作用, 利于催化床层内部甲烷与二氧化碳的转换。 NiO 的晶相结构峰分别分布在 $2\theta=37.28^\circ$, 43.31° , 62.95° , 75.49° , 79.53° 处。值得注意的是, 随着铈元素掺混量的增加, Ni 峰的强度出现减弱的趋势。这是因为焙烧过程中元素间的晶胞结构发生改变, 部分 Ni 被覆盖, 相对含量降低。由于 Ce 元素的掺混量在 3.5 wt%-6.5 wt% 之间, 因此并未有明显的峰显示出来。

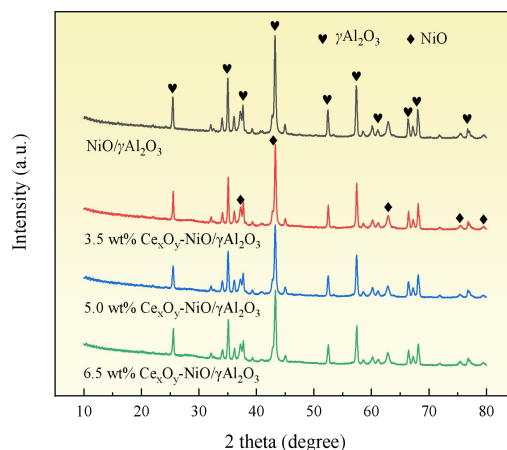


图 2 催化剂的 X 射线衍射图

2.1.2 SEM

图 3(a)和(b)分别显示了样品中具有代表性的新鲜催化剂 ($\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 3.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) 的 SEM 图像, 二者微观上表现出较为相似的形貌结构。这证明催化剂改性过程中, 焙烧与干燥过程并未对 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 微观结构产生严重影响, 其仍能展示出明显的多孔形貌, 且微孔壁面上附着诸多颗粒, 分散程度良好, 这一结果印证了 XRD 测试 (图 2) 的正确性。

值得注意的是, 当催化剂内引入 Ce 元素后, 部分区域微粒的聚集程度变得明显, 如图 3(b)红圈所示。此外, 由图 3(c)和(d)可知, 催化体系内的主要组成物质为 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体, 催化活性物质 Ni 质量占比在 6 wt%~13 wt% 左右, 均匀分布在载体上。但是 Ce 元素的引入过程会在一定程度上减少 Ni 与 Al 的质量占比, 使催化剂变得更为致密。这是因为焙烧过程改变了 Al-Ni-Ce 之间的晶胞结构, 促进了颗粒的团聚, 从而使催化剂结构直径有所提升, 如图 3(e)所示。而且, 通过 EDS 能谱测试得知, 本文所用催化剂样品中, Ce 元素质量占比分别为: 3.5%、5.0%和 6.5%, 分散程度良好, 分散范围与 Ni 高度重合,

如图 3(f)-(g)所示。良好的分散特性有利于催化活性物质与反应物充分接触，且在 Ce 助剂的作用下促进多孔床层内部的氧传输过程，提升反应深度。

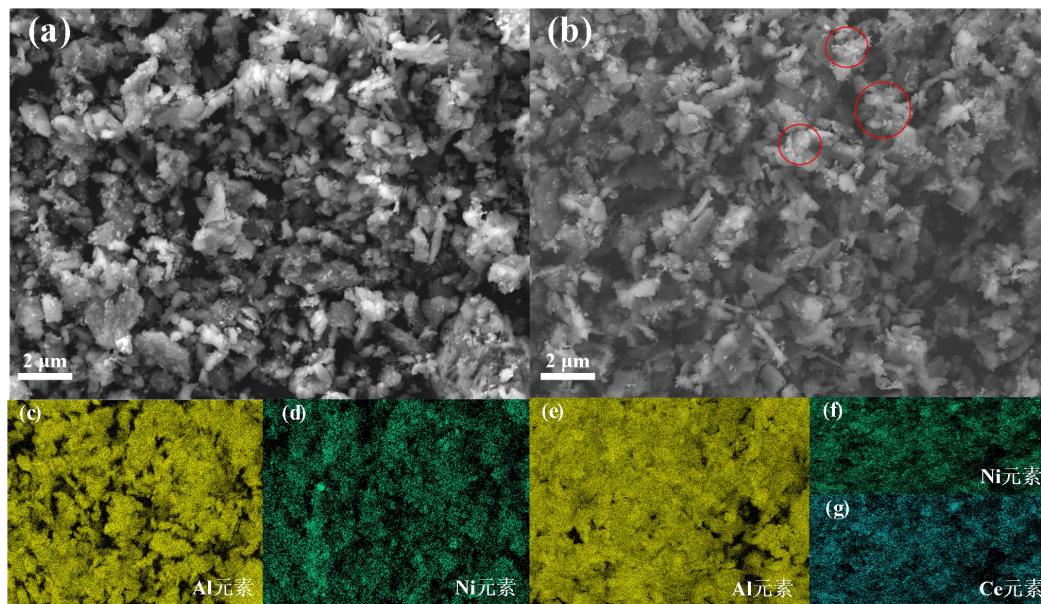


图 3 (a) Ni/γAl₂O₃ 催化剂和(b) 3.5 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂的 SEM 图像；Ni/γAl₂O₃ 催化剂中(c) Al 元素和(d) Ni 元素的 EDS 能谱；3.5 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂中(e) Al 元素，(f) Ni 元素和(g) Ce 元素的 EDS 能谱

2.2 Ni-Al 双金属催化上的甲烷干重整反应综合性能

本文通过分步浸渍法，分别制得 Ni/γAl₂O₃ 催化剂，3.5 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂，5.0 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂和 6.5 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂，并在 650~800℃ 范围内在上述催化床层中进行甲烷干重整制氢反应。由图 4 与图 5 可知，甲烷转化率与氢气产率随着温度的提升而提升。当反应温度为 800℃，Ce 掺混量为 5.0 wt% 时，甲烷转化率达到峰值为 98.33%，氢气的最高产氢量为 433.15 mmol/g_{cath}，比相同温度下 Ni/γAl₂O₃ 催化剂分别提升了 2.66%，47.83 mmol/g_{cath}。

另外，值得注意的是，当反应温度低于 700℃ 时，5.0 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂上发生的甲烷干重整反应具有最高的产氢率。但是在高温环境（700℃ 以上）下，6.5 wt% Ce-Ni/γAl₂O₃ 催化剂具有最高的氢产率。这说明铈元素和高温环境有利于甲烷的氢化过程。但是这种优势并不永恒，当反应温度达到 800℃ 时，两种催化剂具有近乎相同的氢产率。

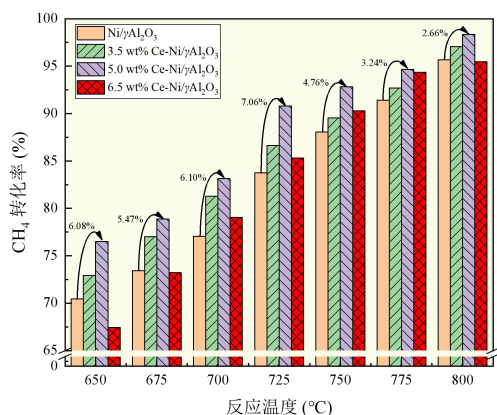


图4 甲烷转化率随温度的变化

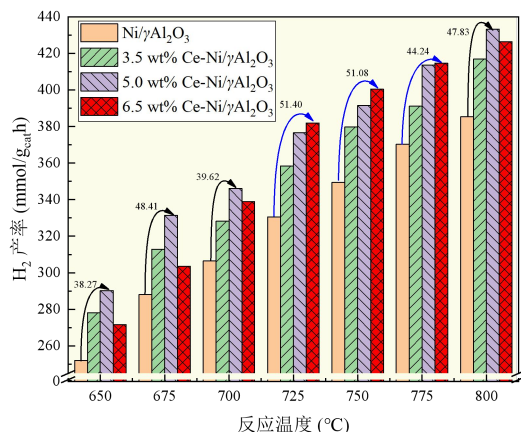


图5 氢气产率随温度的变化

综上，甲烷转化率与氢气产率并不随铈元素掺混量的增加而单调增加，如图6所示。铈元素的引入在一定程度上有利于甲烷氢化，但是过高的铈比例会发生聚集效应，如图3所示，在催化活性物质与甲烷之间形成遮挡屏障，减少活性位点，降低转化率。但是，铈元素有利于催化床层间的氧传输过程，并对催化体系的酸碱性进行调控，这对积碳的清除至关重要，因此积碳量随着铈元素的提升而降低，这将在2.3节进一步讨论。

此外，由图5可知，上述作用在高温环境下（700 °C以上）更具优势，反应温度超过700 °C后，6.5 wt%的铈元素掺混量产氢率更高，且反应温度进一步提升到800 °C时，三种类型的改性催化剂的氢气产量几乎相当。这说明甲烷的干重整反应过程中，当催化剂积碳、烧结程度不影响其活性时，温度是促进产氢的先决条件。

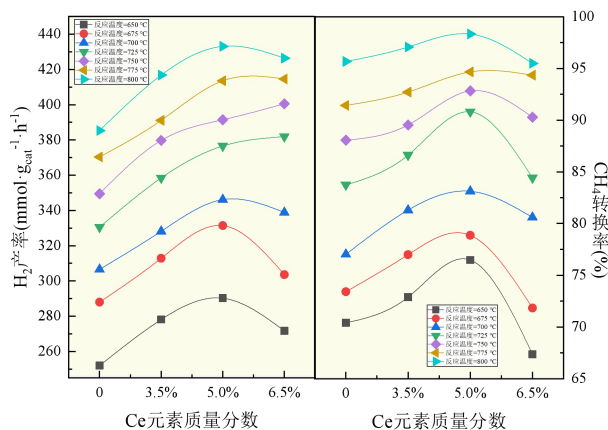


图6 H₂产率与CH₄转化率随Ce元素质量分数的变化

为了测试不同类型催化剂稳定性，本研究根据甲烷干重整反应特征在750 °C下进行了耐久性实验。反应物（甲烷和二氧化碳）进料速度为10 ml·min⁻¹，保护气（氩气）流速为20 ml·min⁻¹，实验数据每30 min记录一次，反应时长为12 h，实验结果如图7所示。由图7(a)可知，相同反应时间内，5.0 wt% Ce-Ni/γ-Al₂O₃催化剂的甲烷转化率最高，且在12 h内小范围波动，催化活性未出现明显的衰减。此外，其余改性催化剂亦未出现催化活性降低现象，但是3.5 wt% Ce-Ni/γ-Al₂O₃催化剂和Ni/γ-Al₂O₃催化剂的甲烷转化率出现了波动，这可能是在热环境中催化床层内温度分布不均和氧供应不足导致的。

图 7(b)展示了 12 h 内不同催化剂在 750 °C 下的氢产率。但是在相同时间内 6.5 wt% Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的氢产率最高，与图 7(a)中甲烷转化率呈现的规律矛盾。作者认为，尽管铈元素的掺混对催化活性物质镍形成了遮挡作用，但是却增强了催化床层内部的氧传输过程，且使酸性位点大幅降低，这对积碳的消除至关重要。当铈元素掺混量过低时，甲烷除了参与干重整反应，还会在催化床层上裂解积碳。此时，尽管甲烷转换率较高，但是部分碳、氢元素可能以化合物的形式留在了反应体系中，造成较低的氢产率。

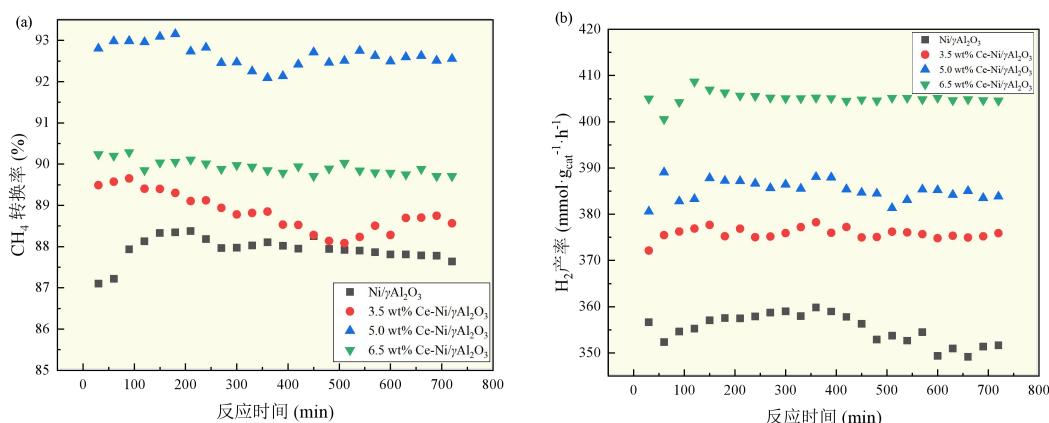


图 7 催化剂耐久性实验中(a) CH₄ 转化率与(b)H₂ 产率随时间的变化

2.3 Ni-Al 双金属催化上的甲烷干重整反应性能提升机制

图 8 为 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂和 3.5 wt% Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 800 °C 热环境下反应后的 SEM 图像与 EDS 能谱图。Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂反应后微观上并未出现大的变化， γ -Al₂O₃ 载体骨架结构完整，在反应过程中并未坍塌，这说明其具有良好的耐高温，耐侵蚀特性。但是在图 8(a)部分区域却形成了少量丝状的碳纳米管结构，这种物质属于积碳中的惰性碳，极难分解，大量的堆积会对催化活性物质形成包裹作用，使其催化活性大幅降低，甚至失活。图 8(b)为 3.5 wt% Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂反应后的图像，其微观结构与 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂相似，但是部分区域出现了颗粒聚集现象，这种现象可能是在改性过程中，焙烧操作使 Ni-Al-Ce 元素晶胞结构发生改变，从而造成该结果。这种现象在新鲜的 Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 改性催化剂中同样存在，如图 3(b)所示。

此外，通过 EDS 测试（图 8(c)-(i)）发现，Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂反应后碳元素质量占比可达 28 wt% 以上（图 9），这证明其内部存在大量的积碳。积碳根据其具体形态可分为无定形碳与固定碳（碳纳米管），无定形碳在高温下可进一步反应，随反应物排出，但是固定碳性质稳定，受温度影响小，包裹在催化活性物质表面，致使其催化活性降低。

值得注意的是，催化体系内引入 Ce 元素后，积碳含量大幅降低，其质量占比仅为 6.13 wt%，如图 9 所示。且随着 Ce 元素含量的增加，催化体系内碳质量分数进一步降低，最少可为 4.10 wt%。在甲烷干重整过程中，存在许多副反应，其中甲烷的裂解过程是产生积碳的主要原因。而该反应主要发生在催化体系中的酸性位点上。其中，铈作为典型的稀土元素，在热驱动作用下，具有大量可逆的 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 氧化还原对、可调控的氧空位和表面酸碱性质，有效的为催化床层供氧，强化反应物种的转换过程，使积碳量大幅减少，因此其 O 元素含量比 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂更高，如图 8(h)和图 9 所示。

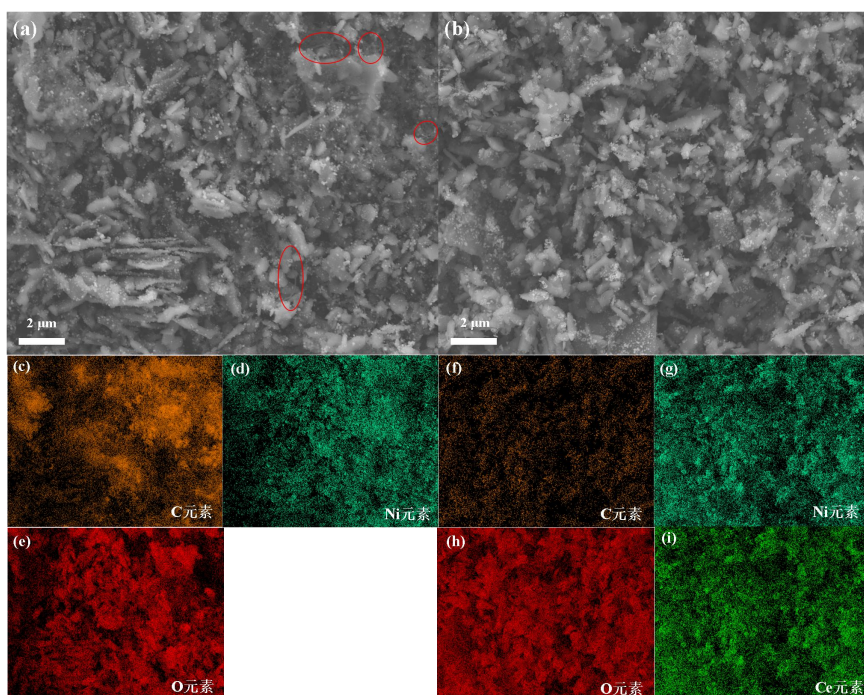


图 8 (a) $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和(b) 3.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应后的 SEM 图像； $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应后(c) C 元素, (d) Ni 元素和(e) O 元素的 EDS 能谱；3.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应后(f) C 元素, (g) Ni 元素, (h) O 元素和(i) Ce 元素的 EDS 能谱

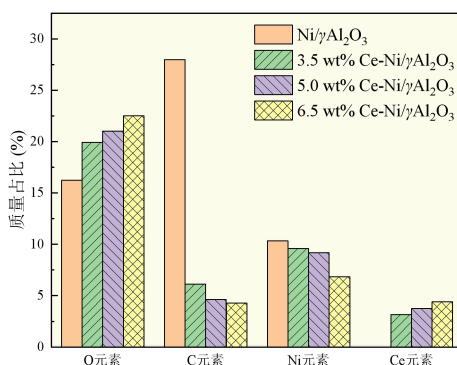


图 9 催化剂内不同元素的质量占比

通过拉曼光谱分析, 可确定催化剂反应后的积碳类型。图 9 显示了 $600\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ 区域的拉曼光谱, $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 3.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 5.0 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 6.5 wt% $\text{Ce-Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 I_D/I_G 比值分别为 0.71、0.76、1.01、0.91。其中 G 波段 (1595 cm^{-1}) 属于高度有序的碳, D 波段 (1340 cm^{-1}) 属于无序的芳香碳质结构。参考早期关于碳形成的研究, 通常情况下, 高度有序的碳种反应性能较低, 不易消解; 而无定形碳则是通过碳氢化合物直接分解或含碳气体的表面解离形成的, 一般可用 C_α 和 C_β 表示^[12]。因此无定形碳, 相对活泼, 可以通过与催化剂表面附近的自由氧反应而消解。一旦非晶态碳的消解速率低于生成速率, 非晶态碳就会开始在催化剂表面积聚, 并开始变成高度有序碳, 导致反应性能迅速降低。因此 I_D/I_G 也可代表催化剂上碳物种的活

性。其中 5.0 wt% Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在反应后具有最高的 I_D/I_G 比值，说明其所含无序碳比值比其他三种催化剂都多。由于 Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的高碱度，其表面吸附了更多的 CO₂ 或 H₂O，从而加速了表面无定形碳的消解速度，抑制了重整过程中高有序碳的形成。

另外发现，随着 Ce 掺混量的增多，催化剂的拉曼峰值呈下降趋势，这表明催化体系内积碳含量明显减少了。这从另一方面说明，Ce 元素质量占比为 5.0% 时，可最大程度抑制高有序碳形成。随着 Ce 元素质量占比进一步提升，这种抑制能力尽管减弱，但是仍能起到良好的抗积碳作用。

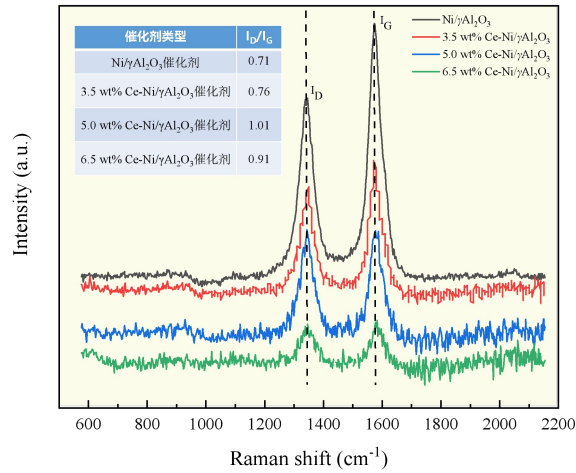


图 9 反应后催化剂的拉曼光谱

3 结 论

本文进行了甲烷干重整反应过程研究，重点进行了 Ni-Al 双金属催化体系中甲烷与二氧化碳的转换过程与提升机制研究，得出如下结论：

(1) 在 Ni-Al 双金属催化体系中引入 Ce 元素可有效提升甲烷转换率与氢气产率，且随着温度的提升而增加。当反应温度为 800 °C，Ce 元素质量占比为 5.0% 时，甲烷转换率与氢气产率最高分别为 98.55%，433.15 mmol/g_{cath}·h。

(2) Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂内引入 Ce 元素后可有效提升其使用寿命。其中 5.0 wt% Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂和 6.5 wt% Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在连续工作 12 h 后仍能保持良好的甲烷转化率与氢产率，未出现催化活性衰退现象。

(3) Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在反应后出现了大量的积碳 (28.00 wt%)，微观上可观察到碳纳米管等高有序碳。Ce-Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂反应后 C 元素占比在 4.27%~6.13% 之间，积碳含量大幅降低。

(4) 随着 Ce 掺混量的增多，催化体系内积碳含量明显减少。另外，Ce 元素质量占比为 5.0% 时，可最大程度抑制高有序碳形成。当 Ce 元素质量占比进一步提升，这种抑制能力减弱，但是仍能起到良好的抗积碳作用。

这项工作在不使用任何贵金属助剂的基础上，通过掺混 Ce 元素，制备多孔 Ni-Al 双金属催化剂，使甲烷转化率和氢气产率大幅提升，降低了催化体系内的积碳、烧结现

象，并显著降低了反应成本，为 Ni-Al 双金属催化剂的推广与甲烷干重整制氢反应的工业化进程提供了参考。

参考文献

- [1] H. Ritchie, M. Roser and P. Rosado. Our World in data. CO₂ and other greenhouse gas emission[J]. :Available at: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions#note-1>. [Accessed April 2019].
- [2] UNFCCC. Paris agreement, United Nations, Framew. Conv. Clim. Chang[J]. 2016, :doi:FCCC/CP/2015/L.9.
- [3] Sustainable innovation forum[J]. 2020, :Available at: <http://www.cop21paris.org/>. [Accessed May 2020].
- [4] A. I. Osman, N. Mehta, A. M. Elgarahy, M. Hefny, A. Al-Hinai, A. a. H. Al-Muhtaseb and D. W. Rooney. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 20(1):153-188.
- [5] W. Qiao, S. Yang, L. Zhang, Y. Tian, H. Wang, C. Zhang and Z. Gao. Performance of Cu - Ce / M - Al (M = Mg, Ni, Co, Zn) hydrotalcite derived catalysts for hydrogen production from methanol steam reforming[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(9):12773-12783.
- [6] X. Ma, Y. Song, Y. Wang, S. Yao and K. Vafai. Amelioration of pool boiling thermal performance utilizing graphene-silver hybrid nanofluids[J]. Powder Technology, 2022, 397:117110.
- [7] X. Ma, Y. Song, Y. Wang, Y. Zhang, J. Xu, S. Yao and K. Vafai. Experimental study of boiling heat transfer for a novel type of GNP-Fe₃O₄ hybrid nanofluids blended with different nanoparticles[J]. Powder Technology, 2022, 396:92-112.
- [8] Ruijia Ren, Binlin Dou, Hua Zhang, Kai Wu, Yadong Wang, Haisheng Chen and Y. Xu. Syngas production from CO₂ reforming of glycerol by mesoporous Ni/CeO₂ catalysts[J]. Fuel, 2023, 2023(341):127717.
- [9] B. T. Egelske, J. M. Keels, J. R. Monnier and J. R. Regalbuto. An analysis of electroless deposition derived Ni-Pt catalysts for the dry reforming of methane[J]. Journal of Catalysis, 2020, 381:374-384.
- [10] Y. Tang, Y. Wei, Z. Wang, S. Zhang, Y. Li, L. Nguyen, Y. Li, Y. Zhou, W. Shen, F. F. Tao and P. Hu. Synergy of Single-Atom Ni(1) and Ru(1) Sites on CeO₂ for Dry Reforming of CH₄[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(18):7283-7293.
- [11] A. Beheshti Askari, M. Al Samarai, B. Morana, L. Tillmann, N. Pfander, A. Wandzilak, B. Watts, R. Belkhou, M. Muhler and S. DeBeer. In Situ X-ray Microscopy Reveals Particle Dynamics in a NiCo Dry Methane Reforming Catalyst under Operating Conditions[J]. ACS Catal, 2020, 10(11):6223-6230.
- [12] X. Luo, Y. Hong, F. Wang, S. Hao, C. Pang, E. Lester and T. Wu. Development of nano Ni_xMg_yO solid solutions with outstanding anti-carbon deposition capability for the steam reforming of methanol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194:84-97.

喷墨打印薄膜表面墨滴铺展沉积特性研究

张梦森, 陈家润, 朱剑琴, 陶智, 邱璐*

(北京航空航天大学, 能源与动力工程学院/航空发动机气动热力国防重点实验室, 北京 100191)

(Tel:010-82314545, Email:qiulu@buaa.edu.cn)

摘要: 本文研究了纳米微粒液滴在喷墨薄膜表面的沉积特性, 利用喷墨打印设备制造不同参数的氧化铝薄膜, 讨论薄膜温度和厚度对墨滴铺展面积以及边缘质量的影响。结果表明, 提高薄膜温度和厚度均能改善液滴沉积面积和边缘质量, 圆度能够提高约 28%, 一种有效的提高打印质量的方法; 增大薄膜厚度能够缩小液滴沉积面积, 但是存在临界值导致面积不变; 薄膜增厚策略对沉积面积的影响较小, 会影响薄膜表面质量进而影响液滴沉积的边缘质量。

关键词: 喷墨打印薄膜, 纳米微粒液滴, 薄膜温度, 薄膜厚度, 增厚策略

0 前言

喷墨打印直写沉积技术能够实现功能材料的数字图案精准沉积, 是一种高效、低耗的功能材料制造技术^[1,2]。该技术因其“材料亲和”的特点^[3]在多种材料多层堆叠沉积制造上具备一定的优势^[4-6], 例如全喷墨打印钙钛矿太阳能电池^[7,8]、全喷墨打印量子点发光二极管^[9,10]等。在已经烧结固化的喷墨打印纳米微粒薄膜表面喷墨打印沉积另一种材料并烧结固化, 即可实现多功能层薄膜耦合喷墨打印沉积。喷墨微尺度液滴在打印薄膜表面的铺展沉积特性直接决定了多层薄膜的沉积质量, 本论文中喷墨打印氧化铝功能薄膜可以近似为多孔薄膜, 因此有必要研究纳米微粒薄膜表面喷墨墨滴的铺展沉积特性。针对液滴撞击多孔基底这一物理过程, 现有研究从多孔基底性质(如孔径、孔隙率)^[11-13]、液滴韦伯数和薄膜温度^[14-17]讨论了液滴的渗透、蒸发与沉积特性。多孔基底的性质影响液滴的渗透过程, 薄膜温度影响液滴渗透时的蒸发过程。在众多因素中, 喷墨打印薄膜在薄膜厚度调控上具有极高的自由度, 多孔薄膜的厚度直接决定了液滴在竖直方向上的渗透特性。然而, 现阶段研究缺少多孔薄膜厚度对液滴铺展沉积的影响, 并且缺少薄膜厚度与薄膜温度对液滴铺展沉积的耦合影响。综上所述, 本文为了进一步研究喷墨打印功能薄膜表面纳米微粒液滴沉积特性, 讨论了薄膜厚度和薄膜温度对纳米微粒液滴沉积特性的耦合影响。通过分析喷墨打印液滴的铺展面积和边缘质量变化规律, 实现多层堆叠沉积器件制造性能优化。

1 实验系统

1.1 喷墨打印沉积系统

为了研究喷墨打印功能薄膜表面纳米微粒液滴的沉积特性, 搭建了含有基板加热模块的喷墨打印沉积系统, 用于在目标靶面喷墨打印制造功能薄膜和沉积纳米微粒液滴。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51806005)

喷墨打印沉积设备购买于美国 MicroFab 公司，能够实现对数字图案按需求的精准沉积，通过调控横向间距 S_x 和纵向间距 S_y 以及打印层数 c 实现对薄膜性能的精准控制。喷墨打印喷头的高度影响沉积图案的精度，打印高度越高时液滴下落过程中受外界的影响越大，进而影响喷墨打印图案的沉积质量。本实验控制打印高度在 0.5 mm 左右，保证喷墨打印图案具有较高的精度。喷墨打印喷头的内径为 80 μm ，通过调节喷嘴压电陶瓷的输入波形，能够得到用于喷墨打印的稳定液滴序列，液滴序列的平均直径为 $0.078 \pm 0.002 \text{ mm}$ 。在现有的喷墨打印设备中加入基板加热模块，选用铜块作为加热模块的基体，插入 K 型热电偶用于监测加热块的温度。本实验的加热模块温度范围为 80–220 $^{\circ}\text{C}$ ，喷墨打印沉积的目标靶面放在加热铜块上进行加热。

1.2 实验材料

本实验用于喷墨打印的功能材料墨水为自制的氧化铝纳米微粒墨水和铜纳米微粒墨水。将纳米微粒和溶剂称重后混合并放置于超声破碎机（新芝公司 Scientz-II D）中提高墨水分散性和稳定性，设定分散功率为 180 W，分散时间为 2 h，分散过程中使用恒温水浴（美国 Poly science AD07R-40）维持墨水超声分散时的温度恒定为 10 $^{\circ}\text{C}$ 。氧化铝墨水溶质质量分数为 3%，溶剂及其质量比例为乙二醇：异丙醇=1：1；铜墨水的质量分数为 5%，溶剂及其比例为乙二醇：异丙醇=1：1。为了避免大直径团聚微粒堵塞喷嘴，在打印前用滤膜对墨水进行过滤，本实验选用 0.45 μm 孔径的 PTFE 滤膜。

本实验的目标靶面选用质量分数为 96% 的氧化铝陶瓷基板。在喷墨打印沉积前需要对陶瓷基板进行超声清洗。将陶瓷基板浸泡在 50% 的乙醇水溶液中，使用超声波清洗设备持续清洗 20 min，清洗后使用热风枪对陶瓷基板进行干燥。

2 实验流程

本实验的具体流程如图 1 所示。第一步，在清洗干净的陶瓷基板表面喷墨打印氧化铝墨水制造氧化铝纳米微粒薄膜，喷墨打印时的基板温度 $T_w = 140^{\circ}\text{C}$ ，喷头移动速度为 20 mm/s，通过调控数字图案的横向间距 S_x 、纵向间距 S_y 以及打印层数 c 得到不同特性的薄膜；第二步，将喷墨打印制造的氧化铝纳米微粒薄膜放入高温烧结炉中，升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升高至烧结温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ ，持续高温烧结时间为 1 h，得到烧结后的氧化铝薄膜；第三步，在不同薄膜温度和薄膜厚度的氧化铝薄膜表面喷墨打印沉积铜纳米微粒液滴阵列，为了提高实验结果的可信度，每个工况下的液滴沉积特性重复 50 个，观测液滴阵列的铺展面积和边缘质量等沉积特性变化规律。

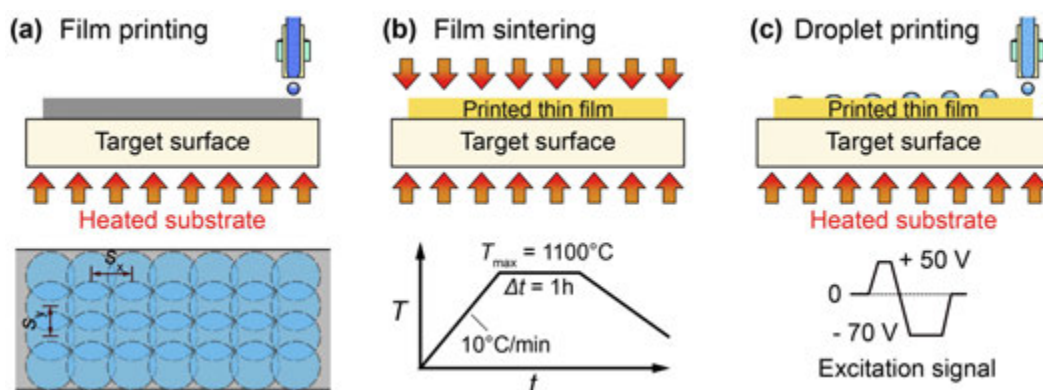


图 1 喷墨打印实验系统图。(a) 纳米微粒薄膜喷墨打印沉积；(b) 纳米微粒薄膜热烧结；(c) 纳米微粒液滴喷墨打印沉积。

3 实验结果与讨论

3.1 液滴沉积特性

图 2 展示了不同薄膜温度 T_w 和薄膜厚度 n 的氧化铝薄膜上铜纳米微粒液滴阵列的沉积特性。薄膜温度从 80 °C 升高至 220 °C，氧化铝薄膜打印的横向间距 S_x 和纵向间距 S_y 均为 0.04 mm，通过提高打印层数从 1 层到 5 层用于增加薄膜厚度。根据实验结果可知每个工况下的液滴阵列沉积图案具有较高的重复性。对于厚度和温度较小的薄膜工况，液滴的沉积图案铺展面积较大，且沉积图案具有明显的方向性。例如 $T_w = 80$ °C 与 $n = 1$ 时，液滴铺展边缘质量较差，并且具有明显的左右方向。随着薄膜温度的升高或者随着薄膜厚度的增大，这种方向性明显得到了改善，并且边缘质量被提高，尤其是 $T_w = 220$ °C 与 $n = 5$ 下的液滴边缘质量较好且消除了沉积的方向性。实验结果表明，薄膜温度和薄膜厚度是影响纳米微粒液滴沉积特性的关键参数，提高温度和厚度均能改善墨滴的沉积面积和边缘质量，是一种有效的提高打印质量的方法。

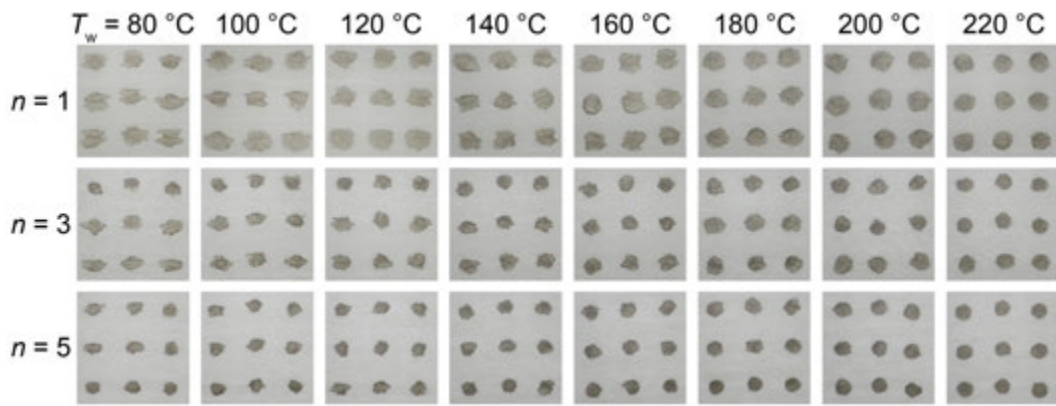


图 2 纳米微粒液滴阵列在不同薄膜温度 ($T_w = 80 - 220$ °C) 与打印层数 ($n = 1 - 5$) 的喷墨打印薄膜表面的微粒沉积特性

为了进一步研究沉积面积和边缘质量的变化规律，图 3 定量描述了液滴沉积直径和湿周长受薄膜温度和厚度影响的变化规律。湿周长用于表征沉积图案的边缘质量，湿周长越大边缘质量越大，计算公式为 $X = 4\pi A / C^2$ ，其中 A 为面积， C 为周长。根据相图结果可知，随着薄膜厚度的增大，薄膜温度对纳米微粒液滴的铺展面积影响越大。当 $n = 1$ 时，薄膜温度从 $T_w = 100$ °C 到 220 °C，液滴铺展直径从 345 pixel 增大到 359 pixel，仅增大了 4 %；而当 $n = 6$ 时，薄膜温度从 $T_w = 100$ °C 到 220 °C，液滴铺展直径从 250 pixel 增大到 283 pixel，增大了 13 %。此外，图 3 (b) 表明，较高的沉积图案圆度分布在参数空间的右上角，即高薄膜温度和高薄膜厚度。在该参数空间内，圆度从 0.67 ($T_w = 100$ °C, $n = 1$) 提高到 0.86 ($T_w = 220$ °C, $n = 6$)，提高了 28%，是一种极为有效的提高圆度的方法。

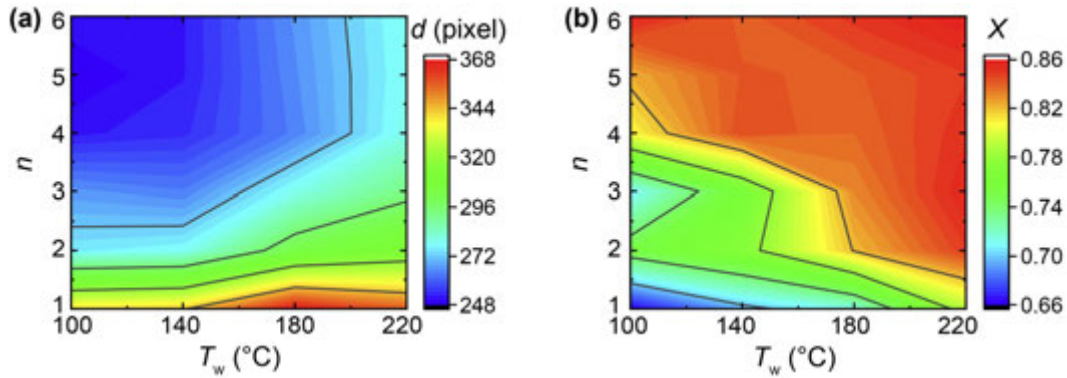


图3 (a) 墨滴沉积直径与 (b) 墨滴沉积湿周长随基板温度 ($T_w = 100 - 220$ °C) 和打印层数 ($n = 1 - 6$) 的变化云图。

3.2 薄膜厚度对液滴沉积特性的影响

随着氧化铝薄膜厚度的增大，纳米微粒液滴的铺展面积先不断减小（阶段 I）后保持不变（阶段 II），如图 4（a）所示。针对阶段 I，纳米微粒液滴沉积在氧化铝薄膜表面，溶剂向下渗透到氧化铝薄膜内部。因为此时的薄膜厚度较小，溶剂向下扩散时接触到了薄膜底部的陶瓷基板（如图 4（b）所示，此时的 $h_{wet} = h_{porous}$ ），进而无法继续向下渗透，剩余的溶剂向四周扩散导致纳米微粒液滴具有较大的沉积面积。随着薄膜厚度的增大，溶剂向下扩散的厚度 h_{wet} 增大，因此溶剂向外扩散的量减少，纳米微粒液滴的沉积面积不断减小。例如， $T_w = 100$ °C 时，打印层数从 $n = 1$ 增大到 $n = 3$ ，沉积直径从 $d = 345$ pixel 减小到 $d = 268$ pixel。当薄膜厚度增大并超过临界值时（阶段 II），溶剂向下扩散的能力达到极限，即 $h_{wet} < h_{porous}$ ，溶剂在薄膜内部的扩散形状保持不变，因此液滴沉积面积不发生变化。例如， $T_w = 100$ °C 时，打印层数 $n \geq 4$ 时，液滴沉积直径在 $d = 250$ pixel 附件保持不变。综上所述，增大薄膜厚度是一种可行的缩小液滴沉积面积的方法，但是其对缩小沉积面积的能力有限，存在一个临界薄膜厚度使沉积面积达到最小值。

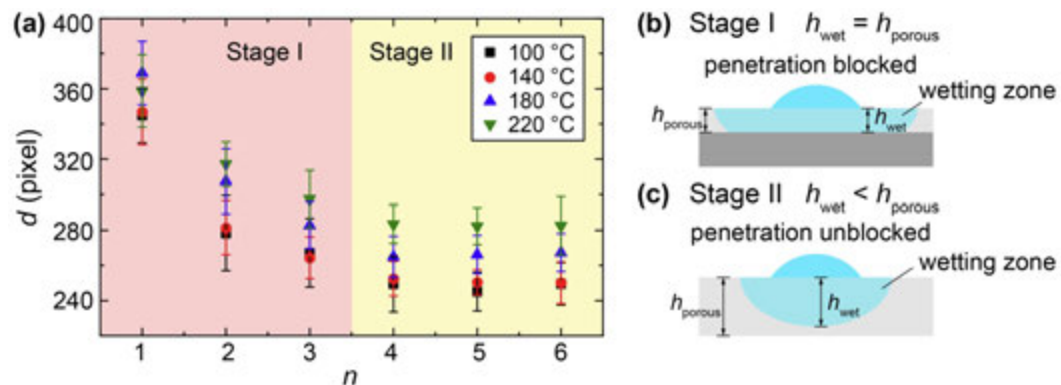


图4 (a) 纳米微粒液滴沉积直径随打印层数增大的变化规律。(b) 墨滴沉积阶段 I；(c) 墨滴沉积阶段 II。

3.3 增厚策略对液滴沉积特性的影响

图 5 展示了不同喷墨打印增厚策略制造的氧化铝薄膜对纳米微粒液滴沉积特性的影响。喷墨打印增厚策略是影响薄膜特性的关键因素，通过改变打印参数，能够在不同的

打印策略下保证沉积的总纳米微粒量相同。例如，打印参数为 $S_x = S_y = 0.03 \text{ mm}$ ， $c = 1$ 和 $S_x = S_y = 0.06 \text{ mm}$ ， $c = 4$ 的单位面积内液滴数量相同，纳米微粒总量相同。实验结果表明，喷墨打印薄膜增厚策略对液滴铺展面积影响较小（图 5（a）所示）。针对不同增厚策略但单位面积纳米微粒总量相同的薄膜，其对溶剂的渗透能力相同，因此纳米微粒液滴的沉积面积相同。为了进一步验证这一结论，图 6 中展示了相同点间距但不同打印层数的氧化铝薄膜的扫描电子显微镜（SEM）拍摄结果。根据检定结果可知，不同打印层数对喷墨打印薄膜的孔隙率的影响较小，从而进一步证明了液滴溶剂在薄膜中表现出相似的渗透能力。因此，增厚策略对液滴沉积的影响较小，液滴沉积的面积变化不大。此外，薄膜增厚策略会影响喷墨打印薄膜表面质量进而影响液滴沉积的边缘质量。如图 5（b）所示， $S_x = S_y = 0.03 \text{ mm}$ 和 $c = 1$ 的氧化铝薄膜表面光滑，纳米微粒液滴边缘质量较好；然而， $S_x = S_y = 0.06 \text{ mm}$ 和 $c = 4$ 的氧化铝薄膜表面出现纳米微粒网状不均匀分布，纳米微粒液滴边缘质量较差。综上所述，喷墨打印薄膜的增厚策略对铺展面积的影响较小，其会通过影响薄膜表面质量进而影响液滴沉积的边缘质量。

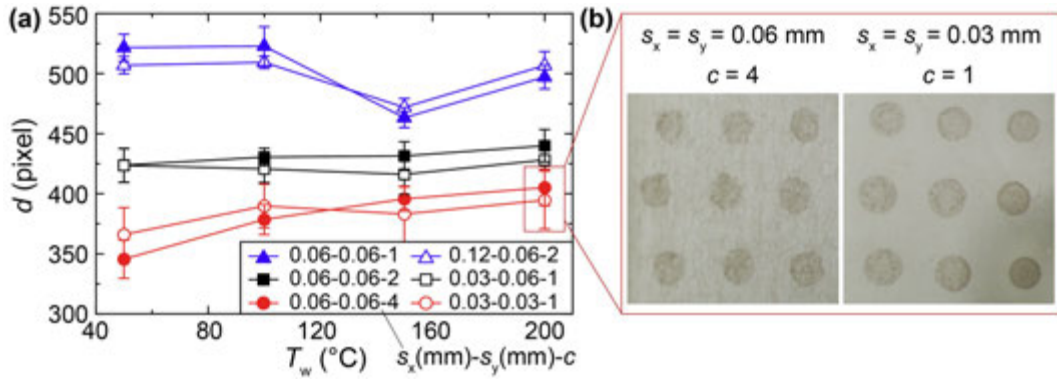


图 5 不同喷墨打印薄膜增厚策略对纳米微粒液滴沉积特性的影响。

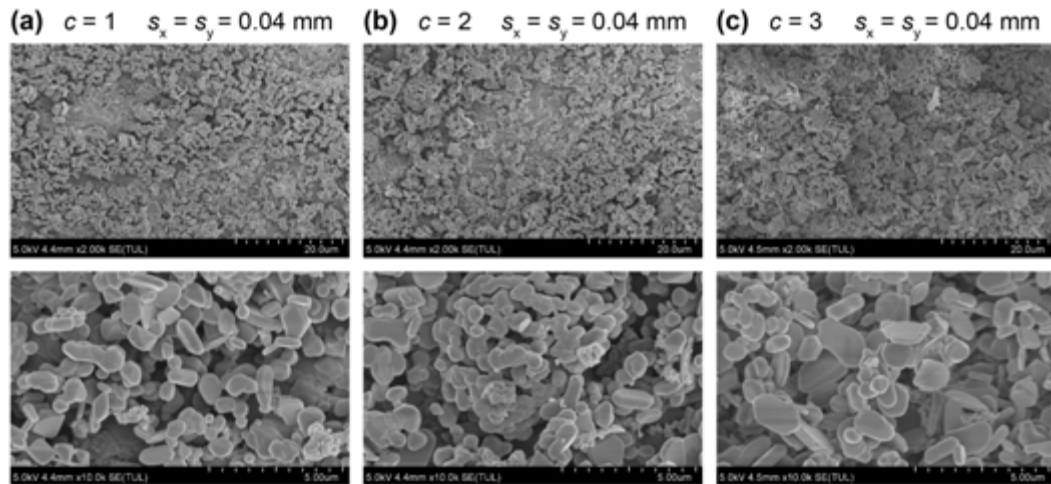


图 6 不同喷墨打印层数的氧化铝薄膜 SEM 微观表征，(a) 1 层，(b) 2 层，(c) 3 层。

4 结论

本论文通过实验研究, 讨论了纳米微粒液滴在喷墨打印薄膜表面的沉积特性。利用喷墨打印设备制造不同参数的氧化铝薄膜, 薄膜温度从 $T_w = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 薄膜厚度的调控通过改变打印层数实现, 打印层数从 $n = 1$ 到 6 。实验捕捉了不同工况的氧化铝薄膜表面纳米微粒液滴阵列的沉积图片, 讨论了薄膜温度和薄膜厚度对墨滴铺展面积以及边缘质量的影响。得到结论如下:

(1) 薄膜温度和薄膜厚度是影响纳米微粒液滴沉积特性的关键参数, 提高薄膜温度和厚度均能改善墨滴的沉积面积和边缘质量, 是一种有效的提高打印质量的方法。在 T_w - n 参数空间内, 液滴沉积圆度从 0.67 ($T_w = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n = 1$) 提高到 0.86 ($T_w = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n = 6$), 提高了约 28% , 是一种极为有效的提高圆度的方法。

(2) 增大薄膜厚度是一种可行的缩小液滴沉积面积的方法, 随着氧化铝薄膜厚度的增大, 纳米微粒液滴的铺展面积先不断减小(阶段 I)后保持不变(阶段 II)。阶段 I, $h_{\text{wet}} = h_{\text{porous}}$, 溶剂向下扩散时受到阻碍, 剩余的溶剂向四周扩散导致纳米微粒液滴具有较大的沉积面积。当薄膜厚度增大并超过临界值时(阶段 II), $h_{\text{wet}} < h_{\text{porous}}$, 溶剂在薄膜内部的扩散形状保持不变, 液滴沉积面积不发生变化。

(3) 喷墨打印增厚策略是影响薄膜特性的关键因素, 针对不同增厚策略但单位面积纳米微粒总量相同的薄膜, 其对溶剂的渗透能力相同, 因此纳米微粒液滴的沉积面积相同。然而, 薄膜增厚策略会影响喷墨打印薄膜表面质量, 进而影响液滴沉积的边缘质量。薄膜表面质量较差会导致纳米微粒液滴沉积质量变差。

参考文献

- [1] WANG X, ZHANG M, ZHANG L, et al. Inkjet-printed flexible sensors: From function materials, manufacture process, and applications perspective [J]. Materials Today Communications, 2022, 31.
- [2] KHALID M A U, KIM K H, CHETHIKKATTUVELI SALIH A R, et al. High performance inkjet printed embedded electrochemical sensors for monitoring hypoxia in a gut bilayer microfluidic chip [J]. Lab Chip, 2022, 22(9): 1764-78.
- [3] CHO K, LEE T, CHUNG S. Inkjet printing of two-dimensional van der Waals materials: a new route towards emerging electronic device applications [J]. Nanoscale Horiz, 2022, 7(10): 1161-76.
- [4] CHO C-L, KAO H-L, CHANG L-C, et al. Fully inkjet-printing of metal-polymer-metal multilayer on a flexible liquid crystal polymer substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 568-73.
- [5] SAMOS-PUERTO A, OSKAM G, RUIZ-GÓMEZ M A. Fabrication of copper cobaltite films by drop-on-demand inkjet printing [J]. Materials Letters, 2021, 290.
- [6] LIANG K, LI D, REN H, et al. Fully Printed High-Performance n-Type Metal Oxide Thin-Film Transistors Utilizing Coffee-Ring Effect [J]. Nanomicro Lett, 2021, 13(1): 164.
- [7] SCHACKMAR F, EGGERS H, FRERICKS M, et al. Perovskite Solar Cells with All - Inkjet - Printed Absorber and Charge Transport Layers [J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 6(2).
- [8] HAN G D, BAE K, KANG E H, et al. Inkjet Printing for Manufacturing Solid Oxide Fuel Cells [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(5): 1586-92.
- [9] XIE L, XIONG X, CHANG Q, et al. Inkjet-Printed High-Efficiency Multilayer QLEDs Based on a Novel

- Crosslinkable Small-Molecule Hole Transport Material [J]. *Small*, 2019, 15(16): e1900111.
- [10] LI Y, HE P, CHEN S, et al. Inkjet-Printed Oxide Thin-Film Transistors Based on Nanopore-Free Aqueous-Processed Dielectric for Active-Matrix Quantum-Dot Light-Emitting Diode Displays [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(31): 28052-9.
- [11] PACK M, HU H, KIM D O, et al. Colloidal Drop Deposition on Porous Substrates: Competition among Particle Motion, Evaporation, and Infiltration [J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 7953-61.
- [12] WIJBURG M G, WANG S, DARHUBER A A. Transport and evaporation of aqueous co-solvent solutions in thin porous media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656.
- [13] VENDITTI G, MURALI V, DARHUBER A A. Inkjet printing of surfactant solutions onto thin moving porous media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634.
- [14] ZHAO P, HARGRAVE G K, VERSTEEG H K, et al. The dynamics of droplet impact on a heated porous surface [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 190: 232-47.
- [15] LIPSON N, CHANDRA S. Cooling of porous metal surfaces by droplet impact [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 152.
- [16] KUHN C, SCHWEIGERT D, KUNTZ C, et al. Single droplet impingement of urea water solution on heated porous surfaces [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 181.
- [17] MURALI V, VENDITTI G, ZEEGERS J C H, et al. Inkjet deposition of lines onto thin moving porous media - experiments and simulations [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 176.

面向舱外航天服散热的膜蒸发器传热传质研究

杨波*, 毛也峻, 袁卫星
(北京航空航天大学人机与环境工程系, 北京, 100191)
(*: syronon@buaa.edu.cn)

摘要: 航天员出舱活动期间会产生大量的代谢热负荷, 膜蒸发器因其更高的可靠性, 有望取代目前的水升华器, 成为下一代舱外航天服散热技术。国内外现有膜蒸发器研究普遍存在理论模型过预测的问题, 膜蒸发器散热量计算值往往都大于实际值, 尤其是在大散热量工况。本文分析认为现有模型忽略了渗透侧水蒸气流动阻力, 从而导致预测的传质势差偏大。据此, 本文针对一种逆流式中空纤维膜蒸发器, 建立了包含传热传质和流动压降在内的一维分段数学模型, 仿真研究了结构和工况参数对膜蒸发器散热能力的影响, 通过对局部传热传质特性的分析, 揭示了跨膜传质与渗透侧流动之间的耦合关系, 即跨膜传质能力的增强会导致渗透侧流动阻力增大, 引发渗透侧沿程压力整体抬升, 从而抑制跨膜传质能力的进一步提升。

关键词: 舱外航天服, 膜蒸发器, 传热传质, 压降

0 前言

在航天出舱活动中, 航天员需要在失重条件下开展一系列复杂的作业, 人体代谢水平高, 代谢产热量大, 平均热负荷在 300 W 左右^[1,2]。在有些剧烈活动中, 发汗潜热甚至达到正常水平的 20 倍以上, 加上显热, 全热负荷最高能达到 800 W 以上, 如图 1 所示^[3]。

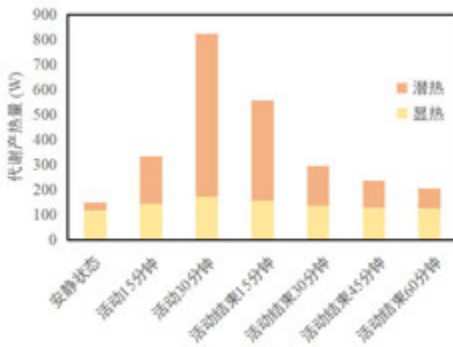


图 1 航天员在不同状态下的代谢产热量^[3]

目前，各国舱外航天服的核心散热部件都采用水升华器。水升华器是依靠水蒸发结冰再升华来实现散热的，尽管消耗水，但潜热散热能力强，非常适合航天员出舱这种重要的短时任务。不过，水升华器多采用烧结金属多孔材料，不可避免存在腐蚀问题。另外，液冷回路中的可溶性污染物很容易进入多孔板，长期使用过程中会积聚在孔隙里造成堵塞^[4]。而压力控制不当，或热流骤增，或传热传质不均匀，都可能会造成液态水直接喷射出去的击穿现象^[5]。而最大的问题在于，水升华器只能工作在水的三相点压力以下，而有些空间环境是无法满足该条件的，例如拥有大气层的火星，其大气压力在 670~1000 Pa 之间季节性波动^[6]。

一种基于水蒸气跨膜传质的膜蒸发器技术可以解决上述问题。膜蒸发器采用疏水膜将冷却水与外界环境隔开，利用膜两侧的水蒸气分压力差驱动水蒸气蒸发并从膜孔排出，以汽化潜热形式带走冷却水自身热量。不同于水升华器中的水-冰-水蒸气相变过程，膜蒸发器只经历水-水蒸气相变过程，只需环境压力低于水温对应的饱和蒸汽压即可运行，在水的三相点压力以上的环境仍可以工作。膜蒸发器采用的微孔疏水膜（孔径通常在 0.1 μm 量级）可以有效防止击穿，也不易驻留污染物（尺度一般在微米级以上），而高分子聚合物膜材料自然也不存在腐蚀问题。基于这些优点，膜蒸发器有望取代水升华器，为未来空间站、载人登月、载人登火等航天任务的舱外航天服提供高效散热。

膜蒸发器技术最早由 NASA 提出，以用来替代航天飞机上金属材质的闪蒸发器。随着航天飞机退役，NASA 开始考虑将其应用到下一代舱外航天服便携式生命保障系统（PLSS），约翰逊航天中心（JSC）就此开展了名为“航天服水膜蒸发器”（SWME）的研究，先后共研制出了 5 代膜蒸发器样机，从单通道环形平板膜蒸发器^[7, 8]，到多通道环形平板膜蒸发器 SaM SWME^[9, 10]，再到两代中空纤维膜蒸发器 Gen1 HoFi SWME^[11]和 Gen2 HoFi SWME^[12, 13]，最后到长方体结构的小型中空纤维膜蒸发器 Mini SWME^[14]，

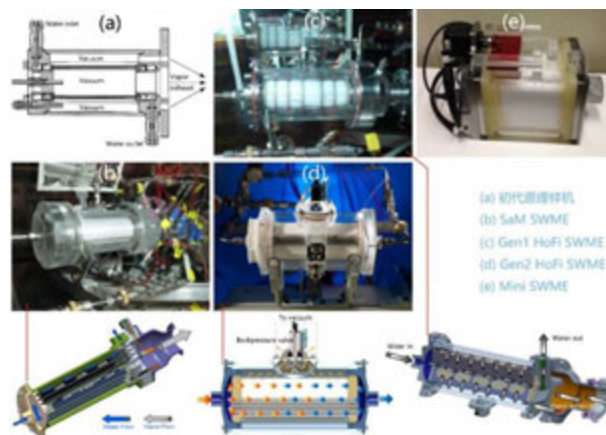


图 2 NASA 研制的五代膜蒸发器

Janeborvorn 等^[8]采用努森（Knudsen）扩散模型模拟了单通道环形平板膜蒸发器的传质过程，以冷却水饱和压力与背压之差作为传质势差，建立传质方程，同时传热模型考虑水侧热边界层发展，采用 Sieder-Tate 和 Hausen 关联式计算冷却水对流传热系数，基于轴向一维网格划分对膜蒸发器进行数值计算，散热量的理论与实验结果对比显示，45 个工况点中有 43 个都是理论值大于实验值，平均偏差在 15% 左右，最大偏差达到 65%，

表现出明显的过预测。在多通道环形平板膜蒸发器研究中, Vogel 等^[9]在原有的努森扩散模型中加入 0.85 的修正系数, 但所有工况下的散热量理论值仍普遍超出实验值 12% 左右。

近年来, 国内相关研究机构也开始关注膜蒸发器技术。

航天五院北京空间飞行器总体设计部的戴承浩等^[15]采用孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ 的中空纤维膜制作了两个膜蒸发器样件, 样件 a 填充的是厚度较大、管径较小的膜, 而样件 b 则相反, 通过不同的填充数量使得两者的膜面积大致相当。实验发现, 样件 a 的散热量远小于样件 b, 这可以归因于其更大的膜厚所导致的更大的传质阻力。对于膜孔内的传质机制, 作者认为是努森扩散为主, 但在孔径非均匀分布的情况下, 大孔还存在泊肃叶扩散 (Poiseuille)。据此模型进行了理论计算, 对照散热量的理论与实验结果, 样件 a 表现出相对较好的吻合, 而样件 b 则偏差很大, 理论值普遍大于实验值, 且偏差随散热量增加而逐渐增大, 最大偏差超过 100%。

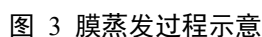
航天五院兰州空间技术物理研究所提出将膜蒸发器应用于高空高超音速飞行器电子设备散热^[16]。朱建炳等^[16]采用孔径分别为 $0.2\ \mu\text{m}$ 和 $0.3\ \mu\text{m}$ 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 中空纤维膜, 制作了两个膜蒸发器样件, 膜面积均为 $0.3\ \text{m}^2$ 。由于针对的是电子设备散热, 膜蒸发器进水温度较高, 为 $55\sim 70\ ^\circ\text{C}$ 。在低于 $10\ \text{kPa}$ 的背压下, 实验测试了两个膜蒸发器样件串联组合的散热效果, 最高取得了 $4\ \text{kW}$ 的散热能力, 进出口温差达到 $16.8\ ^\circ\text{C}$ 。

北京航空航天大学李运泽等主要关注的是膜蒸发器在舱外航天服散热应用中的控制问题^[17, 18], 针对包括膜蒸发器在内的整个舱外航天服热控系统, 仿真研究了工况突变时膜蒸发器在模糊控制策略下的动态响应, 其中, 膜蒸发器的传热传质仿真采用的是努森扩散模型。

以上涉及到膜蒸发器传热传质理论计算的几项研究中, 均出现了理论模型过预测的问题, 计算的散热量普遍高于实际值, 而且往往是多工况下整体偏高, 这基本可以排除实验测量不确定度的因素。本文将其归因于渗透侧流动阻力, 该阻力对渗透侧沿程压力分布进而对跨膜传质势差有重要影响。据此, 本文将渗透侧流动阻力纳入到传热传质模型中, 分析了跨膜传质与渗透侧流动之间的耦合关系。

1 理论模型

本文的研究对象是一种类似于壳管式换热器的中空纤维膜蒸发器, 只不过壳侧没有入口只有出口。如图 3 所示, 带有一定压力的冷却水在管侧流动, 水蒸气在壳侧逆向流动。依靠管侧 (即原料侧) 和壳侧 (即渗透侧) 之间的水蒸气密度差 (与水蒸气分压力差等效), 冷却水在流动过程中不断向壳侧蒸发水蒸气, 从而自身温度下降, 流量减小。壳侧的水蒸气以死端为起点向排气口流动, 沿程不断接纳从管侧传递过来的水蒸气, 流量逐渐增大。除了传质带来的潜热传递, 冷却水与壳侧水蒸气之间还存在显热传递, 即对流换热。在逆流式膜蒸发器中, 冷却水被从壳侧死端 (与冷却水出口在同一侧) 过来的温度更低的水蒸气冷却。在流动过程中, 冷却水和水蒸气均会产生压降。沿长度方向划分网格, 得到 n 个微元, 以下建立微元的质量、能量、动量守恒方程。



对于管侧，冷却水因为蒸发而流量减小，因为显热和潜热传递而温度降低

$$dQ_s + dQ_l = -\dot{m}_1 c_{p1} dt_1 \quad (2)$$

$$dQ_I = r dJ \quad (3)$$

$$dJ = d\dot{m}_2 \quad (4)$$

$$dQ_s = \dot{m}_2 c_{p2} dt_2 \quad (5)$$

微元的传热量和传质量按下式计算

$$dQ_s = h dA \Delta t \quad (6)$$

$$dJ = k dA \Delta \rho, \quad (7)$$

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} \frac{d_{mi}}{d_{mo}} + \frac{d_{mi}}{2\lambda_m} \ln\left(\frac{d_{mo}}{d_{mi}}\right) + \frac{1}{h_2} \quad (8)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} \frac{d_{mi}}{d_{mo}} + \frac{d_{mi}}{2D_{vm}} \ln \left(\frac{d_{mo}}{d_{mi}} \right) + \frac{1}{k_2} \quad (9)$$

$$h = \frac{Nu\lambda}{d_h} \quad (10)$$

$$k = \frac{ShD_v}{d_h} \quad (11)$$

管侧和壳侧可以共用一套对流传热传质关联式，在膜蒸发器的尺度和工况下，流动都在层流范畴内，可采用 Hausen 关联式来计算努塞尔数(Nu)。需要注意，原本的 Hausen 关联式^[19]是针对整个通道长度的，所得到的努塞尔数是沿程平均值，这里通过微分得到局部努塞尔数的计算式

$$Nu_x = Nu_L - \frac{c_1 x(1 + 0.33c_2 x^{-0.67})}{(x + c_2 x^{0.33})^2} \quad (12)$$

$$c_1 = 0.085 Re Pr d_h \quad (13)$$

$$c_2 = 0.047 (Re Pr d_h)^{0.67} \quad (14)$$

根据 Chilton-Corburn 比拟关系，由努塞尔数和路易斯数(Le)计算得到舍伍德数(Sh)

$$Sh = Nu Le^{-0.33} \quad (15)$$

对于管侧，水蒸气在水中的对流传质阻力可忽略，对流传质主要考虑壳侧。对于火星环境，壳侧会存在二氧化碳，其对流传质阻力即产生于浓度边界层内水蒸气在二氧化碳中的二元分子扩散，式(11)中的二元分子扩散系数 D_v 按 Fuller 关联式^[20]进行计算

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} \times T^{1.75}}{p(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (16)$$

其中， p 是以 atm 为单位的压力； v_A 和 v_B 分别是两种气体的分子扩散体积，水蒸气和二氧化碳分别是 12.7 和 26.9 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ； M_A 和 M_B 是以 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位的摩尔质量； D_{AB} 的单位是 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

式(9)中的膜内扩散系数 D_{vm} 与孔径有关，对于 0.1 μm 量级的膜孔，分子自由程远大于孔径，膜孔内的扩散属于努森扩散 (Knudsen)，扩散系数按下式计算^[21]

$$D_{vm} = \frac{\varepsilon d_p}{\tau} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_v}} \quad (17)$$

其中， d_p 、 ε 、 τ 分别为膜材料的孔径、孔隙率、迂曲度。

1.2 压降

管侧的冷却水和壳侧的水蒸气都因流动而产生压降，据此建立如下的动量守恒方程（管侧和壳侧各 1 个）

$$dp = -0.5 f \rho u^2 \frac{dx}{d_h} \quad (18)$$

管侧和壳侧的阻力系数分别按下式计算^[22]

$$f_1 = \frac{64}{Re_1} \quad (19)$$

$$f_2 = \frac{41.3}{Re_2} \quad (20)$$

2 数值求解算法

包括管侧和壳侧流体在内， n 个微元共有 $2(n+1)$ 各节点。对于每个微元，以其管侧和壳侧的进出口流量、温度、压力为未知数， n 个微元共有 $6(n+1)$ 个未知数。每个微元包含管侧和壳侧的质量、能量、动量守恒共 6 个方程，将所有微元的控制方程联立起来， n 个微元共有 $6n$ 个方程。

方程组还需要边界条件来封闭：对于管侧，冷却水在首个节点亦即 $x=0$ 处的流量、温度、压力作为入口条件均是已知的；对于壳侧，水蒸气在死端亦即 $x=L$ 处的流量为 0，水蒸气在死端的温度等于该处的冷却水温度，水蒸气在出口亦即 $x=0$ 处的压力为设定的背压。总共刚好 6 个方程，从而可以将方程组封闭。

由前面的建模可以看到，很多方程都存在非线性项，方程组显然是非线性的，故需要进行迭代求解。

3 结果与讨论

以下针对膜蒸发器/膜材料结构参数以及工况参数对膜蒸发散热能力的影响开展了仿真研究，对仿真结果进行分析。仿真的基本条件如下表所示，当研究某个参数的影响规律时，只变动该参数，表中其他参数值不变。在正式开展仿真研究之前，首先进行了网格无关性验证，结果表明 20 个网格足以保证网格无关性，继续增加网格数量所引起的传质量变化在 0.5% 以内。

表 1 膜材料参数

参数	符号	单位	值
膜孔径	d_p	μm	0.1
孔隙率	ε	-	0.7
迂曲度	τ	-	3
膜管内径	d_{mi}	mm	0.4
膜管外径	d_{mo}	mm	0.6
膜管长度	L	mm	300
壳体内径	D_{si}	mm	70
冷却水流量	\dot{m}_{li}	$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	80
冷却水温度	t_{li}	$^{\circ}\text{C}$	30
冷却水压力	p_{li}	kPa	200
排气背压	p_b	kPa	1

3.1 结构参数的影响

如前言所述，现有研究往往没有考虑壳侧水蒸气的流动阻力，在传质计算中壳侧压力恒定为背压值，从而造成计算的传质势差比实际要大，理论模型预测的散热量普遍偏大。本文所建立的理论模型考虑了壳侧水蒸气的阻力，故而可以将壳侧流动特性的影响反映到传热传质上。影响壳侧流动特性的结构因素主要就是壳体内径和膜管数量。

壳体内径的影响效应较好理解，内径越大，则壳侧流通面积越大，水蒸气流动阻力也就越小，壳侧整体压力也就越小，跨膜传质势差就越大，散热量也就越大，如图 4 所示。膜管数量的影响效应较为复杂，传质面积与膜管数量成正比，膜管数量越多本应越有利于蒸发。然而，膜管数量增加会造成壳侧流通面积减小，导致壳侧水蒸气流动阻力增大，对传质反而不利。两种相反的效应叠加，就产生了如图 4 所示的结果，当膜管数量超过一定值后，流动阻力对传质的不利影响开始占主导，散热量在达到峰值后开始减小。壳体内径越大，散热量峰值对应的膜管数量越大，例如，壳体内径 60 mm 时峰值膜管数为 3200，壳体内径 70 mm 时峰值膜管数为 4000。进一步计算发现，这些峰值膜管数所对应的填充率均在 0.3 左右，因此可以得出一个结论，膜蒸发器的填充率不应超过 0.3，当超过该值，进一步增加膜管数量反而会造成膜蒸发性能恶化。

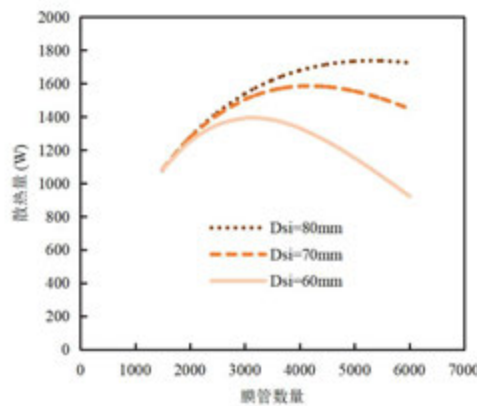


图 4 不同壳体内径下膜管数量对散热量的影响

若传热传质模型不考虑壳侧阻力，即壳侧压力不存在沿程变化，而是始终等于排气背压，则膜面积越大，散热能力就必然越强，不存在图 4 所示的极值情况，而是呈现出如图 5 所示的单调增长趋势。从图 5 可以看到，当膜管数量还较少、传质面积还较小时，模型是否考虑壳侧阻力对散热量计算结果几乎没有影响，因为此时蒸发速率还比较小，模型计算出的壳侧阻力很小，对传质势差影响微乎其微；而随着膜管数量增加、传质面积增大，不考虑壳侧阻力所计算出来的散热量逐渐偏离考虑壳侧阻力的计算结果。

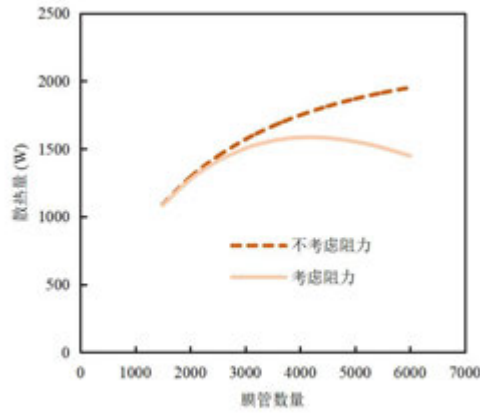
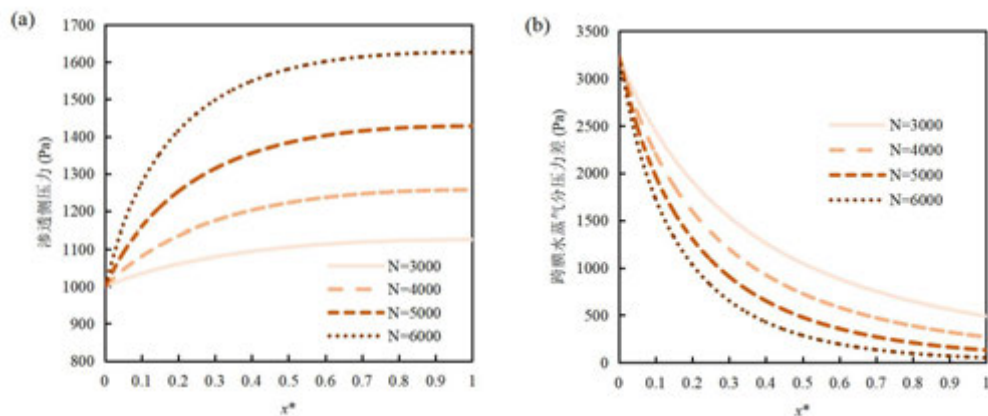


图 5 模型是否考虑壳侧阻力对不同膜管数量下散热量计算结果的影响

更为细致地，图 6(a)展示了壳体内径 70 mm 时不同膜管数量下壳侧压力的沿程分布情况，图中的无量纲长度 $x^* = x/L$, $x^*=0$ 代表壳侧水蒸气出口（对应的是冷却水入口）， $x^*=1$ 代表壳侧死端。可以看到，壳侧压力随膜管数量增加而明显抬升，例如，膜管数量 6000 时，壳侧死端压力达到 1626 Pa，远高于 1000 Pa 的排气背压。随着膜蒸发过程的进行，冷却水温度沿程逐渐降低，冷却水饱和蒸汽压随之降低。内外的综合变化带来如图 6(b)所示的跨膜水蒸气分压力差的变化，其反映的是传质势差的沿程分布情况。可以看到，低填充率的传质势差始终维持在更高的水平。由于传质系数变化很小，传质势差基本上决定了传质速率（即单位面积的传质量），考虑到传质面积的差异，得到微元的局部蒸发速率，如图 6(c)所示。可以看到，在高填充率下，冷却水入口附近区域的局部蒸发量更大，因为此时不同填充率下的局部传质势差相差并不大，起决定作用的是传质面积亦即膜管数量；而到了冷却水出口附近区域，传质面积对传质性能的影响效应已不及传质势差，此时因为壳侧阻力的激增，高填充率的传质势差已显著小于低填充率，故而局部蒸发速率更小。



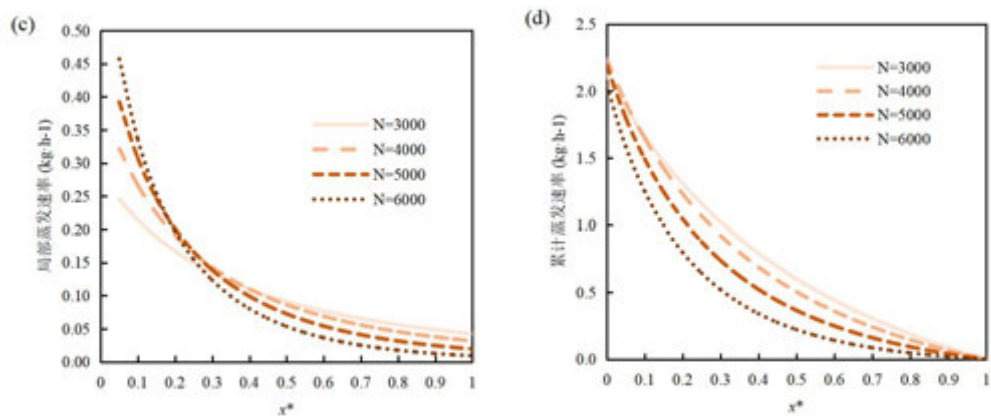


图 6 不同膜管数量下的局部传质特性

以上所描述的局部传热传质特性造成了如图 7 所示的冷却水温度沿程变化趋势。在低填充率下，冷却水温度前期下降更为平缓，整个过程的下陷趋势的斜率变化不大，曲线形状更接近于线性。相较而言，在高填充率下，冷却水温度在前期的下降速率更快，之后便趋于平稳，可以认为，主要的传质都发生在膜管前段。

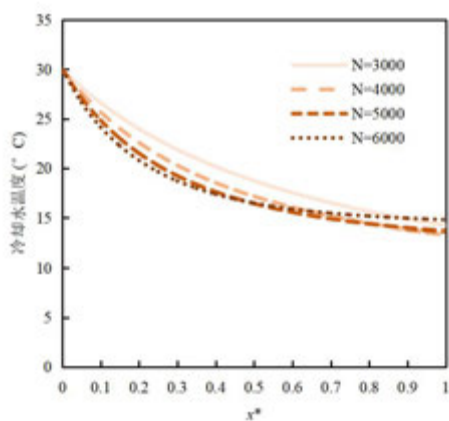


图 7 不同膜管数量下的冷却水温度沿程分布

3.2 工况参数的影响

冷却水温度直接影响管侧的水蒸气分压力，从而影响传质势差。显然，冷却水温度越高，则传质势差越大，传质量越大，散热量越大；而冷却水流量越大，则冷却水更能维持较高的温度，从而具有更大的传质势差，故散热量也就越大，如图 8 所示。

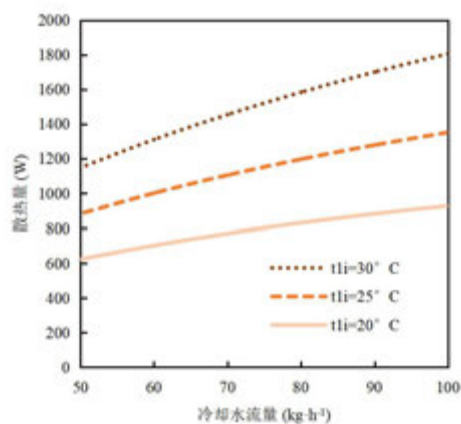


图 8 不同冷却水温度下冷却水流量对散热量的影响

排气背压是膜蒸发器的关键参数，它直接决定了冷却水能够被处理到的最低温度。显然，排气背压越低，则膜蒸发器的蒸发散热能力越强。不过，当排气背压非常低时，巨大的蒸发速率将导致壳侧产生可观的流动阻力，从而大幅抬升壳侧沿程压力，阻碍了传质能力的进一步增强。如图 9(a)所示，散热量在高背压区域几乎与背压成线性关系，而在低背压区域，散热量随着背压降低而增大的趋势逐渐放缓。从图 9(b)可以看到，在高背压区域，由于流动阻力较小，壳侧死端压力接近背压值，随着背压降低，流动阻力大幅增加，死端压力逐渐远离背压值。

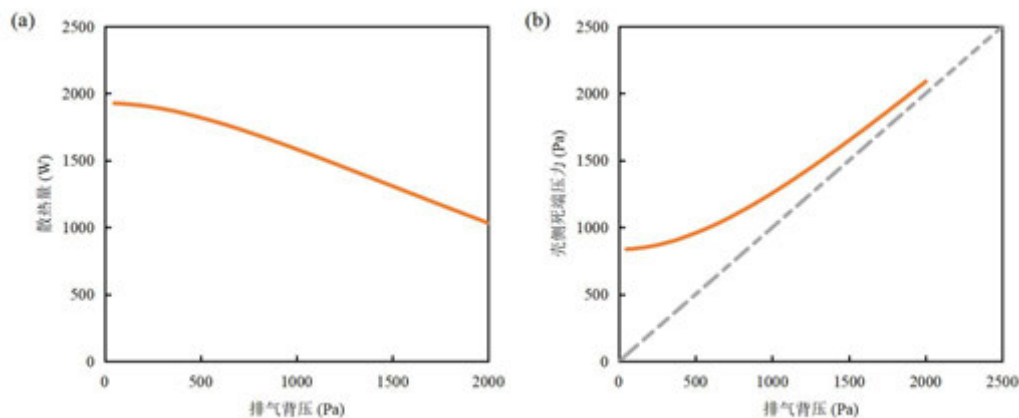


图 9 排气背压对膜蒸发过程的影响

图 10 对比了不同工况下模型是否考虑壳侧阻力所计算出的散热量差异。可以看到，随着冷却水流量的增加、冷却水温度的升高、排气背压的降低，不考虑壳侧阻力的模型所计算出的散热量都越来越偏离考虑壳侧阻力的模型计算结果，这都是因为蒸发速率增加导致壳侧流动阻力增大。

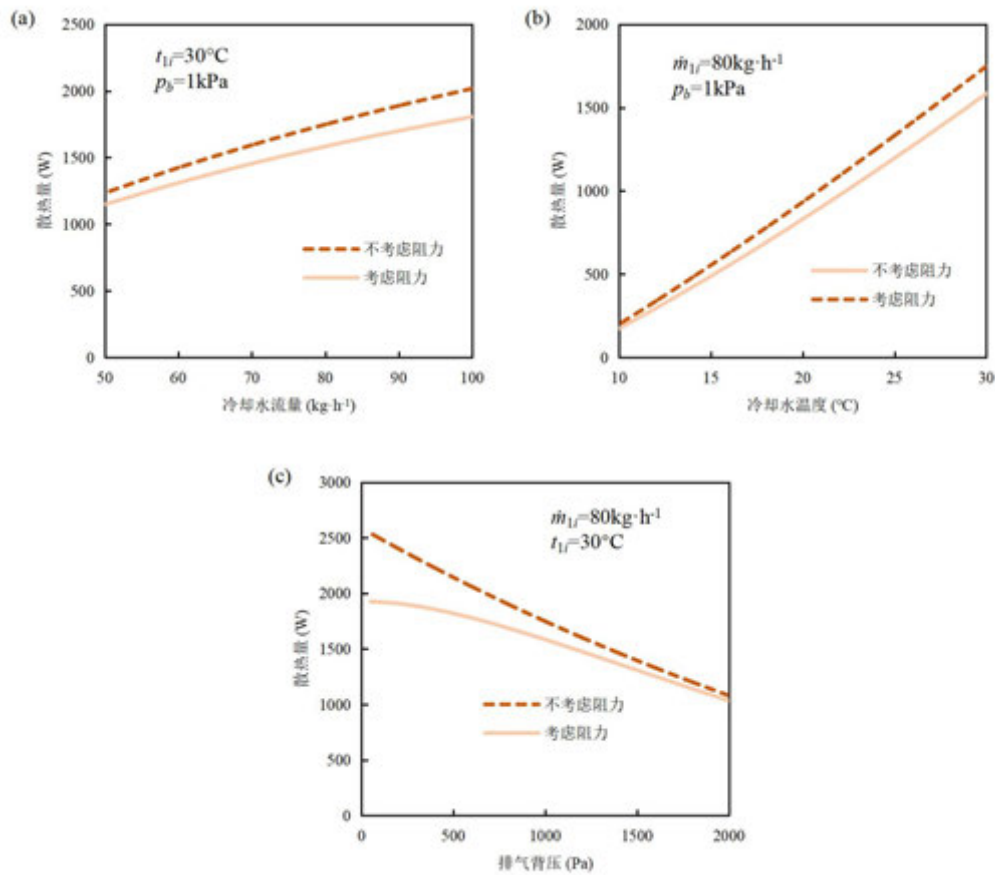


图 10 模型是否考虑壳侧阻力对不同工况下散热量计算结果的影响

4 结论

本文建立了膜蒸发器传热传质一维分段模型，将水蒸气流动阻力对壳侧沿程压力分布的影响纳入到模型中，由此开展仿真研究，分析了结构参数（膜管数量和壳体内径）和工况参数（冷却水流量和温度、排气背压）对膜蒸发散热性能的影响。仿真发现，随着跨膜传质量的增加，壳侧水蒸气流动阻力变得愈发不可忽视，其导致壳侧沿程压力的抬升反过来抑制了传质的进行，这正是现有膜蒸发器研究中理论模型过预测的主要原因。尤其值得注意的是，一味增加膜管数量可能会导致壳侧阻力显著增大，从而出现传质面积增加不足以抵消传质势差降低对传质量的不利影响，膜蒸发散热性能可能在经历一个极值点后逐渐恶化，计算表明，膜管填充率不宜超过 0.3。

参考文献

- [1] 贲勋, 张少华, 张晓屿, 刘欣. 美国新一代航天服热控系统简析[J]. 国际太空, 2017, 39(8): 58-62.
- [2] 李金林, 王海量, 廖前芳. 舱外航天服主动热控与人体舒适性实验研究[J]. 载人航天, 2021, 27(5):

582-588.

- [3] Izenson M G, Chen W, Phillips S, Bue G. Nonventing Thermal and Humidity Control for EVA Suits[C]// 41st International Conference on Environmental Systems. Portland, Oregon, USA, 2011.
- [4] 王玉莹, 钟奇, 宁献文, 李劲东. 水升华器空间应用研究[J]. 航天器工程, 2013, 22(3): 105-112.
- [5] 刘畅, 宁献文, 苗建印, 王玉莹, 吕巍. 多孔板结冰自强化效应对水升华器性能的影响[J]. 航空学报, 2018, 39(9): 122046.
- [6] 唐纳德·拉普. 载人火星任务: 火星探测实现技术(第2版)[M]. 郝万宏, 樊敏, 译. 北京: 清华大学出版社, 2021.
- [7] Tsioulos G, Bue G C, Trevino L A, Fritts S. A Test Plan for Sensitivity of Hollow Fiber Spacesuit Water Membrane Evaporator Systems to Potable Water Constituents, Contaminants and Air Bubbles[C]// 38th International Conference on Environmental Systems. San Francisco, California, USA, 2008.
- [8] Janeborvorn Y, Filburn T, Yavuzturk C, Ungar E K. Thermal Performance Model for Spacesuit Waste Heat Rejection Using Water Membrane Evaporators[J]. Journal of Thermal Science and Engineering Applications, 2010, 2(3): 031008.
- [9] Vogel M R, Peterson K, Zapata F, Dillon P. Spacesuit Water Membrane Evaporator Development for Lunar Missions[C]// 38th International Conference On Environmental Systems. San Francisco, California, USA, 2008.
- [10] Vogel M, Vonau W, Trevino L, Bue G. Sheet Membrane Spacesuit Water Membrane Evaporator Design and Thermal Tests[C]// 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, Spain, 2010.
- [11] Bue G C, Trevino L A, Tsioulos G, Settles J, Colunga A, Vogel M, Vonau W. Hollow Fiber Spacesuit Water Membrane Evaporator Development and Testing for Advanced Spacesuits[C]// 40th International Conference on Environmental Systems. Barcelona, Spain, 2010.
- [12] Bue G C, Makinen J, Vogel M, Honas M, Dillon P, Colunga A, Truong L, Porwitz D, Tsioulos G. Hollow Fiber Flight Prototype Spacesuit Water Membrane Evaporator Design and Testing[C]// 41st International Conference on Environmental Systems. Portland, Oregon, USA, 2011.
- [13] Rector T, Steele J W, Makinen J, Bue G C, Campbell C. Performance of a Water Recirculation Loop Maintenance Device and Process for the Advanced Spacesuit Water Membrane Evaporator[C]// 43rd International Conference on Environmental Systems. Vail, Colorado, USA, 2013.
- [14] Makinen J V, Bue G, Colunga A, Vogel M. Mini-Membrane Evaporator for Contingency Spacesuit Cooling[C]// Thermal & Fluids Analysis Workshop 2014. Cleveland, Ohio, USA, 2014.
- [15] 戴承浩, 苗建印, 王玉莹, 陈跃勇, 吕巍. 空间膜式水蒸发散热理论分析与试验研究[J]. 航天器工程, 2018, 27(3): 67-72.
- [16] 杨宝山, 张文瑞, 朱建炳, 于凯盈, 于锟. 低气压高空膜式水蒸发循环冷却试验研究[J]. 低温工程, 2021, 43(2): 76-82.
- [17] Li E-H, Li Y-Z, Xie J-Y, Sun Y-H, Yang L-Z, Ning X-W. A Fuzzy Coordination Control of a Water Membrane Evaporator Cooling System for Aerospace Electronics[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 191: 116872.
- [18] Li E-H, Li Y-Z, Li J-X, Lou Y-Y. An Investigation on Fuzzy Incremental Control Strategy of Water Membrane Evaporator Cooling Loop for Mars Spacesuit[J]. Acta Astronautica, 2021, 182: 66-76.
- [19] Karlsson H O E, Trägårdh G. Heat transfer in pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 1996,

119(2): 295-306.

[20] Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1966, 58(5): 18-27.

[21] Zhang L-Z, Huang S-M. Coupled heat and mass transfer in a counter flow hollow fiber membrane module for air humidification[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(5): 1055-1063.

[22] Zhang L. An analytical solution for heat mass transfer in a hollow fiber membrane based air-to-air heat mass exchanger[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 360(1): 217-225.

含微/纳孔隙双孔复合材料 湿分吸取过程机理及模型研究

孙金昊, 姜培学, 胥蕊娜*

(热科学与动力工程教育部重点实验室, 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

(Tel: 010-62792294, Email: ruinaxu@tsinghua.edu.cn)

摘要: 多孔介质中的湿分吸附过程广泛存在于自然界和工业领域。湿分在微米和纳米孔中的扩散、流动和吸附等行为因尺度效应存在显著差异, 而湿分的行为了对多孔系统的特性及性能具有重要影响。然而, 复合材料中常见的双孔特性使得多孔材料的吸湿机理及预测十分复杂。本文针对在不同环境中双孔石英材料吸湿过程开展实验和建模研究。低场核磁共振实验表明, 吸湿过程中湿分集中在纳米孔隙中。核磁 T_2 谱的变化揭示了湿分在不同环境中的吸取机制, 即在低湿度时以分子层的形式吸附在表面, 而在高湿度下以液态水的形式填充纳米孔隙。结合实验机理分析, 提出了双孔湿分输运及吸取模型并通过吸湿量实验结果得到验证。数值模拟结果表明, 随相对湿度的增加, 双孔材料吸湿主导因素由微米孔中摩尔扩散转变为纳米孔中毛细流动, 微/纳孔隙间的湿分传输存在相互作用且影响材料的动态吸湿特性。本文有助于深入理解复杂多孔材料中湿分传输及吸取过程机制并实现对吸湿量的良好预测。

关键词: 微纳孔隙; 湿分吸取; 核磁共振; 数值建模

0 前言

多孔介质中的湿分吸附是自然界和工业领域中最为常见的现象之一。多孔材料暴露在潮湿空气中时, 湿分吸附会发生在孔隙内部, 而其对多孔系统的力学、孔渗特性以及热物理性质等性能存在重要影响[1-2]。同时, 含湿多孔材料中的热湿耦合输运过程可能产生潜在的安全问题, 例如含湿水泥受热时孔隙内部湿分相变形成高压, 导致爆炸性碎裂等危险[3]。因此, 湿分在多孔材料中的存在和分布在工程中具有至关重要的意义[4]。深入认识多孔介质中的湿分输运和吸取机理有助于预测不同环境中复合材料内部的湿分演变, 从而在工程中优化材料的表现。

多孔介质湿分吸附过程中, 可能发生水蒸气扩散、表面吸附和孔隙填充等多个存在耦合的复杂过程[5]。孔隙内的湿分可能以气相、吸附相或液相形式存在及输运, 且随环境变化可能出现相态的相互转化。目前已有针对多孔材料吸湿过程开展的实验研究, 大多通过重量法测量材料的吸湿量变化获得其吸湿性能和规律[6, 7]。然而, 复杂孔径分布对块体多孔材料吸湿过程的影响目前尚无清晰认识。微米和纳米尺度双孔隙特性广泛存在于石英多孔、水泥和页岩等材料中, 使得流体传输和吸附过程更加复杂[8]。

纳米孔和微米孔中的流体行为存在明显差异。纳米孔隙比表面积大、开尔文效应显

著等特点使得其中会发生气体吸附及毛细凝聚等现象[9]。此外，由于纳米尺度下壁面对分子的限制，纳米孔隙中的气体扩散不同于常规分子扩散。当孔隙尺寸与气体分子的平均自由程可比时，努森扩散起到重要作用，水蒸气在纳米孔隙中的扩散系数远低于体相[10]。纳米孔隙中的液态水输运特性也不同于微米尺度。当孔径减小到纳米级时，毛细压力可达 MPa 量级，受毛细压力驱动，纳米孔隙中会发生液体渗吸现象[11]，而微米尺度下的液体渗吸要相对弱得多。尺度效应在诸多方面对湿分行为的影响使得含有微/纳孔隙的双孔介质湿分输运及吸取过程机理更加复杂，因此需要进行深入研究。

理论分析和数值模拟方法常用于描述并预测孔隙中的湿分吸取过程。模型通常在表征体元（representative element volume, REV）尺度下建立，它假设多孔介质中的固体骨架和流体在控制体内均一分布。为了预测不同环境下建筑材料含湿量变化，Steeman 等人建立了 REV 尺度下的湿分输运模型[12]：

$$\frac{dw}{dt} = \nabla \cdot \left(\rho_g \frac{D}{\mu} \nabla C_v \right) \quad (1)$$

其中 w 为单位体积湿分含量， ρ_g 为气相密度， D 为蒸汽扩散系数， μ 为蒸汽阻力因子， C_v 为蒸汽质量浓度。该模型中所有对湿分输运的影响因素都归一为水汽阻力因子 μ ，该参数与环境条件及材料特性有关，需要对不同材料开展长期实验测量并拟合，缺乏机理认识且给普遍预测带来困难。该模型中没有考虑湿分输运和吸附的尺度效应在多尺度孔隙系统的影响，而纳米尺度下的流体行为与传统尺度在许多方面存在显著差异。为评估变化环境中复杂孔隙材料中的湿分分布变化情况，在数值模型中应对微米及纳米孔隙在湿分吸取过程中的作用分别加以考量。

综上所述，尽管针对多孔材料吸湿过程这一普遍问题已有诸多实验和数值研究，但对于含有微/纳孔隙的复杂材料中湿分吸取机制目前仍不清晰，需要进行深入研究。本文研究了具有微/纳双孔特性二氧化硅复合材料的湿分吸取过程，通过开展低场核磁共振实验，测量在不同环境下材料内部湿分变化并揭示吸湿机理。通过核磁共振得到的横向弛豫时间 T_2 谱可分析孔隙中的湿分形态演变，结果表明，湿分吸附集中在占据 60% 孔隙体积的纳米孔隙中，而微米孔隙中几乎不存在吸附相及液相湿分。在相对湿度较低的情况下，湿分主要以分子层的形式吸附于孔隙壁面；而当相对湿度增加到 70% 以上时，纳米孔隙中将逐渐发生孔隙填充。基于实验得到的吸湿过程机理认识，考虑了微米孔和纳米孔在吸湿过程中的不同作用，建立湿分输运及吸取过程双孔模型并通过二氧化硅材料含湿量变化实验结果进行验证。针对数值模拟结果并讨论了双孔特性的影响，表明双孔材料中并存的微孔和纳米孔共同影响双孔复合材料的吸湿过程，且随环境湿度变化，吸湿量变化的主导因素将发生改变，双孔材料中微/纳孔隙并存的特性对其动态吸湿过程具有重要影响。

1 材料与方法

1.1 二氧化硅复合材料样品

二氧化硅复合材料广泛应用于工程领域，如吸收剂、光纤和绝热材料等，而材料中吸附的湿分对其使用过程中的特性和性能存在负面影响[13]。本文针对一种石英复合材

料的湿分吸取过程开展研究。从块体材料中采集直径 25.0 mm、高度 28.0 mm 的圆柱形样品开展吸湿实验，同时取较小样品进行孔隙表征。

在实验前对二氧化硅复合材料的孔隙特性进行表征，开展压汞法和低压氮气吸附测试，获取材料的孔径分布如图 1 所示。于压汞法在纳米孔隙段高压对固体骨架影响可能导致结果不准确，30 nm 以下孔隙采用氮气吸附表征结果，30 nm 以下采用压汞法表征结果。孔隙表征结果表明，该材料中孔隙直径范围由几个纳米到几百微米不等。由于湿分输运及吸取特性受孔隙直径影响，本研究中将材料内部孔隙分为纳米孔（ $d < 1\ \mu\text{m}$ ）和微米孔（ $d > 1\ \mu\text{m}$ ）。图 1 显示绝大部分纳米孔小于 10 nm，绝大部分微孔大于 10 μm ，这表明该二氧化硅材料具有显著的微-纳双峰孔径分布特征。材料中纳米孔和微米孔的孔隙率分别为 0.20 和 0.14。

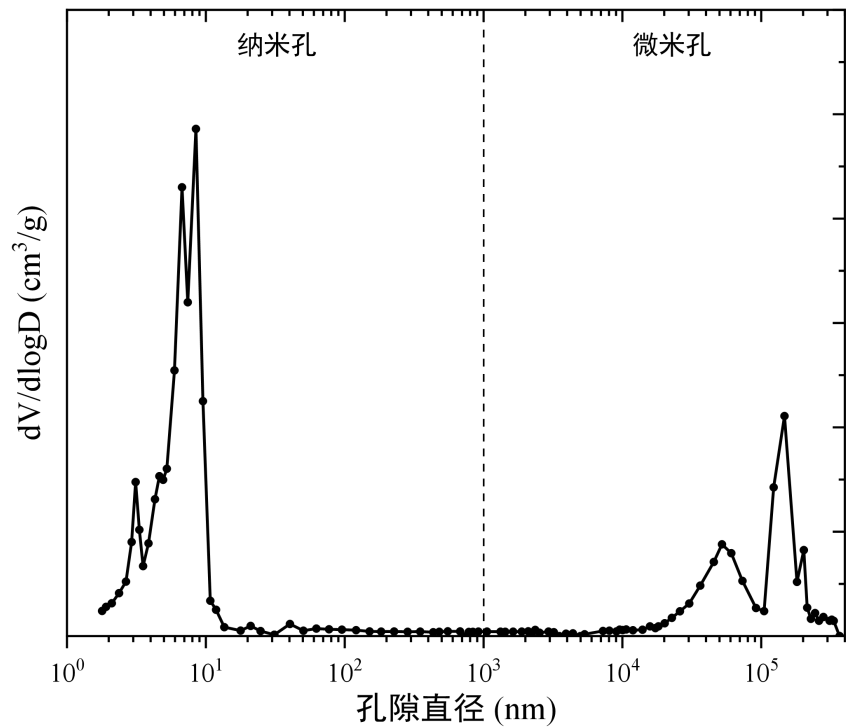


图 1 二氧化硅材料孔径分布

1.2 吸湿过程低场核磁共振实验

为分析复合材料吸湿机制，需要获得宏观吸湿特性及微观层面孔隙内部湿分迁移规律。重量法可以测量材料的稳态含湿量等特性，但难以获得湿分空间分布及形态等孔隙尺度信息，而这些信息对于机理认识具有重要意义。低场核磁共振（Nuclear magnetic resonance, NMR）是一种非破坏性技术，可用于探测多孔介质内部的流体特征及流体和孔隙的相互作用。低场核磁可以准确测量固体骨架内的含氢流体，在分析复杂孔隙中的流体行为等研究中得到广泛应用，如土壤和水泥的水化干燥过程[14,15]。

在 ^1H NMR 系统中，氢原子吸收电磁辐射的激发能并跃迁到更高的能级。当激发结束时，垂直于外磁场的原子磁矩将减小到零，该过程称为横向弛豫，与流固体系中的分

子间和表面相互作用有关[14]。因此，通过 NMR 测量可推断孔隙内的水分形态。Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)脉冲序列可以测量氢原子磁矩的横向弛豫时间 T_2 。在多孔介质体系中，用 CPMG 序列测得的含氢流体的横向弛豫时间 $T_{2,\text{pore}}$ 可表示为：

$$\frac{1}{T_{2,\text{pore}}} = \frac{1}{T_{2,\text{bulk}}} + \frac{1}{T_{2,\text{surf}}} + \frac{1}{T_{2,\text{diff}}} \quad (2)$$

其中 $T_{2,\text{bulk}}$ 、 $T_{2,\text{surf}}$ 和 $T_{2,\text{diff}}$ 分别为由流体体相、多孔介质表面弛豫和内部磁场梯度引起的扩散弛豫所贡献的横向弛豫时间。对纳米孔隙中的液体，表面弛豫决定了测量得到的横向弛豫时间 T_2 。当孔径减小时，孔隙表面与流体相互作用增强会使得表面弛豫加快，信号的峰值 T_2 会降低。通过低场核磁共振技术测量并分析横向弛豫时间变化，可识别固体骨架中无法直接观测的流体行为。

1.3 实验设置

研究不同环境中复合材料的湿分吸取过程，需要提供可控制的温湿度环境。将三个圆柱形复合材料样品放置在温度和湿度可调节的箱体中开展吸湿实验。箱体环境温度设定为 20℃，在吸附-脱附循环中环境相对湿度从 30%增加至 90%再降低至 30%，每一步间隔 10% RH。圆柱样品的侧面被包裹，只有样品两端面暴露于气氛中。在实验开始前，样品在 80℃ 的环境下干燥 48 小时，直到质量不再变化为止。在材料吸湿过程中进行重量测量和低场核磁共振实验。当样品的质量变化小于 0.1%/d 时，认为样品达到该环境下平衡状态，并将箱体环境调整到下一步相对湿度继续开展实验。在重量法实验后，选取一个特定的圆柱样品进行低场核磁实验，通过 CPMG 序列测量横向磁矩的弛豫信号。单次核磁测试在 2 分钟内完成，其对材料内含湿量的影响可以忽略不计。

2 结果与讨论

2.1 双孔材料宏观吸湿特性

通过重量法测量得到不同相对湿度环境下样品的稳态含湿量，如图 2 所示，它代表了二氧化硅复合材料的宏观吸湿性能。随相对湿度增加，材料的稳态含湿量出现显著差异。对于相对湿度低于 60%的低湿度阶段，随相对湿度增加，含湿量仅表现出轻微增加。然而，对相对湿度超出 70%的高湿度阶段，平衡状态下样品含湿量增加程度显著。稳态含湿量对相对湿度的变化呈 S 形曲线，具有多层吸附特征[9]。在吸湿和解吸湿分支之间存在含湿量滞后现象，这与纳米孔中的孔喉效应有关。

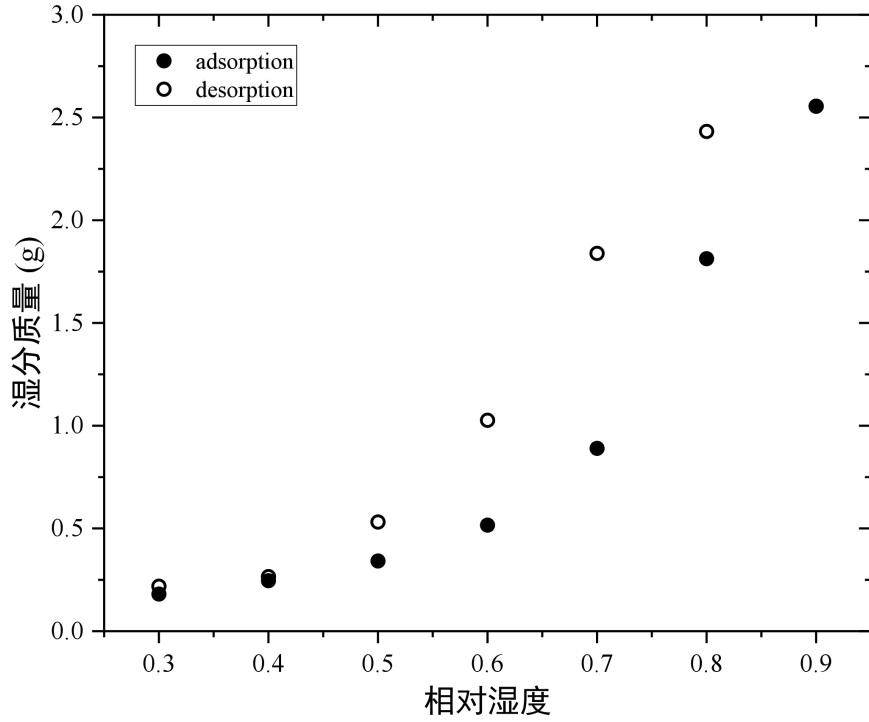


图2 不同相对湿度下样品稳态含湿量

通过核磁实验测量的多孔内部流体横向弛豫时间 T_2 可以揭示更多孔隙内部湿分信息。不同环境下材料吸湿过程达到稳态时，其 T_2 谱演变如图 3 所示。根据核磁共振原理，测得信号峰面积由系统内氢原子含量决定。由于气相密度远小于吸附/凝聚相且气体分子弛豫过程相对更慢，因此核磁信号峰面积主要由孔隙系统中的吸附/凝聚相贡献，即信号峰面积与多孔吸湿量成正比。结果表明对于吸湿过程， T_2 谱峰面积在相对湿度低于 60% 时随湿度增加略有增大，而在更高的相对湿度下会明显增大，如图 3(a)所示。随相对湿度变化， T_2 峰面积的趋势与重量分析结果一致，验证了含湿量变化情况。

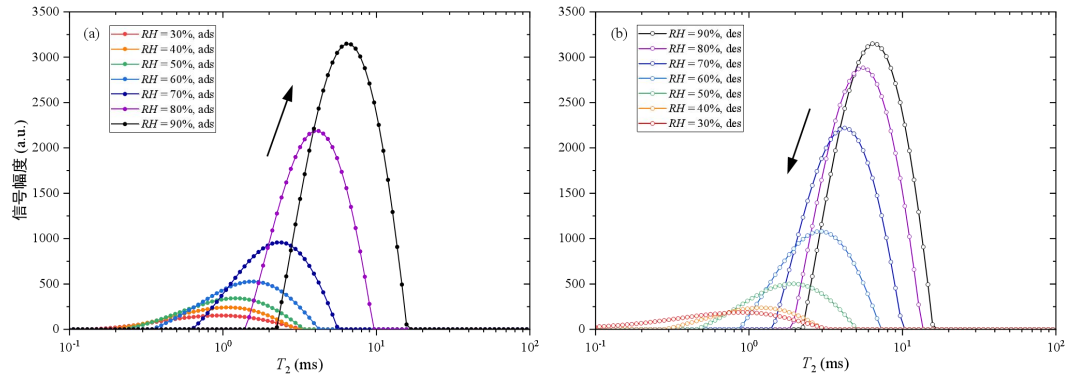


图3 吸湿及解吸湿过程中核磁 T_2 谱变化情况

核磁信号峰对应 T_2 值反映流体弛豫速度，可揭示孔隙内湿分形态信息[54]。相对湿度 RH=30%时稳态样品内湿分对应信号峰 T_2 约为 1 ms，而当相对湿度增加到 60%时，

信号峰 T_2 仅略微增加到 1.5 ms。峰值 T_2 的微小变化表明，在低湿度阶段随着相对湿度增加，孔隙内的湿分形态没有发生明显变化。考虑到 $T_2 \sim 1$ ms，表面弛豫对水分有很强的影响，因此推测当环境相对湿度低于 60% 时，水分主要吸附在孔隙表面，以单层和多层分子形式存在。

然而，在较高的相对湿度下，核磁信号峰对应 T_2 值急剧增加，对于相对湿度 RH=90% 时的稳态样品，信号峰 T_2 达到 6.4 ms，相较于 RH=60% 时增大 4 倍。弛豫时间 T_2 的急剧增大表明孔壁对内部湿分的约束明显减弱，这可联想到毛细凝聚过程液体填充孔隙的现象。由于开尔文效应，纳米孔隙中气液界面平衡压力小于体相饱和蒸气压。当纳米孔中水蒸气分压达到其平衡压力时，孔隙表面将出现水膜并在孔隙内部逐渐发生毛细凝聚。湿分在毛细凝聚过程中以液态水形式填充纳米孔隙，导致多孔含湿量急剧增加。在此过程中，湿分发生了由吸附相向液相的转变，孔隙壁面和水分子的相互作用明显减弱，导致核磁信号峰 T_2 值增加。

注意到在吸附过程中多孔内湿分的横向弛豫时间 T_2 远低于微米孔中液态水 T_2 。完全饱和的双孔样品中可分别在大约 7 ms 和 400 ms 处检测到两个 T_2 峰，分别对应于纳米孔和微米孔中的液态水。由于在吸附过程中仅能在几个 ms 处检测到一个信号峰，这表明吸湿过程微米孔网络中几乎不存在液态水。同时，微米孔比表面积远小于纳米孔，因此微米孔对表面吸附的贡献也可忽略不计。因此，在变化环境中双孔复合材料中的湿分吸取主要由其中的纳米孔贡献。

2.2 双孔材料湿分输运及吸取机理

尽管核磁共振实验测得的横向弛豫时间 T_2 是一针对多孔介质中所有流体的平均量，但通过 T_2 值可以定量估计在不同环境下湿分在孔隙中的形态变化。CPMG 序列测得的 T_2 表达式如式(4)所示，其中对于纳米孔中的弛豫过程，水的体相弛豫时间 ($T_{2,\text{bulk}} \approx 3\text{s}$) 影响微弱，而由梯度不均匀性扩散弛豫 $T_{2,\text{diff}}$ 可忽略不计。因此，CPMG 序列测量的道德孔隙内部流体平均 T_2 主要由表面扩散决定，可表示为：

$$\frac{1}{T_{2,\text{pore}}} = \frac{1}{T_{2,\text{surf}}} = \rho \frac{S_p}{V_p} \quad (3)$$

式(3)中 ρ 为流体在孔隙壁面的表面弛豫率， S_p 与 V_p 分别为流体所处孔隙表面积。若希望根据 T_2 值定量判断孔隙内部湿分形态，需要确定材料的表面弛豫率，即通过流体比表面积与其横向弛豫时间之间的确定关系。由于饱和样品的流体比表面积可以从孔隙表征中直接获得，因此可以将饱和状态作为参考态计算表面弛豫率。当环境相对湿度达到 95% 时，水蒸气毛细凝聚的孔隙直径超过 40nm，在该环境下绝大部分纳米孔隙充满液态水，而微米孔中不会发生毛细凝聚，该结论通过吸湿量与纳米孔体积的对比得到验证。因此将该状态样品作为参考态，其流体比表面积可直接由孔隙表征得到的纳米孔段表面积及体积获取，而核磁测量得到该状态下多孔内流体弛豫时间 $T_{2,\text{ref}}$ ，由此可计算出该材料表面弛豫率 $\rho = 0.18 \text{ um/s}$ ，这与先前研究报道的二氧化硅材料的表面弛豫率十分接近[56]。

根据确定的表面弛豫率，可以分析不同相对湿度下孔隙内部的湿分形态。湿分的 T_2 值已在核磁实验中测得，并且可以根据含湿量 m_w 估计流体占据的体积 V 。认为相对湿

度 95% 时, 纳米孔所有表面积 S_{np} 都被液态水占据, 则在特定相对湿度环境下湿分所占孔隙表面积 $S_{p,RH}$ 可由式(4)计算:

$$S_{p,RH} = \frac{T_{2, ref}}{T_{2, RH}} \cdot \frac{m_{w,RH}}{m_{w,ref}} S_{np} \quad (4)$$

计算得到的材料内部湿分在不同相对湿度下所占据的纳米孔整体表面积及体积比例 $S_{p,RH}/S_{np}$ 和 $V_{p,RH}/V_{np}$ 如图 4 所示。结果表明相对湿度为 30% 时湿分占据了大约一半纳米孔隙表面积, 而随着相对湿度增加到 70%, 近乎全部纳米孔表面被湿分覆盖。然而, 在同等湿度环境中, 特别是针对低相对湿度环境, 湿分占据的孔隙体积比例相对表面比例要小得多。直到相对湿度增加至超过 70% 时, 才发生纳米孔饱和度显著增加, 而此时几乎所有纳米孔表面已被湿分占据。因此可以推断, 在低相对湿度环境下, 湿分主要以分子层形式存在于孔隙表面, 随着相对湿度增加, 湿分逐渐向液相转变。在环境相对湿度增加过程中, 由于这种孔隙内部湿分形态的转变, 湿分传输及吸取的主要机制将发生变化。在相对湿度较低 ($RH \leq 60\%$) 的环境中, 湿分主要以分子层的形式吸附在纳米孔隙表面, 其传输过程由扩散主导。当相对湿度增大至超过 70% 时, 受限纳米孔隙中发生毛细凝聚, 液态水逐渐充满孔隙, 此时液相流动将在纳米孔中占据主导。

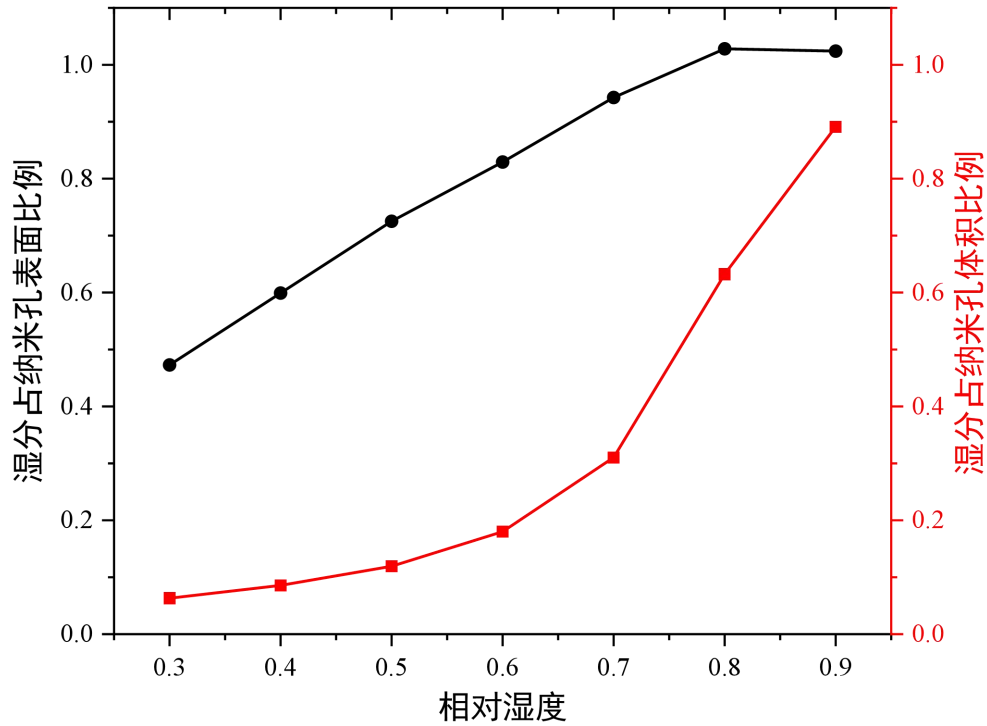


图 4 吸湿过程不同相对湿度下湿分占据纳米孔表面积及体积比例

考虑到纳米尺度效应导致纳米孔中扩散远慢于微米孔扩散, 本文研究的双孔复合材料吸湿过程存在类似吸附质的外扩散和内扩散过程[16]。对于多孔介质中的吸附, 孔隙表面的动力学吸附比扩散过程快得多。基于以上分析, 含有微/纳孔隙的双孔材料中湿分传输与吸取机制如图 5 所示。蒸汽扩散主导微米孔中的湿分输运。在低相对湿度环境下,

湿分主要以蒸汽分子的形式扩散到纳米孔隙中并吸附于壁面，而在高相对湿度环境中，纳米孔内毛细流动占主导地位。

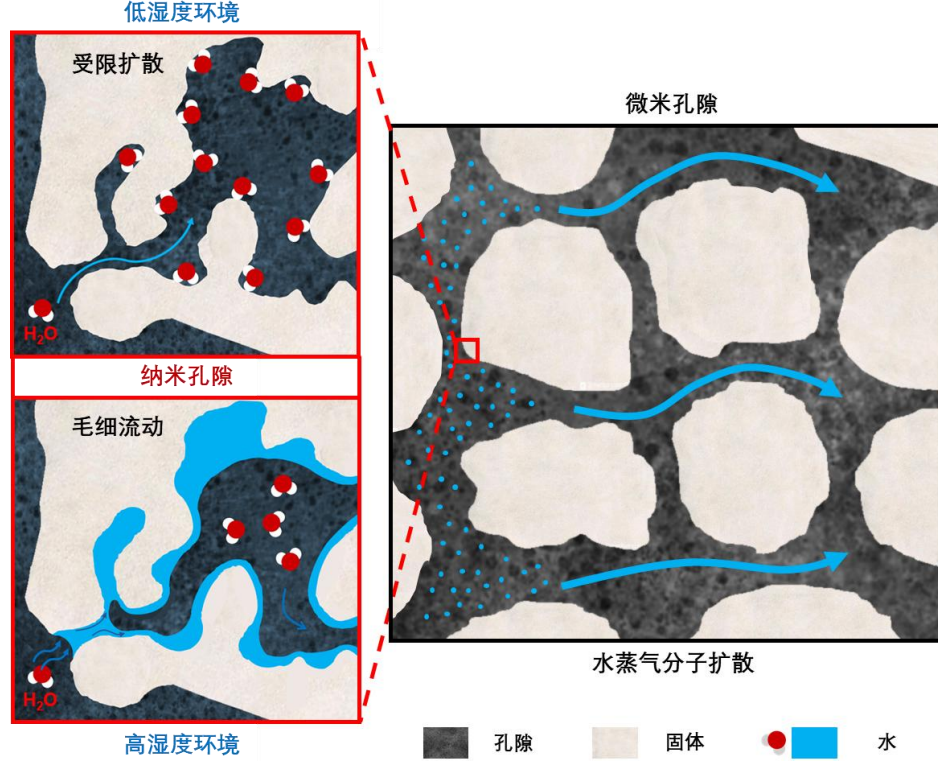


图 5 不同环境中双孔材料吸湿过程机理示意图

2.3 双孔隙湿分输运及吸取过程建模

实验结果分析表明，双孔二氧化硅复合材料中微米孔和纳米孔之间的湿分行为差异显著。在微米孔中，湿分主要以水蒸气的形式存在，并通过分子摩尔扩散进行输送。而在纳米孔隙中发生湿分吸取，吸附及凝聚相贡献了近乎全部材料含湿量。由于水蒸气的密度相对液相低得多，因此可以忽略水蒸气对纳米孔中质量平衡的贡献。认为在不同相对湿度环境中，纳米孔中湿分通过毛细流动和蒸汽扩散进行输运[17]。基于多相流理论和实验机理分析，分别建立微米及纳米孔隙中湿分输运及吸取过程的控制方程为：

$$\epsilon_m \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{v,m}) = \nabla \cdot (D_{v,m} \nabla \rho_{v,m}) - \Gamma_{m \rightarrow n} \quad (5)$$

$$\epsilon_n \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{w,n} s_{w,n}) = - \nabla \cdot \left(\rho_{w,n} \frac{K_n k_{r,w,n}}{\mu_w} \nabla P_c - D_{v,n} \nabla \rho_{v,n} \right) + \Gamma_{m \rightarrow n} \quad (6)$$

其中下标 m 和 n 分别对应微米孔和纳米孔； P_c 为毛细压力，即由界面曲率导致的液相和气相间压力差， ρ_v 是气相中的蒸气密度； $\Gamma_{m \rightarrow n}$ 为微米孔到纳米孔的质量通量，由双孔间的相对湿度差驱动，表示为：

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = Z(RH_m - RH_n) \quad (7)$$

其中 Z 为扩散速率系数，主要取决于孔隙形态，本研究中设定为常数。纳米孔中水的相对渗透率和毛细压力采用多相流 van Genuchten 模型，表达为液相饱和度的函数。多孔介质中的水蒸气扩散在微米孔中为分子扩散，纳米孔中存在努森扩散效应，且扩散系数由孔隙度及液相饱和度修正。

使用商业软件 COMSOL Multiphysics 5.5 对控制方程进行计算，将控制方程组(5-6)整理为自变量为相对湿度的形式，在偏微分方程（PDE）模块中对方程进行重新排列。将该吸湿过程简化为一维过程，将边界设置为第一类边界条件，对应实验中环境相对湿度的变化。对数值模拟的网格和时间无关性进行了验证。

利用该模型数值计算了变化环境中二氧化硅样品中湿分质量变化情况，如图 6 所示。与实验测量值对比表明，该模型可很好预测变化相对湿度环境中样品吸湿与解吸湿过程的含湿量变化。双孔模型成功预测了由低湿度到高湿度环境下含湿量变化速度的显著改变。模拟结果验证了所建立模型用于描述并预测双孔材料吸湿过程的可行性。

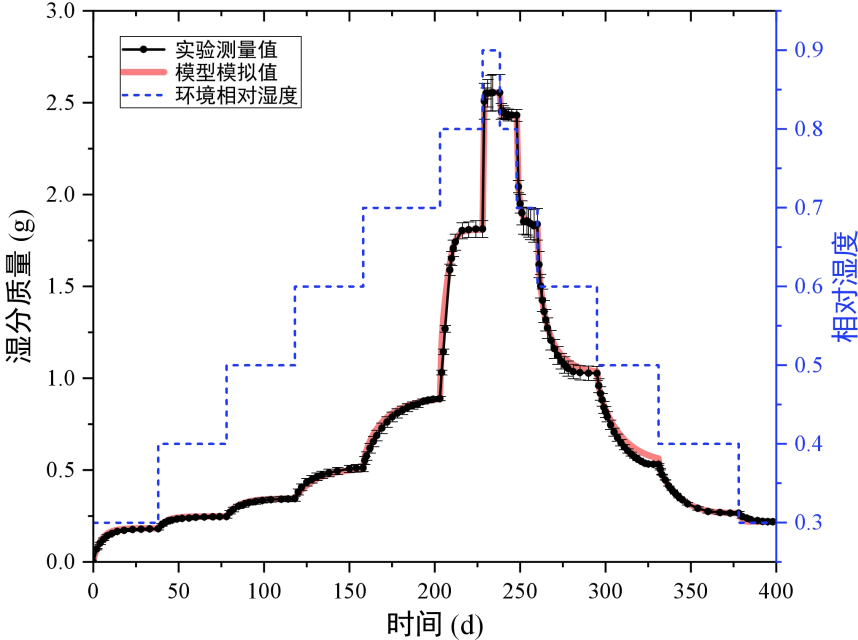


图 6 不同环境中双孔材料吸湿过程机理示意图

2.4 双孔隙湿分输运过程预测

通过建立的双孔模型可以预测吸湿过程中复杂孔隙系统中湿分分布的变化情况。计算得到的在吸湿和解吸湿过程中纳米孔中湿分饱和度的轴向分布如图 7 所示。由于微米孔网络中含湿量可忽略不计，该结果实际即代表材料的含湿量分布情况。当环境的相对湿度发生变化时，样品端面两侧的蒸汽浓度差或毛细压力驱动湿分质量通量进入材料内部。样品吸湿量在边界附近开始变化，随着时间的增加，变化趋势逐渐向中心扩散。材料内部含湿量分布逐渐趋于均匀并最终达到稳定状态。

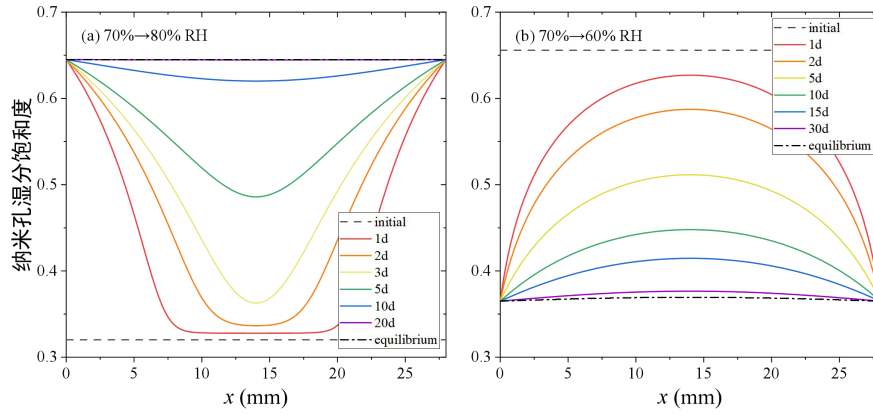


图 7 吸湿/解吸湿过程湿分分布随时间变化

微米孔和纳米孔在不同环境中的湿分可通过性存在差异。对不同吸湿/解吸湿阶段，双孔模型模拟的样品的含湿量变化如图 8 所示。计算结果表明，在不同相对湿度环境中，微米孔和纳米孔对湿分质量变化贡献的相对关系出现逆转。如图 8(a)、(b)所示，对于吸湿过程，当相对湿度从 50%增加到 60%时微米孔主导湿分质量增加，而纳米孔在相对湿度由 70%增加到 80%时占据较大比例。即在低相对湿度和高相对湿度的环境中，微米孔和纳米孔分别控制了含湿量变化，而在解吸湿过程中同样表现出类似的规律性，如图 8(c)、(d)所示。

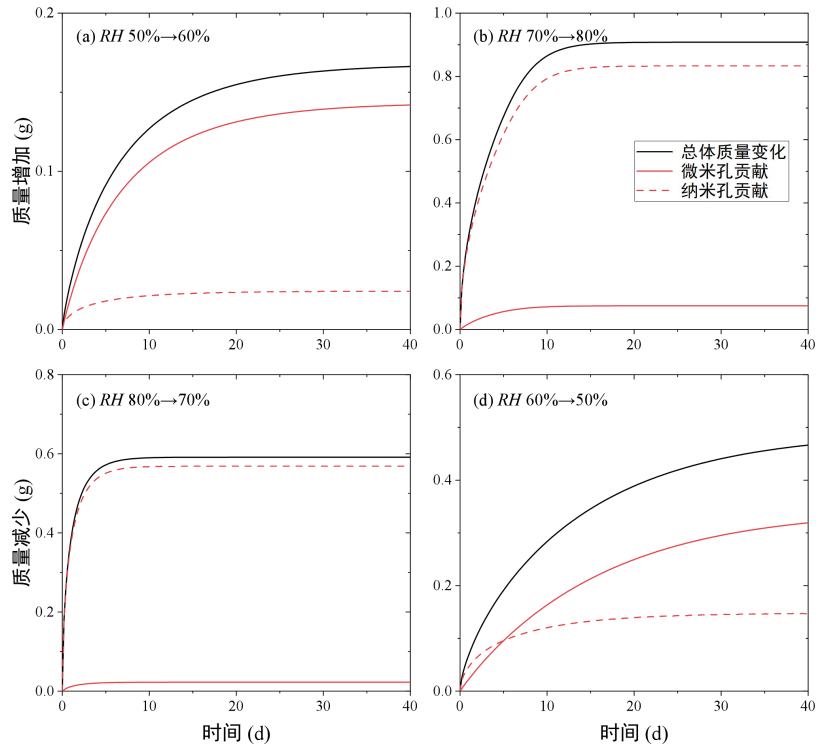


图 8 吸湿/解吸湿过程微米及纳米孔隙对质量变化贡献

不同环境中湿分传输机制的改变导致微/纳孔隙对含湿量变化贡献相对关系的转变。在低相对湿度下，湿分主要通过水蒸气扩散输运并以吸附相存在，纳米孔隙中的努森效应对扩散存在限制作用，因而此时微米孔网络在水蒸气扩散输运中的作用更为重要。随着相对湿度的升高，纳米孔中的湿分饱和度增加，液相相对渗透率及毛细压力明显增大。此时，液相水流动主导湿分过程，纳米孔中的毛细流动比微米孔中的蒸汽摩尔扩散对质量变化的贡献更大。这表明在双孔材料中，微/纳孔隙共同作用于湿分的输运及吸取过程，且在变化环境中的传输机制改变使得主导因素发生变化。

双孔模型考虑了双峰孔径分布对多孔材料吸湿的影响，结果表明湿分在微米孔和纳米孔中的输运和吸取过程具有不同的特征。若将二氧化硅多孔样品视为均一介质并忽略孔隙尺度效应，则湿分质量变化可由菲克定律表述的扩散-吸附模型预测：

$$\frac{dw}{dt} = \nabla \cdot (\rho D_{w,app} \nabla C_v) \quad (8)$$

其中 w 是单位体积的水含量， C_v 是蒸汽质量浓度； $D_{w,app}$ 为表观湿分扩散系数，该参数包含微米孔和纳米孔中的湿分输运过程，代表材料的整体湿分传输能力，并由当地相对湿度决定。通过改变不同相对湿度下 $D_{w,app}$ ，求解单一孔隙模型并与含湿量变化实验结果进行拟合，可得到湿分表观扩散系数与相对湿度的对应关系，如图 9 所示。计算结果表明，对于相对湿度由 30% 增加至 90% 的吸湿过程，表观湿分扩散系数 $RH \leq 60\%$ 以下的时约为 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ，这一数值低于多孔介质中的水蒸气扩散系数，而一些研究中报道的纳米多孔颗粒内水蒸气扩散系数实验结果高出几个数量级[17]。这揭示了微米孔中的分子扩散在低相对湿度下会增强块体双孔材料中的纳米孔湿分吸附，此时水分子通过微米孔网络快速传输，并逐渐扩散到局部纳米孔隙中发生吸附。随着相对湿度继续增大，表观湿分扩散系数出现数量级上的显著增加，至 $RH \geq 80\%$ 时表观湿分扩散系数达到大约 $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ，超过水蒸气体相扩散系数。这说明在高湿度下材料内发生更快的液体传输，毛细流动主导湿分输运。对湿分表观扩散系数的分析表明，在变化环境中，双孔复合材料中微/纳孔隙内部湿分输运间存在相互作用，且对其动态吸湿特性具有重要影响。

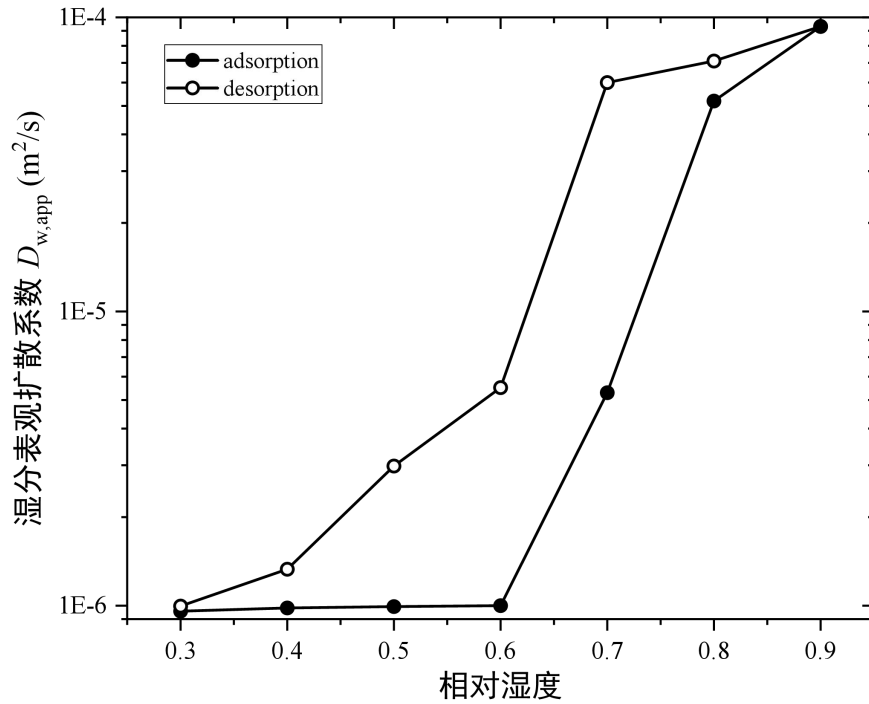


图9 吸湿/解吸湿过程湿分表观扩散系数变化情况

3 结论

由于孔隙结构及流体-表面相互作用等因素耦合作用，多孔材料中的湿分吸取过程十分复杂。本研究基于实验和数值建模仿真对包含微米及纳米孔的双孔复合材料的湿分吸取过程机理及规律开展研究。针对具有双峰孔径分布的多孔二氧化硅材料开展了变化相对湿度环境中的湿分吸取实验，利用低场核磁共振技术测量并分析了孔隙内部湿分的变化情况。多孔系统内流体的横向弛豫时间 T_2 揭示了随环境相对湿度变化，材料中湿分形态的转变。湿分吸取过程流体对应的单峰 T_2 谱表明湿分主要存在于纳米孔隙中，而微米孔隙中湿分可以忽略不计。当相对湿度低于 60% 时，随相对湿度增加，纳米孔表面逐渐趋向湿分全部占据，而湿分占据纳米孔体积比例在这一阶段低于 0.2，远小于表面被覆盖比例。当相对湿度继续增大至 90% 时，纳米孔饱和度急剧增大至 0.9 以上，该阶段纳米孔壁面已近乎全部被湿分占据。上述结果表明随环境相对湿度增大，湿分形态从壁面分子吸附层向孔隙内部液态水形式转变，该过程伴随着湿分输运主导机制从蒸汽扩散转变为液体流动。

基于湿分输运和吸取过程机理分析，提出了描述含微/纳孔隙双孔体系湿分吸取过程数学模型。在双孔模型中，纳米孔隙中的湿分输运方式包括水蒸气努森扩散和液体流动，而微米孔充当分子扩散通道。该模型通过吸湿量实验测量结果得到验证，可良好预测不同环境下材料含湿量变化情况。数值模拟结果表明，在变化相对湿度环境中，微米孔和纳米孔对材料湿分质量变化贡献的相对关系发生了转变。由于更快的摩尔蒸汽扩散，微

米孔在低相对湿度下的传质过程中起到更重要作用，而纳米孔中的毛细流动在高相对湿度下主导湿分输运。不同环境下湿分表观扩散系数的变化表明，微/纳孔隙并存的特性对双孔材料动态吸湿过程具有重要影响。本工作有助于深入理解并存微/纳孔隙的复杂材料内部湿分吸取机制并实现其吸湿量变化良好预测。

参考文献

- [1] T. Zhou, K. Ioannidou, F.J. Ulm, M.Z. Bazant, R.J. Pellenq, Multiscale poromechanics of wet cement paste, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 116(22) (2019) 10652-10657.
- [2] L.H. Nguyen, A.L. Beaucour, S. Ortola, A. Noumowé, Experimental study on the thermal properties of lightweight aggregate concretes at different moisture contents and ambient temperatures, *Constr. Build. Mater.*, 151 (2017) 720-731.
- [3] G.H.A. van der Heijden, R.M.W. van Bijnen, L. Pel, H.P. Huinink, Moisture transport in heated concrete, as studied by NMR, and its consequences for fire spalling, *Cem. Concr. Res.*, 37(6) (2007) 894-901.
- [4] 施明恒,虞维平,王补宣.多孔介质传热传质研究的现状和展望[J].东南大学学报,1994(S1):1-7.
- [5] F. Gallego-Gómez, J. Farrando-Pérez, C. López, J. Silvestre-Albero, Micropore Filling and Multilayer Formation in Stöber Spheres upon Water Adsorption, *J. Phys. Chem. C*, 124(38) (2020) 20922-20930.
- [6] M. Van Belleghem, M. Steeman, A. Willockx, A. Janssens, M. De Paepe, Benchmark experiments for moisture transfer modelling in air and porous materials, *Build. Environ.*, 46(4) (2011) 884-898.
- [7] S. Wang, L. Han, Q. Meng, Y. Jin, W. Zhao, Water absorption/dehydration by NMR and mechanical response for weakly cemented mudstones subjected to different humidity conditions, *Bull. Eng. Geol. Environ.*, 79(3) (2019) 1275-1288.
- [8] H. Wu, Y. Yao, D. Liu, Y. Zhang, Y. Chang, DLVO-Based Analyses of the Water Vapor Adsorption and Condensation in Hydrophilic Nanopores of Low-Rank Coal, *Energy Fuels*, 35(15) (2021) 11920-11929.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10) (2015) 1051-1069.
- [10] D.M. Tartakovsky, M. Dentz, Diffusion in Porous Media: Phenomena and Mechanisms, *Transp. Porous Media*, 130(1) (2019) 105-127.
- [11] H. Lu, Y. Xu, C. Duan, P. Jiang, R. Xu, Experimental Study on Capillary Imbibition of Shale Oil in Nanochannels, *Energy Fuels*, (2022).
- [12] M. Steeman, A. Janssens, H.J. Steeman, M. Van Belleghem, M. De Paepe, On coupling 1D non-isothermal heat and mass transfer in porous materials with a multizone building energy simulation model, *Build. Environ.*, 45(4) (2010) 865-877.
- [13] J.L.A. Mrotek, M.J. Matthewson, C.R. Kurkjian, Diffusion of moisture through optical fiber coatings, *J. Lightwave Technol.*, 19(7) (2001) 988.
- [14] H. Penvern, M. Zhou, B. Maillet, D. Courtier-Murias, M. Scheel, J. Perrin, T. Weitkamp, S. Bardet, S. Caré, P. Coussot, How Bound Water Regulates Wood Drying, *Phys. Rev. Appl.*, 14(5) (2020).

- [15] A. Bede, A. Scurtu, I. Ardelean, NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions, *Cem. Concr. Res.*, 89 (2016) 56-62.
- [16] 刘伟, 范爱武, 黄晓明. 多孔介质传热传质理论与应用[M]. 科学出版社, 2006.
- [17] F. Yang, B. Lyu, S. Xu, Water Sorption and Transport in Shales: An Experimental and Simulation Study, *Water Resour. Res.*, 57(2) (2021).

气扫膜蒸馏操作条件和膜结构特性对热质传递效率和膜通量的影响

王俊儒, 孟璐璐, 李国培*

(郑州轻工业大学, 河南 郑州 450002)

(*Tel: 037186608939, E-mail: guopeili@zzuli.edu.cn)

摘要: 近年来, 随着人们对淡水需求的持续增加, 膜蒸馏作为一种新兴技术已广泛应用于海水淡化。本文通过数值模拟和实验研究, 探究了基于错流中空纤维膜接触器的气扫膜蒸馏海水淡化过程中操作条件和膜结构参数对水蒸汽跨膜通量和热质传递效率的影响。膜通量先显著增加, 然后在溶液流量超过 140L/h, 空气流量超过 25m³/h, 后缓慢增加。具有高温和高盐度会轻微降低膜通量。膜结构中高孔隙率和较薄的膜以及孔径在 100-150nm 区间也使得膜通量增加。

关键词: 气扫膜蒸馏; 热质传递效率; 海水淡化; 膜通量

0 前言

随着社会经济的发展和人口的持续增长, 人类对淡水资源的需求不断增加^[1]。海水淡化已经成为许多缺水国家和地区解决水资源问题的主要途径^[2-4]。

膜蒸馏(MD)作为一种结合热蒸馏和膜分离原理的新型膜分离技术, 近年来在海水淡化中得到了广泛的应用^[5,6]。在 MD 海水淡化中, 在水蒸气跨膜分压差的驱动下, 在膜-液界面汽化的挥发性水蒸气通过膜微孔结构扩散到渗透侧, 在那里凝结成淡水, 实现盐分离。膜蒸馏相比于传统的热法和膜法具有以下优势: (1) 温和的操作条件(一般为大气压, 温度 60-80°C), 允许充分利用低品位和可再生能源, 如太阳能和余热^[7,8]。(2) 几乎 100% 的盐成分保留, 因此淡水纯度极佳^[9]。(3) 系统设备组成简单, 生产能力灵活, 满足偏远岛屿或户的淡水需求^[10-12]。

根据水蒸气跨膜传输后的冷凝方法, 可以区分四种典型的 MD 配置: 直接接触(DCMD)、气隙(AGMD)、清扫气体(SGMD)和真空(VMD)。由于 DCMD 中冷水和热侧直接接触, 会导致热侧原料海水的显热损失较大, 热效率低^[13]。AGMD 导致蒸汽扩散速率减慢, 导致渗透通量显著降低^[14]。VMD 使用真空泵来降低渗透侧压力以增加蒸汽扩散推力^[15], 这也增加了膜孔润湿的风险并产生额外的能源消耗。而 SGMD 使用流动的冷气体而不是气隙来扫过膜的渗透侧。清扫气体的引入同时减少了显热损失, 增强了传质。此外, 与 VMD 相比, SGMD 结构简单, 能耗低。

中空纤维膜接触器因其膜的比表面积(9000 m²/m³)远高于平板膜接触器(约 100-400m²/m³)和螺旋缠绕接触器(约 300-1000m²/m³)^[16], 使其拥有更高的传质能力。其次, 中空纤维膜比平行板膜具有更好的耐压性和密封性, 从而避免了进料液的泄漏。

综上所述, MD 是一种潜在的海水淡化技术, 具有温和的操作条件和高质量的淡水技术。其中, SGMD 由于引入扫描气体同时实现了缩小感热损失和增强传质。交叉流 HFMC 与平行板膜接触器相比具有较高的比表面积, 与平行流膜接触器相比壳侧传质系数大。本文的创新之处在于通过建立模块尺度的数学模型, 揭示了交叉膜接触器中的热质耦合过程。利用该模型, 对跨膜水通量和热质效率进行了综合灵敏度分析。研究了操作运行参数及膜的微观结构参数。此外, 还建立了一个一套基于中空纤维膜接触器(HFMC)的 SGMD 海水淡化实验平台。试验结果也被用于比较数学模型的仿真结果。

1 实验系统

搭建了基于中空纤维膜接触器(HFMC)的小型 SGMD 海水淡化实验平台, 如图 1 所示。实验平台示意图, 如图 2 所示。本实验平台主要部件包括恒温水箱、离心风机、HFMC 和冷凝器。

实验中以 3.5%氯化钠溶液为进料溶液，在恒温水箱中加热至规定温度。在水泵的驱动下，进料液通过膜接触器的纤维管，空气则以错流的形式通过纤维束，并且在纤维束中进行加热和加湿。然后，通过冷凝器中的循环冷水，将来自膜接触器的湿热空气中的水蒸气液化成淡水。在气流通道中放置的几个匀流板，是为了保证气流均匀分布。整个实验是在空调房中进行的，以获得稳定的进气条件。

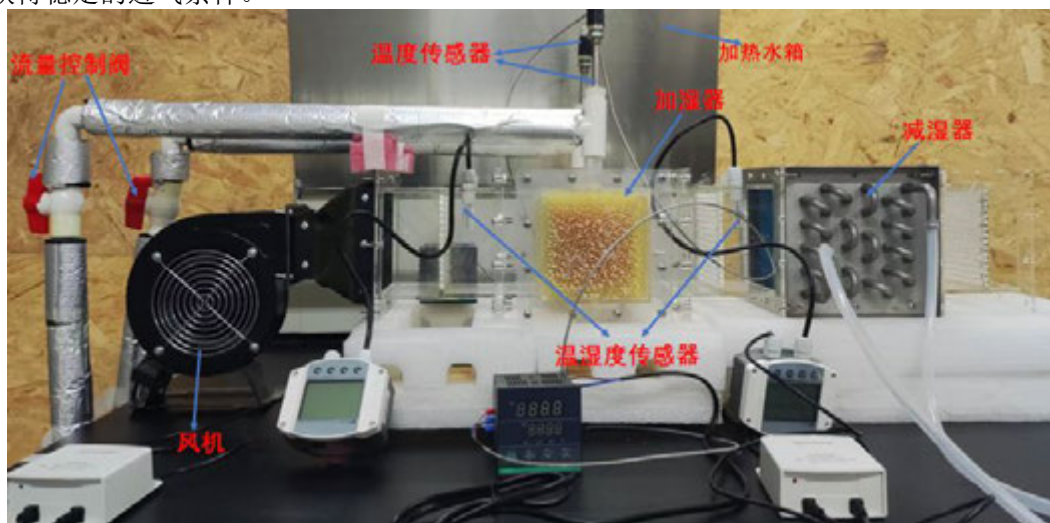


图 1 基于错流中空纤维膜接触器的 SGMD 海水淡化实验平台

Fig. 1 SGMD desalination experimental platform based on cross flow hollow fiber membrane contactor.

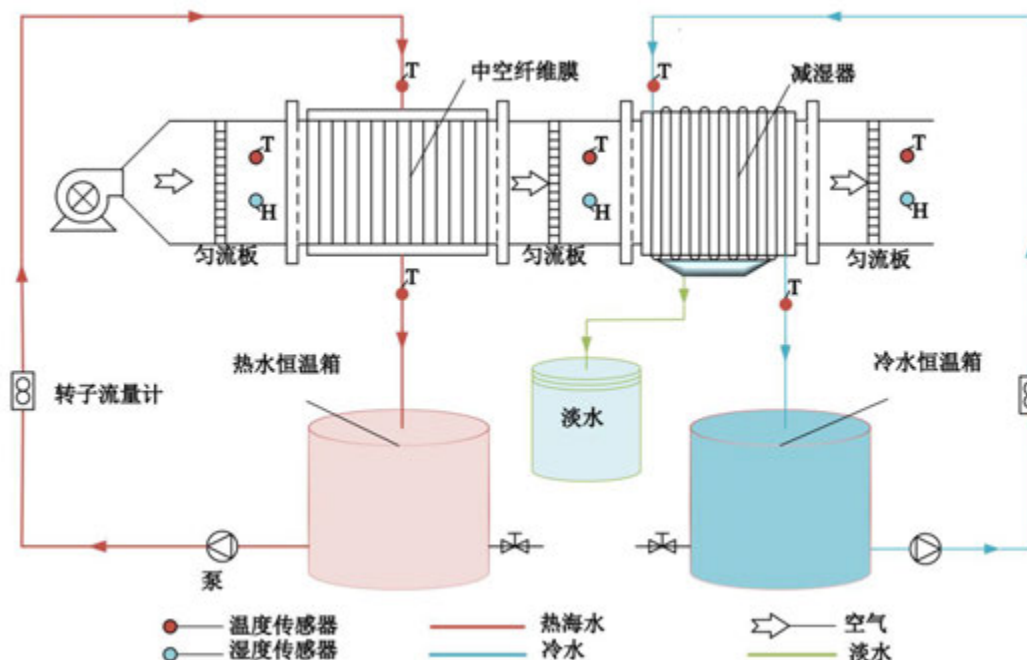


图 2 SGMD 海水淡化系统实验平台示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental platform of SGMD seawater desalination system

2 数学模型

在 SGMD 脱盐过程中使用的 HFMC 如图 3 所示。加热后的氯化钠溶液在纤维管中流动，当垂直通过纤维管时，环境空气吸收热量，增加湿度。由于两种流体之间的温差和水在液膜接触界面的相变引起的潜热，从热溶液中转移到中间多孔膜，在到空气流动中。

2.1 中空纤维膜模型建立

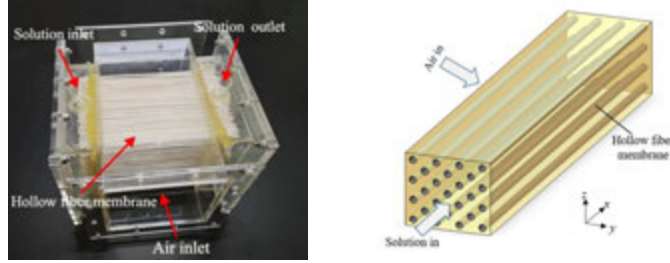


图 3 中空纤维膜接触器 (HFMC): (a) HFMC 的照片; (b) HFMC 的结构图

Fig. 3 Illustration of hollow fiber membrane contactor (HFMC): (a) photograph of HFMC; (b) structure diagram of HFMC.

由于纤维管的大量使用以及热和传质的耦合使得建立一个完整的考虑所有纤维管温度和浓度分布的纤维对纤维数学模型变得困难。因此，采用抽象变换的方法将大量的中空纤维抽象成一系列平行的平板膜。在这种方法中，溶液和空气通过两个相邻的通道，在它们之间夹着一个平板薄膜。通过二维计算域的面积元件求解空气和溶液侧的热和盐水守恒。

盐溶液和空气之间的质量和传热由下式决定：

$$\frac{\partial T_a}{\partial y} = \frac{h_{tot} A_{tot}}{m_a c_{pa} W} (T_s - T_a) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \omega_a}{\partial y} = \frac{\rho_a k_{tot} A_{tot}}{m_a W} (\omega_s - \omega_a) \quad (2)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} = \frac{h_{tot} A_{tot}}{m_s c_{ps} L} (T_a - T_s) + \frac{\rho_a k_{tot} A_{tot} H_v}{m_s c_{ps} L} (\omega_a - \omega_s) \quad (3)$$

$$\frac{\partial X}{\partial x} = \frac{\rho_a k_{tot} A_{tot}}{m_s L} (\omega_s - \omega_a) \quad (4)$$

其中 X 是浓度， T 是温度， ω 是湿度。 H_v 是水蒸气的蒸发热。 A_{tot} 是膜面积。

溶液和进气口的边界条件为：在 $x=0$ 时， $T_s=T_{si}$ 和 $\omega_s=\omega_{si}$ ；在 $y=0$ 时， $T_a=T_{ai}$ 和 $\omega_a=\omega_{ai}$ 。 T_{ai} 和 T_{si} 是进气和进气溶液的温度。 ω_{ai} 和 ω_{si} 分别是进气和进气溶液的湿度。

总传热和传质系数 h_{tot} 在等式(5)， k_{tot} 在等式(6)与空气边界层和溶液边界层的对流运输以及多孔膜的跨膜运输有关：

$$h_{tot} = \left(\frac{1}{h_s} \frac{d_o}{d_i} + \frac{\delta_m}{\lambda_m} \frac{d_o}{d_m} + \frac{1}{h_a} \right)^{-1} \quad (5)$$

$$k_{tot} = \left(\frac{1}{k_s} \frac{d_o}{d_i} + \frac{\delta_m}{D_m} \frac{d_o}{d_m} + \frac{1}{k_a} \right)^{-1} \quad (6)$$

式中， d_i 和 d_o 分别为纤维管的内径和外径， d_m 为 d_i 和 d_o 的平均值。 δ_m 为膜厚度， λ_m 和 D_m 分别为膜的导热系数和水分扩散率。

对于膜的水分扩散系数可通过孔隙率和膜孔曲率方程所得，膜孔中水蒸气的扩散由克努

森扩散和普通分子扩散相结合。

$$\frac{1}{D_{ko}} = \frac{1}{D_{kn}} + \frac{1}{D_{or}} \quad (7)$$

$$D_{kn} = \frac{d_p}{3} \left(\frac{8RT_m}{\pi M_w} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$D_{or} = \frac{c_a T_m^{1.75}}{p(v_w^{1/3} + v_a^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_a} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$D_m = \frac{\varepsilon_m}{\tau} D_{ko} \quad (10)$$

对于溶液和空气，对流传热系数 h 和传质系数 k 可分别由努塞尔数 Nu 和舍伍德数 Sh 计算。在操作中，溶液和空气都是层流，因此可以计算溶液侧和空气侧 Nu ^[17]：

$$Nu_s = \frac{h_s d_i}{\lambda_s} = 3.658 + \frac{0.085(Re_s Pr_s d_i / L_h)}{1 + 0.047(Re_s Pr_s d_i / L_h)^{0.67}} \quad (11)$$

$$Nu_a = \frac{h_a d_i}{\lambda_s} C_1 Re_{max}^m Pr_a^{0.33} \quad (12)$$

溶液和空气的对流传质系数 k 可以通过奇尔顿-科尔本类比计算：

$$Sh = \frac{k_s d_i}{D_{ws}} = \frac{Nu}{Le^{1/3}} \quad (13)$$

其中 D_{ws} 为溶液中的水扩散系数， Le 为刘易斯数。

2.2 性能指标

为了评估中空纤维膜接触器在 SGMD 海水淡化过程中的性能，定义了几个性能指标。膜通量(J_m)用于表征空气通过膜接触器后水分含量的增加：

$$J_m = m_a (\omega_{ao} - \omega_{ai}) \quad (14)$$

中空纤维膜接触器的传质效率(η_m)和传热效率 (η_h) 为：

$$\eta_m = \frac{\omega_{ao} - \omega_{ai}}{\omega_{si} - \omega_{ai}} \quad (15)$$

$$\eta_h = \frac{T_{ao} - T_{ai}}{T_{si} - T_{ai}} \quad (16)$$

3 结果与讨论

3.1 实验验证

基于错流中空纤维膜接触器的 SGMD 海水淡化实验平台由本课题组设计和搭建，并将实验数据和模型数值计算结果进行对比，从而验证建立的数学模型。中空纤维膜接触器的几何参数列于表 1 中。数值模拟中空纤维膜接触器入口运行工况参数和膜结构参数的调整范围列于表 2 中。

实验被安置在一个装有空调的小房间里，环境空气条件可调节。在测试过程中，溶液入口温度范围为 40-80℃。其他操作条件为：进气温度和相对湿度分别为 32℃ 和 72%，进气体积流量为 20m³/h，溶液入口容积流量为 180L/h。实验过程中，在热水回路和冷水回路中

布置 4 个 PT100（精度： $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ）温度探头，测量 HFMC 和冷凝器进出口的水温。采用旋转流量计（LZS-15）（精度： $\pm 4.0\%$ ）分别测量膜加湿器的流量和冷却水向冷凝器的流量。膜式加湿器和冷凝器的进、出风口均配有温湿度传感器（TH22R-EX）（精度： $\pm 0.1^{\circ}\text{C}/\pm 1.5\%$ ）。采用热风速计（TESTO425）（精度： $\pm 4.0\%$ ）测量风速。根据实验数据和模拟数据绘制了不同溶液入口温度下的膜接触器性能指标，即膜通量、传质效率和传热效率。

表 1 中空纤维膜接触器的几何参数

Table 1 Geometric parameters of the hollow fiber membrane contactor.

符号	单位	数值
$L \times W \times H$	mm×mm×mm	110×110×110
d_i	mm	1.3
d_o	mm	1.5
n_f	-	2390
P_L/P_T	mm	2.09/2.42
φ	-	0.349
A_m	m ²	1.24

表 2 数值模拟中空纤维膜接触器入口运行工况参数和膜结构参数的调整范围

Table 2 Adjustment range of inlet operating condition parameters of the hollow fiber membrane contactor in the numerical simulation.

符号	单位	数值	符号	单位	数值	调整范围
T_{si}	$^{\circ}\text{C}$	40-80	m_a	m ³ /h	10-30	-
X_{si}	%	3.5-21.5	λ_s	Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.29	-
m_s	L/h	60-180	ε_m	%	77.8	0.5-0.9
T_{ai}	$^{\circ}\text{C}$	15-40	δ_m	μm	100	50-550
RH_{ai}	%	45-75	d_p	nm	511.5	50-550

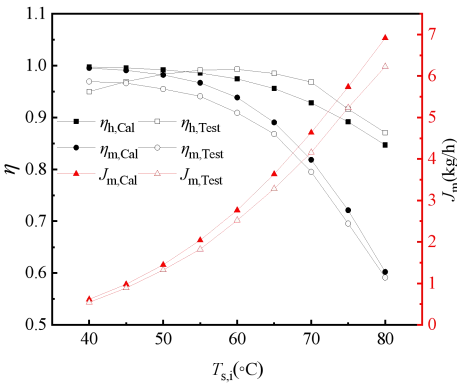


图 4 不同溶液入口温度下热质传递效率以及膜通量的计算和测试结果

Fig. 4 Calculation and test results of heat and mass efficiency and membrane flux for different solution inlet temperatures.

如图 4 所示，传质效率和传热效率的实测值和计算值之差分别在 3.7%和 4.9%以内。测试值与膜通量计算值的偏差在 13.2%以内，表明模型的预测精度令人满意。即所见模型可用

于测试不同操作条件和膜结构参数的性能。

3.2 系统性能分析

3.2.1 溶液侧操作条件对热质传递效率和膜通量的影响

保持中空纤维膜接触器入口海水流量为 180L/h，空气侧的进气体积流量为 20m³/h，进风空气温度和相对湿度为 30°C 和 75%。分析了溶液进口温度在 40-80°C 时，不同盐溶液浓度的热质传递效率和膜通量。如图 5(a)所示。保持溶液进口温度为 70°C，空气侧的进气体积流量为 20m³/h，进风空气温度和相对湿度为 30°C 和 75%。分析了溶液进口流量从 60-180L/h 时，不同盐溶液浓度的热质传递效率和膜通量。如图 5(b)所示。

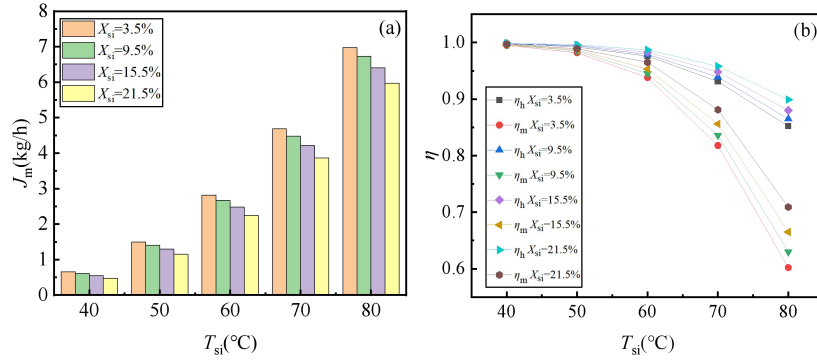


图 5 在不同溶液质量分数下，膜通量、热质传递效率随溶液入口温度的变化：(a)膜通量；(b)热质传递效率

Fig. 5 Variations of the membrane flux, heat and mass transfer efficiency with solution inlet temperature at different solution mass fractions: (a) membrane flux; (b) heat and mass transfer efficiency.

如图 5(a)所示，对于所有溶液盐度值，入口水温对膜通量都有指数级影响。当盐度为 3.5 %时，溶液进口温度由 40°C 增加到 80°C，膜通量从 0.66 kg/h 增加到 6.98 kg/h。这种显著的促进效应是由于溶液相平衡湿度随着水温的升高而升高，从而扩大了液膜界面溶液相平衡湿度与膜另一边空气湿度间的差异，即水分传递驱动力，从而增大了膜通量。从图 5(b)可以看出，传热和传质效率都随溶液进口温度的升高而衰减，后者对水温的敏感性远高于前者。虽然溶液进口温度的升高导致膜通量的增加，如图 4 所示。但由于中空纤维膜的空气出口温度和出口湿度的增加不能跟上溶液入口温度和平衡湿度的增加。导致实际传热和传质的能力低于理论最大传热和传质的能力。根据公式(15)和(16)，分母增大的影响大于分子增大的影响，从而导致热质效率的降低。虽然溶液进口温的增加提高了传热和传质的驱动力，但由于传质阻力远大于传热阻力，导致实际传质的增加小于实际传热的增加，从而使得传质效率低于传热效率。

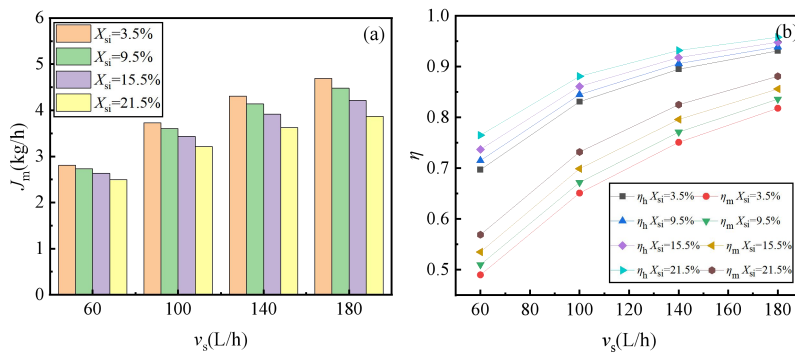


图 6 在不同溶液质量分数下，膜通量、热质传递效率随溶液流量的变化：(a)膜通量；(b)热质传递效率

Fig. 6 Variations of the membrane flux, heat and mass transfer efficiency with solution inlet Volume flow rate at different solution mass fractions: (a) membrane flux; (b) heat and mass transfer efficiency.

如图 6(a)所示，可以看出，随着 v_s 从 60L/h 增加到 180L/h，跨膜水通量提高。例如，当盐度为 3.5%时， v_s 从 60L/h 增加到 180L/h，膜通量从 2.8kg/h 增加到 4.7kg/h，虽然有增加，但增加的不是很显著。6(b)中显示了随着溶液进口流量的增加，热质传递效率也都增加。当流速增大时，流体与管壁之间的热传递效率也会逐渐提高，导致水蒸气蒸发量提高，增大膜

孔内外的蒸汽压差,提高了驱动了。因此在溶液进口温度不变时,增大溶液流量可以提高热质传递效率。但随着流速的一直增大,会使得流体与管壁间的传热达到最大,此时在增大流速,热质传递效率和膜通量的上升将会变得缓慢。

通过图 5 和图 6 所示,盐度对膜通量有轻微的负影响,特别是在低溶液入口温度和流量下。如图 5(a)和图 6(a)所示,溶液盐度影响传质性能,因为它直接涉及到溶液的相平衡蒸汽压。随着溶液中盐量的增加,平衡蒸汽压降低,导致跨膜水通量衰减。跨膜水通量越少,意味着从溶液中吸收的蒸发潜热越少,从而导致溶液出口温度和空气出口温度的升高。因此,热效率随溶液质量分数的增大而增大。

3.2.2 空气侧操作条件对热质传递效率和膜通量的影响

保持中空纤维膜接触器入口海水流量为 180L/h,空气侧的进气体积流量为 20m³/h,溶液进口温度和浓度分别保持在 70℃ 和 3.5%。分析了气体进口温度在 15-40℃ 时,不同相对湿度的热质传递效率和膜通量。如图 7(a)所示。

保持溶液进口温度和浓度分别保持在 70℃ 和 3.5%,溶液入口体积流量为 180L/h,进风空气温度和相对湿度为 30℃ 和 75%。分析了空气入口流量从 10-30m³/h 时,不同盐溶液浓度的热质效率和膜通量。如图 7(b)所示。

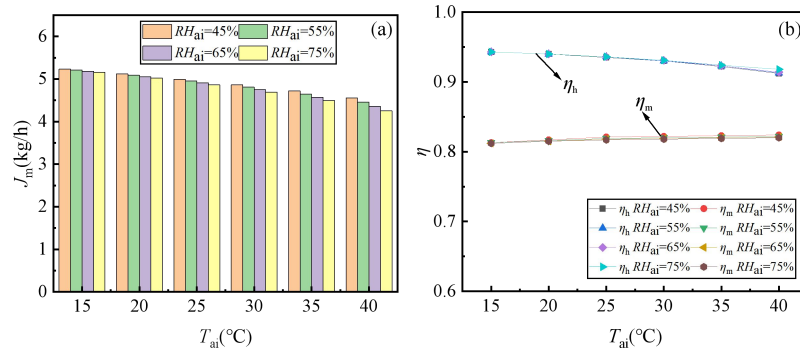


图 7 在不同相对湿度下,膜通量、热质传递效率随进气温度的变化: (a)膜通量; (b)热质传递效率

Fig. 7 Variations of the membrane flux, heat and mass transfer efficiency with air inlet temperature at different relative humidity: (a) membrane flux; (b) heat and mass transfer efficiency.

由图 7 所示,随着空气入口温度的增加,膜通量和热质传递效率均略有降低。在相对湿度为 45%时,随着进气温度从 15℃ 增加到 40℃,膜通量从 5.23kg/h 下降到 4.55kg/h。由于在相同的相对湿度下,温度较高的空气含有更多的绝对湿度。因此,进气温度的升高降低了跨膜传热和传质驱动力,导致实际传质和传热减少,从而导致膜通量降低。然而,空气进出口的加湿含量和加热含量趋势相反,使得传热效率随进气温度升高而略有下降,传质效率随进气温度升高而略有上升。

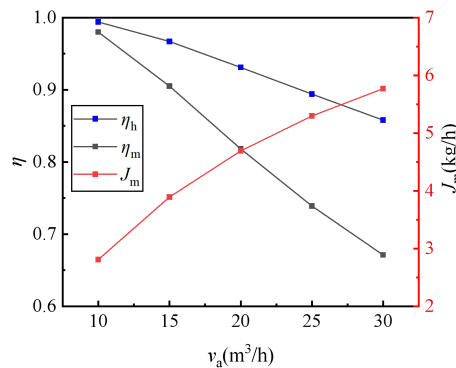


图 8 空气入口流量对膜通量(J_m)和热质传递效率的影响

Fig. 8 The effect of air inlet flow rate on membrane flux (J_m) and heat mass transfer efficiency.

由图 8 所示,膜通量首先迅速增加,然后随着空气质量流量的增加而缓慢增长。空气质量流量的增加导致传热效率和传质效率的降低。增加空气质量流量会导致膜加湿器出口空气的温度和相对湿度降低,与公式(15)和(16)预测一致。但空气的高质量流量确

保持了所携带的总湿度的增加。因此膜通量随进气流量的增加而增加。

3.2.3 膜结构参数对热质传递效率和膜通量的影响

在空气侧和溶液侧操作条件一定是，分析膜的结构参数(孔隙率、膜厚、平均孔径)对热质传递效率和膜通量的研究。

保持膜材料的导热系数恒定在 $0.17\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、平均孔径在 150nm 、膜厚在 $150\mu\text{m}$ 。分析了膜的孔隙率在 $0.5\text{-}0.9\%$ 之间时的热质传递效率和膜通量。如图 11 所示。随着孔隙率的增加膜通量和传质效率都增加。由于孔隙率的增加，导致非传质表面所占比重减小，材料的导热系数远大于膜孔中水蒸气的导热系数，因此，使得传热效率有增加，但不明显。传质效率和膜通量增加是由于膜孔中蒸汽通过体积增加，但随着孔隙率增加，膜孔内外压差不变，即使增加孔隙率，膜通量增加也会变得缓慢。

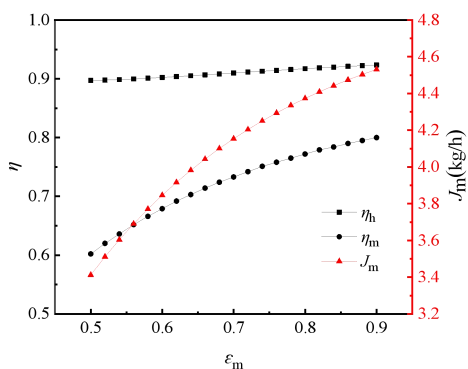


图 9 孔隙率对热质量传递效率和膜通量的影响

Fig. 9 Effect of Porosity on heat mass efficiency and membrane flux.

保持膜材料的导热系数恒定在 $0.17\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、平均孔径在 150nm 、孔隙率为 0.8 。分析了膜厚在 $50\text{-}550\mu\text{m}$ 之间时的热质传递效率和膜通量。如图 12 所示。随着膜厚的增加膜通量和传质效率都下降。由于膜厚的增加导致传质路径的增加，使得分子间和分子与壁面间的碰撞次数增加，同时也会增加膜孔中热量的损耗，导致传质效率和传热效率的下降。同时膜厚的增加会增大传质过程中的阻力，降低膜通量。

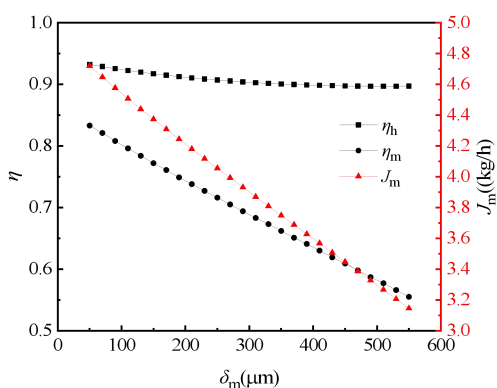


图 10 膜厚度对热质量传递效率和膜通量的影响

Fig. 10 Effect of membrane thickness on heat mass efficiency and membrane flux.

保持膜材料的导热系数恒定在 $0.17\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、膜厚在 $150\mu\text{m}$ 、孔隙率为 0.8 。分析膜的平均孔径在 $50\text{-}550\text{nm}$ 之间时的热质传递效率和膜通量。如图 13 所示。由于膜的平均孔径的增加，使得膜的水分扩散系数增加，从而提高了传质效率和膜通量。传质效率的

提高导致水蒸发量的提高,不仅提高了空气出口的湿度,同时也提高了空气出口的温度,导致传热效率上升,但膜孔中水蒸气和空气混合物的传热系数很小,导致传热效率的增加不够明显。

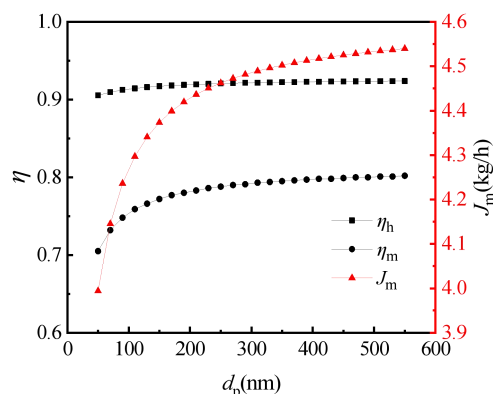


图 11 膜的平均孔径对热质传递效率和膜通量的影响

Fig. 11 Effect of mean pore diameter on heat mass efficiency and membrane flux.

4 结 论

为研究 SGMD 海水淡化中操作条件和膜特性对热质传递效率和膜通量的影响,建立了中空纤维膜组件的数学模型。并设计搭建了基于 HFMC 的小型 SGMD 海水淡化实验平台。分别对溶液侧(温度、盐度、流量)、空气侧(温度、相对湿度、流量)和膜特性参数(孔隙率、膜厚、膜的平均孔径)进行了研究,主要概况如下:

(1) 对于溶液操作条件,溶液进口温度对膜通量有指数促进效应,这与溶液相平衡湿度随温度的指数上升趋势一致。随着溶液进口流量逐渐增加到临界值 140L/h,膜通量、热量和湿度效率均显著提高,超过这个临界值时,溶液流量对膜通量和热质传递效率的提高没有显著作用。在盐度从 3.5 %到 21.5 %的大范围内,溶液中的盐含量也会导致膜通量的轻微衰减。

(2) 对于空气操作条件,膜通量和热质传质效率对进气温度和相对湿度不太敏感,膜通量随空气入口温度和相对湿度的增加而略有下降。在空气流量增加时,膜通量迅速增加,但当达到临界值 25m³/h 时,膜通量的增加逐渐缓慢。

(3) 对于膜结构特性,高孔隙率和较薄的膜具有较高的膜通量。平均孔径的增加导致膜通量的增加,孔径在 100-150nm 区间时,膜通量的增加最为迅速。

参考文献:

- [1] L.Z. Zhang, Q.W. Su, Performance manipulations of a composite membrane of low thermal conductivity for seawater desalination, Chemical Engineering Science. 192 (2018) 61-73.
- [2] F. Calise, A. Cipollina, M.D. Accadia, A. Piacentino, A novel renewable polygeneration system for a small mediterranean volcanic island for the combined production of energy and water: Dynamic simulation and economic assessment, Applied Energy. 135 (2014) 675-693.
- [3] F. Salata, M. Coppi, A first approach study on the desalination of sea water using heat transformers powered by solar ponds, Applied Energy. 136 (2014) 611-618.
- [4] J. Eke, A. Yusuf, A. Giwa, A. Sodip, The global status of desalination: An assessment of current desalination technologies, plants and capacity. Desalination. 495 (2020) 114633.

- [5] G.P. Li, L. Lu, L.Z. Zhang, System-scale modeling and membrane structure parameter optimization for solar-powered sweeping gas membrane distillation desalination system, *Journal of Cleaner Production*. 253 (2020) 119968.
- [6] G.P. Li, L.Z. Zhang, Investigation of a solar energy driven and hollow fiber membrane-based humidification–dehumidification desalination system, *Applied Energy*. 177 (2016) 393-408.
- [7] A.A. Kiss, O.K. Rendi, An industrial perspective on membrane distillation processes, *Journal of Chemical Technology, Biotechnology*. 93 (2018) 2047-2055.
- [8] M.R. Qtaishat, F. Banat, Desalination by solar powered membrane distillation systems, *Desalination*. 308 (2013) 186-197.
- [9] L. Eykens, K.D. Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, V.D. Bruggen, Membrane synthesis for membrane distillation: a review, *Separation, Purification Technology*. 182 (2017) 36-51.
- [10] G.P. Li, L. Lu, Modeling and performance analysis of a fully solar-powered stand-alone sweeping gas membrane distillation desalination system for island and coastal households, *Energy Conversion and Management*, 205 (2020) 112375.
- [11] Q. Ma, A. Ahmadi, C. Cabassud, Direct integration of a vacuum membrane distillation module within a solar collector for small-scale units adapted to seawater desalination in remote places: Design, modeling & evaluation of a flat-plate equipment – ScienceDirect, *Journal of Membrane Science*. 564 (2018) 617-633.
- [12] Y.S. Zhao, X.J. Chen, O. Ramadan, H.Y. Bai, Y.H. Su, H.F. Zheng, S. Riffat, Performance investigation of a novel solar direct-drive sweeping gas membrane distillation system with a multi-surface concentrator, *Desalination: The international journal on the science and technology of desalting and water purification*. 537 (2022) 115848.
- [13] H. Lee, F. He, L.M. Song, J. Gilron, K.K. Sirkar, Desalination with a cascade of cross-flow hollow fiber membrane distillation devices integrated with a heat exchanger, *AIChE Journal*. 57(7) (2011) 1780-1795.
- [14] B.L. Pangarkar, M.G. Sane, S.B. Parjane, M. Guddad, Status of membrane distillation for water and wastewater treatment—A review, *Desalination and Water Treatment*. 52(28-30) (2014) 5199-5218.
- [15] M.A.E.R. Abu-Zeid, Y.Q. Zhang, H. Dong, L. Zhang, H.L. Chen, L. Hou, A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique, *Desalination: The international journal on the science and technology of desalting and water purification*. 356 (2015) 1-14.
- [16] M. Pagliero, M. Khayet, C.G. Payo, L.G. Fernandez, Hollow fiber polymeric membranes for desalination by membrane distillation technology: A review of different morphological structures and key strategic improvements. *Desalination*, 516 (2021) 115235.
- [17] G.P. Li, R.H. Qi, L.Z. Zhang, Performance study of a solar-assisted hollow-fiber-membrane-based air humidification-dehumidification desalination system: Effects of membrane properties, *Chemical Engineering Science*. 206 (2019) 164-179.

光电催化还原 CO_2 膜式反应器性能研究

薛晓玲^{1,2}, 李金汪^{1,2}, 叶丁丁^{1,2}, 杨扬^{1,2}, 朱恂^{1,2}, 陈蓉^{*1,2}, 廖强^{1,2}

(1. 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 重庆大学工程热物理研究所, 重庆, 400030)

(* Tel: 023-65102019, Email: rchen@cqu.edu.cn)

摘要: 光电催化 CO_2 还原为小分子碳氢有机物是实现碳中和的重要途径, 也是解决能源危机的潜在办法。针对 CO_2 在“H”型反应器中溶解度低、传质阻力大的问题, 本文设计制备了流动型膜式反应器并通过阳极氧化的方法制备了一体式 TiO_2 纳米管阵列光阴极。通过三种催化方式的产物产率比较验证了光电协同催化具有更优性能实现了光、电催化的优势互补。此外, 研究了不同外加电位、不同光照强度对光电催化性能的影响规律。最后通过改变电解液浓度和外通气体明确了外通的 CO_2 及电解液 HCO_3^- 均参与了还原反应, 进一步证明了膜式反应器可以提升光电催化还原 CO_2 性能。

关键词: 膜式反应器; TiO_2 纳米管阵列; 光电催化; CO_2 还原

0 前言

社会的进步与发展离不开能源, 高速发展的现代工业依赖于日益增长的能源消耗, 而能源消耗导致了 CO_2 排放量与日俱增, CO_2 作为温室气体带来了全球气候变暖、冰川融化等问题^[1-3]。如今国际国内日益重视碳排放问题, 我国也提出了“碳达峰、碳中和”的宏观碳排放规划。其中将二氧化碳还原为小分子碳氢有机物是实现碳中和的重要途径, 也是解决能源危机的潜在办法^[2]。

CO_2 为非极性分子, 具有稳定的碳氧双键 (键能 750KJ/mol), 惰性大、不易活化^[4]。因此 CO_2 的还原过程理论上需要较高的外界能量输入, 这部分能量输入只有来自于清洁能源才不会带来新的碳排放问题, 因此光催化和电催化以其环境友好性得到了广泛关注^[5]。而光电催化技术结合了两者优先, 是一种更为理想的 CO_2 还原方式。与电催化相比, 半导体光电极可以吸收光子, 产生光电压, 降低过电位; 同时外加偏压的引入又可以促进能带弯曲、加速电荷分离, 使得更多光生电子参与 CO_2 还原反应, 提高反应效率^[4]。

在光电催化 CO_2 还原过程中, 光阴极作为光吸收和反应发生的界面, 对 CO_2 还原起着至关重要的作用。二氧化钛和钛酸盐纳米结构因其光电转化率高、成本低、环境安全、稳定性好等优点, 在催化、能量转换、传感器等领域都表现出了优异的性能^[6-8]。其中, 二氧化钛纳米管阵列具有比表面积大、光吸收率高、电子空穴对输运性能好得到了广泛关注。并且以钛网为基底制备纳米管可以拓宽电极比表面积并促进内部能质传输从而提升光电性能^[9-10]。然而现阶段对光电催化 CO_2 还原的研究多采用“H”型反应器, 但 CO_2 还原过程涉及气-液-固三相反应, “H”型反应器 CO_2 溶解度低、传质阻力差, 难以满足工业化需求。通过设计气体扩散电极并耦合连续流动反应器在电催化 CO_2 还原领域已取得长足进步^[11-12]。然而针对光电催化气体扩散电极的研究主要采用光阳极与暗阴极相耦合的方式^[13-14]。由于光阴极已经兼具光吸收及催化反应发生的功能^[4], 光窗与气体扩散电极所需的气体腔室及通道相排斥, 因此缺乏对光阴极气体扩散电极的研究及流动型反应器的设计。

针对以上问题, 本课题提出了工艺简单的钛网原位生长二氧化钛纳米管的方法制备性能

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (No. 51925601), 国家自然科学基金创新研究群体项目 (No. 52021004)

作者简介: 薛晓玲 (1998-), 博士研究生, 主要从事光电催化技术研究。**通讯作者:** 陈蓉, 男, 教授,

rchen@cqu.edu.cn

稳定的光阴极气体扩散电极, 增强对二氧化碳的吸附能力、提高电极比表面积以及电荷转移效率进而提高催化还原 CO_2 效率。钛网原位生长二氧化碳纳米管后经疏水处理后可以直接作为光阴极使用, 避免了粘结剂及喷涂等工艺, 可以提升电极稳定性和寿命。与此同时设计制作了密封性能好、便于安装气体扩散电极的流动型膜式反应器, 并将制备的气体扩散电极与膜式反应器及其他仪器设备组装成光电化学还原 CO_2 测试分析系统。研究其催化还原 CO_2 水平, 研究不同电压、不同光强、不同电解液浓度下产物产率, 并得到最佳反应条件使反应可以在高反应物浓度、低传质阻力下稳定持续进行。

1 实验

1.1 光阴极制备

首先对钛网进行清洗: 配置丙酮与无水乙醇的清洗液(体积比 1:1), 剪切面积 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的钛网, 放置于盛满清洗液的烧杯中在超声震荡清洗仪内超声振荡 30 分钟洗去表面附着的有机物; 然后用喷瓶喷出适量去离子水冲洗钛网, 随后在去离子水中超声振荡 15 分钟洗去丙酮乙醇混合液; 取出初次清洗的钛网将其用 N_2 干燥后置于 $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{HNO}_3$ (体积比 10: 1: 4) 的混合清洗溶液中浸泡五分钟以洗去钛网表面的氧化物等; 最后再用去离子水清洗干净并超声振荡 5 分钟。然后配置阳极氧化电解液: 量筒量取聚乙二醇 190 mL 然后加入 10 mL 去离子水(配置体积比为 95:5 的乙二醇和水混合溶剂)混合均匀; 计算该混合溶剂质量, 用电子天平称量 0.69 g 纯度为 96% 的氟化铵固体置于乙二醇和水的混合溶剂中, 配制质量分数 0.3% 的氟化铵溶液, 采用磁力搅拌器将该溶液搅拌均匀以备使用。接着阳极氧化法原位生长 TiO_2 纳米管: 连接恒压直流电源与阳极氧化装置, 其中阳极侧为钛网失电子被氧化, 阴极侧为石墨板得电子; 采用恒压法, 控制电压为 40 V, 由于阳极氧化过程会产生大量热量, 因此采用冰水浴控制温度进行阳极氧化 3 小时; 氧化完成后在乙二醇溶液中浸泡 12 小时去除表面多余 F; 最后将浸泡过的钛网用去离子水清洗干净, 并在空气条件下, 以 5°C min^{-1} 升温速率升至 450°C 保持 3 小时。最后对亲疏水性进行调控: 配制氟硅烷乙醇溶液(氟硅烷: 乙醇体积比为 1:50), 将配好的溶液超声振荡 15 分钟; 用喷枪在电极一侧少量多次喷涂氟硅烷乙醇混合溶液; 然后将喷涂后的光电极置于电热恒温鼓风干燥箱内以 70°C 干燥 15 分钟。

1.2 材料表征

本研究选用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8020)进行微观形貌表征与分析; 选用 X 射线衍射仪(XRD, DB ADVANCE)进行晶型结构表征与分析; 选用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermal ESCALAB 250Xi)进行元素组成及价态表征与分析, 选用动态接触角测量仪(XCT-CAMC33)进行电极亲疏水性测量及分析。

1.3 光电化学表征与测试

建立三电极体系, 参比电极、对电极、工作电极分别选用 Ag/饱和 AgCl 电极、Pt 片电极、二氧化钛纳米管阵列光阴极。光源采用紫外灯作为光源, 光强通过 FZ-Z 紫外辐射计测量。电解质溶液为 0.2 M KHCO_3 溶液, 电化学工作站采用 ZAHNER。利用该系统测试光阴极的线性伏安曲线(LSV)、光电流响应特性(I-t)。

1.4 CO_2 还原水平测试与分析

以 Ag/饱和 AgCl 作参比电极、铂丝作对电极、二氧化钛纳米管阵列作光阴极构建三电极体系, 进行光电催化还原 CO_2 实验。实验以紫外灯作为光源, ZAHNER 电化学工作站输入外加偏压并记录电流。气相产物选用岛津 GC-2030 气象色谱仪进行检测; 液相产物选用搭载 DB-WAXETR125-7332 色谱柱的安捷伦 7890B 色谱仪进行测量。

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛纳米管阵列表征分析

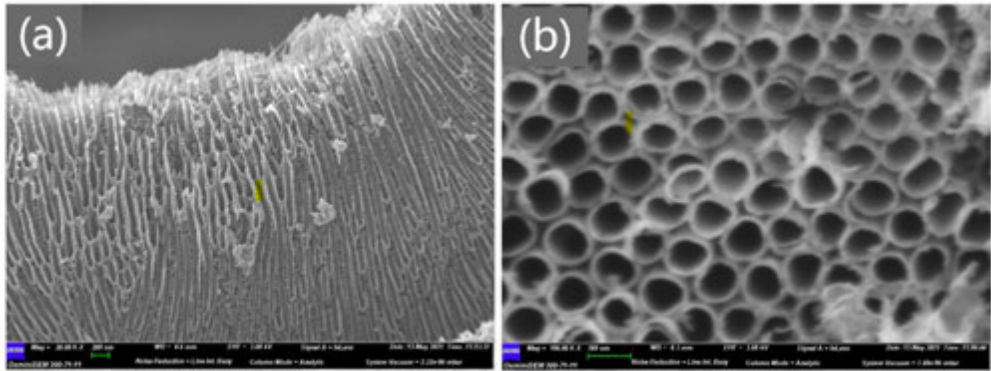


图 1 SEM 表征图：(a)截面图 (b)正面图

SEM 可以表征电极的纳米级微观结构，从图 1 可以看到钛网阳极氧化后，生成了管径分布均匀的纳米管。证明采用 40 V 反应 3 小时的阳极氧化条件，二氧化钛纳米管生长状况良好。采用 Nano measure 软件先确定标尺，然后选取多个管径、管长数据进行分析测量，测量取其平均值，测量结果如下：TiO₂ 纳米管平均内径为 80.61 nm，平均外径为 106.41 nm，平均管长为 3.78 μm。

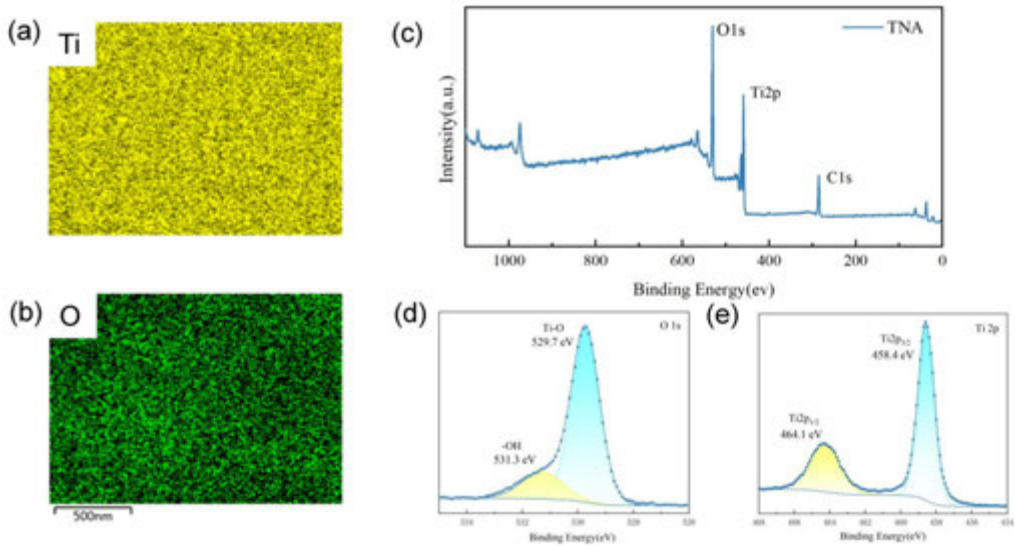


图 2 二氧化钛纳米管阵列元素分析：(a) Ti 元素分布 (b) O 元素分布 (c) XPS 全谱图

(d) Ti 元素 XPS 扫描图 (e) O 元素 XPS 扫描图

对生成的纳米管进一步进行元素表征分析，如图 2(a)显示了 Ti 元素的分布情况，2(b)显示了 O 元素的分布情况，从图中可以看到 Ti、O 元素分布均匀。采用 Aventure 软件对 XPS 数据进行分峰拟合及分析计算，如图 2(c)显示了 XPS 表征全谱图，该光阴极主要包含 C、O、Ti 三种元素，其中 Ti 元素与 O 元素比例约为 1: 2。图 2(d)显示了 O 元素的局部表征图谱，在 531.3 eV 和 529.7 eV 处存在两个峰，对应于二氧化钛中吸附的 OH 基团和 Ti-O-Ti 键。图 2(e)显示了 Ti 元素的局部表征图谱，在 464.1 eV 和 458.4 eV 处存在 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 峰，它们的结合能隙显示为 Ti⁴⁺价态。

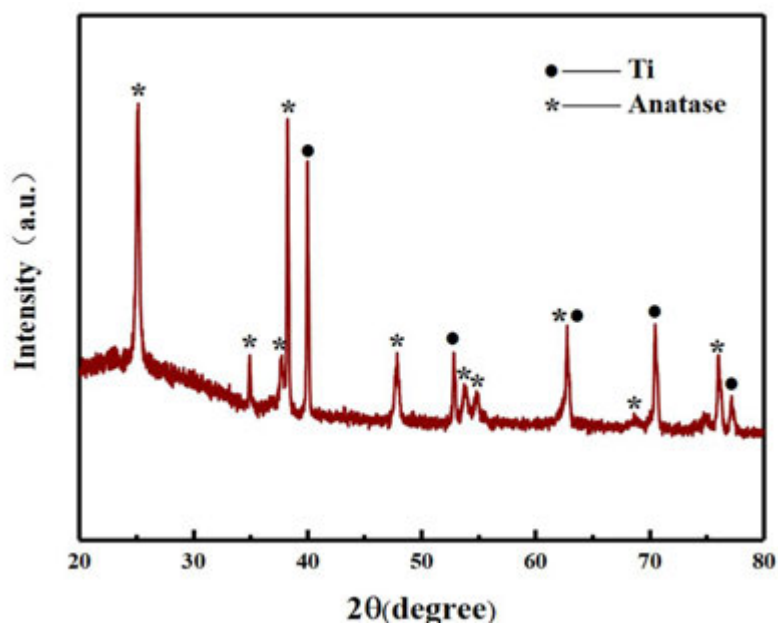


图3 二氧化钛纳米管阵列 XRD 衍射图谱

图3显示了该光阴极的XRD表征结果图,从图中可以看出,该光阴极晶型主要为钛单质和锐钛矿晶型,在衍射峰 2θ 为 25.13° 、 34.98° 、 37.84° 、 38.13° 、 47.51° 、 54.04° 、 55.13° 、 62.75° 、 70.52° 、 76.06° 为锐钛矿晶型。在 39.93° 、 52.79° 、 62.75° 、 77.19° 为钛单质晶型。钛单质晶型的出现是由于基底为钛网含有丰富钛元素,而锐钛矿则为阳极氧化后产生的具有光电催化性能的二氧化钛纳米管。

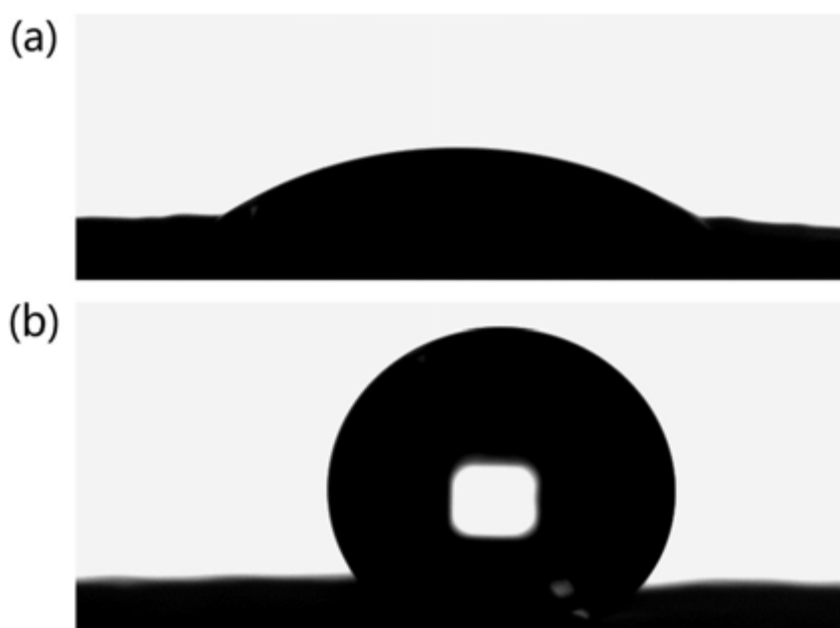


图4 接触角测试图: (a) 疏水处理前 (b) 疏水处理后

对阳极氧化后的电极,需要对其进行疏水处理以满足流动型膜式反应器需求,对疏水处理前后分别测量其接触角,如图4所示,采用五点拟合法,测量得出未疏水处理前,接触角为 33° ,而疏水处理后接触角变为 123° 。证明了采用氟硅烷与乙醇混合液进行疏水处理的方式使电极具有优良的疏水效果。经过实验实际验证,疏水处理后的电极工作80小时以上未出现漏液现象。与此同时,疏水处理后的电极也更利于气体的流入流出,进一步促进了催化性能。

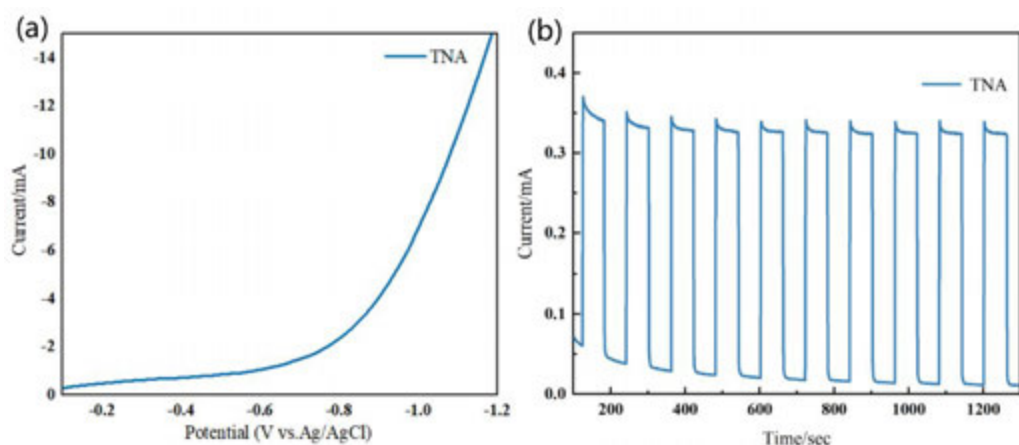


图 5 二氧化钛纳米管光电化学性能：(a)线性伏安曲线 (b)光电流响应曲线

图 5(a)为制备的光阴极 LSV 曲线，其测试区间为 0~1.2 V，扫速为 10 mV s^{-1} 。从图中可以看出电位在 0~-0.6 V 电流很小，证明基本无反应产生，-0.6 V 之后电流逐渐增加，反应逐渐进行。图 5(b)显示了光电特性光谱响应分析图，从图中可以看出，在有光照的条件下，其电流远优于无光照条件。证明制备的 TiO_2 纳米管阵列光电极具备良好的光电响应能力。

2.2 膜式反应器的设计加工

膜式反应器需要满足单侧透光、双流动式，密封性好以及便于安装气体扩散电极四大需求，经过初步设计，该反应器模型图如图 6 所示：

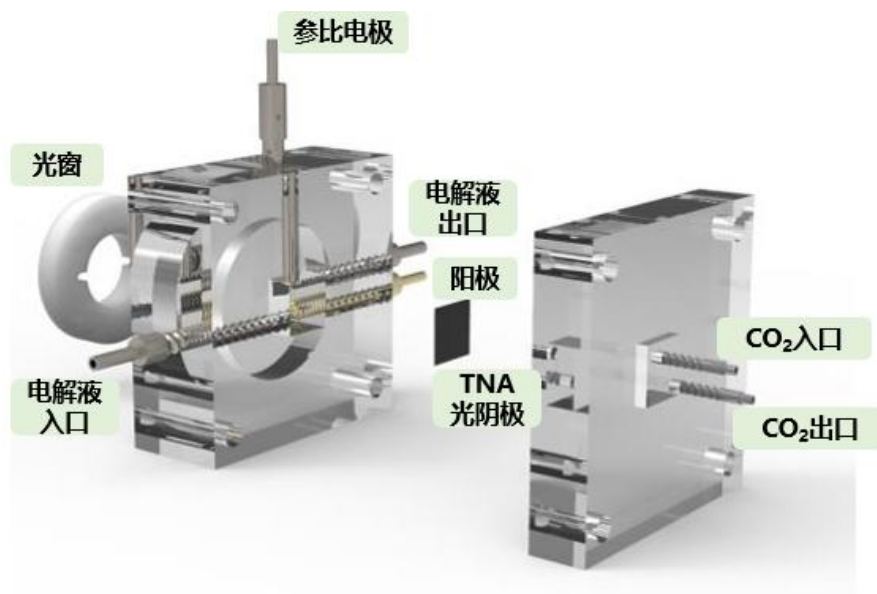


图 6 膜式反应器结构图

该反应器包含光窗、电解液进出口、 CO_2 气体进出口、参比电极、铂丝阳极。光窗一方面用于控制光的进入，一方面该电池为亚克力板结构，安装有较多部件，导致较为厚重，而光在固体中会有较大损失，采用亚克力板内挖光窗的形式减少光路过程中固体厚度，即减少光损失，使得实验结果更为精确。自然情况下液体流向从高到低，为了使反应进行的更充分达到预定反应时间，液体进口处于低位而出口处于高位。为了尽可能使其密封性更好，阳极选择直接安装于其内部，由于铂催化性能极佳，不会因为面积过小而带来阳极受限问题，而光照透过电解液进入会到达电极气液固三相界面，可以更好的进行反应，因此选择了固定式的铂丝安装于其内部作为阳极。为了使 CO_2 气体扩散的更为均匀， CO_2 气体选择高进低出的

形式。在液体腔室与气体腔室之间可以用垫片安装 TiO_2 纳米管阵列光阴极，从而构成了便于安装、结构简单的三电极体系反应器。

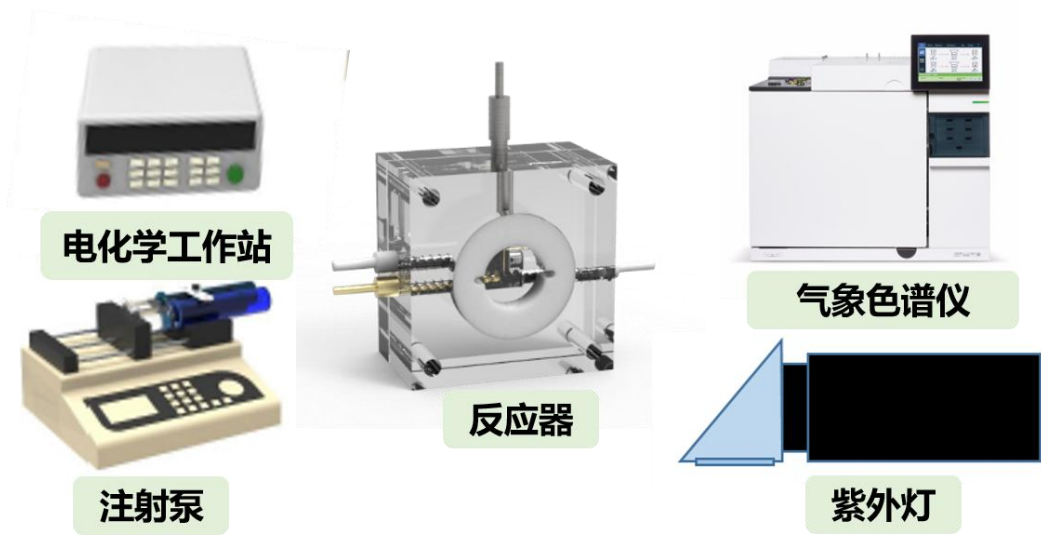


图 7 实验台示意图

以设计加工的流动型膜式反应器为核心，整个实验台需要采用电化学工作站施加外加电位，紫外灯施加光照、注射泵控制液体流量，流量计控制气体流量，气相色谱仪测产物产率，以及液体收集瓶和气体收集袋。实验台总体示意图如图 7 所示。

2.3 光催化、电催化、光电催化对比

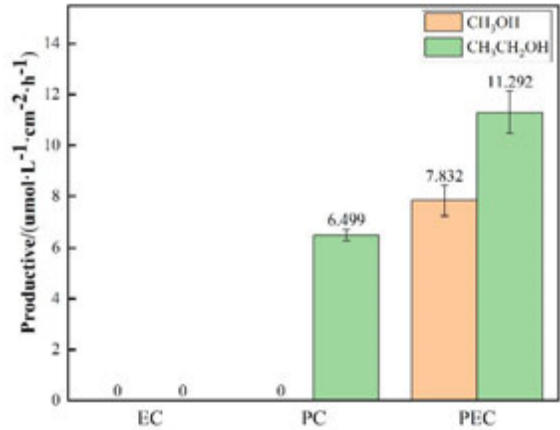


图 8 三种还原方式甲醇、乙醇产率对比图

在进行光电催化还原 CO_2 性能探究之前，本实验对光催化、电催化、光电催化的效果进行比较，以明确光电催化是否具有协同效应。在其他外加条件相同的情况下分别进行了仅施加外加电位-0.6 V(vs. Ag/AgCl)、仅给予 5 mW cm^{-2} 的光照以及-0.6 V(vs. Ag/AgCl)电位、 5 mW cm^{-2} 的光照共同作用三组实验。在该体系下三组均无气相产物，液相产物为甲醇乙醇，甲醇乙醇产率随电位变化柱状图如图 7 所示。从图中可以看出，在电位-0.6 V(vs. Ag/AgCl)的情况下，纯电催化无甲醇乙醇产生，其主要原因是反应器存在欧姆内阻，从而导致了一定的电位损失，因此并无产物产生。在 5 mW cm^{-2} 的光照条件下，无甲醇产生，但有乙醇的生成，产率为 $6.499 \mu\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。采用光电协同催化甲醇产率为 $7.832 \mu\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ，乙醇产率为 $11.292 \mu\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。上面的数据说明了光电协同的效果远优于光催化、电催化，其主要原因是催化剂受光照产生电子-空穴对，外部电偏置于分离电子-空穴对，进一步提高了

催化剂的氧化还原能力，使其更利于 CO_2 的还原。因此，光电协同催化可以实现优势互补，是一种更具前景的 CO_2 还原方式。

2.4 光电催化 CO_2 性能研究

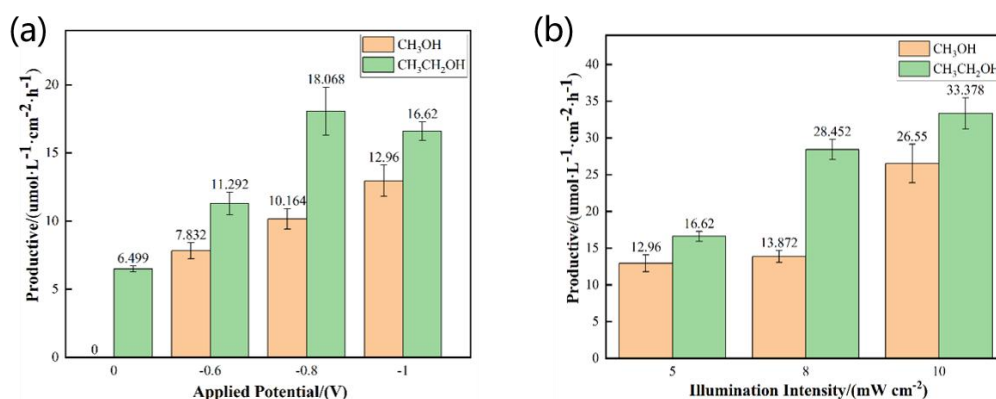


图 9 (a) 不同电位下甲醇、乙醇产率 (b)不同光强下甲醇、乙醇产率

光电还原 CO_2 过程中，电位具有重要意义，电位较低时无产物产生，电位较高则会带来过高能耗，不利于推广应用。因此探究不同电位下产物产率，确定最佳反应电位具有重要意义。图 9 (a)显示了不同外加偏压下的还原产物产率，从图中可以看到随电位升高，甲醇产率逐渐上升，乙醇产率则表现出先增后减的变化趋势。甲醇为单碳产物，乙醇为双碳产物，以 CO_2 总转化量计算，电位-0.8 V(vs. Ag/AgCl)时，甲醇乙醇综合产率最佳。

光电催化 CO_2 还原中光照强度也是影响还原水平的重要因素，因此本实验对不同光照强度下的产物产率进行了测量，如图 9(b)所示。从图中可以看到，甲醇乙醇产率随光强增强一直处于上升趋势。其原因在于光照强度的增加使得 TiO_2 纳米管光阴极产生了更多的电子空穴对，电子在外加偏压的作用下迁移至催化剂表面参与还原反应，因此光照强度的增加使得产物产率上升。

2.5 CO_2 还原反应物分析

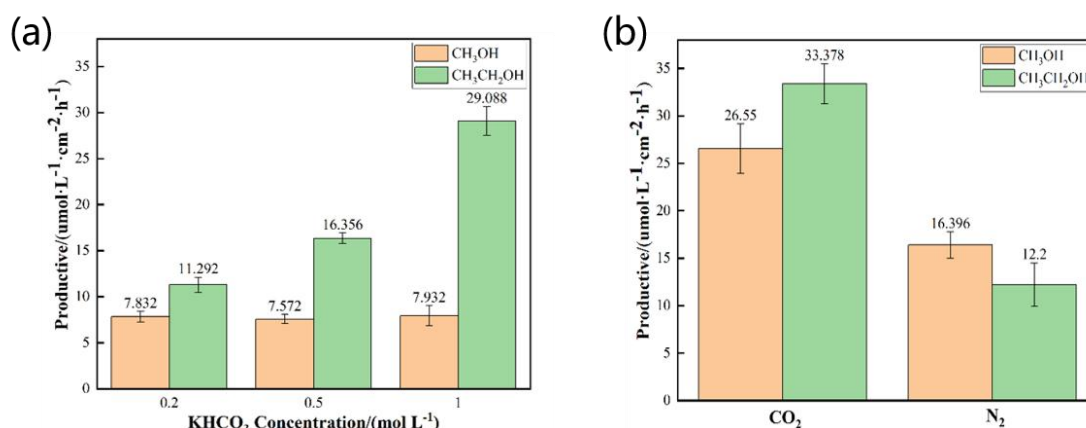


图 10 (a)不同电解液浓度下甲醇、乙醇产率 (b)不同外通气体下甲醇、乙醇产率

本课题设计的流动型膜式反应器进行 CO_2 还原，光阴极一侧通 CO_2 ，另一侧为 KHCO_3 溶液，在实际还原反应过程中， CO_2 与 HCO_3^- 均有可能参与反应，故对液相侧 KHCO_3 溶液浓度及不同外通气体下的 CO_2 还原水平进行了测定。图 10(a)显示了不同 KHCO_3 溶液浓度下的甲醇乙醇产率。从图中可以看到随电解液浓度增加，甲醇产率基本处于稳定值，乙醇产率则随电解液浓度升高而上升。在外通 CO_2 流量不变的情况下，甲醇产率并未随电解液浓度

变化而变化可能是由于甲醇的生成碳源主要来源于直接通入的 CO_2 , 而乙醇产生可能涉及碳酸氢根的转化, 随电解质浓度升高, 溶液传质阻力减少, 欧姆内阻减小, 加之 KHCO_3 参与了反应进行, 浓度升高原料增加, 两方面原因导致了乙醇产量随电解液浓度增加而增加。图 10(b) 显示不同外通气体下的产物产率, 从图中可以看到, 在相同外部条件下, 外通 CO_2 的方式甲醇乙醇产率均远高于外通 N_2 的方式, 说明采用流动型膜式反应器外通的 CO_2 气体直接参与了反应过程。

3 结 论

本文设计并制作了流动型膜式反应器, 并采用阳极氧化法制备了工艺简单、性能稳定的 TiO_2 纳米管阵列作为气体扩散式光阴极, 同时对光阴极进行了 SEM、XPS、XRD 等表征分析, 以分析其微观形貌、元素组成及晶格类型。并将制备的气体扩散电极与流动型膜式反应器及其他仪器设备组装成光电化学还原 CO_2 实验及测试分析系统。针对该系统, 本文探究了不同电位、不同光强、不同电解液浓度以及改变外通气体对光电催化还原 CO_2 产物产率的影响。通过对实验结果的分析讨论, 得到了光电催化还原 CO_2 乙醇产率最佳的外加电位。通过对还原反应物来源分析, 明确了气体扩散光阴极外通的 CO_2 气体及电解液 HCO_3^- 均参与了还原反应, 表明本文设计的气体扩散式电极及膜式反应器具有更好的光电催化还原 CO_2 性能。

参考文献

- [1] Stern P, Janda K, Brown M, et al. Opportunities and insights for reducing fossil fuel consumption by households and organizations[J]. *Nature Energy*, 2016,1(5):16043-16043
- [2] Mac D, Niall P, Paul S, et al. The role of CO_2 capture and utilization in mitigating climate change[J]. *Nature Climate Change*, 2017,7(4):243-249
- [3] 林伯强,徐斌.研发投入、碳强度与区域二氧化碳排放[J]. *生态环境与保护*,2020,(11)
- [4] Li D, Yang K, Lian J, et al. Powering the World with Solar Fuels from Photoelectrochemical CO_2 Reduction: Basic Principles and Recent Advances[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(31)
- [5] Qiao J, Liu Y, Hong F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels[J]. *Chemical Society reviews*, 2014,43(2): 631-675
- [6] Han E, Hu F, Zhang S, et al. Worm-like $\text{FeS}_2/\text{TiO}_2$ Nanotubes for Photoelectrocatalytic Reduction of CO_2 to Methanol under Visible Light[J]. *Energy & Fuels*, 2018,32(4):4357-4363
- [7] Xu Y, Jia Y, Zhang Y, et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO_2 to methanol over the multi-functionalized TiO_2 photocathodes[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017,205:254-261
- [8] Liu J, Shen H, Qi G, et al. Efficiently photoelectrocatalyze CO_2 to methanol using Ru(II) -pyridyl complex covalently bonded on TiO_2 nanotube arrays[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017,210:368-378
- [9] Lin Y, Feng H, Chen R, et al. One-dimensional TiO_2 nanotube array photoanode for a microfluidic all-vanadium photoelectrochemical cell for solar energy storage[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(13): 4352-4361.
- [10] Liu Y, Chen R, Zhu X, et al. 3D radially-grown TiO_2 nanotubes/Ti mesh photoanode for photocatalytic fuel cells towards simultaneous wastewater treatment and electricity generation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,381
- [11] Rabiee H, Ge L, Zhang X, et al. Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review[J]. *Energy & Environmental*,

2021,14(4):1959-2008

- [12] Stern P, Janda K, Brown M, et al. Opportunities and insights for reducing fossil fuel consumption by households and organizations[J]. Nature Energy, 2016,1(5):16043-16043
- [13] Lu W, Zhang Y, Zhang J, et al. Reduction of Gas CO₂ to CO with High Selectivity by Ag Nanocube-Based Membrane Cathodes in a Photoelectrochemical System[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(13):5536-5545
- [14] Liu B, Wang T, Wang S, et al. Back-illuminated photoelectrochemical flow cell for efficient CO₂ reduction[J]. Nature Communications, 2022 ,13 (1) :1-8

微量空气协同传输的锂-二氧化碳电池

肖旭, 张卓君, 颜爱晶, 谈鹏*

中国科学技术大学 热科学和能源工程系, 合肥, 230031

Tel: 13155405089, Email: xiaoxu@ustc.edu.cn

摘要: 为了解决限制锂-二氧化碳电池性能的动力学和传输问题, 本文研究了微量空气-二氧化碳协同传输对电池性能的影响、机理和优化。基于精准控制的测试平台, 微量空气协同传输可以将电池的电化学性能提高 140% 左右。通过研究充放电反应过程中的物质传输特性, 揭示了电极变孔隙条件下的传输机理和调控规律。通过一体化电极结构和双向电池结构设计, 大幅提升气体传输面积。通过调节电解液用量并优化组件, 实现超过 800 Wh/kg 的高能量密度电池。

关键词: 锂-二氧化碳电池; 协同传输; 传输强化; 数值分析; 结构设计

0 前言

锂-二氧化碳电池作为一种新型二氧化碳捕集利用技术, 在输出大量电能的同时能够固定二氧化碳, 具有经济效益和持续发展的双重价值, 为“双碳”目标的实现提供了崭新的思路。其理论能量密度高达 1876 Wh/kg, 远超锂离子电池数倍^[1]。在放电过程中, 溶解在电解液中的二氧化碳扩散到多孔电极内部, 在多孔电极/电解液和电解液/固体产物界面获得电子、发生还原反应, 随后与锂离子(Li^+)结合, 生成固体产物碳酸锂(Li_2CO_3)和碳(C)存储在多孔电极内部^[2]。然而, 锂-二氧化碳电池存在放电电压低(1.1 V)倍率性能差(100 mA/g)和实际能量密度低(300 Wh/kg)等问题限制了其实际应用^[3,4]。具体而言, 电池性能主要受到反应动力学缓慢和物质传输受阻的限制。由于二氧化碳中碳以稳定的最高价态存在, 锂-二氧化碳电池的正极动力学非常缓慢, 严重限制了其电化学性能。

为了提升电池性能, 通过在二氧化碳中混入微量空气组分, 开发二氧化碳-微量空气协同传输的锂-二氧化碳电池是一种有效的可行性策略。在实际的电力需求和工业生产中, 几乎不会自然存在纯净的二氧化碳环境气氛。人为压入 99.999% 二氧化碳本身具有较高的成本, 并且将已经封存的二氧化碳再固定似乎也与碳中和的目标背道而驰。另外, 微量空气组分协同传输在改变二氧化碳还原路径、改善产物特性, 以及提升电池性能等方面可以发挥重要作用^[5,6]。锂-二氧化碳电池实际应用中必然会协同微量空气, 这也更能发挥其现实意义, 即在真实环境下进行二氧化碳快速还原, 实现高效稳定的电池性能传输。因此, 发展微量空气-二氧化碳协同传输对提升锂-二氧化碳电池性能和面向实际应用具有重大意义。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52006208); 国家创新人才计划(GG2090007001); 中国科学院计划项目(KJ2090130001); 中国科学技术大学启动项目(KY2090000044); 中国科学技术大学仲英青年学者项目(KY2090000065)

虽然通过采用高性能催化剂可以有效提升动力学，但是固体放电产物碳酸盐具有较低的电导率，会增加电子转移阻抗，造成电极钝化，阻碍电极表面对活性物质（锂离子，二氧化碳以及草酸根等中间产物）的吸附。这将导致更加严重的极化现象，使得电池性能随着电流增大而快速衰减^[7,8]。由于溶解态气体浓度相对较低且在电极厚度方向呈现明显的梯度分布，固体产物会在空气电极外侧优先沉积，造成电极局部孔隙率不均匀和活性物质传输受阻，从而电池表现出电池性能的快速衰减，最终导致电池的低能量密度。因此，开展锂-二氧化碳电池内微量空气-二氧化碳协同传输机理的研究，可以弄清限制电池性能的根本原因，对于提升电池性能具有极大的理论价值。

此外，多孔电极结构对于电池性能具有重要影响，孔隙率、迂曲度决定了气体和离子的有效扩散速率，孔容决定了放电容量的上限，活性比表面积影响了电化学反应活性。锂-二氧化碳电池电极构建更多地集中在催化活性的提升上，例如：将钯颗粒（Pd）能够显著降低过电位^[9]，铂/碳纳米管催化剂载量对电池性能的影响^[10]。截至目前，还没有开展针对传输强化电极结构的设计研究。针对于锂-二氧化碳电池体系，其电极结构设计应注意以下两点：首先，二氧化碳的溶解度很高，提高二氧化碳的传输速率未必是强化传输的关键；其次，固体产物分布特征由微量空气协同传输决定，电极孔径和孔隙分布等结构设计应该考虑协同作用的影响。因此，针对于微量空气-二氧化碳协同传输的电极结构设计还需要进一步研究。

本文系统地研究了微量空气-二氧化碳在锂-二氧化碳电池内协同传输的影响：明确微量空气协同传输对电化学性能的影响机制；揭示微量空气、二氧化碳、锂离子以及固体产物在动态孔隙结构内的传输机理、固-液反应界面以及电子转移阻抗的传输特性；发展多物理场耦合模型，精准刻画电化学和物质传输过程；结合数值模拟和实验表征，设计适应传输规律、强化传输能力的电极和电池结构。因此，本文揭示微量空气-二氧化碳协同传输对电池性能的影响，对于开发高性能非水系金属基（锂、钠、钾）二氧化碳电池具有实际指导性的意义。

1 微量空气-二氧化碳协同传输对电池性能的影响

1.1 纯二氧化碳

图1展示了锂-二氧化碳电池的电化学测试平台。为了保证电池测试氛围的精准控制，在放电过程中，高纯度二氧化碳（99.999%）以缓慢而连续的方式通入世伟洛克型电池中。锂-二氧化碳电池在纯二氧化碳气体组分下显示出1.1 V的电压平台和1532 mAh/g的放电容量。放电结束后的金属锂负极表面光洁如新，说明锂负极表面没有被腐蚀^[11]。在0.1 mV/s的缓慢扫描速率，循环伏安（CV）曲线也显示出一个非常低的还原峰电位为1.2 V。这证实了锂-二氧化碳电池的反应速率是极其缓慢的，且二氧化碳还原反应电位在1.2 V左右。为了验证低放电电位是否来自于二氧化碳还原反应，进行了放电产物成分和形貌表征。多孔电极被包裹在团聚的产物中，29.5°和39.6°的峰无疑证明了碳酸锂（Li₂CO₃）的晶格面（111）和（021）。因此，纯二氧化碳环境下实际运行的电压和反应速率是难以满足高性能电池的发展需要。

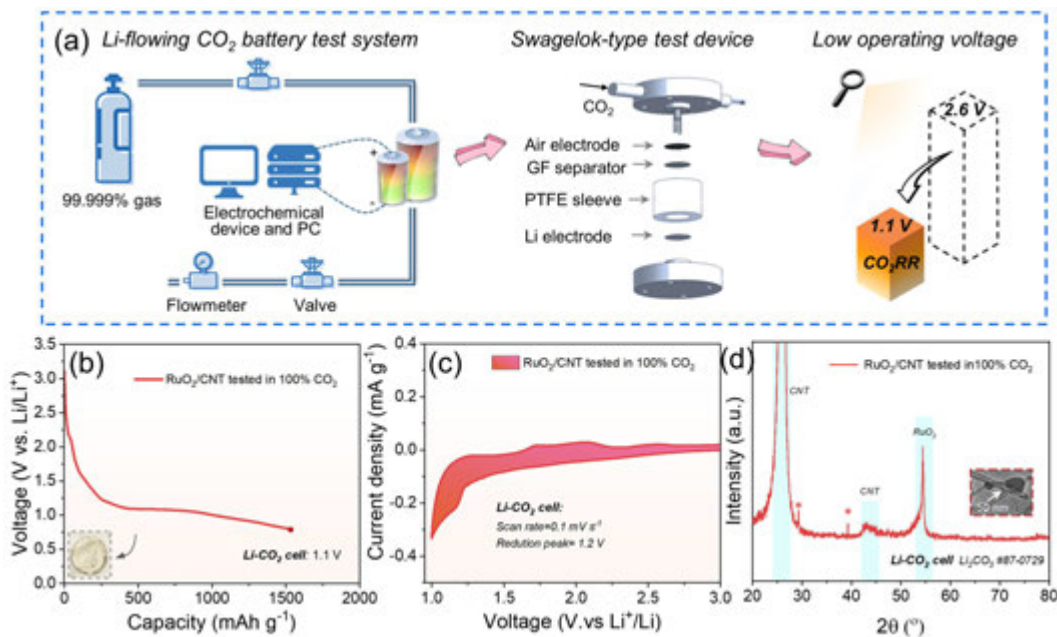


图1 锂-二氧化碳电池的测试平台以及电池性能结果。(a) 电化学测试平台；(b) 放电曲线；(c) CV 曲线；(d) X 射线衍射 (XRD) 图，插图为放电产物形貌

Fig. 1 Test platform and performance results of the lithium-carbon dioxide (Li-CO₂) battery. (a) Electrochemical test platform; (b) Discharge curve; (c) Cyclic voltammetry (CV) curve; (d) X-ray diffraction (XRD) pattern, and the inset is the product morphology

1.2 微量空气组分协同传输

为了揭示微量空气组分-二氧化碳协同传输的影响，图2研究了空气中微量的气体组分对锂-二氧化碳电池性能的作用机制^[12]。首先，分别在1% O₂和500 ppm H₂O条件下，在100 mA/g的电流下形成了1.9 V和1.8 V的电压平台。此外，考虑到严重缓慢的电动力学，应用了10 mA/g极小的电流密度，并相应地出现了约2.0 V的工作电压平台。空气组分-二氧化碳协同传输条件下的结晶度比纯净二氧化碳下的Li₂CO₃结晶度更高，对应蠕虫状产物。在两种解耦空气的组分协同传输下，放电产物均为Li₂CO₃，并未检测到Li₂O₂或LiOH的峰值。加入H₂O后，反应路径可以总结为Li(s) + H₂O(sol) → LiOH(sol) + H₂(g)，然后LiOH(sol) + CO₂(sol) → Li₂CO₃(s) + H₂O(sol)^[15]。微量的O₂和H₂O与二氧化碳协同传输对固体产物尺寸、结晶度以及电子耐受度的直接影响，进而改善锂-二氧化碳电池的电化学性能。随后，根据解耦结果，推测优异的电池性能是因为在测试二氧化碳中混入了微量空气，这来自于测试设备中存在气体泄漏或残留物所形成。结果正如预期，电池电压被大幅提升到2.6 V左右，容量高达3247.6 mAh/g。然而，放电产物仍然为单一的Li₂CO₃，并呈针状和片状的产物附着在电极表面上。在这种情况下，形成了一个正反馈机制。与解耦的三个工作条件不同，电极表面仍有部分裸露。这样的产物形态减轻了电极的钝化作用，因此电极可以提供更多的活性位点，并促进更高的电压平台。拆卸后的锂箔表面变黑，与纯二氧化碳环境中的锂箔相比表明存在严重的副作用。这些

副作用很可能是由环境中的水和氧还原产生的亲核超氧自由基引起的。尽管这些物种被证明被二氧化碳捕获，但不能排除锂箔在此之前已经被腐蚀的可能性（18, 52）。因此，微量空气协同传输可以将电池的电化学性能提高约 140%。

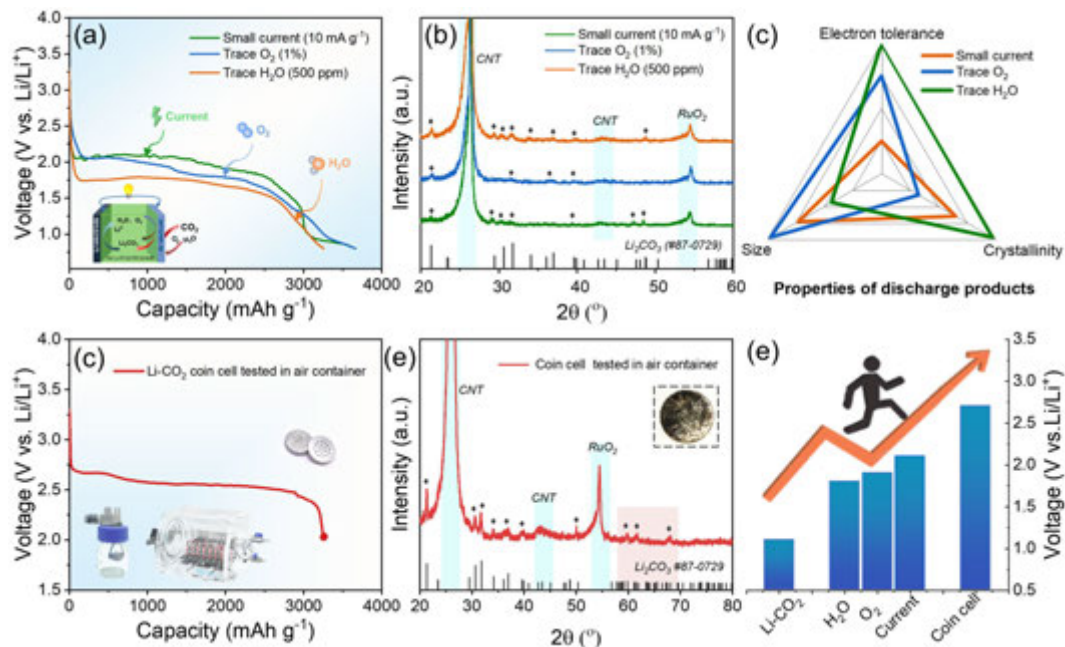


图2 微量空气-二氧化碳协同传输对电池性能的影响。(a) 解耦空气组分协同传输下的放电曲线；(b) XRD 曲线；(c) 产物特性；(d) 微量空气协同传输下的放电曲线；(e) XRD 曲线，插图为放电后的锂负极；(f) 电压总结

Fig. 2 Influence of synergistic transport of trace air and carbon dioxide on battery performance. (a) Discharge curves under decoupled air component synergistic transport; (b) XRD curves; (c) Characteristics of discharge products; (d) Discharge curves under synergistic transport of trace air; (e) XRD curve, the inset is Li anode; (f) Voltage summary.

2 微量空气-二氧化碳协同传输规律

2.1 传输机理

为了进一步提升电池性能，除了气体组分的影响，图 3 研究了锂-二氧化碳电池充放电过程中多孔电极内的传输机理^[14]。其中，反应界面对充电过程中的传输起主导作用，接触方式决定了传输阻力。在放电过程中，低电流密度导致较慢的碳酸锂生成速率，小尺寸碳酸锂颗粒和无定形碳共生为混合产物；相反，高放电电流驱使产物快速成核成长，形成大尺寸碳酸锂颗粒。在充电过程中，靠近电极侧的碳酸锂优先分解；由于碳产物具有导电性，碳酸锂分解也发生在碳酸锂/电解质界面。在充电的初始阶段，产物厚度逐渐减小，离子、电子和二氧化碳的传输阻力降低，造成稳定甚至略有降低的电压趋势。随着充电的进行，碳酸锂颗粒和其周围非晶态碳酸锂逐渐分解，破坏传输通道，导致传输阻力的增加，充电电压因此迅速升高。之后，残留的非晶态碳酸锂被裹挟在非晶态碳内部，进一步增加物质传输阻力，增加了充电电压。当充电电压超过 4.3 V 后，充电电

流会诱导电解液及碳电极分解而非产物分解，最后导致不可逆的充电过程 [16]。在低电流下形生成的产物，由于存在大量晶态碳酸锂，因而低充电阶段长，充电电压在快达到容量终点时才升高，产生较短的高充电阶段。

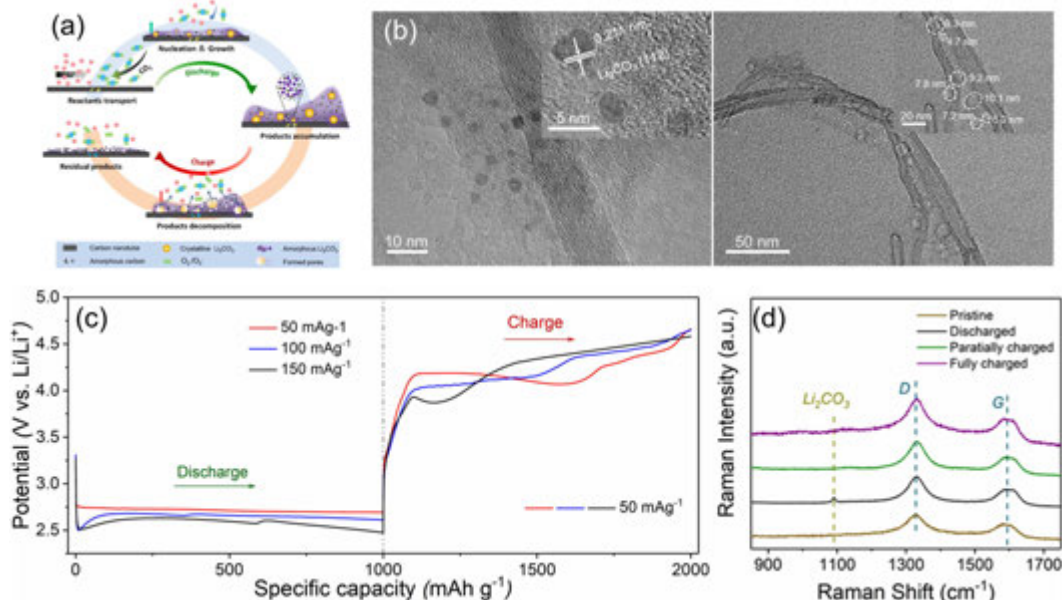


图 3 充放电过程的传输机理。(a) 传输机理示意图；(b) 透射电镜 (TEM) 图；(c) 充放电曲线；(d) 拉曼 (Raman) 图

Fig. 3: Transport mechanism during discharge and charge process. (a) Schematic illustration of transport mechanism; (b) Transmission electron microscopy (TEM) images; (c) Discharge and charge curves; (d) Raman curves

2.2 传输特性

针对锂-二氧化碳电池中复杂的物理化学过程，图 4 揭示了反应物伴随电化学/化学反映下的传输特性和规律 [17,18]。通过理论分析和建立数学建模，本文研究了多孔电极结构、电解质的输运性质以及固体产物构成和沉积行为对电池内部传输过程的影响。经验证，模型与实验结果对比误差率仅 5%，两者具有很高的一致性。对于电极中 Li^+ 浓度的分布，从隔膜/电极界面到电极/气体界面逐渐降低，形成了 Li^+ 浓度的梯度随着放电进行。二氧化碳的高溶解度，因此二氧化碳在充满液态电解质的电极开始传输并主要在供气侧消耗。由于二氧化碳具有良好的传输性能，固体产物较多分布在正极两侧而较少分布在电极中部。原因在于反应速率受反应物（例如 CO_2 和 Li^+ ）浓度的影响，进而决定了 Li_2CO_3 在活性位点上的沉。随着放电进行，电极孔隙逐渐被产物占据，造成传输通道变窄和传输电阻增加，最终导致电池性能衰减。随后，利用敏感性分析，系统研究了适应反应物传输和产物合理堆积的电极空间规律。孔隙率发挥了最关键作用。通过探究孔隙率分布（沿电极垂直方向）对电池放电容量和固体产物沉积规律的影响，结果表明，梯度电极孔隙空间结构可以将电池容量提升 60% 以上，为最符合传输特性和规律的策略。相关模拟和数值方法对于探究其他金属-二氧化碳电池的伴随电化学/化学反应的传输特

性和规律具有借鉴性的意义。

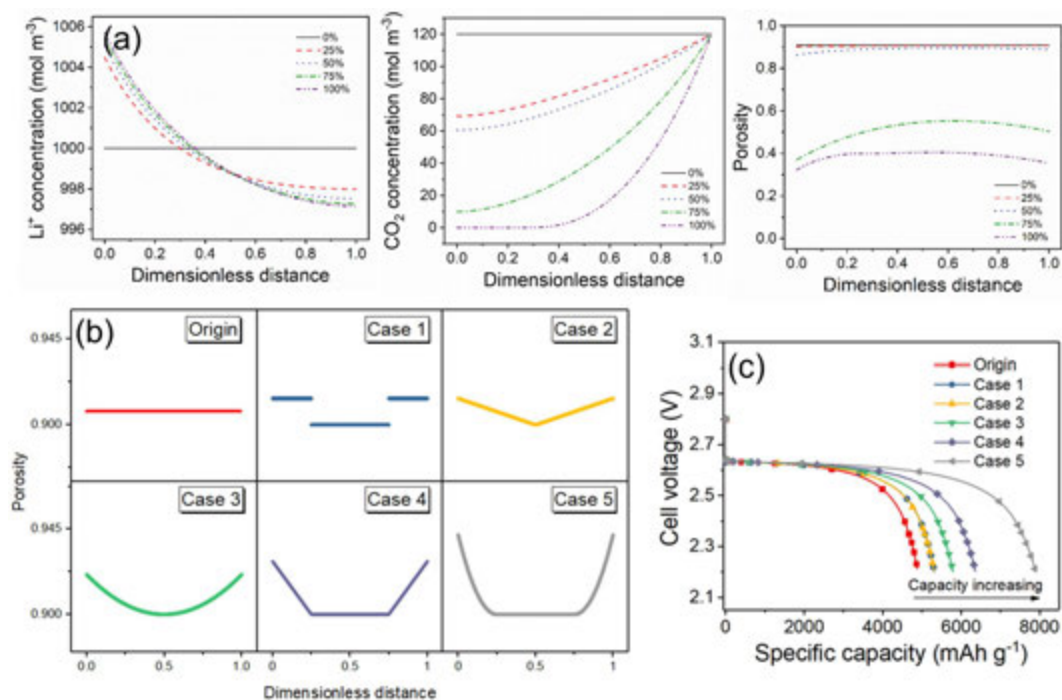


图4 传输特性和规律，以及性能提升。(a) 放电后的 Li^+ 、 CO_2 和产物的空间分布；(b) 不同的传输孔道；(c) 放电曲线

Fig. 4 Transport characteristics, regulation, and performance improvement. (a) Spatial distribution of Li^+ , CO_2 , and discharge products; (b) Different transport pathways; (c) Discharge curves

3 强化传输的电极和电池设计策略

3.1 一体化电极和双向电池结构

为了避免传统电极制备时的粘结剂导致电子传输受阻和集流体导致电池能量密度减小，如图5所示，以高比表面积和高电导率的碳纳米管为材料制备了无粘结剂、无集流体的自支撑结构的碳纳米管气体电极，强化电极内反应物质传输效率^[19]。交织的网络结构提供了气体传输通道和固体产物存储空间。通过调整制备工艺，可以实现对孔径、孔隙率分布以及电极厚度的控制。电极组件优化可以改善反应物质在电池内部的传输速率并优化反应路径。电极结构制备和优化为高性能全电池设计和开发提供了基础保障。围绕全电池设计，提出了具有双向气体扩散层的折叠结构，最大化在有限空间内电池与反应活性气体的有效接触面积和气体传输面积。并通过控制电解液在气体扩散层中的浸润状态，构造了干燥型和浸润型电池，实现电解液用量对反应气体传输的最大贡献^[20]。由于反应气体的在气体环境和电解液环境中的传输特性不同，随着放电反应进行，两种电池的多孔电极中的反应物（主要为 CO_2 ）的时空分布浓度出现了供应上的差别。由此可见，采用少量的液态电解液浸润电极而保持气体扩散层的干燥能够加快反应物传输，用于提升电池能量密度。

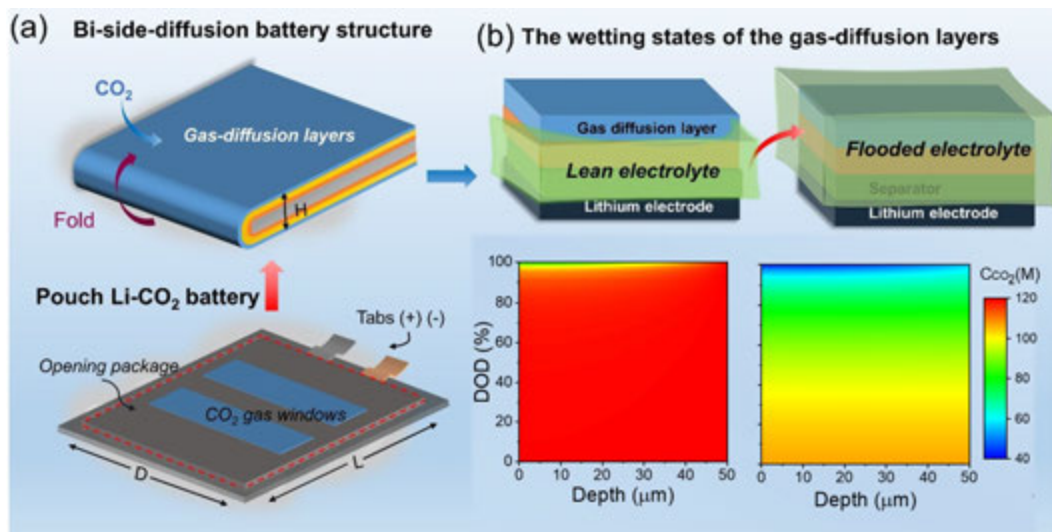


图 5 强化传输的全电池结构设计和电解液用量研究。(a) 电池示意图；(b) 不同电解液情况

Fig. 5 Enhanced transport in battery structure design and electrolyte dosage. (a) Cell structure; (b) Different electrolyte conditions

3.2 高性能电池优化策略

通过调控电解液的用量，两种电池的能量密度分别能达到 614.65 Wh/kg 和 313.76 Wh/kg。为了实现高能量密度电池，对提出的强化传输的电池结构进一步开展了全电池组件的优化。图 6 基于干燥和浸润型这两种极端情况，提出了电池性能预测带的概念，可以更准确反映电池的真实性能。电极载量调控为 1.8 mg/cm² 时，能够更好地平衡电池的容量和质量；气体扩散层厚度对电池能量密度影响幅度较小，当气体扩散层厚度从 50 μm 增厚到 330 μm，其能量密度带的整体波动值约 20%，最佳气体扩散层厚度为 140 μm；电池封装袋的开孔率和开孔数目对于浸润型电池影响较大，这是由于二氧化碳在气液两相传输速度差高达 5 个数量级；当运行气氛压强减小时，浸润型电池出现严重的性能衰减，而干燥型电池具有较好的气氛稳定性；逐渐增大工作电流时，尽管电池功率密度可接近 20 W/kg，但需要牺牲 50%-80% 的能量密度值。本文不仅对单电池结构设计和优化提出有效方案，更为锂-二氧化碳电池包和电池模组的发展提供有价值的参考。

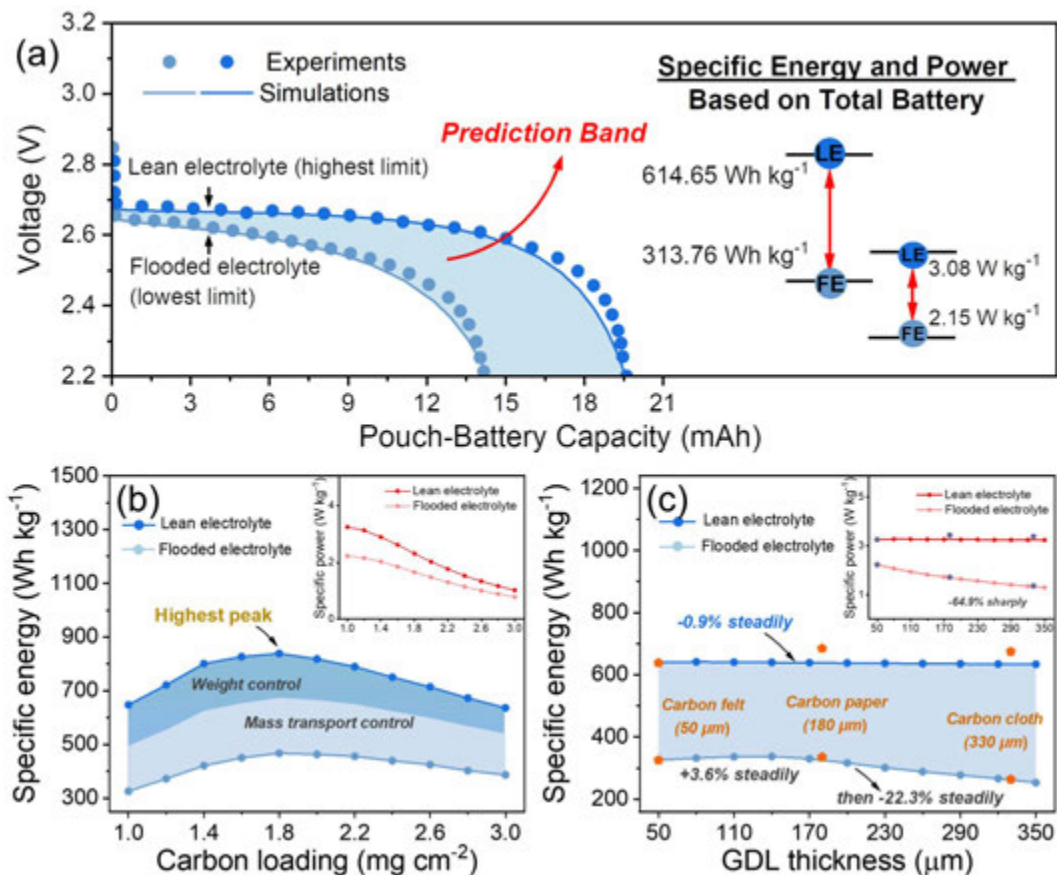


图 6 强化传输的电池性能区间和电池组件优化结果。(a) 性能区间；(b) 电极载量优化；(c) 气体扩散层厚度优化

Fig. 6 Enhanced transport performance range and battery component optimization results. (a) Performance range. (b) Electrode loading optimization. (c) Gas diffusion layer thickness optimization

4 结 论

为了实现高性能的锂-二氧化碳电池，本文从探究了微量空气协同传输对电池性能的影响，到揭示了微量空气-二氧化碳协同传输机理，最终提出了强化传输高性能电池设计。首先，基于测试气氛精准控制的电化学测试平台，引入微量组分可以显著改善二氧化碳还原反应动力学，明确了微量空气-二氧化碳协同传输将电池的电化学性能提高约 140%。其次，通过充放电过程中倍率改变对物质传输机理的影响，揭示了充放电过程中伴随电化学/化学反应的物质传输和电极钝化机理，其中，反应物传输特性和规律指导高性能电极设计方向。最后，提出了一体化电极结构和双向电池结构设计，实现反应气体的空间传输的最大化。调节电解液用量，全电池的能量密度可达 614 Wh/kg。电极载量和气体扩散层分别优化为 1.8 mg/cm² 和 140 μm，可将电池性能的进一步提高到 800 Wh/kg 以上。因此，锂-二氧化碳电池在微量空气-二氧化碳协同传输下的性能不仅解决

提高了缓慢的二氧化碳反应动力学而且实现高能量密度的全电池，也为其他金属（钠、钾）二氧化碳电池的研究提供指导性的方向。

参考文献

- [1] 郑凌云, 吴双双, 王傲楠等. Li-CO₂电池电化学机理研究进展. 山东化工, 2019, 48(19): 60-64.
ZHENG Ling-Yun, WU Shuang-Shuang, Wang Ao-Nan, et al. Recent Advances in Electrochemical Mechanism of Li-CO₂ Batteries. SHANDONG CHEMICAL INDUSTRY, 2019, 48(19): 60-64.
- [2] Hu A, Shu C, Xu C, et al. Design strategies toward catalytic materials and cathode structures for emerging Li-CO₂ batteries. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(38): 21605-21633.
- [3] Zhao Z, Pang L, Su Y, et al. Deciphering CO₂ Reduction Reaction Mechanism in Aprotic Li-CO₂ Batteries using In Situ Vibrational Spectroscopy Coupled with Theoretical Calculations ACS Energy Letters, 2022, 7(2): 624-631.
- [4] Iputera K, Huang J Y, Haw S C, et al. Revealing the absence of carbon in aprotic Li-CO₂ batteries: A mechanism study toward CO₂ reduction under a pure CO₂ environment. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(7): 3460-3468.
- [5] Zou L, Jiang Y, Cheng J, et al. High-Capacity and Long-Cycle Lifetime Li-CO₂/O₂ Battery Based on Dandelion-like NiCo₂O₄ Hollow Microspheres. ChemCatChem, 2019, 11(13): 3117-3124.
- [6] Kunanusont N, Shimoyama Y. Porous Carbon Cathode Assisted with Ionogel Binder Fabricated from Supercritical Fluid Technique toward Li-O₂/CO₂ Battery Application. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(5): 4421-4431.
- [7] Zhao Z, Su Y, Peng Z. Probing Lithium Carbonate Formation in Trace-O₂-Assisted Aprotic Li-CO₂ Batteries Using in Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(3): 322-328.
- [8] Yang S, He P, Zhou H. Exploring the electrochemical reaction mechanism of carbonate oxidation in Li-air/CO₂ battery through tracing missing oxygen. Energy and Environmental Science, 2016, 9(5): 1650-1654.
- [9] Chen K, Huang G, Ma J, et al. The Stabilization Effect of CO₂ in Lithium-Oxygen/CO₂ Batteries. Angewandte Chemie - International Edition, 2020, 59(38): 16661-16667.
- [10] Zhang P, Lu Y, Wu Y, et al. High-performance rechargeable Li-CO₂/O₂ battery with Ru/N-doped CNT catalyst. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 224-233.
- [11] 孙红, 刘思丹, 李洁, 张添昱. 双电解质锂空气电池正极介观传质分析. 电源技术, 2020, 44(2): 168-172.
SUN Hong, LI Si-Dan, LI Jie, et al. Mesoscopic mass transfer analysis of positive electrode in dual-electrolyte lithium-air battery. Power Sources, 2020, 44(2): 168-172.
- [12] Xiao X, Zhuojun Z, Tan P. Unveiling the mysteries of operating voltages of lithium-carbon dioxide batteries. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023, 120(6): e2217454120.
- [13] Wang Y, Wang W, Xie J, et al. Electrochemical reduction of CO₂ in ionic liquid: Mechanistic study

-
- of Li-CO₂ batteries via in situ ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Nano Energy*, 2021, 83: 105830.
- [14] Xiao X, Tan P, Zhu X, et al. Investigation on the Discharge and Charge Behaviors of Li-CO₂ Batteries with Carbon Nanotube Electrodes. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020, 8(26): 9742-9750.
- [15] Chen J, Zou K, Ding P, et al. Conjugated Cobalt Polyphthalocyanine as the Elastic and Reprocessable Catalyst for Flexible Li-CO₂ Batteries. *Advanced Materials*, 2019, 31(2): 1-7.
- [16] Khurram A, He M, Gallant B M. Tailoring the Discharge Reaction in Li-CO₂ Batteries through Incorporation of CO₂ Capture Chemistry. *Joule*, 2018, 2(12): 2649-2666.
- [17] Xiao X, Yu W, Shang W, et al. Investigation on the Strategies for Discharge Capacity Improvement of Aprotic Li-CO₂ Batteries. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 16870-16878.
- [18] Xiao X, Shang W, Yu W, et al. Toward the rational design of cathode and electrolyte materials for aprotic Li-CO₂ batteries: A numerical investigation. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(1): 496-507.
- [19] Xiao X, Zhang Z, Yu W, et al. Achieving a high-specific-energy lithium-carbon dioxide battery by implementing a bi-side-diffusion structure. *Applied Energy*, 2022, 328(9): 120186.
- [20] 孙红, 任海超, 李洁, 张添昱, 吴玉厚. 有机电解质锂空气电池放电特性分析. *工程热物理学报*, 2020, 41(4): 908-912.
- SUN Hong, REN Hai-Chao, LI Jie, et al. Discharge Mechanism of Lithium-Air Battery With Organic Electolyte. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2020, 41(4): 908-912.

具有贯通流道的多孔介质内 运输溶解流动机理研究

霍宇涛^{1,*}, 沈仕轩¹, 王淦¹, 饶中浩²

低碳能源与动力工程学院, 中国矿业大学, 徐州 221116

能源与环境工程学院, 河北工业大学, 天津 300401

Tel:18952241226, Email:huoyutao_cumt@163.com

摘要: 二氧化碳地质封存是一个复杂的多物理场耦合问题。本文构建了四种多孔介质模型, 探究不同结构多孔介质内的溶解、流动与换热机理。在对比了在 Re 在 5~300 之间的渗透溶解过程后, 发现在单流道、双流道、三流道模型内, 流道内流动和多孔介质渗流共同影响了溶解的速率。在 $Re \leq 30$ 的极小雷诺数下, 单流道溶解花费时间最长, 而三流道溶解花费时间最短。但当 $Re > 30$ 时, 单流道的溶解逐渐显示出优势, 溶解时间逐渐较双流道和三流道有所缩短。当 $Re=200$ 时, 单流道完全溶解时间相较三流道缩短了高达 38.3%。而由于添加流道后, 优化了多孔介质内流动的回流削弱现象, 导致了大颗粒低孔隙率多孔介质的溶解效果在所有 Re 情况下始终效率最低。

关键词: 二氧化碳地质封存; 多孔介质; 格子玻尔兹曼

0 前言

全球气候变暖问题日益严峻, 而温室气体过量排放被认为是“罪魁祸首”。二氧化碳是人类生产活动中主要排放的温室气体之一。碳捕集、利用与封存技术(carbon capture, utilization and storage, CCUS)是目前最有效可实现减排的手段之一[1]。我国土地面积辽阔, 有大量地下矿洞, 地质条件充足, 具有巨大的地质封存潜力[2]。地质封存依机理可分为物理封存和化学封存两种, 具体封存机理有结构封存、毛细封存、溶解封存和矿物封存四种[3]。在地质封存过程中, 注入地下的会溶解于地下咸水, 导致地下咸水呈酸性。这种酸性咸水会与矿物岩石发生溶解反应, 从而引起溶液成分的变化, 并对岩石的形态产生影响, 进一步导致流场的改变, 使得酸性咸水的流动和反应变得更加复杂。地下矿物岩石作为一种以矿物为固相的多孔介质, 在地质封存过程中扮演重要角色。该过程涉及多孔介质内的流体流动、溶质传输、表面反应和固相溶解等多种物理化学耦合反应和传输过程[4]。因此, 对于多孔介质中的溶解反应过程的研究具有重要意义。

Cinar 等[5]试验了准 2D 情况受重力、粘性力和毛细力影响的多孔介质内驱替, 发现当流体粘度和密度梯度分布不理想时, 存在孔隙尺度的不稳定性现象, 导致初期的渗流分布不均匀。Luo 等[6]采用有限元方法模拟了带有裂隙多孔介质中的反应、渗透问题,

基金项目: 国家自然科学基金(No.52016120)

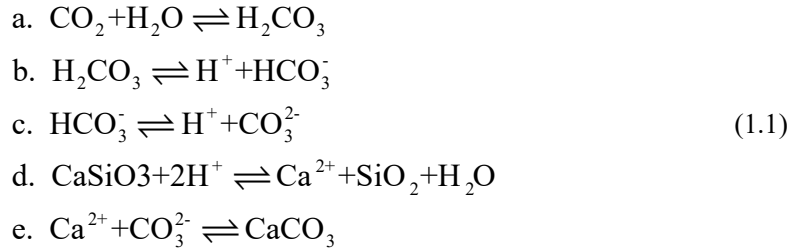
发现当注入角度与裂缝角度小于 90° 时，裂隙主导了的输运过程。Soulaine 等[7]提出了一种微观连续介质方法，通过引入 Darcy-Brinkman-Stokes 公式和浸没边界法，模拟了固体矿物内溶解反应的过程。马瑾等[8]研究了地质封存中二氧化碳在多孔天然岩心时发生的矿化反应，发现矿化反应过程中，岩心的渗透率和孔隙率都会不断增加，且影响极大。

在前人工作的基础上，本文通过构建格子玻尔兹曼表面反应溶解输运模型，对比了低孔隙率多孔介质结合单层贯通通道模型、双层贯通通道模型、三层贯通通道模型以及高孔隙率大颗粒多孔介质模型的溶解输运过程，探究了 Re 在 5~500 的溶解输运情况。

1 模型构建

1.1 物理模型

本文探究的二氧化碳地质封存机理如下所示：



如式（1.1）所示，二氧化碳首先溶解于水中，生成碳酸，析出氢离子和弱酸性的碳酸根离子。固相的硅酸钙与氢离子反应生成的钙离子与碳酸根离子反应结合生成碳酸钙，最终二氧化碳被捕获。该反应中，溶解于流体中的碳酸和固相的硅酸钙被消耗，生成了钙离子被带走，最终与碳酸根再次反应生成固相。本文考虑反应 a~d 过程，并假设整个过程中没有物质为气相存在。假设流体介质为理想流体，不可压缩，并引入 Boussinesq 假设，则化学反应的过程可由下列方程描述：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) \tag{1.3}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} T) = \nabla \cdot (\alpha \nabla T) + \rho \dot{Q}_T \tag{1.4}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} C) = \nabla \cdot (D \nabla C) + \rho \dot{Q}_C \tag{1.5}$$

式中， t 表示时间， ρ ， \mathbf{u} ， T ， C 分别为密度，速度，温度和浓度。 p 为压力， μ ， α ， D 分别为动力粘度，热扩散系数和浓度扩散系数。 \dot{Q} 为温度和浓度的源项，用下标 “ T ” 和 “ C ” 加以区分。源项的具体表达式为：

$$\dot{Q}_C = \begin{cases} k_r C & \text{生成物} \\ -k_r C & \text{反应物} \end{cases} \quad (1.6)$$

$$\dot{Q}_T = k_r C_\kappa \quad (1.7)$$

式中， V 为当地物质体积分数， k_r 为反应速率，表达式如下：

$$k_r = Ae^{-\frac{E_\alpha}{RT}} \quad (1.8)$$

式中， A 为阿伦尼乌斯常数， E_α 为反应活化能， R 为摩尔气体常数， T 仅在此处表示热力学温度。

引入以下无量纲量：

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_0}, \mathbf{u}^* = \frac{\mathbf{u}}{U}, p^* = \frac{p}{\rho U^2}, t^* = \frac{\alpha t}{L^2}, \nabla^* = \frac{\nabla}{L}, T^* = \frac{\alpha(T-T_0)}{k_r Y_{int} \kappa L^2} \quad (1.9)$$

可将控制方程无量纲化：

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t^*} + RePr \nabla^2 \cdot (\mathbf{u}^* \rho^*) = 0 \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t^*} + RePr \nabla^* \cdot (\mathbf{u}^* \rho^*) = -RePr \nabla^* p^* + \nabla^* \cdot (Pr \nabla^* \mathbf{u}^*) \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} + RePr \nabla^* \cdot (\mathbf{u}^* T^*) = \nabla^* \cdot (\nabla^* T^*) + C^* \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + RePr \nabla^* \cdot (\mathbf{u}^* C^*) = \nabla^* \cdot \left(\frac{Pr}{Sc} \nabla^* V^* \right) + Da \frac{Pr}{Sc} C^* \quad (1.13)$$

式（1.10~1.13）中引入的特征数分别为雷诺数，普朗特数（Prandtl number， Pr ），施密特数 Sc （Schmidt number， Sc ），达姆科勒数（Damkohler number， Da ）和欧拉数（Euler number， Eu ），定义如下：

$$Re = \frac{UL}{\nu}, Pr = \frac{\nu}{\alpha}, Sc = \frac{\nu}{D}, Da = \frac{k_r L^2}{D}, Eu = \frac{\Delta p}{\rho U} \quad (1.14)$$

1.2 数值模型

为探究多孔介质内的溶解扩散问题，本文构建了一种基于格子玻尔兹曼方法的表面反应模型。在 Guo 团队[9, 10]的模型基础上，改变以往以一种边界条件看待反应物的消耗与生成物的产生，而在源项内考虑物质的转换。速度场、温度场和浓度场的演化方程可统一写成如下形式：

$$\Phi_i(r + e_i \delta t, t + \delta t) - \Phi_i(r, t) = -\frac{1}{\tau_\Phi} [\Phi_i(r, t) - \Phi_i^{eq}(r, t)] + Q_i \quad (1.15)$$

平衡态分布函数表达式为：

$$\Phi_i^{eq} = \omega_i B \left[1 + \frac{e_i \cdot u}{c_s^2} + \frac{(e_i \cdot u)^2}{2c_s^4} - \frac{u^2}{2c_s^2} \right] \quad (1.16)$$

在式（1.15-1.16）中， Φ_i 可表示离散的速度场、温度场和浓度场的密度分布函数，对应的 B 分别为密度 ρ ，温度 T 和浓度 C 。为模拟液相中的反应物和生成物，本文采用了两套浓度演化方程来分别计算反应物和生成物的生成、消耗、扩散和迁移。

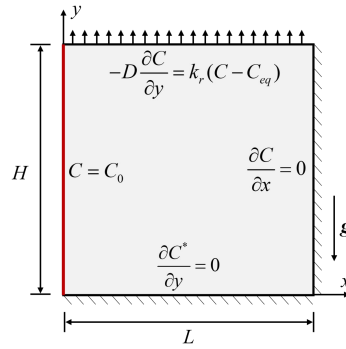


图 1 二维方腔浓度扩散模型

为检验该模型的准确性，本文将该模型与图 1 所示 $H \times L$ 大小的二维方腔浓度扩散模型的解析解进行了对比。如图 1 所示，上壁面为第二类边界条件，浓度梯度为常数，左壁面为一高浓度壁面，右壁面和下壁面为固体壁面，无通量。该物理问题解析解可直接求解出[11]：

$$C(x, y) = (C_0 - C_{eq}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\beta_n H)}{N_n^2 \beta_n} \frac{\cosh[\beta_n (x - L)]}{\cosh[\beta_n L]} \cdot \cos(\beta_n y) + C_{eq} \quad (1.22)$$

式中， C_{eq} 为平衡态浓度，另有：

$$N_n^2 = \frac{H}{2} \left(1 + \frac{\sin(2\beta_n H)}{2\beta_n H} \right) \quad (1.23)$$

而 β_n 为下面方程的解，可由数值方法解出：

$$(\beta_n H) \tan(\beta_n H) = \frac{k_r H}{D} \quad (1.24)$$

验证数据如图 2 所示，可以看出模型计算结果与数值解吻合的很好

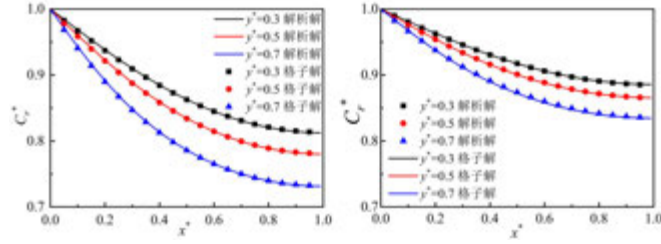


图 2 模型验证数据

2 贯通通道与大颗粒多孔介质溶解输运

2.1 溶解特性

为探究有不同数量贯通通道的多孔介质的溶解过程和大颗粒高孔隙率多孔介质的溶解过程，本文采用 QSGS 方法[12]生成了两种不同的多孔介质，并在小颗粒低孔隙率多孔介质内部生成了不同数量大小的贯通流道，如图 3 所示。为控制变量，控制了各模型孔隙率尽量相同。定义固相率 $\phi = V_{\text{固}} / V_{\text{总}}$ 为固相体积分数比上计算域总体积分数。各模型的初始固相率如表 1 所示，平均固相率为 46.23%，最大误差不超过 1.6%。

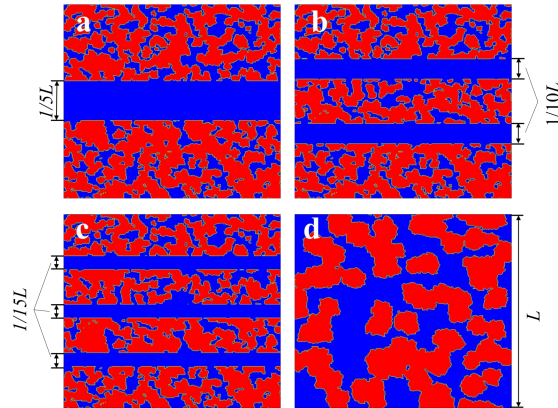


图 3 多孔介质模型

a. 单流道模型 b. 双流道模型 c. 三流道模型 d. 大颗粒模型

多孔介质所在方腔左边界为压力边界，右边界为出口边界，上下边界为固体边界，

计算模型密度为 300×300 。值得注意的是，为了减小回流的影响，模型左右各加了 100 层网格作为缓冲。计算选用 $Pr=1$ ， $Sc=10$ ， $Da=100$ ， $Eu=0.1$ ，并假设固相的导热系数为液相的 100 倍。

表 1 模型固相率	
模型	初始固相率
单流道模型	45.82%
双流道模型	46.53%
三流道模型	46.49%
大颗粒模型	46.07%

各模型固相完全溶解时间随雷诺数的变化如图 4 所示。在所有模型中，随着 Re 的增大，完全溶解时间有着显著的减少。总体来看，大颗粒多孔介质的溶解时间在各 Re 大小下均最长。对比添加了孔道的多孔介质模型，发现在 $Re \leq 30$ 的极小雷诺数下，单流道溶解花费时间最长，而三流道溶解花费时间最短。在 $Re=5$ 的极端情况下，三流道的完全溶解时间比单流道的完全溶解时间缩短了 10.6%。在 $Re=30$ 时，三种模型完全溶解消耗的时间几乎相同。但当 $Re > 30$ 时，单流道的溶解逐渐显示出优势，溶解时间逐渐较双流道和三流道有所缩短。当 $Re=200$ 时，单流道完全溶解时间相较三流道缩短了高达 38.3%。

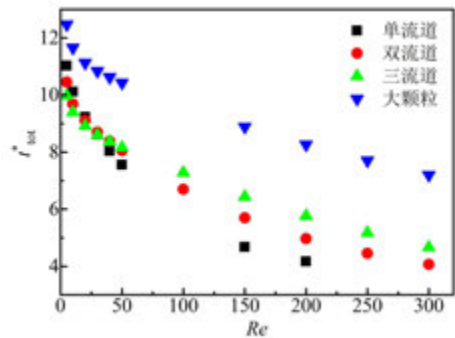


图 4 完全溶解时间随雷诺数的变化

$Re=5$ 时和 $Re=200$ ，各模型固相百分数、生成物浓度和反应物浓度如图 5 所示.可以看到，在两种不同的 Re 下，模型的溶解规律呈现了明显的规律性。例如，对平均反应物浓度来说，当 $Re=5$ 时，当 $t^*<6$ 时，不同模型平均生成物浓度没有发生明显的区别，而在 $Re=200$ 时，浓度从反应刚开始进行就有所差别。而 $Re=200$ 时反应物平均浓度的变化也可以看出，单流道的反应物消耗的最快。显然单流道在较高 Re 的条件下对固相的溶解更加有利。

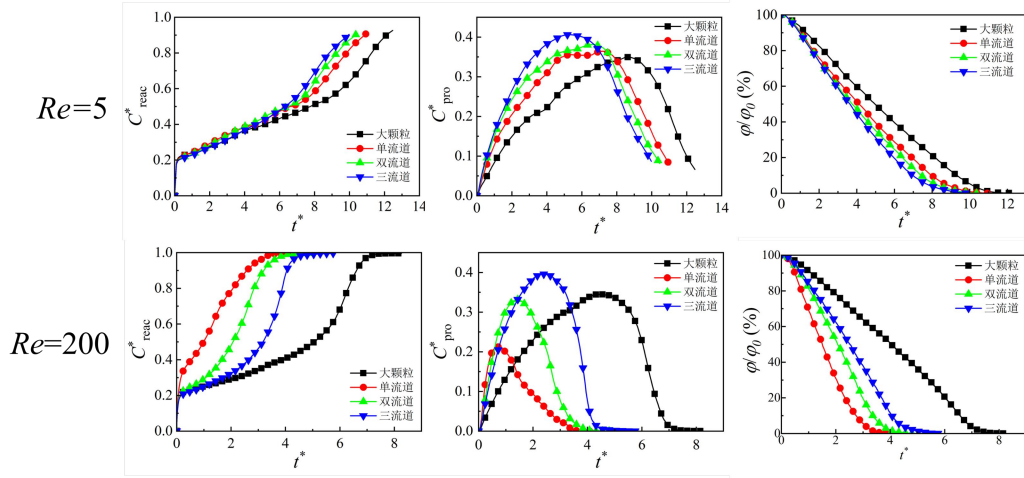


图 5 $Re=5$ 和 $Re=200$ 时不同模型平均反应物浓度、
平均生成物浓度和固相百分数变化

2.2 流动传热特性

多孔介质内的溶解反应过程是一个复杂的多物理场耦合问题。多孔介质内的流动特性影响这化学反应物质的输运，而化学过程的产热导致的温升，进一步导致了密度的变化，从而影响了流程的演化。因此探究多孔介质反应输运问题也要关注内部的流动传热问题。

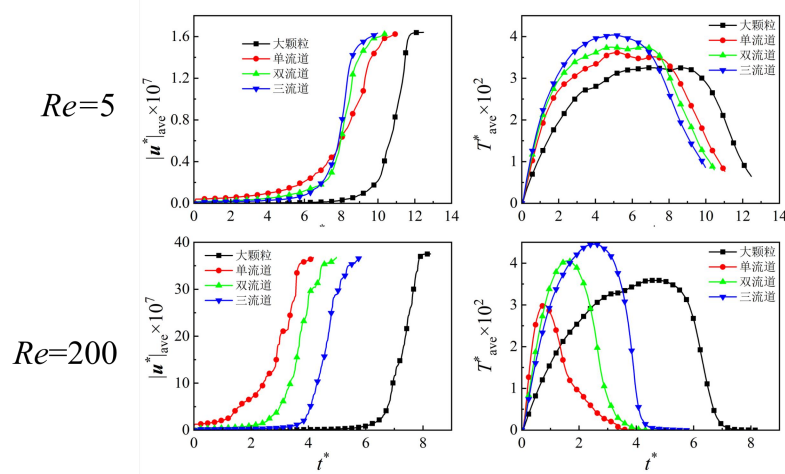


图 6 $Re=5$ 和 $Re=200$ 时的平均绝对速度和平均温度

仍以 $Re=5$ 时和 $Re=200$ 为例，计算域内平均温度和平均绝对速度如图 6 所示。由于 Re 较小，计算的无量纲速度数量级也极小，但由于计算域内流速分布都在相同数量级，因此仍有对比意义。可以看到平均绝对速度的曲线规律与 2.1 节中生成物的曲线规律有相合之处。在 $Re=5$ 时，当 $t^*=6$ 之前，单流道、双流道和三流道多孔介质内的平均流速并没有明显的差异，并且三流道内的平均流速始终小于另外两种模型，而当 $t^*>6$ 以后，三流道内的平均流速快速增加，超过了另外两种流道内的平均速度。

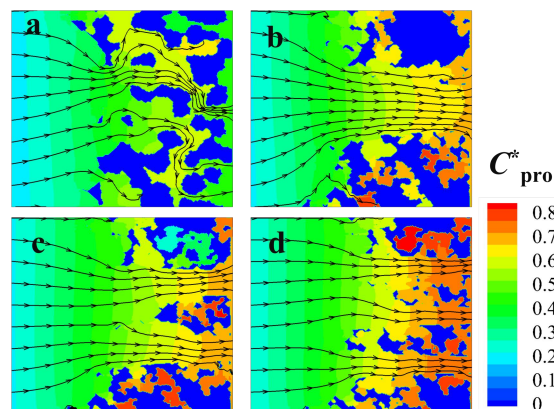


图 7 $Re=5$ 时流线图与生成物浓度云图

a. 单流道模型 b. 双流道模型 c. 三流道模型 d. 大颗粒模型

$Re=5$ 时的流线图如图 7 所示, 可以看到, 在大颗粒模型中, 由于没有通畅的流道, 在 $x^*>0.5$ 处出现了大量的回流阻塞, 导致了流动受阻, 从而反应物渗透进多孔介质受阻。从图 5 也可以看出, 大颗粒模型内的反应物浓度始终是低于其他模型的。而在不同模型中的平均温度变化曲线与图 5 中 $Re=5$ 时的生成物曲线走势高度相似。这是由于产热量与化学反应速率正相关。

4 结 论

构建了四种多孔介质模型, 其中三组低孔隙率模型还生成了宽窄不同、数量不同的贯通流道, 对比了在 Re 在 5~300 之间的渗透溶解过程。研究发现, 在单流道、双流道、三流道模型内, 流道内流动和多孔介质渗流共同影响了溶解的速率。在 $Re \leq 30$ 的极小雷诺数下, 单流道溶解花费时间最长, 而三流道溶解花费时间最短。但当 $Re > 30$ 时, 单流道的溶解逐渐显示出优势, 溶解时间逐渐较双流道和三流道有所缩短。当 $Re=200$ 时, 单流道完全溶解时间相较三流道缩短了高达 38.3%。而由于添加流道后, 优化了多孔介质内流动的回流削弱现象, 导致了大颗粒低孔隙率多孔介质的溶解效果在所有 Re 情况下始终效率最低。

参考文献

- [1] 季路成, 王彦荣, 邵卫卫, 等. 缘线匹配主导下的叶轮机非定常设计. 见: 中国工程热物理学会学术会议热机气动热力学学术会议论文集. 绍兴, 2007. 724—735
 JI Lu-Cheng, WANG Yan-Rong, SHAO Wei-Wei, et al. Unsteady Design for Turbomachinery under the Guidance of Edge-Matching Technology. In: Proceeding of Chinese Society of Engineering Thermophysics on Engine Aero-thermal Dynamics. Shaoxing, 2007. 724--735
 White B R, Mounla H. Two-phase Measurements of Saltating Turbulent Boundary Layer Flow. Int. J. Multiphase Flow, 1982, 8:459-472
- [2] 王宝臣, 季路成. 1+1 对转涡轮热痕迁移现象的数值研究. 工程热物理学报, 2008, 29(5): 751--754

WANG Bao-Chen, JI Lu-Cheng. Numerical Investigation of Hot Streak Transfer under the Guidance of Edge Matching Technology. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, 29(5): 751—754

- [3] 胡剑英. 液氮至液氢温区的热声驱动低温制冷机的研究: [博士论文]. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2007
- Hu Jianying. Study on Heat-Driven Thermoacoustic Cryocoolers Operating in The Cryogenic Temperature Range From Liquid Nitrogen to Liquid Hydrogen: [Ph.D. Thesis]. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry of CAS, 2007
- [4] 童景山. 聚焦力学原理及其应用. 北京: 高等教育出版社, 2007. 119--172
- TONG Jingshan. Principles and Applications of Gggregate Mechanics. Beijing: Higher Education Press, 2007. 119—172
- [5] Ho-Young Kwak, Yong W Kim. Homogeneous Nucleation and Macroscopic Growth of Gas Bubble in Organic Solutions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998, 41(4-5): 757--767
- [1] 胥蕊娜, 吉天成, 陆韬杰, 等. 二氧化碳地质封存与增产油/气/热利用技术中关键热质传递问题研究进展. *清华大学学报(自然科学版)*, 2022, 62(04): 634-654
- [2] S. Liu, T. Liu, S. Zheng, et.al, Evaluation of carbon dioxide geological sequestration potential in coal mining area, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, 122
- [3] S. Kalam, T. Olayiwola, M.M. Al-Rubaii, et.al, A.A. Awotunde, Carbon dioxide sequestration in underground formations: review of experimental, modeling, and field studies, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 11(1): 303-325
- [4] C.N. Fredd, H.S. Fogler, Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media, *AIChE Journal*, 1998, 44(9): 1933-1949
- [5] Y. Cinar, A. Riaz, H.A. Tchelepi, Experimental Study of CO₂ Injection Into Saline Formations, *SPE Journal*, 2009, 14(04): 588-594
- [6] Z. Luo, Y. Xie, L. Zhao, et.al, A two - phase flow extended finite element technology modeling CO₂ in fractured porous media, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2022, 12(6): 712-728
- [7] C. Soulaire, S. Roman, A. Kovscek, et.al, Mineral dissolution and wormholing from a pore-scale perspective, *Journal of Fluid Mechanics*, 2017, 827: 457-483
- [8] 马瑾, B. Lamy-Chappuis, 胥蕊娜, 姜培学, 地质封存过程中饱和和二氧化碳水溶液在岩心中矿化反应研究 %J *工程热物理学报*, 2015, 36(03): 627-630
- [9] T. Zhang, B.-C. Shi, Z.-H. Chai, Lattice Boltzmann simulation of dissolution and precipitation in porous media, *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(15)
- [10] T. Zhang, B. Shi, Z. Guo, et.al, General bounce-back scheme for concentration boundary condition in the lattice-Boltzmann method, *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2012, 85(1 Pt 2): 016701
- [11] Q. Kang, P.C. Lichtner, D. Zhang, An improved lattice Boltzmann model for multicomponent reactive transport in porous media at the pore scale, *Water Resources Research*, 2007, 43(12)

- [12] M. Wang, J. Wang, N. Pan, et.al, Mesoscopic predictions of the effective thermal conductivity for microscale random porous media, *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2007, 75(3 Pt 2): 036702

基于支持向量回归的含内热源填充床传热特性预测

王某浩¹, 步珊珊^{1*}, 周冰², 李振中¹, 陈德奇¹

(1.重庆大学低品位能源利用及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 核工业西南物理研究院, 成都 610225)

(Tel:18883115558, Email: shanshanbu@cqu.edu.cn)

摘要: 含内热源的填充床结构已被广泛应用于许多工程领域, 然而传统的换热关联式模型难以有效地预测含内热源填充床的传热特性。本文在前期对含内热源聚变增殖包层填充床传热特性研究的基础上, 构建一种基于支持向量回归的传热特性预测模型。该模型将内热源强度、雷诺数和普朗特数作为特征变量, 预测填充床内的换热系数。经测试, 所构建模型的平均预测偏差仅 5.32%, 相对关联式模型预测精度更高, 有助于指导聚变增殖包层填充床热工水力设计。

关键词: 填充床; 内热源; 传热特性; 支持向量回归; 聚变增殖包层

0 前言

填充床结构在各种工程领域都有广泛的应用, 如催化反应器^[1]、卵石床反应器^[2]、热能储存系统^[3]、太阳能接收器^[4]等。除此之外, 填充床结构近年来也被考虑用于第一代聚变反应堆的固态增殖包层的设计^[5,6]。具体地, 在聚变增殖包层内, 大量直径为毫米级的硅酸锂颗粒作为产氚材料随机填充(如图 1 所示)。低压氦气作为吹扫气体将产生的氚带走, 并构成填充床结构的流体域。由于硅酸锂颗粒在产氚的过程中会向外持续释放热量, 聚变增殖包层因而可被视为典型的含内热源填充床。然而, 受限于内部热源实验方法的缺陷, 当前对含内热源填充床的研究相对缺乏^[7,8], 大量研究仍主要集中在不含内热源填充床内的流动传热特性方面^[9-11]。作者前期通过孔隙尺度模拟研究表明^[12], 传统的传热关联式模型^[13-17](如表 1 所示)由于未考虑内热源加热效应引起的流体物性变化, 对聚变增殖包层填充床内传热特性的预测有较大的偏差, 即便对经典的 Wakao 公式进行修正, 预测偏差也会达到 30%。因此, 需要构建更精确的含内热源填充床传热特性预测模型, 帮助指导聚变增殖包层热工水力设计。

本研究基于作者前期工作获得的聚变增殖包层孔隙尺度流动换热结果^[12], 构建一种基于支持向量回归(Support Vector Regression, SVR)模型用于预测聚变增殖包层的传热特性。与传统关联式模型不同, SVR 是一种机器学习模型, 已被证明具有很强的回归预测能力^[18,19]。在第 2 节中, 前期工作所采用的孔隙尺度计算模型和数值方法被介绍, 其计算结果为 SVR 模型的构建提供数据集。第 3 节详细说明基于 SVR 的含内热源填充床传热特性预测模型。第 4 节是结果和讨论, 对比和评估 SVR 模型的预测效果。本研究旨在建立一个 SVR 模型, 用于更有效地预测含内热源聚变增殖包层填充床的传热特性。

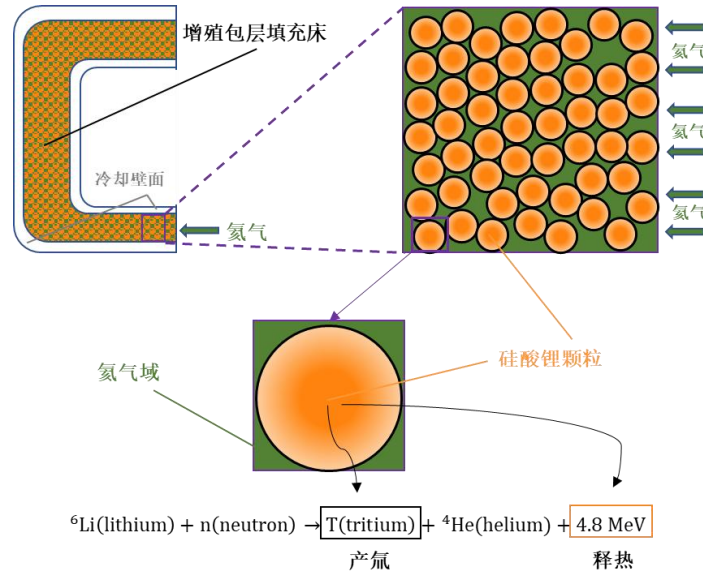


图 1 含内热源聚变增殖包层填充床二维示意图

表 1 常用填充床换热公式

作者	Nu	Re	Pr	是否考虑内热源
Wakao [13]	$2 + 1.1 Re^{0.6} Pr^{\frac{1}{3}}$	20-10 ⁴		否
Whitaker [14]	$(0.5 Re^{0.5} + 0.2 Re^{\frac{2}{3}}) Pr^{\frac{1}{3}}$	22-8000	0.7	否
Kays and London [15]	$0.23 Re^{0.7} Pr^{\frac{1}{3}}$	10-5000		否
Nie [16]	$0.0491 Re^{0.8572} Pr^{\frac{1}{3}}$	5-280		否
KTA [17]	$1.27 \frac{Pr^{\frac{1}{3}}}{\varepsilon^{1.18}} Re^{0.36} + 0.033 \frac{Pr^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon^{1.07}} Re^{0.86}$	100-10 ⁵	0.7	否

1 基于孔隙尺度模拟的数据集构建

1.1 孔隙尺度计算模型

作者前期采用单向 DEM-CFD 方法从孔隙尺度模拟聚变增殖包层填充床内的流动传热。首先，用 MATLAB 程序构建 DEM 模型，并输入填充床的参数，包括填充床尺寸、颗粒尺寸和孔隙率。随后，用 DEM 方法构造填充床，并提供各个颗粒的位置输入至 COMSOL 软件中建立填充床的几何模型。如图 2 所示，通过 DEM 方法初步建立一个 $25d_p \times 25d_p \times 10d_p$ 的硅酸锂颗粒填充床，其中硅酸锂颗粒的直径 d_p 为 1 mm，孔隙率 ε 为 39.7%。该填料床 Y 方向的孔隙率分布与 Klerk 实验关联式吻合良好[20]，平均相对偏差为 4.2%。为减少计算量，抽取部分填充床 ($12.5d_p \times 12.5d_p \times 10d_p$) 进行孔隙尺度模拟。同时，在最终的计算模型中还增加一个扩展的入口段（长度为 $10d_p$ ）和一个扩展的出口段（长度为 $10d_p$ ），以减小进出口效应。

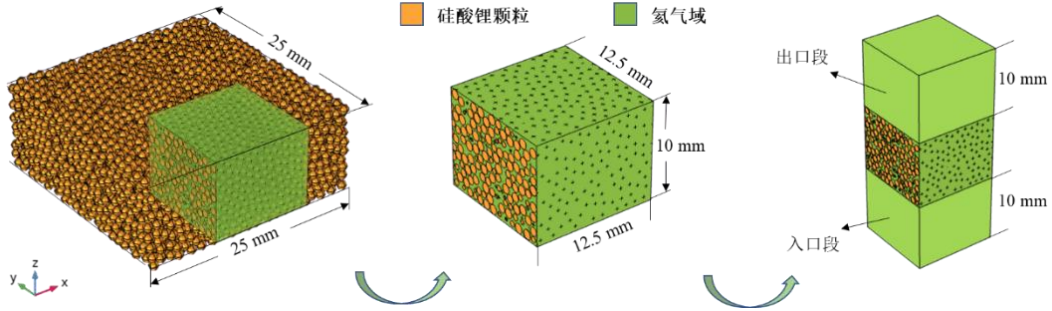


图 2 计算模型构建方法

1.2 计算方法及验证

由于聚变增殖包层内设计颗粒雷诺数接近于 1^[21]，因而在孔隙尺度模拟中采用稳态层流模型进行计算。质量、动量和能量的控制方程如式 (1) - (4) 所示。

连续性方程：

$$\nabla \cdot (\rho_f V_f) = 0 \quad (1)$$

动量方程：

$$\rho_f (V_f \cdot \nabla V_f) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla V_f) \quad (2)$$

能量方程：

$$\rho_f C_p (V_f \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k_f \nabla T) \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (k_s \nabla T) + \Phi = 0 \quad (4)$$

式中， ρ_f 表示流体的密度， kg/m^3 ； μ 表示流体的粘度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ； k_f 和 k_s 表示流体和固体颗粒的导热系数， $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ； C_p 表示流体的定压比热， $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ； Φ 表示固体颗粒的内热源强度， W/m^3 ； V_f 表示流速， m/s ； p 表示压力， Pa ； T 表示温度， K 。

计算采用商业软件 COMSOL，边界条件设置如图 3 所示。填充床和出口段冷却壁面设置为定温壁面，温度为 635 K；进口段壁面温度与氦气进口温度相同，从而减小进口段壁面对流体温度的影响。表 2 列出聚变增殖包层填充床的计算条件，共有不同进口速度、不同进口温度和不同内热源强度下的 60 组工况。氦气和硅酸锂颗粒的物理参数列于表 3。该计算模型对应的网格敏感性分析和数值方法验证，请参考作者前期工作^[12]。

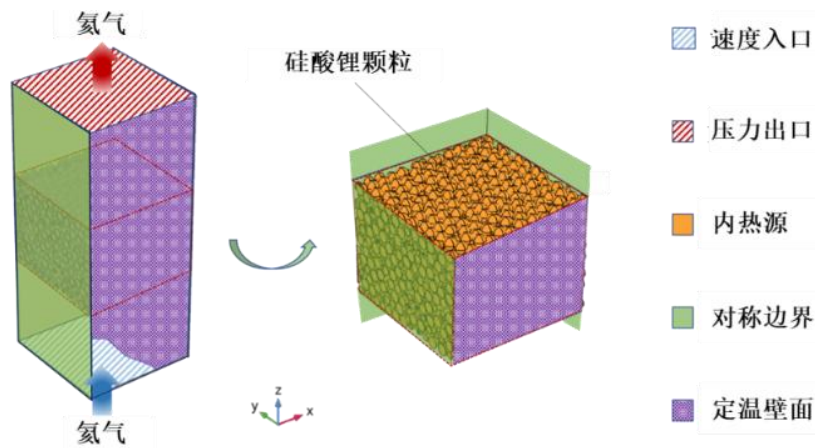


图 3 计算边界条件设置

表 2 运行参数列表

运行参数	数值
入口流速 u_{in} ($m \cdot s^{-1}$)	0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25
入口温度 T_{in} (K)	300, 500, 700, 900
内热源强度 ϕ ($MW \cdot m^{-3}$)	4.85, 6.85, 8.85
工作压力 p_0 (MPa)	0.12

表 3 物性参数列表

材料	物性参数	值
氦气	ρ_f ($kg \cdot m^{-3}$)	$480.19 p/T$
	μ ($Pa \cdot s$)	$0.4646 \times 10^{-6} \cdot T^{0.66}$
	k_f ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	$0.1448(T/273)^{0.68} \left[1 + 2.5 \times 10^{-3} \cdot p^{1.17} (T/273)^{-1.85} \right]$
	C_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	5200
硅酸锂颗粒	ρ_s ($kg \cdot m^{-3}$)	1526.4
	k_s ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	1.42

1.3 数据集构建

根据孔隙尺度模拟的计算结果，可通过定义计算得到填充床的雷诺数（ Re ）和普朗特数（ Pr ）。通过公式（5）和（6）计算填充床的平均努塞尔数（ Nu_{sf} ），以评估硅酸锂颗粒和流体之间的宏观传热特性：

$$Nu_{sf} = \frac{h_{sf} d_p}{k_f} \quad (5)$$

$$h_{sf} = \frac{V_s \phi}{A_s (\bar{T}_s - \bar{T}_f)} \quad (6)$$

式中， h_{sf} 表示硅酸锂颗粒和流体之间的平均对流换热系数， $W/(m^2 \cdot K)$ ； V_s 表示填充床内所有硅酸锂颗粒体积之和， m^3 ； A_s 表示填充床内所有硅酸锂颗粒的表面积， m^2 ； \bar{T}_s 表示填充床内硅酸锂颗粒表面的平均温度， K ； \bar{T}_f 表示填充床内氦气的平均温度， K 。1.2 节中 60 组工况对应孔隙尺度模型的计算结果（见文献[12]），将为后续预测模型的构建提供数据集。

2 基于 SVR 的含内热源填充床传热特性预测模型

2.1 SVR 方法

SVR 方法源于最初被用来解决分类问题的支持向量机（Support Vector Machine，SVM）。SVM 基于生成的超平面可以对数据集实现分类，类似地，SVR 也是通过生成超平面实现在误差范围内有效地预测数据（如图 4 所示）。SVR 模型的建模过程可以分为以下几个步骤：模型预处理、模型求解以及模型评估，本研究中构建 SVR 模型的流程如图 5 所示。

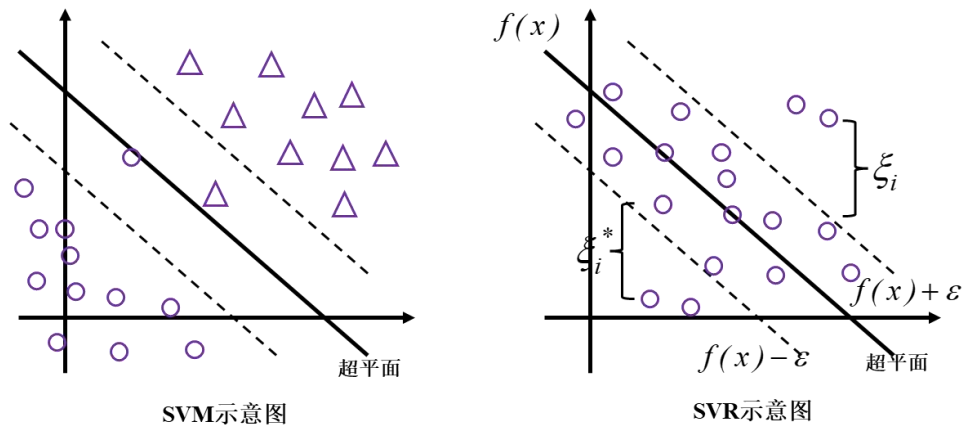
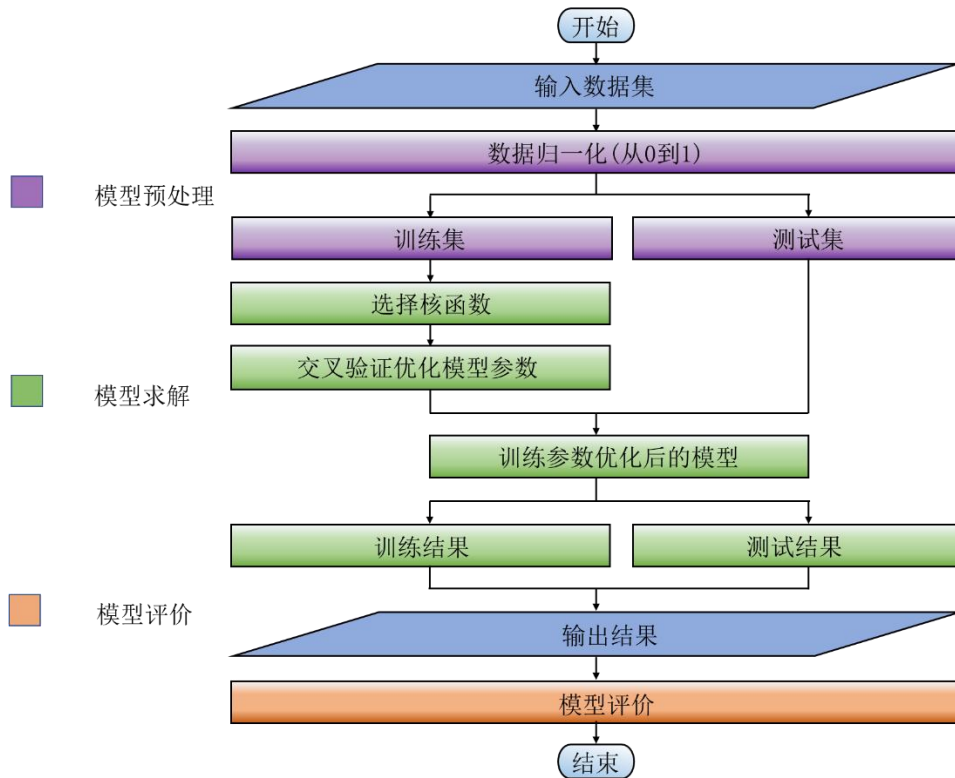


图4 SVM 和 SVR 示意图



2.2 模型预处理

常见的填充床传热关联式模型主要考虑影响传热特性(Nu_{sf})的两个因素：雷诺数(Re)和普朗特数(Pr)。受限于开展含内热源填充床实验的难度，这些关联式模型均未考虑内热源的影响。作者前期研究表明由于内热源的加热，填充床内氦气的物性将会发生明显变化，这将直接影响填充床的整体流动换热。因此，本研究为考虑内热源的影响，将内热源强度 Φ 与填充床平均颗粒雷诺数 Re 、平均雷诺数 Pr 一起作为模型的输入变量。

输入输出变量均列于表 4。在全部 60 组孔隙尺度模拟结果中,将最后 10 组数据($\Phi = 8.85 \text{ MW/m}^3$, $T_{\text{in}} = 700$ 和 900 K) 的结果作为测试集, 其余结果作为训练集。训练集和测试集的大小比例为 5: 1。为提高计算效率, 避免求解发散, 采用归一化方法将输入变量数据库缩放至[0,1]区间, 如式(7)所示。

$$x_{ni} = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (7)$$

式中, x_{ni} 为归一化后的输入变量; x_i 为归一化后的输入变量; x_{\max} 为输入变量空间 x 中的最大值; x_{\min} 为输入变量空间 x 中的最小值。

表 4 SVR 模型的输入和输出变量

输入变量		输出变量
x_1	平均颗粒雷诺数 (Re_p)	y 平均努塞尔数 (Nu_{sf})
x_2	平均普朗特数 (Pr)	
x_3	颗粒内热源强度 (Φ)	

2.3 模型求解过程

所有归一化后的数据重构一个样本集 $G\{(x_{ni}, y_i), i = 1, 2, \dots, N\}$, 其中 y_i 为输出变量。当存在由多个输入变量组成的输入空间 x 时, SVR 采用如下形式来近似表示输出与输入变量之间的关系。

$$y = f(x) = W \times \varphi(x) + b \quad (8)$$

式中, W 表示权重; $\varphi(x)$ 表示从输入空间 x 非线性映射的高维特征空间。

回归问题等价于最小化以下正则化函数:

$$\text{Minimize: } \frac{\gamma}{N} \sum_{i=1}^N (\xi_i - \xi_i^*) + \frac{1}{2} \|W\|^2 \quad (9)$$

$$\text{Subject to: } \begin{cases} y_i - W \times \varphi(x_i) - b \leq \varepsilon + \xi_i \\ -y_i + W \times \varphi(x_i) + b \leq \varepsilon + \xi_i^* \\ \xi_i, \xi_i^* \geq 0 \end{cases} \quad (10)$$

式中, ξ_i 和 ξ_i^* 表示松弛变量, 用来控制容差和调节模型的泛化能力; ε 表示容差偏差, 用于控制损失的计算; γ 是一个正则化常数, 决定了训练误差和模型平坦度之间的权衡; N 表示训练集里的样本数。上述约束优化问题是一个二次规划问题, 可以通过构造拉格朗日函数将其转化为对偶问题。最终的 SVR 拟合函数如式 (11):

$$y = f(x) = (\alpha_i - \alpha_i^*) \times K(x, x_i) + b \quad (11)$$

式中: α_i 和 α_i^* 为拉格朗日乘子; $K(x, x_i)$ 表示核函数, 是支持向量回归的核心, 用于将输入空间映射到高维特征空间进行非线性回归。本研究选用高斯核函数(表示为式 (12))。因为它可以有效地将样本集从输入空间映射到高维特征空间, 并且可以很好地表示输入和输出样本之间的复杂非线性关系。

$$K(x, x_i) = \exp\left(-\frac{\|x - x_i\|^2}{\sigma^2}\right) \quad (12)$$

式中， σ^2 表示高斯核函数的宽带参数。

正则化参数 γ 和核参数 σ^2 是两个关键参数，直接决定 SVR 模型的预测能力。因此，应合理选择这些关键参数，以优化模型的预测性能。本研究采用网格搜索法寻求关键参数的最优值，并在参数优化过程中采用 5 折交叉验证的方法避免过拟合。

2.4 模型评价参数

对于 SVR 模型的统计分析，定义归一化均方误差 (MSE)、平均绝对误差 (MAE) 和相对标准偏差 (RSD) 作为模型评价参数，如式 (13) - (15) 所示。

$$MSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i^s - y_i^p)^2}{N}} \quad (13)$$

$$MAE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N |y_i^s - y_i^p|}{N}} \quad (14)$$

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i^s - y_i^p)^2}{N}} \quad (15)$$

$$\bar{y}_i^s = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^s}{N}$$

式中， y_i^s 表示真实值， y_i^p 表示预测值。

3 结果和讨论

3.1 SVR 模型参数优化

对于 SVR 模型，正则化参数 γ 和核参数 σ^2 的选取直接影响 SVR 模型的预测性能，本研究采用 5 折交叉验证的网格搜索来寻找这两个关键参数。具体地，正则化参数 γ 和核参数 σ^2 的初始值均设定为 2^{-16} ，执行最优搜索的范围为 $[2^{-16}, 2^{16}]$ 。图 6 (a) 和 (b) 分别给出了输入参数为 x_1 ， x_2 和 x_3 （模型 I）和输入参数为 x_1 ， x_2 （模型 II，不考虑内热源强度）时，不同 γ 和 σ^2 值对应 SVR 模型的行为。随着正则化参数的增大，模型 I 的交叉验证误差明显减小。相对而言，模型 II 比模型 I 对正则参数和核参数更加敏感。最终经过优化后，SVR 模型关键参数的最优值列于表 5。

表 5 SVR 模型的输入和输出变量

SVR 模型	输入参数	γ (正则参数)	σ^2 (核参数)
I	x_1, x_2, x_3	16	2
II	x_1, x_2	128	4

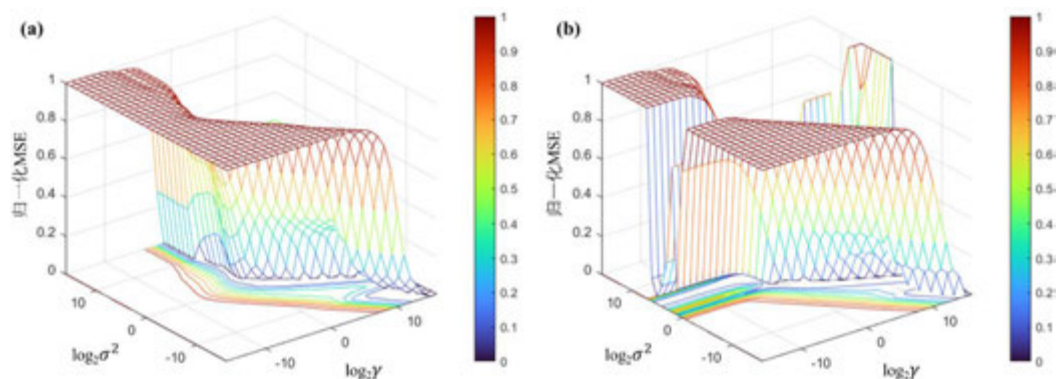


图 6 SVR 方法流程图: (1) 模型I; (2) 模型II

3.2 SVR 模型预测结果及评价

图 7 (a)和(b)分别为模型I和模型II的训练情况。可以看出，模型 I 与训练数据的相对标准偏差仅为 0.16%，训练效果优于模型 II（相对标准偏差仅为 12.53%）。这在一定程度说明内热源强度是影响填充床传热特性的重要特征。对比图 8 模型 I 和模型 II 的预测结果，模型 II 的相对标准偏差为 17.30%，而模型 I 的相对标准偏差仅为 5.32%。因此，将内热源强度 ϕ 补充为输入特征可使模型的预测和泛化能力增强。

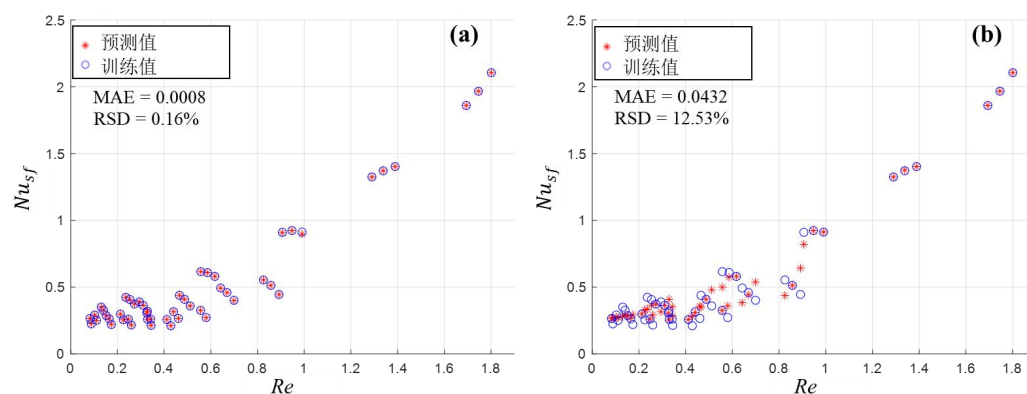


图 7 SVR 训练结果: (1) 模型I; (2) 模型II

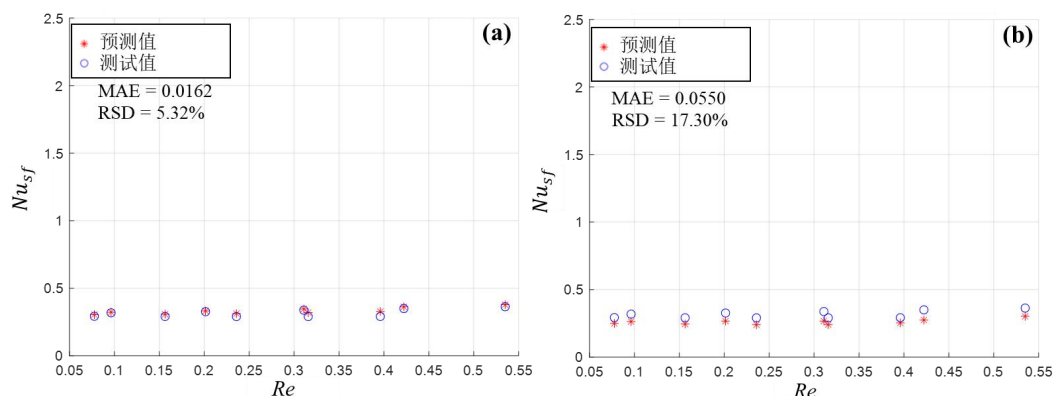


图 8 SVR 测试结果: (1) 模型I; (2) 模型II

3.3 SVR 模型与关联式模型对比分析

将 SVR 模型 I 的预测结果与传统对流换热关联模型的预测结果进行对比,如图 9 所示,关联模型的预测偏差很大。当雷诺数为 1.8 时, KTA 公式的最大相对预测偏差可能达到 300%。前期工作中改进的关联式模型(Wang et.al)的最大预测偏差也达到 40%, 而 SVR 模型的最大预测偏差仅为 10%。因此,所构建的 SVR 模型更适用于预测含内热源填充床的传热特性。

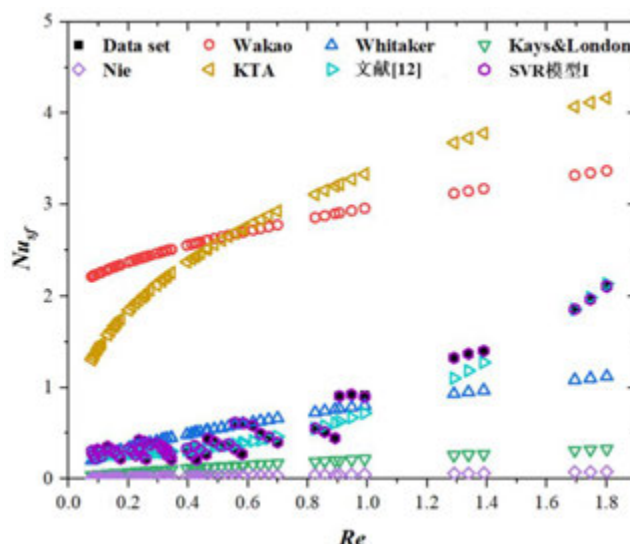


图 9 SVR 模型与关联式模型对比

4 结论

本研究构建一种基于支持向量回归(SVR)的传热预测模型,用于预测含内热源的聚变增殖包层填充床的传热特性。将内热源强度、雷诺数和普朗特数作为 SVR 模型的输入特征变量对换热系数进行预测,平均预测偏差仅为 5.32%。但不将内热源强度作为输入特征的 SVR 模型对应的平均预测偏差为 17.30%。这意味着内热源强度是预测含内热源填充床传热特性非常重要的特征变量。此外,对比传统的关联式模型(预测偏差甚至可达到 300%),所构建 SVR 模型的预测效果明显增强。本文工作将有助于聚变增殖包层填充床的设计,所采用的方法也可以进一步扩展应用到更多的含内热源填充床如高温气冷堆卵石填充床等,及其传热特性预测工作中。

参考文献

- [1] LEROU J, FROMENT G. Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors [J]. Chemical Engineering Science, 1977, 32(8): 853-61.
- [2] ALKAN M. Burnup extension of the Fixed Bed Nuclear Reactor using alternative fuels [J]. Energy conversion and management, 2013, 72: 45-50.
- [3] TOLEDO E C V D, MORAIS E R, MELO D N C, et al. Suiting dynamic models of fixed-bed catalytic reactors for computer-based applications [J]. Engineering, 2011, 3(7): 778.
- [4] FLAMANT G, OLALDE G. High temperature solar gas heating comparison between packed and fluidized bed receivers—I [J]. Solar Energy, 1983, 31(5): 463-71.
- [5] CHEN Y, CHEN L, LIU S, et al. Flow characteristics analysis of purge gas in unitary pebble beds by

- CFD simulation coupled with DEM geometry model for fusion blanket [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2017, 114: 84-90.
- [6] WANG M, XIANG Y, CUI S, et al. Numerical study on the purge gas flow and heat transfer characteristics in helium cooled solid breeder blanket of CFETR [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2018, 105: 114-23.
- [7] MENG X, SUN Z, XU G. Single-phase convection heat transfer characteristics of pebble-bed channels with internal heat generation [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, 252: 121-7.
- [8] NIE Z, HOU Y, DENG J, et al. The combined effect of heat transfer and skin effect on Joule heating for silicon rod in Siemens reactor [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 125: 856-69.
- [9] AHN H-H, MOON J-Y, CHUNG B-J. Influences of sphere diameter and bed height on the natural convection heat transfer of packed beds [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 194: 123032.
- [10] BU S, LI Z, MA Z, et al. Numerical study of natural convection effects on effective thermal conductivity in a pebble bed [J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2020, 144: 107524.
- [11] PANCHAL M, CHAUDHURI P, VAN LEW J T, et al. Numerical modelling for the effective thermal conductivity of lithium meta titanate pebble bed with different packing structures [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2016, 112: 303-10.
- [12] Wang M, Bu S, Zhou B, et al. Pore-scale simulation on flow and heat transfer characteristics in packed beds with internal heat sources at low Reynolds numbers[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 213: 124325.
- [13] WAKAO N, KAGEI S. Heat and mass transfer in packed beds [M]. Taylor & Francis, 1982.
- [14] WHITAKER S. Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles [J]. *AIChE Journal*, 1972, 18(2): 361-71.
- [15] KAYS W M, LONDON A L. Compact heat exchangers [J]. 1984.
- [16] NIE X, EVITTS R, BESANT R, et al. A new technique to determine convection coefficients with flow through particle beds [J]. *Journal of heat transfer*, 2011, 133(4).
- [17] (KTA) N S S C. Reactor core design of high-Temperature gas-cooled reactors part 2: heat transfer in spherical fuel elements [Z]. 1983
- [18] HUGHES M T, FRONK B M, GARIMELLA S. Universal condensation heat transfer and pressure drop model and the role of machine learning techniques to improve predictive capabilities [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 179: 121712.
- [19] PENG H, LING X. Predicting thermal-hydraulic performances in compact heat exchangers by support vector regression [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 84: 203-13.
- [20] DE KLERK A. Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio [J]. *AIChE journal*, 2003, 49(8): 2022-9.
- [21] ZHANG B, XIA Z, ZHOU Z. Tritium Transport Modeling and Analysis for HCCB Blanket of CFETR; proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering, F, 2021 [C]. American Society of

Mechanical Engineers.

考虑水蒸气影响的 PEMWE 三维两相数值改进模型

邓天伦¹, 袁芳², 何芊慧, 田聪

华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074

Tel: 13297957015, Email: yuanf@hust.edu.cn

摘要: 气液两相流是质子交换膜电解槽中的一个重要问题, 本文建立了一个考虑水蒸气影响的稳态、三维、两相的质子交换膜水电解槽 (PEMWE) 改进模型, 预测结果与以往的实验数据吻合良好, 利用该模型研究了液体饱和度和水蒸气含量的空间分布特征以及水蒸气对传质特性的影响, 结果表明: 阳极催化层内气泡覆盖活性位点是影响电解槽性能的重要原因。随工作电压的增大, 液体饱和度和水蒸气含量均减少。忽略水的蒸发会高估阳极催化层内的液体饱和度。

关键词: 质子交换膜电解槽; 液体饱和度; 气液两相流;

0 前言

质子交换膜电解槽 (PEMWE) 是一种利用电网中风、光等可再生能源产生的多余电能将水电解制氢的装置。与碱性水电解槽相比, PEMWE 可以在更高的电流密度下 ($1\text{--}2.5\text{A}/\text{cm}^2$) 运行, 且更为环保^[1]。然而, 其对贵金属催化剂的需求, 使得成本问题限制了大规模商业化应用^[2]。因此, 采用更高的工作电流密度, 在相同的催化剂面积下生产更多的氢气, 减少电解槽的数量能够有效地降低投资成本。这就需要对电解槽内部的传质特性进行深入研究, 及时将水输送到反应界面, 并将氢气和氧气气泡从电解槽中排出, 以保持 PEMWE 内气体分数和电流密度的均匀分布^[3]。但通过实验很难观察到上述复杂的传质与电化学反应耦合的现象, 针对 PEMWE 的多物理场建模是深入了解微观尺度物质传输特性, 设计电解槽及其组件以及优化操作和提高效率的有力工具。

针对 PEMWE 的物理数学建模, 前人在复杂度和研究范围上各有不同: García-Salaberri^[4]等人建立了一个相对完善的一维两相非等温模型, 分析了操作条件、电化学反应参数和有效传输特性对效率和电压损失的影响。Chen^[5]等人基于二维多物理模型研究了多孔扩散层厚度对液态水饱和度和局部电流密度的影响。但他们均忽略了沿流道的变化情况, 且无法给出更详细的参数空间分布特征。Toghyani^[6]建立了一个三维单相非等温的 PEM 水电解槽模型, 发现单路径蛇形流场的电流密度和温度分布最好。但采用单相假设来建立模型, 认为气相和液态水具有同样的压力和速度, 这在高温或低电流密度下比较合理, 而在高电流密度下误差会显著增加。三维、两相、全槽模型可以全面描述电解槽的传质和电化学反应过程, 但相关文献报导较少。Olesen^[7]等人首次采用双流体模

型建立 PEMWE 的三维两相模型，该模型耦合了电化学、两相流和传热过程，获得了电流密度从 0 到 $5\text{A}/\text{cm}^2$ 的性能变化。Wu^[8]等人基于 VOF 法计算流道内两相流并结合双流体模型计算多孔层气液分布，研究了阳极流道中氧气对多孔层的传质和电化学的影响。Jiang^[9]等人将电化学、两相流、传热、膜内溶解水和气体交叉耦合，捕捉两相流的特性，分析了氧气泡对电解槽的影响。

目前，大多数现有的三维两相 PEMWE 模型均忽略了水蒸气的影响，假设气相由单一的氢气或氧气组成，而在实际运行中由于多孔介质存在水会蒸发形成水蒸气和氢气/氧气的混合气体，为了更准确了解电解槽内部的传质特性，本文建立了一个考虑水蒸气的混合气体三维两相 PEMWE 模型，探讨了液态水和水蒸气与氧气/氢气混合气的空间分布特征，以及水蒸气对电解槽传质的影响，对 PEMWE 的数值模型改进提供了一种思路。

1. 数值模型及验证

1.1 物理模型

图 1 是一个典型的单通道质子交换膜水电解槽的示意图。其主要由双极板，流道，气体扩散层、催化层和质子交换膜组成，模型的详细几何参数列于表 1。

PEMWE 的工作原理如图 2 所示。水从阳极流道入口通入，一部分水通过阳极气体扩散层扩散到阳极催化层后被分解为氧气，产生质子和电子，其中质子穿过质子交换膜到达阴极催化层，并与外部电路输送的电子发生反应生成氢气。在阴极侧也通入水，以促进氢气的排除和确保膜在高电流密度下的充分水合^[10]。水在多孔介质催化层和气体扩散层中会发生局部蒸发和冷凝，水蒸气会进入氢气/氧气气泡中，气体混合物和剩余的水一同从流道出口排出。为了简化计算，模型的主要假设如下：1) 层流，稳态，理想气体；2) 等温；3) 气体扩散层和催化层是各向同性且均匀的多孔介质；4) 忽略重力和接触电阻；5) 忽略了膜内氢气和氧气泄露的影响。

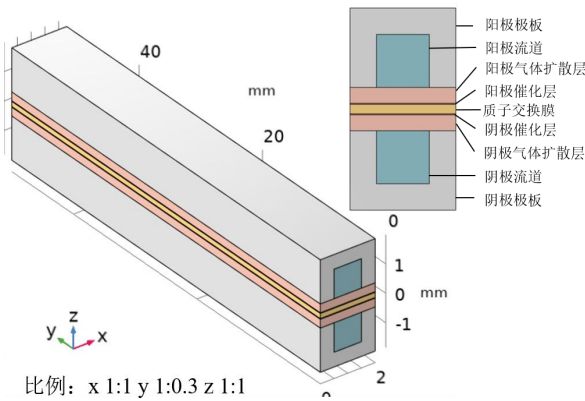


图 1 质子交换膜水电解槽计算域

表 1 几何尺寸

计算域	高	宽	长
极板/mm	1.5	2	50
流道/mm	1	1	50

气体扩散层/mm	0.3	2	50
催化层/mm	0.02	2	50
质子交换膜/mm	0.178	2	50

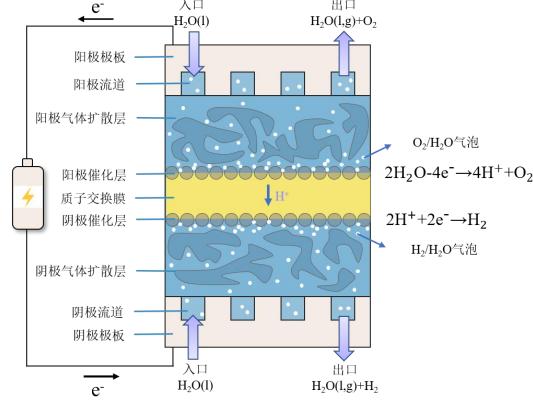


图2 质子交换膜水电解槽原理图

1.2 基本控制方程

基于以上假设，PEMWE 在计算域内的电化学反应以及流动过程满足的基本控制方程主要包括电势守恒方程、气液两相的质量守恒和动量守恒方程以及液体饱和度方程。电势守恒方程：

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{\text{eff}} \nabla \phi_m) + S_m = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{\text{eff}} \nabla \phi_s) + S_s = 0 \quad (2)$$

式中， ϕ_s 和 ϕ_m 分别为固相电势和膜相电势， σ_m^{eff} 和 σ_s^{eff} 分别为有效质子电导率和有效电子电导率， S_m 和 S_s 分别为膜相和固相的体积电流密度源项，只存在于阴阳极催化层中。根据 Bruggeman 修正，催化层的 σ_m^{eff} 以及气体扩散层和催化层的 σ_s^{eff} 计算公式如下：

$$\sigma_m^{\text{eff}} = \varepsilon_m^{1.5} \sigma_m \quad (3)$$

$$\sigma_s^{\text{eff}} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \sigma_s \quad (4)$$

式中， ε_m 和 ε 分别是催化层中的电解质体积分数和多孔区域的孔隙率， σ_m 和 σ_s 是质子电导率和电子电导率， σ_m 与膜内水含量 λ 和温度 T 有关：

$$\sigma_m = (0.5139\lambda - 0.326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5)$$

此外体积电流密度源项 S_m 和 S_s 由阴阳极电化学反应速率 R_a 和 R_c 决定，采用 Butler-Volmer 动力学方程来描述，表达式为：

$$R_a = s a_{v,a} i_{0,a} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha_a) F \eta_a}{RT} \right) \right] \quad (6)$$

$$R_c = s a_{v,c} i_{0,c} \left[\exp \left(\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha_c) F \eta_c}{RT} \right) \right] \quad (7)$$

式中， s 为液体饱和度，表示催化层活性位点被气体堵塞的程度，下标 a 和 c 分别表示

阳极和阴极， a_v 为比活性表面积； α 为电荷交换系数， i_0 和 η 分别为交换电流密度和过电势，可由下式计算：

$$i_{0,a} = i_{\text{ref},a} \exp \left[\frac{-E_{\text{act},a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (8)$$

$$i_{0,c} = i_{\text{ref},c} \exp \left[\frac{-E_{\text{act},c}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (9)$$

$$\eta_a = \phi_s - \phi_m - E_{eq} \quad (10)$$

$$\eta_a = \phi_s - \phi_m \quad (11)$$

式中， i_{ref} 为参考交换电流密度； T_{ref} 为参考温度； E_{act} 为电化学反应的活化能； E_{eq} 为平衡电压，可由下式计算：

$$E_{eq} = 1.229 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298.15) \quad (12)$$

液相的质量和动量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\rho_l \mathbf{u}_l) = S_l \quad (13)$$

$$\frac{\rho_l}{\varepsilon^{\text{eff}}} (\mathbf{u}_l \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}_l}{\varepsilon^{\text{eff}}} = \nabla \cdot (-p_l \mathbf{I} + \tau_l) - \left(\frac{\mu_l}{K_0 K_{rl}} + \frac{S_l}{(\varepsilon^{\text{eff}})^2} \right) \mathbf{u}_l \quad (14)$$

式中， ρ_l 、 μ_l 、 \mathbf{u}_l 和 p_l 分别为液相的密度，动力粘度，速度和压力， K_0 为多孔介质的绝对渗透率， ε^{eff} 和 K_{rl} 分别为多孔区域的有效孔隙率和液相的相对渗透率， τ_l 是液相的应力应变张量，表达式如下：

$$\varepsilon^{\text{eff}} = \varepsilon \cdot s \quad (15)$$

$$K_{rl} = s^3 \quad (16)$$

$$\tau_l = \frac{\mu_l}{\varepsilon^{\text{eff}}} \left(\nabla \mathbf{u}_l + (\nabla \mathbf{u}_l)^T \right) - \frac{2}{3} \frac{\mu_l}{\varepsilon^{\text{eff}}} (\nabla \cdot \mathbf{u}_l) \mathbf{I} \quad (17)$$

由于流道的宽长比较小，将流道视为孔隙率为 1 的多孔区域，其渗透率可由下式计算^[11]：

$$K_{0,\text{CH}} = 1.127 d^2 / 32 \quad (18)$$

式中， d 是流道的水力直径。

气相的质量和动量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u}_g) = S_g \quad (19)$$

$$\mathbf{u}_g = - \frac{K_0 K_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (20)$$

式中， ρ_g 、 μ_g 、 \mathbf{u}_g 和 p_g 分别为气相的密度，动力粘度，速度和压力， K_{rg} 为气体的相对渗透率，表达式如下：

$$K_{rg} = (1 - s)^3 \quad (21)$$

多孔区域的毛细压力 p_c 可由下式计算：

$$p_c = p_g - p_l = \sigma \cos \theta \left(\frac{\varepsilon}{K_0} \right)^{0.5} J(s) \quad (22)$$

式中， σ 和 θ 分别是气液两相系统的表面张力和接触角， $J(s)$ 是 Leverette 函数，具体表示

式如下:

$$J(s) = \begin{cases} 1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3 & \theta \leq 90^\circ \\ 1.417s - 2.120s^2 + 1.263s^3 & \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (23)$$

液体饱和度方程:

$$\nabla \cdot (-D \cdot \nabla s) + \rho_g \frac{\mu_l}{\mu_g} \mathbf{u}_l \frac{d(K_{rg}/K_{rl})}{ds} \cdot \nabla s = S_c \quad (24)$$

方程(24)可根据方程(13)和(16)-(22)推导^[12], 式中, D 为毛细扩散系数, 可由下式计算:

$$D = \frac{\rho_g K_0 K_{rg}}{\mu_g} \sigma \cos \theta \left(\frac{\varepsilon}{K_0} \right)^{0.5} \frac{dJ(s)}{ds} \quad (25)$$

1.3 水蒸气控制方程

水在多孔介质中会发生局部蒸发和冷凝, 水蒸气会进入氢气/氧气气泡中, 与忽略水蒸气将气相认为是氢气/氧气的单相模型相比, 本模型以气相混合物的组分守恒方程描述气相内部传质, 以源项的形式描述水的蒸发/冷凝相变。在阳极气相是氧气和水蒸气的混合物, 在阴极气相是氢气和水蒸气的混合物, 根据理想气体定律, 气相混合物密度 ρ_g 的计算公式如下:

$$\rho_g = \frac{p_g M_g}{RT} \quad (26)$$

式中, M_g 是气相混合物的摩尔质量, 可由下式计算:

$$M_g = x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) M_i \quad (27)$$

式中, $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气的摩尔分数, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的摩尔质量, M_i 为氧气/氢气的摩尔质量, 在阳极 $i=\text{O}_2$, 在阴极 $i=\text{H}_2$ 。类似的, 气相动力粘度 μ_g 的计算公式如下:

$$\mu_g = x_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) \mu_i \quad (28)$$

气相混合物内的组分守恒方程:

$$\rho_g (\mathbf{u}_g \cdot \nabla) \omega_i - \left(\rho_g D_i^{\text{eff}} \nabla \omega_i + \rho_g \omega_i D_i^{\text{eff}} \frac{\nabla M_g}{M_g} \right) = S_i \quad (29)$$

式中, ω_i 和 D_i^{eff} 为气相物质 i 的质量分数和有效扩散系数, $i=\text{O}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$

$$D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eff}} = D_{\text{O}_2/\text{H}_2}^{\text{eff}} = \varepsilon^{1.5} (1-s)^3 \cdot D_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2/\text{H}_2}^{\text{ref}} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{p_0}{p_g} \right) \quad (30)$$

水的蒸发/冷凝源项 S_{vs} 的具体表达式如下:

$$S_{\text{vs}} = \begin{cases} \frac{\gamma_e}{RT} (p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}) & p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \text{ (蒸发)} \\ \frac{\gamma_c}{RT} (p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}) & p_{\text{H}_2\text{O}} > p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \text{ (冷凝)} \end{cases} \quad (31)$$

式中, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水蒸气的分压, $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ 是水蒸气的饱和压力, γ_e 和 γ_c 分别是蒸发和凝结速率系数, 可由下式计算^[13]:

$$\gamma_e = k_e a_{lg} s \quad (32)$$

$$\gamma_c = k_c a_{lg} (1-s) \quad (33)$$

式中， a_{lg} 为比气液界面有效面积， k_e 和 k_c 分别为蒸发和凝结传质系数，可由下式计算：

$$k_{e/c} = k_{e/c}^{\text{ref}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (34)$$

表 2 和表 3 分别列出了以上控制方程中源项表达式和运行参数。各区域缩写如下：催化层（CL），气体扩散层（GDL），流道（CH），A 表示阳极，C 表示阴极。

表 2 源项表达式

源项	单位
$S_m = \begin{cases} R_a & A-CL \\ -R_c & C-CL \end{cases}$	A/m ³
$S_s = \begin{cases} -R_a & A-CL \\ R_c & C-CL \end{cases}$	A/m ³
$S_l = \begin{cases} \frac{-R_a M_{\text{H}_2\text{O}}}{2F} + M_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{vs}} & A-CL \\ M_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{vs}} & C-CL, GDL, CH \end{cases}$	kg/(m ³ ·s)
$S_g = \begin{cases} \frac{R_a M_{\text{O}_2}}{4F} - M_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{vs}} & A-CL \\ \frac{R_a M_{\text{H}_2}}{4F} - M_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{vs}} & C-CL \\ -M_{\text{H}_2\text{O}} S_{\text{vs}} & GDL, CH \end{cases}$	kg/(m ³ ·s)
$S_c = S_g + \frac{K_{rg} \mu_l \rho_g}{K_{rl} \mu_g \rho_l} S_l + \mathbf{u}_l \frac{K_{rg} \mu_l}{K_{rl}} \nabla \left(\frac{\rho_g}{\mu_g} \right) \quad CL, GDL, CH$	kg/(m ³ ·s)
$S_{\text{O}_2} = \frac{R_a}{2F} \quad A-CL$	mol/(m ³ ·s)
$S_{\text{H}_2} = \frac{R_c}{2F} \quad C-CL$	mol/(m ³ ·s)
$S_{\text{H}_2\text{O}} = -S_{\text{vs}} \quad CL, GDL, CH$	mol/(m ³ ·s)

表 3 运行参数

参数	符号	大小
极板电导率	σ_{BP}	20000 S/m
扩散层电导率	σ_{GDL}	10000 S/m
催化层电导率	σ_{CL}	5000 S/m
扩散层和催化层孔隙率	$\varepsilon_{\text{GDL}}, \varepsilon_{\text{CL}}$	0.5, 0.3
扩散层和催化层渗透率	$K_{\text{GDL}}, K_{\text{CL}}$	$1 \times 10^{-12}, 1 \times 10^{-13} \text{ m}^2$
阳/阴极参考电流密度	$i_{\text{ref},a}, i_{\text{ref},c}$	0.1, 10000 A/m ²
阳/阴极电荷转移系数	α_a, α_c	0.5, 0.5

阳/阴极活化能	$E_{act,a}, E_{act,c}$	62836, 24659 J/mol
接触角	θ	80°
表面张力	σ	0.06265 N/m
H ₂ O, O ₂ 参考扩散系数	D_{H_2O, O_2}^{ref}	0.36×10 ⁻⁴ m ² /s
H ₂ O, H ₂ 参考扩散系数	D_{H_2O, H_2}^{ref}	1.24×10 ⁻⁴ m ² /s
参考蒸发/冷凝传质系数	$k_{e/c}^{ref}$	5×10 ⁻⁴ /6×10 ⁻³ m/s

1.4 边界条件和模型验证

本模型采用恒定电压边界条件，在阳极极板端面设置为工作电压 V_{cell} ，阴极极板端面设置为电接地，阳极和阴极流道入口流量恒定，大小为 15ml/min，入口液体饱和度 $s=0.99$ ，阳极和阴极流道出口设置为压力出口，工作温度为 353.15K，工作压力为 1atm。

利用商业软件 COMSOL Multiphysics 建立并求解了 PEMWE 数值模型。控制方程采用有限元方法求解。使用结构化六面体网格对计算域进行网格划分，变量的相对残差设置为 1×10^{-5} 。为验证网格独立性，分别计算了四组不同网格下，工作电压 V_{cell} 为 2.1V 时系统的平均电流密度，结果如图 3 所示。网格数 10 万与 12 万相比，两者的电流密度的相对误差仅为 0.028%，考虑计算精度及耗时，最终选用 10 万的网格模型。为了验证研究中所建立数值模型的准确性，在相同工作条件下将获得的模拟结果与 Majasan^[14]等人的实验极化曲线进行对比。如图 4 所示，最大误差约为 4.2%，模拟结果与实验数据呈现出良好的一致性，表明数值模型具有足够的可靠性。

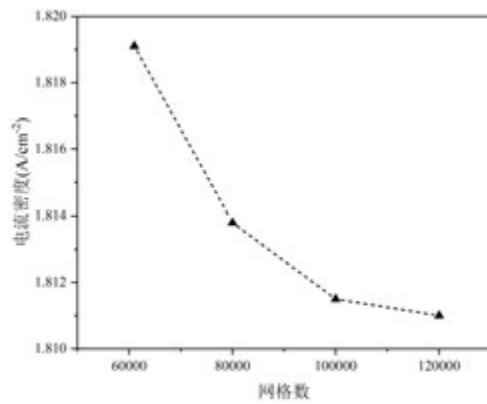


图3 网格独立性验证

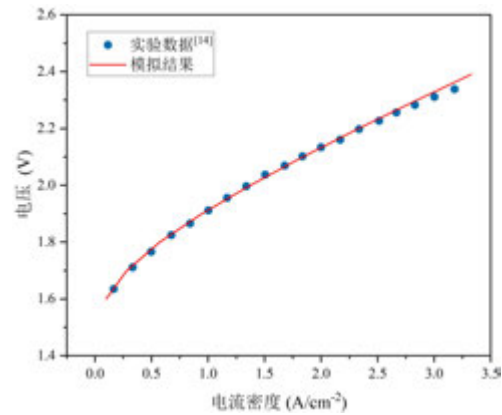


图4 模型验证

2. 结果与讨论

为了更直观地了解电解槽运行过程传质分布特性，给出工作电压 2.0 V 下的液体饱和度云图。如图 4 所示，展示了电解槽 X 方向对称轴截面的以及三个截面 Y=5mm、25mm 和 45mm 的分布。可以发现催化层区域液体饱和度最小，其次是气体扩散层，流道最大，这是因为在阳极催化层会发生电化学反应消耗水，产生氧气。氧气通过阳极气体扩散层扩散到阳极流道中，并被水流冲走，阴极氢气也是类似的，所以均沿流动方向液体饱和度减小，在靠近出口的催化层区域液体饱和度最小。同时由于气泡更难从肋下的多孔区域排出，肋下的气体扩散层区域中的液体饱和度小于与流道相连的气体扩散层区域。

电解槽不同区域在不同电压下的平均液体饱和度如图 5 所示，可以发现平均液体饱

和度随着电压的升高而减小，这是因为随着电压的升高，电流增加，电化学反应速率增大，产生的气体增多，气体覆盖催化剂的活性位点并限制水的进入，削弱电化学反应，导致一定的电流密度需要更高的电压。其次在相同电压下阳极的液体饱和度要小于阴极，阳极催化层液体饱和度最小，这是因为阳极与阴极相比不仅产生气体也会消耗水。随着电压从 1.6 V 增加到 2.4 V，阳极催化层的液态水饱和度从 0.83 急剧下降到 0.46。这说明阳极催化层中气泡覆盖催化剂的活性位点的程度最强，加强阳极催化层中气泡的排出能提高 PEMWE 的性能。

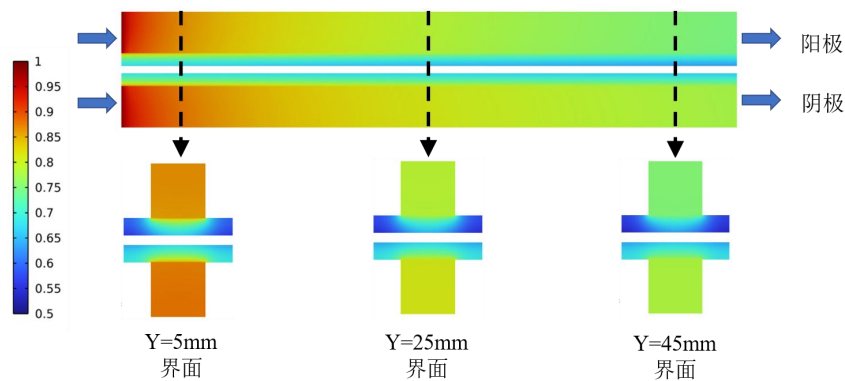


图 5 不同截面液体饱和度分布

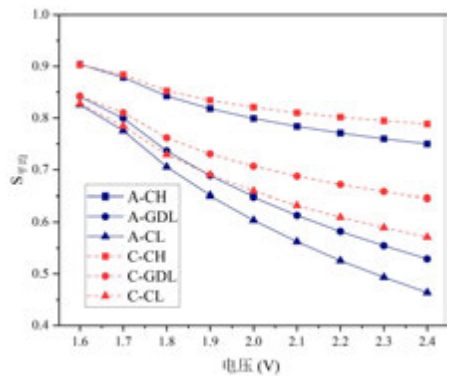


图 6 电解槽不同区域在不同电压下的平均液体饱和度

水蒸气的摩尔分数在沿流动方向（Y 方向）上变化不大，因此仅给出 Y=25mm 截面处水蒸气摩尔分数云图，如图 6 所示，可以发现水蒸气摩尔分数从流道到气体扩散层再到催化层依次减少，且变化主要集中在催化层附近。这是因为氧气/氢气在催化层产生，此处气相压强最大，水的蒸发最终使气相中水蒸气分压接近水蒸汽的饱和压力，气相压强越大，达到饱和压力分压所需摩尔分数越小，因此会形成如图所示的分布特征。

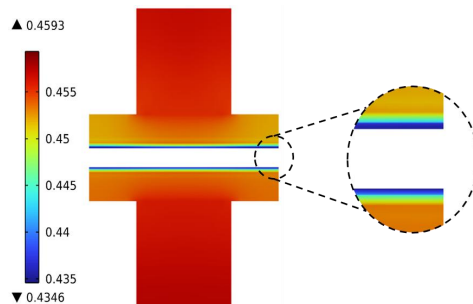


图7 电压 2V 下 Y=25mm 截面水蒸气摩尔分数分布

不同区域在不同电压下的平均水蒸气摩尔分数如图 7 所示，水蒸气摩尔分数随着电压的升高而降低。这是由于电压增大，催化层中产生的氢气/氧气更多，相对的水蒸气摩尔分数就会减少。其次在相同电压下，阳极的水蒸气摩尔分数要略小于阴极，阳极催化层的水蒸气摩尔分数最小。这与液体饱和度的变化趋势类似。水蒸气摩尔分数的变化会影响气相混合物的物性参数，从而影响液体饱和度的大小。如图 8 所示，对比了本数值模型和忽略水蒸气影响模型的阳极催化层液体饱和度随电压的变化情况，可以发现忽略水的蒸发会高估了阳极催化层的液体饱和度，且随着工作电压增大，差距越来越明显。

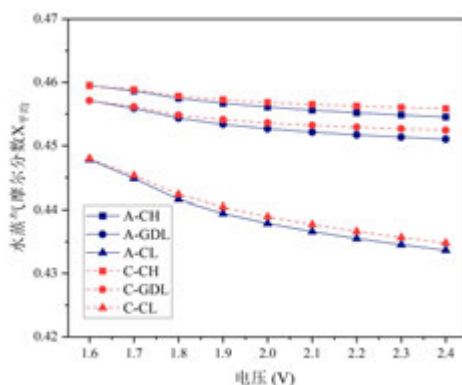


图 8 电解槽不同区域在不同电压下的平均水蒸气摩尔分数

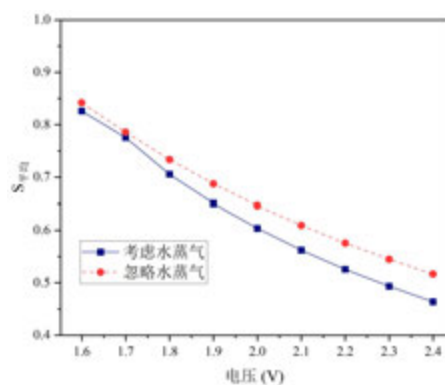


图 9 水蒸气对 A-CL 平均液体饱和度的影响

3. 结论

本研究提出了一个质子交换膜水电解槽（PEMWE）的稳态、两相、三维模型，与先前的模型相比，主要考虑了水蒸气对传质特性的影响，探讨了液态水和水蒸气的空间分布特征，讨论了水蒸气对液体饱和度的影响以及工作电压对电解槽传质的影响，主要结论如下：

液体饱和度沿流动方向减小，且从催化层到气体扩散层再到流道依次递减，肋下气体扩散层区域的液体饱和度小于靠近流道的气体扩散层区域；水蒸气摩尔分数沿流动方向无明显变化，但从流道到气体扩散层再到流道依次递减；随工作电压的增大，液体饱和度和水蒸气摩尔分数均减少；忽略水的蒸发会高估阳极催化层的液体饱和度。

参考文献

- [1] Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(3):390-394.
- [2] S.M Saba, M Müller, Robinius M, et al. The investment costs of electrolysis - A comparison of cost studies from the past 30 years[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(3):1209-1223.
- [3] Olivier P, Bourasseau C, Bouamama P B. Low-temperature electrolysis system modelling: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 78:280-300.
- [4] Pablo A. García-Salaberri. 1D two-phase, non-isothermal modeling of a proton exchange membrane water electrolyzer: An optimization perspective[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 521:230915.
- [5] Chen Q, Wang Y, Yang F, et al. Two-dimensional multi-physics modeling of porous transport layer in polymer electrolyte membrane electrolyzer for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58).
- [6] Toghyani S, Afshari E, Baniasadi E, Metal foams as flow distributors in comparison with serpentine and parallel flow fields in proton exchange membrane electrolyzer cells[J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 290: 506–519.
- [7] Olesen A C, Carsten Rømer, Søren Knudsen Kær. A numerical study of the gas-liquid, two-phase flow maldistribution in the anode of a high pressure PEM water electrolysis cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(1):52-68.
- [8] Wu L, Zhang G, Xie B. Integration of the detailed channel two-phase flow into three-dimensional multi-phase simulation of proton exchange membrane electrolyzer cell[J]. *International Journal of Green Energy*, 2021, 18(6):541-555.
- [9] Jiang Y, Li Y, Ding Y, et al. Simulation and experiment study on two-phase flow characteristics of proton exchange membrane electrolysis cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 553:232303.
- [10] Maier M, Smith K, et. al. Mass transport in PEM water electrolyzers: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(1):30-56.
- [11] Xing L, Du S, Chen R, et al. Anode partial flooding modelling of proton exchange membrane fuel cells: Model development and validation[J]. *Energy*, 2016, 96:80-95.
- [12] Guo H, Guo Q, Ye F, et.al. Three-dimensional two-phase simulation of a unitized regenerative fuel cell during mode switching from electrolytic cell to fuel cell[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 195:989-1003.
- [13] Wu H, Li X, Berg P. On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(27):6913-6927.
- [14] Majasan J O, Cho J I S, Dedigama I, et al. Two-phase flow behaviour and performance of polymer electrolyte membrane electrolyzers: Electrochemical and optical characterisation. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 15659–15672.

各向异性泡沫金属复合相变材料熔化特性研究

聂昌达^{1,2,3}, 郭含悦^{1,2,3}, 刘新健^{1,2,3}, 饶中浩^{1,2,3}

(¹河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)

(²河北工业大学先进储能技术与装备河北省工程研究中心, 天津 300401)

(³河北工业大学河北省热能科技与能源清洁利用重点实验室, 天津 300401)

(Tel: 022-60435784, Email: 2021101@hebut.edu.cn)

摘要：固液相变储热能有效解决可再生能源时空分布不均导致利用率低的问题，但相变材料低的导热系数限制其储/放热速率。本文利用数值计算方法对各向异性泡沫金属复合相变材料的储热特性进行研究，分析了不同平均孔隙率下孔隙率沿高度和厚度方向变化时相变材料的熔化特性。结果表明，孔隙率沿厚度增加时具有最优的强化性能，比均匀孔隙率缩短了 18% 熔化时间。当孔隙率沿高度方向增加时，熔化时间随孔隙率变化率的增大和孔密度的降低而减少。

关键词：相变材料；泡沫金属；熔化特性；孔隙率线性变化；孔密度¹

0 引言

储热技术能够克服能源在转换与利用过程中的间歇性、空间分散性和强度不稳定性等问题，对实现“双碳”战略和优化能源结构起着重要作用。相变材料(Phase Change Material, PCM)具有较高的储能密度和近似恒温的储热过程，加之廉价且丰富的材料资源，使得采用相变材料的潜热储能技术极具应用潜力。然而，相变材料较低的导热系数极大影响了系统储热和放热性能，因此提升相变材料的蓄热能力成为了发展潜热储能技术的关键环节^[1]。

目前提高相变材料蓄热性能的措施主要有封装、引入高导热填料（如纳米颗粒、热管和泡沫金属等）和增添翅片等，其中泡沫金属(Metal Foam, MF)具有低密度、高导热性和高比表面积等优点，其与相变材料的复合得到了广泛研究。Huang 等^[2]通过实验和数值研究表明，随着 MF 孔隙率的降低，PCM 的熔化速度加快。Tian 等^[3]基于两方程非平衡传热模型分析不同的泡沫金属模型时也得到了同样的结论。Lafdi 等^[4]开展了大量不同孔隙率下复合材料传热性能的研究，结果表明低孔隙率 MF 嵌入 PCM 时传热效果明显增强，甚至可以达到纯 PCM 的 30 倍以上。Esapour 等^[5]研究了水平多管潜热储能系统中两种不同孔隙率的影响，结果表明，孔隙率为 90% 和 70% 的泡沫金属可使熔化总时间分别缩短 14% 和 55%。孔密度对 PCMs/MF 的熔化特性也有一定的影响，但尚未得出一致的结论。Li 等^[6]认为孔密度

对 PCMs/MF 导热性的影响不显著, 从实验结果来看, 不同孔密度下 PCM 的熔化速率几乎相等。Iasiello 等^[7]进行了不同泡沫铝孔隙率和孔密度下其与 PCM 复合的实验, 结果表明孔隙率的降低大大缩短了熔化时间, 但孔密度无关紧要。Xiao 等^[8]分别将石蜡与孔密度为 5、10、25 PPI 的泡沫铜复合, 复合材料对应的热导率是纯石蜡的 12.9、14.2、13.0 倍。即在保持相同孔隙率情况下, 孔径的变化基本不会对传热性能产生影响。然而, 与上述观点相反, 杨振等^[9]基于泡沫金属导热形状因子 m 的分析结果表明, 孔密度对泡沫金属的导热效果亦有重要影响。Ren 等^[10]发现当孔径从 1.25 mm 减小到 1 mm 和 0.75 mm 时, 平均熔化分数分别增加了 12.76%和 25.14%, 强化效果显著提高。

Vijay 等^[11]对实际的 MF 结构进行了几何表征, 他们表示在使用泡沫金属时, 必须考虑各向异性特性的影响。Yu 等^[12]研究了两种孔隙几何的各向异性性质, 发现在增强热能储存装置的热性能方面明显优于各向同性多孔介质。Yang 等^[13]通过对 PCMs/MF 复合材料的储能密度和固-液界面的位置等参数进行研究, 他们发现与均质泡沫金属相比, 梯度泡沫金属可以提高熔化速率, 有效强化传热效果。Li 等^[14]对泡沫金属的孔密度进行了局部优化和梯度优化, 研究发现增大顶部区域的孔隙密度有利于加速整个熔化过程。Wang 等^[15]对 MF 的非均匀孔隙率进行了探究, 结果表明泡沫金属气孔的不均匀排列改善了局部的换热性能, 从而使整体的传热效果得以提升。Ghalambaz 等^[16]研究了非均质参数和角度对复合材料熔化速度的影响, 结果表明, 对于固定重量的泡沫, 非均匀泡沫金属比均质泡沫金属可缩短 11% 的熔化时间。Liu 等^[17]在垂直壳管形状的潜热储能系统装置中使用了几层不同孔隙率的 MF, 研究结果显示优化后的结构可使 PCM 熔化速度提高 10.9%。

目前对各向异性泡沫金属复合相变材料的研究不够完善, 且关于孔密度的影响仍需进一步探究。针对上述问题, 本文基于無孔法和多孔介质模型, 对泡沫金属孔隙率沿高度、厚度方向线性变化、不同平均孔隙率和孔密度下相变材料的熔化性能进行了探究。这为潜热储能技术的进一步发展提供了理论支撑。

1 模型建立与模型验证

1.1 几何模型

图 1 所示为本文所研究相变储热系统的几何模型, 是 $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 的二维矩形腔体,

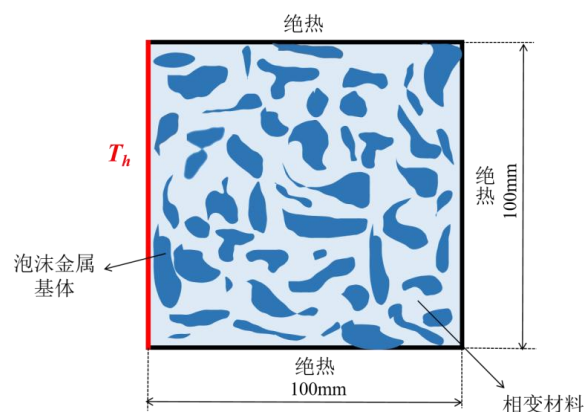


图 1 几何模型示意图

Fig. 1 Physical model diagram

腔体的左壁保持恒定温度 350 K，其余壁面均为绝热壁面，腔内填充了物性如表 1 所列的泡沫铜/石蜡复合材料，其初始温度设置为 287 K。

表 1 相变材料和泡沫金属的物性参数^[18]

Table 1 Physical property parameters of phase change materials and metal foams ^[18]		
参数（单位）	石蜡	泡沫铜
密度（kg·m ⁻³ ）	785（固态）	8978
	890（液态）	
熔点（K）	325-335	—
比热容（J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ ）	2100	381
热导率（W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ ）	0.3	400
潜热（J·kg ⁻¹ ）	25000	—
热膨胀系数（K ⁻¹ ）	0.0003	—
动力粘度（kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ）	0.00324	—

1.2 数学模型

本文基于焓孔法对复合相变材料的熔化过程进行数值模拟，采用 Boussinesq 近似考虑液态相变材料的自然对流作用^[19]，采用局部非热平衡模型考虑相变材料与泡沫金属之间因温差引起的热交换。并考虑以下假设：

- (1) 液态相变材料流动为层流、非定常和不可压缩的流动；
- (2) 相变材料和泡沫金属的热物理性质不随温度变化；
- (3) 假定泡沫金属与相变材料之间的结构为自由连通的开孔结构；
- (4) 忽略泡沫金属与相变材料之间热辐射的影响。

质量守恒方程：

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

动量守恒方程：

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + A_{mush} \frac{(1-f)^2}{f^3 + \delta} v - \left(\frac{\mu}{K} + \frac{\rho C_i}{\sqrt{K}} |v| \right) v + \rho g \beta (T - T_m) \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + A_{mush} \frac{(1-f)^2}{f^3 + \delta} v - \left(\frac{\mu}{K} + \frac{\rho C_i}{\sqrt{K}} |v| \right) v + \rho g \beta (T - T_m) \quad (3)$$

式中， ρ 为密度，kg·m⁻³； μ 为动力粘度，kg·m⁻¹·s⁻¹； u 、 v 分别为 x 和 y 方向的速度，m·s⁻¹； p 为压力，Pa； A_{mush} 是糊状区常量，取值为10⁵ kg·m⁻³·s； δ 是防止分母为0的常数，取0.001； β 为热膨胀系数，K⁻¹； g 为重力，m·s⁻²； f 为相变材料液相体积分数：

相变材料能量方程：

$$\varepsilon(\rho_p)_{PCM} \left(\frac{\partial T_{PCM}}{\partial t} + u \frac{\partial T_{PCM}}{\partial x} + v \frac{\partial T_{PCM}}{\partial y} \right) = k_{e,PCM} \left(\frac{\partial^2 T_{PCM}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{PCM}}{\partial y^2} \right) + h_{sf} A_{sf} (T_{por} - T_{PCM}) - \varepsilon \rho L \frac{\partial f}{\partial t} \quad (4)$$

泡沫金属能量方程：

$$(1-\varepsilon)(\rho c_p)_{\text{por}} \left(\frac{\partial T_{\text{por}}}{\partial t} \right) = k_{e,\text{por}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{por}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{por}}}{\partial y^2} \right) - h_{sf} A_{sf} (T_{\text{por}} - T_{\text{PCM}}) \quad (5)$$

液态相变材料的有效导热系数 $k_{e,\text{PCM}}$ 和泡沫金属的有效导热系数 $k_{e,\text{por}}$ 采用 Boomsma 和 Poulikakos^[20]提出的公式进行计算:

$$k_{e,\text{PCM}} = \frac{\sqrt{2}}{2(M_A + M_B + M_C + M_D)} \Big|_{k_{\text{por}}=0} \quad (6)$$

$$k_{e,\text{por}} = \frac{\sqrt{2}}{2(M_A + M_B + M_C + M_D)} \Big|_{k_{\text{PCM}}=0} \quad (7)$$

其中

$$M_A = \frac{4\sigma}{(2e^2 + \pi\sigma(1-e))k_{\text{por}} + (4 - 2e^2 - \pi\sigma(1-e))k_{\text{PCM}}}$$

$$M_B = \frac{(e-2\sigma)^2}{(e-2\sigma)e^2k_{\text{por}} + (2e-4\sigma-(e-2\sigma)e^2)k_{\text{PCM}}}$$

$$M_C = \frac{(\sqrt{2}-2e)^2}{2\pi\sigma(1-2e\sqrt{2})k_{\text{por}} + 2(\sqrt{2}-2e-\pi\sigma^2(1-2e\sqrt{2}))k_{\text{PCM}}}$$

$$M_D = \frac{2e}{e^2k_{\text{por}} + (4-e^2)k_{\text{PCM}}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sqrt{2}(2-5/8e^3\sqrt{2}-2\varepsilon)}{\pi(3-4e\sqrt{2}-e)}} \quad \text{且} \quad e = 0.339$$

式中, ε, w, d_p 和 d_l 分别为泡沫铜的孔隙率、孔隙密度、孔径和骨架直径。

1.3 数值计算

采用 SIMPLE 算法求解动量方程中的压力-速度耦合问题, 压力采用 PRESTO! 方法进行离散, 动量和能量的控制方程通过二阶迎风差分格式进行离散。动量方程、能量方程的松弛因子分别设定为 0.9 和 1.0。连续性方程、动量方程和能量方程的残差收敛标准分别设置为 10^{-6} 、 10^{-6} 和 10^{-10} 。

1.4 模型验证与无关性验证

为了验证本文模型的有效性, 采用 Mahdi 等^[21]模拟的 PCM 的熔化过程与本文结果进行对比, 在他们的工作中, 多孔泡沫金属换热器由三个水平安装的同心管组成, 管长均为 500 mm, 内管和中管之间的环形空间用孔隙率为 0.98 的泡沫铜填充, RT82 作为相变材料填充泡沫铜的空隙, 初始温度为 300 K。液体分数随时间的变化曲线如图 2 所示, 结果表明, 液体分数的最大误差为 2.8%, 即该数值模型可用于后续的优化研究。

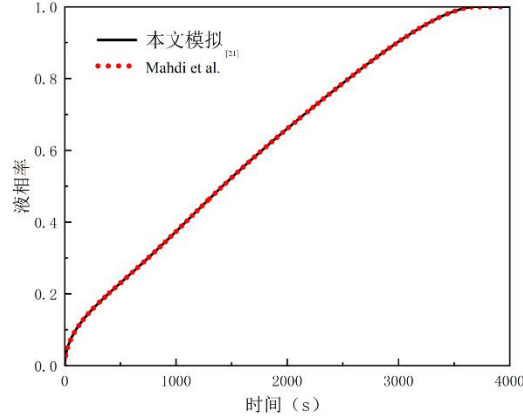


图2 本文模拟与 Mahdi 等^[21]的模拟结果比较

Fig. 2 The simulation results in this paper are compared with those of Mahdi et al. ^[21]

本文采用 10000、40000、111111 的网格来检测网格对计算结果的影响，图 3(a)给出了三种不同网格数量下模拟的液相率。结果发现，最大偏差小于 0.5%，为降低计算机功耗，模拟网格数量确定为 10000。在该网格数量下设置 0.5 s、0.05 s 和 0.01 s 三种不同的时间步长测试熔点分数随时间的变化情况，如图 3(b)所示。为了保证结果的准确性和减小计算负荷，选择 0.1 s 的时间步长，与 0.05 s 的时间步长相比，最大偏差小于 0.2%。

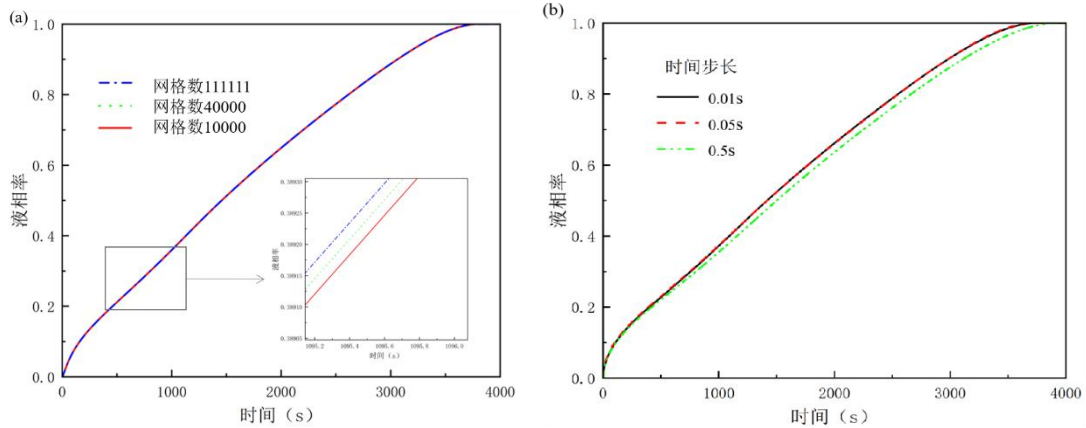


图3 网格大小与时间步长独立无关性研究

Fig. 3 Grid size and time step independence studies

2 结果与分析

2.1 孔隙率线性变化影响

2.1.1 孔隙率沿高度线性变化

图 4 为孔隙率沿高度 (y 轴, m) 线性变化时石蜡熔化过程中相界面的演化，孔隙率变化特征由 $\varepsilon = ay + b$ 表示，其中 a 、 b 均为常数，用以控制孔隙率的变化趋势和范围，各模型的平均孔隙率 $\bar{\varepsilon} = 0.92$ ，孔密度均为 10 PPI。可以看出，当孔隙率沿高度线性增加时系统的熔化速度最快，均质泡沫金属次之，孔隙率沿高度线性减小时速度最慢，且随着孔隙率变化率的增大这种强化/抑制效果更加显著。以孔隙率变化率 $n = 0.08$ 为例， $\varepsilon = 0.8y + 0.88$ 的复合材料在 $t = 3693$ s 时完全熔化，比 $\varepsilon = 0.92$ ， $\varepsilon = -0.8y + 0.96$ 的熔化时间分别缩短了 15.1%

和 18.3%。究其原因，是由于当孔隙率线性增加时，底部具有最高的导热系数和对流阻力，有利于热传导的进行；而顶部具有最低的对流阻力和导热系数，且泡沫金属占比最小，这将会给液态石蜡提供更多的流动空间，由此利于自然对流的进行。也就是说， ε 自下而上增加的模型既保证了区域底部更高效的导热，也促进了顶部自然对流的进行，进而使系统的传热效果最佳，且在熔化的最后阶段这种强化效果更加显著，特别是在区域的右下角部分。与 $\varepsilon = 0.8y + 0.88$ 相比， $\varepsilon = -0.8y + 0.96$ 则具有相反的变化梯度， ε 自下而上减小时顶部具有最高的对流阻力和热传导，底部导热率最低，此时两种主要的传热机制均不能有效地作用在储热单元内，最终导致更长的熔化时间。

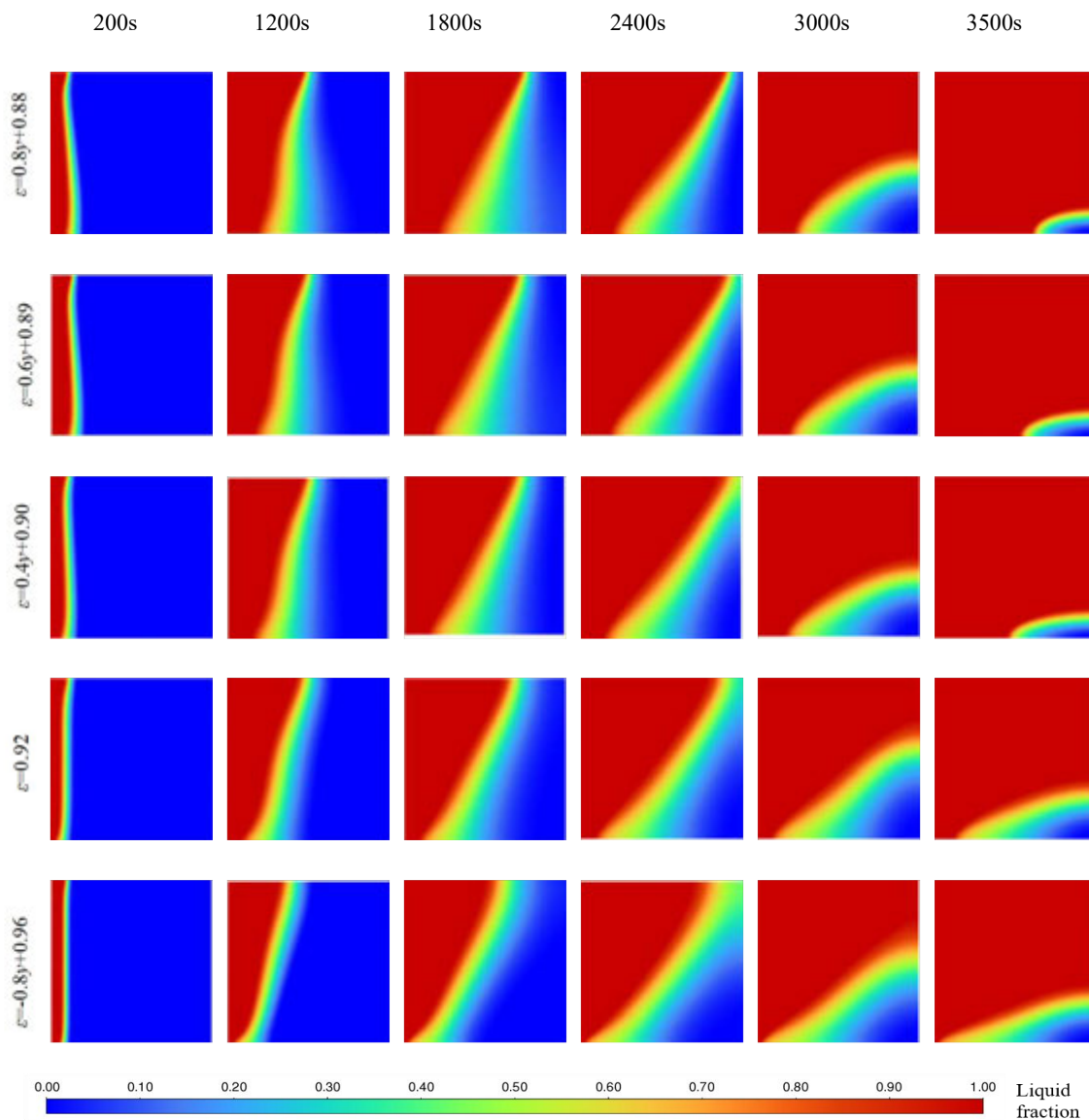


图 4 孔隙率沿高度线性变化 PCMs 固液界面的演化

Fig.4 Evolution of solid-liquid interface of PCMs with linearly changed porosity along height

图 5 显示在孔隙率沿高度以不同变化率增加的模型中，当 n 增大时，总体熔化时间缩短。 $n = 0.08$ 、 0.06 、 0.04 时的孔隙结构比均质孔隙结构相比，熔化速度分别提高了 15.1%、14.3% 和 11.4%，即当 n 值越大时，熔化速率越大。但是可以发现不同 n 值下模型的完全熔化时间

差异并不大，这是由于提高孔隙率增强热传导的同时也抑制了自然对流作用，最终区域内熔化特性的改善取决于两种传热机制间的平衡。此外，本文还监测了区域内点（50,15）和点（50,75）的温度变化，对比图 6 可知， $\varepsilon = 0.8y + 0.88$ 的复合材料内相邻两点温差最小，即孔隙率沿高度增加时温度均匀性也更好。

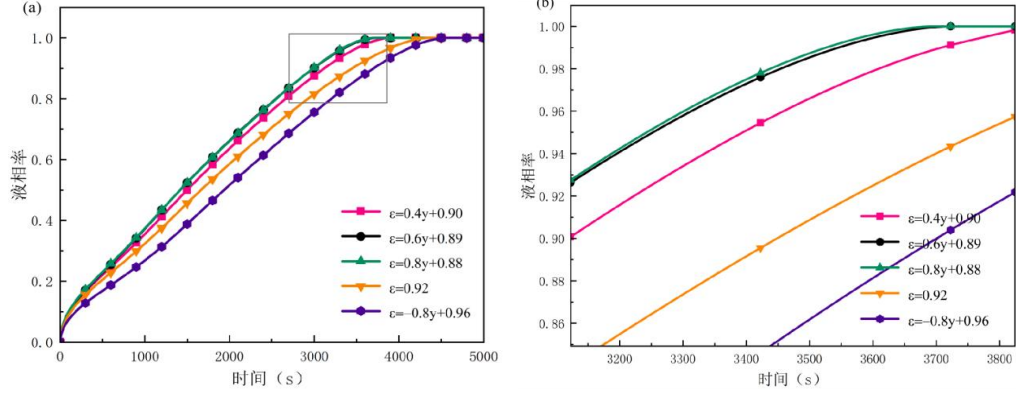


图 5 孔隙率沿高度线性变化 PCMs 液相分数曲线图（右图为局部放大图）

Fig. 5 Liquid phase fraction curve of PCMs with linearly changed porosity along height of MF (the partial enlarged picture is shown on the right)

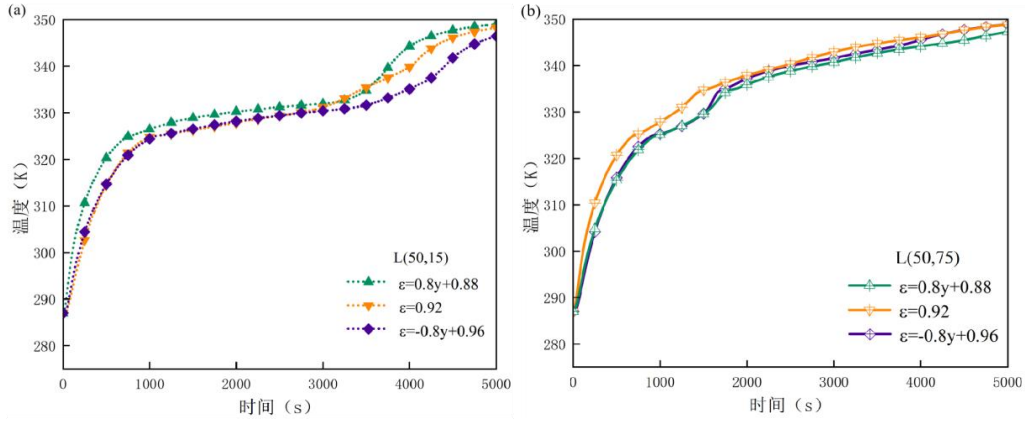


图 6 孔隙率沿高度线性变化 PCMs 的温度曲线图

Fig. 6 Temperature curve of PCM with linearly changed porosity along height

2.1.2 孔隙率沿厚度线性变化

该部分通过对比均质孔隙结构和孔隙率沿高度（y 轴，m）、厚度（x 轴，m）方向分别呈正、负梯度变化五种模型探究孔隙率沿厚度变化时相变材料的熔化性能。图 7 显示 ε 沿厚度正梯度变化的模型（PGPFx, positive gradient porosity foam in the x direction, $\varepsilon = 0.8x + 0.88$ ）熔化速度最快，熔化时间 $t = 3567$ s, ε 沿高度正梯度变化时（PGPFy, positive gradient porosity foam in the y direction, $\varepsilon = -0.8y + 0.96$ ）次之， ε 沿厚度负梯度变化的模型（NGPFx, negative gradient porosity foam in the x direction, $\varepsilon = -0.8x + 0.96$ ）熔化所需时间最长，是 PGPFx 熔化时长的 1.3 倍。PGPFx 在左侧热源处孔隙率最低，导热效果最好，因此与其他四种多孔结构相比，熔化初期 PGPFx 便表现出了显著性的优势。尽管在相变过程的最后阶段，PGPFy 相比于 PGPFx 具有更低的孔隙率，即具有更高的导热系数，但整体熔化速度仍是 PGPFx

最快。与 PGPFX 相比，NGPFX 孔隙率梯度方向完全相反，在热源处有最低的孔隙率，导热效果也最差，在这种情况下，低导热率阻止了热量向相变材料固体区的传播，所以尽管 NGPFX 有最小的对流阻力，其总熔化时间仍是最长的，这一点也说明了在热源附近呈现高导热性的重要性。[22]

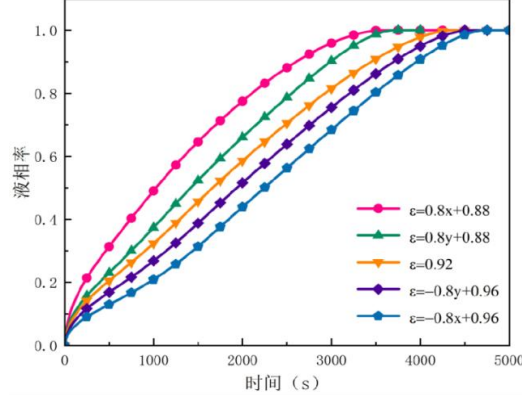


图 7 孔隙率沿厚度方向变化 PCMs 液相分数曲线图

Fig. 7 Liquid phase fraction curve of PCMs with linearly changed porosity along thickness t

2.2 平均孔隙率影响

该部分以 $n = 0.88$ ， $w = 10$ PPI 的模型在平均孔隙率为 0.88、0.92 和 0.94 下相变材料的熔化特性进行探究。平均孔隙率是指泡沫金属孔隙所占的体积与总体积之比，它的大小直接关系着相变材料的占比。如图 8 所示，当 $\bar{\varepsilon} = 0.88$ 时 PCM 的体积比 $\bar{\varepsilon} = 0.92$ 、 $\bar{\varepsilon} = 0.94$ 时分别仅减小了 4.5% 和 6.8%，而熔化时间却可以缩短 33.8% 和 46.8%。孔隙率越高，PCM 占比越大，系统的储能能力也就更好，但过多的 PCM 会明显降低复合材料的导热系数，还会减小泡沫金属的纤维直径，即具有更小的传热面积，因此平均孔隙率越高时熔化过程进行得越慢。这在图 3-6 中亦有所体现，无论是点 (50,15) 还是 (50,75)，均是在 $\bar{\varepsilon} = 0.88$ 时升温最快， $\bar{\varepsilon} = 0.92$ 时次之， $\bar{\varepsilon} = 0.94$ 时耗时最长。当点 (50,15) 温度达到 340 K 时，孔隙结构为 $\varepsilon = 0.8y + 0.90$ 的模型用时 4281 s，分别比 $\varepsilon = 0.8y + 0.88$ 、 $\varepsilon = 0.8y + 0.84$ 多 823.5 s 和 2001.5 s，其他点也表现为同样的趋势。

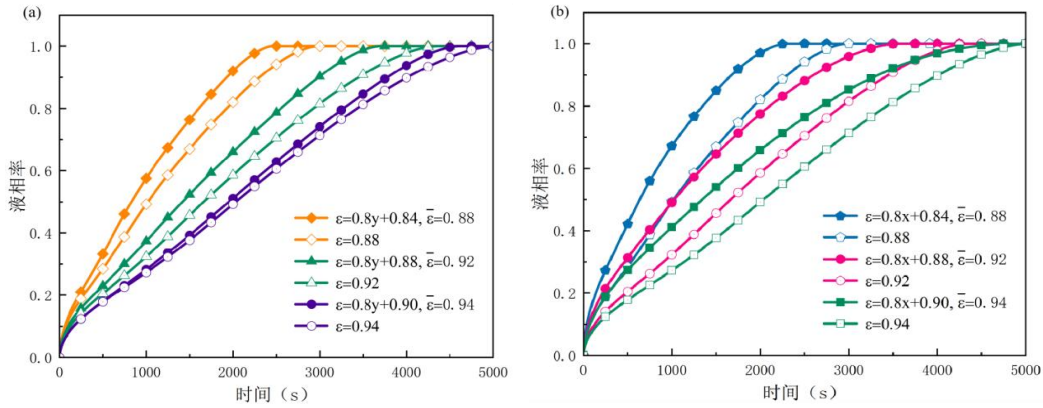


图 8 不同平均孔隙率下 PCMs 液相分数曲线图

Fig. 8 Liquid phase fraction curve of PCMs under different average porosity

此外,对比不同孔隙率下各点的温度分布发现,平均孔隙率越低时温度分布更均匀,从而使区域顶部和底部的熔化过程更加同步。但孔隙率越低,系统储能能力越差,因此可以考虑优化高孔隙率泡沫金属的结构来缓解温度分布的不均匀性。

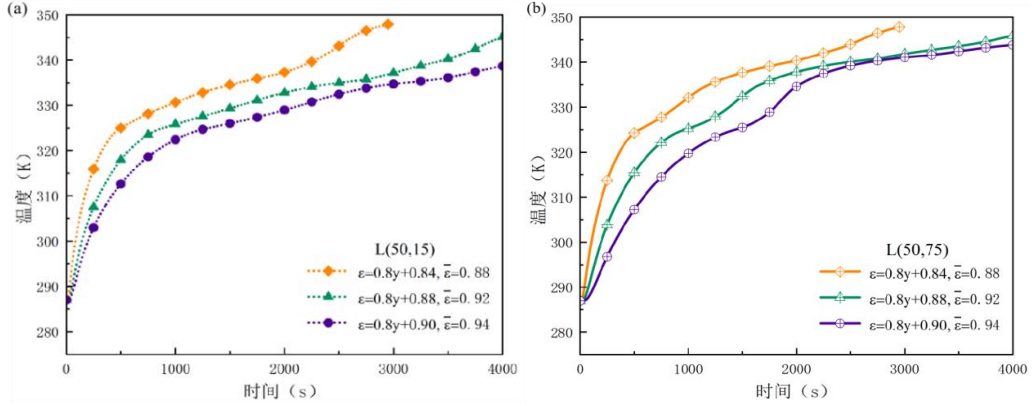


图 9 不同平均孔隙率下 PCMs 温度曲线图

Fig. 9 Temperature curve of PCMs with metal foam under different average porosities

2.3 孔密度影响

图 10 是孔密度 w 分别为 5、15 和 20 PPI 时复合材料液相分数曲线图。图示可以看出,随着孔密度的增大,PCM 的熔化速度逐渐减小,但大孔密度结构的熔化速度并非一直落后。以热传导为主熔化初期, $w = 20$ PPI 的孔隙结构表现出了显著的优势,这是因为大的 w 增加了泡沫金属的比表面积,强化了其传热性能;而当自然对流占据主导时,较小的孔径会降低渗透率,限制液态石蜡的流动,进而抑制了对流热交换,因此 $w = 5$ PPI 的模型熔化速度逐渐加快并有最短的总熔化时间。这表明孔密度的大小对相变过程影响的好坏是热传导与自然对流相互竞争的结果。此外,由表 2 发现当 $w = 5$ 、15 和 20 PPI 时,相比于 $\bar{\varepsilon} = 0.92$ 的模型, $\bar{\varepsilon} = 0.88$ 的模型的完全熔化时间分别缩短了 32.1%、40.4%和 42.7%,即在孔密度较高的情况下,孔隙率的影响才更为明显。

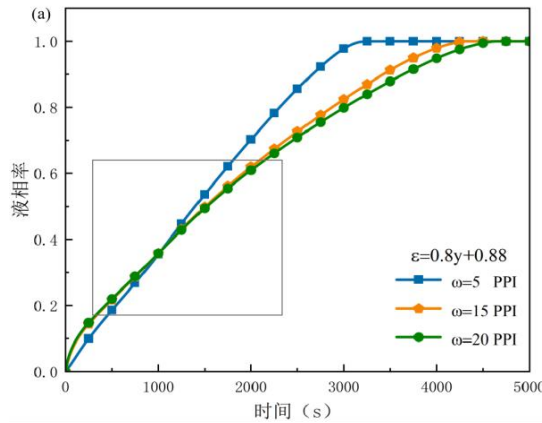


图 10 不同孔密度下 PCMs 的液相分数曲线图

Fig. 10 Liquid phase fraction curve of PCMs at different pore densities at $\varepsilon = 0.8y + 0.88$

图 11 给出了两种平均孔隙率 ($\bar{\varepsilon} = 0.88$ 、 $\bar{\varepsilon} = 0.92$) 和两种孔密度 ($w = 5$ 、20 PPI) 下复合相变材料区域内所取点的温度变化情况。对比图 11(a)-(b)或(c)-(d)可知,随着孔隙尺寸

的减小，石蜡与其周围铜骨架之间的温度差显著减小，也就是说，小孔隙虽具有较慢的熔化速度，但温度均匀性更好。对比图 11(a)-(d)可知，当孔隙率由 0.92 降低至 0.88 时，有效导热系数的增加对总热阻的减小程度在 $w = 20$ PPI 时明显大于 $w = 5$ PPI，因此相较于 $w = 5$ PPI，降低孔隙率对 $w = 20$ PPI 模型的温度均匀性的改善效果更明显，这也印证了孔隙率的变化在高孔密度情况下更显著的观点。

表 2 不同孔隙率、孔密度下储热单元的总熔化时间

Table 2 The total melting time of heat storage unit under different porosities and pore densities

孔密度 (PPI)	平均孔隙率	孔隙率变化特征	熔化时间 (s)	节约时间
5	0.92	$\varepsilon = 0.8y + 0.88$	3238	—
	0.88	$\varepsilon = 0.8y + 0.84$	2200	32.1%
15	0.92	$\varepsilon = 0.8y + 0.88$	4322.5	—
	0.88	$\varepsilon = 0.8y + 0.84$	2573	40.4%
20	0.92	$\varepsilon = 0.8y + 0.88$	4632	—
	0.88	$\varepsilon = 0.8y + 0.84$	2655.5	42.7%

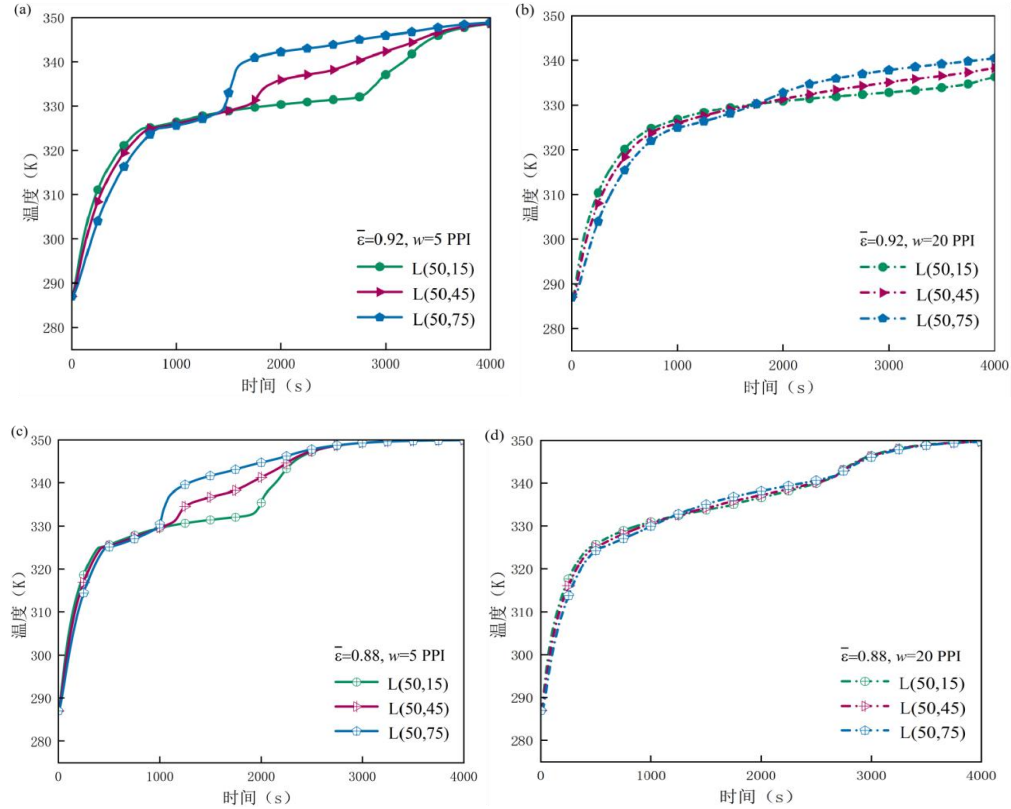


图 11 不同平均孔隙率、孔密度下 PCMs 温度变化曲线图

Fig. 11 Temperature curve of PCMs with metal foam under different porosities and pore densities

3 结论

本文基于焓孔法对泡沫金属复合相变材料的熔化过程进行数值模拟，分析了各向异性泡沫金属的强化相变材料熔化特性，主要结论如下：

(1) 当孔隙率沿高度线性变化时，孔隙率自下而上增加的结构具有最佳的熔化性能，且这种强化效果会孔隙率变化率的增大而增大，此外，该种结构的温度均匀效果也最好。

(2) 当孔隙率沿厚度、高度方向变化时, 沿厚度方向增加的泡沫金属具有最优的强化性能, 相比于均质孔隙结构熔化时间缩短了 18%。

(3) 平均孔隙率越小, 熔化速度越快, 但储能能力和均温效果较差; 改变孔密度时, 孔密度越小系统熔化速度越快, 孔密度越大温度均匀性越好。此外, 还发现在孔密度较高时, 孔隙率变化对系统的影响才更为明显。

参考文献

- [1] 郭绍振, 肖光明, 张楠, 等. 基于复合相变材料的梯级组合蓄热特性研究[J]. 制冷学报, 2020, 41(3):140—146.
- [2] Huang X, Sun C, Chen Z, Han Y. Experimental and numerical studies on melting process of phase change materials(PCM)s embedded in open-cells metal foams[J]. Therm. Sci. 170 (2021) 107151.
- [3] Yang T, Zhao CY. A numerical investigation of heat transfer in phase change materials(PCM)s embedded in porous metals[J]. Energy, 2011, 36(9): 5539—5546.
- [4] Lafdi K, Mesalhy O, Shaikh S. Experimental study on the influence of foam porosity and pore size on the melting of phase change materials[J]. Appl Phys 2007;102.
- [5] Esapour M, Hamzehnezhad A, Darzi AA, Jourabian M. Melting and solidification of PCM embedded in porous metal foam in horizontal multi-tube heat storage system[J]. Energy Convers Manage 2018;171:398—410.
- [6] Li WQ, Qu ZG, He YL, Tao WQ. Experimental and numerical studies on melting phase change heat transfer in open-cell metallic foams filled with paraffin[J]. Appl Therm Eng 2012;37:1—9.
- [7] Marcello Iasiello, Mauro Mameli, Sauro Filippeschi, Nicola Bianco. Metal foam/PCM melting evolution analysis: Orientation and morphology effects[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 116:572, 59-4311.
- [8] Xiao X, Zhang P, Li M. Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2014, 81: 94—105.
- [9] 杨振, 姚元鹏, 吴慧英. 基于导热形状因子的泡沫金属导热特性分析[J]. 化工学报, 2021, 72(03):1295-1301.
Yang Zhen, YAO Yuanpeng, WU Huiying. Thermal conductivity Characteristics of foam metal based on thermal conductivity shape factor [J]. Acta Chemologica Sinica, 2021, 72(03):1295-1301.
- [10] Ren Q, Meng F, Guo P. A comparative study of PCM melting process in a heat pipe assisted LHTE-S unit enhanced with nanoparticles and metal foams by immersed boundary-lattice Boltzmann method at pore-scale[J]. Heat Mass Trans 2018;121:1214—28.
- [11] Vijay D, Goetze P, Wulf R, Gross U. Homogenized and pore scale analyses of forced convection through open cell foams[J]. Heat Mass Transf. 123 (2018) 787-804.
- [12] Yu P, Wang Y, Ji R, Wang H, Bai J. Pore-scale numerical study of flow characteristics in anisotropic metal foam with actual skeleton structure[J]. Int. Commun. Heat Mass Transf. 126 (2021) 105401.

- [13] Yang XH, Wu WB, Yang C, et al. Solidification of fluid saturated in open-cell metallic foams with graded morphologies[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 98.
- [14] Li H, Hu C, He Y, et al. Visualized-experimental investigation on the energy storage performance of PCM infiltrated in the metal foam with varying pore densities[J]. Energy, 2021, 237.
- [15] Wang Z, Wu J, Lei D, Liu H, Li J, Wu Z. Experimental study on latent thermal energy storage system with gradient porosity copper foam for mid-temperature solar energy application[J]. Appl Energy 2020; 261: 114472.
- [16] Ghalambaz Mehdi, Aljaghtham Mutabe, Chamkha Ali J, Abdullah Abdelkader, Mansir Ibrahim, Ghalambaz Mohammad. Mathematical modeling of heterogeneous metal foams for phase-change heat transfer enhancement of latent heat thermal energy storage units[J]. Applied Mathematical Modelling, 2023, 115.
- [17] Liu G, Xiao T, Guo J, Wei P, Yang X, Hooman K. Melting and solidification of phase change materials in metal foam filled thermal energy storage tank: evaluation on gradient in pore structure[J]. Appl. Therm. Eng. 212 (2022) 118564.
- [18] Zhang P, Meng ZN, Zhu H, Wang YL, Peng SP. Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam[J]. Appl Energy 2017; 185: 1971–83.
- [19] Zhu F, Hu X, Wang X, Zhang C, Gong X. Experimental and numerical investigation of the melting process of aluminum foam/paraffin composite with low porosity[J]. Numer Heat Tran, Part A: Applications 2020; 77(12): 998.
- [20] Boomsma K, Poulikakos D. On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam[J]. Heat Mass Transf 2001; 44: 827–36.
- [21] Mahdi JM, Nsofor EC. Melting enhancement in triplex-tube latent heat energy storage system using nanoparticles-metal foam combination[J]. Appl Energy 2017; 191: 22–34.
- [22] Ghahremannezhad A, Xu H, Salimpour M R, et al. Thermal performance analysis of phase change materials (PCMs) embedded in gradient porous metal foams[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 179: 115731.

3D 打印吸液芯反重力传热传质特性可视化研究

胡显锋, 胡成志*, 蔡勇, 王晖晖, 唐大伟*

(大连理工大学能源与动力学院 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连 116024)

(Tel:18940915979, Email: huchengzhi@dlut.edu.cn; dwtang@dlut.edu.cn)

摘要: 吸液芯的热质传递特性是影响环路热管性能的主要因素之一, 现有研究中的吸液芯存在孔隙尺度过大、结构不可控等不足, 导致可视化研究无法准确的观测到吸液芯的热质传递过程。本文通过 3D 打印技术设计并制备了 50 μm 、100 μm 、200 μm 孔径的结构有序性吸液芯, 并对其进行了反重力传热传质实验及可视化研究, 揭示了多孔吸液芯热质传递过程的三个阶段: (a) 低热流低传热阶段; (b) 中热流高传热阶段; (c) 临界热流阶段。并发现孔径越小的吸液芯具有越强的毛细力, 能够长时间维持相变界面高效传热状态, 同时具备了更强锁液能力, 保证了液体输运过程的稳定, 强化了传热能力。
关键词: 吸液芯, 3D 打印, 传热传质, 可视化, 环路热管

0 前言

环路热管是一种被动高效两相传热器件, 广泛应用于航空航天、电子设备散热和化工领域[1,2]。环路热管的运行原理是位于蒸发器内的液态工质吸热汽化, 产生的蒸汽通过气体管道进入冷凝器液化放热, 冷凝后的液态工质在吸液芯提供的毛细力驱动下流回补偿腔, 完成循环过程[3,4]。

吸液芯作为环路热管的核心组件, 是环路热管循环动力的主要来源和发生气液相变的主要场所[5,6]。因此, 吸液芯热质传递过程的研究对环路热管传热性能的优化具有重要指导意义[7,8]。现阶段, 一些学者对吸液芯与加热面接触处的液-气界面行为进行了可视化研究。Liao 等人通过使用高速相机成像系统对垂直二维多孔介质的相变传热进行研究, 观测到了多孔结构中孔隙尺度的气泡生长行为和两相区域的分布[9]。Mottet 等人对多孔结构内热量传递过程进行了数值分析, 并使用高清相机观测到了吸液芯被蒸汽侵入的情况[10]。Odagiri 等人使用红外热成像仪和高速相机对烧结吸液芯表面的气液界面进行了观测, 并研究了不同槽道宽度对传热过程的影响[11]。然而, 这些研究中采用的吸液芯存在孔隙尺度过大, 结构不可控等特点, 导致可视化研究无法准确全面的观测到吸液芯的热质传递过程。因此, 为了进一步探究吸液芯热质传递规律, 如吸液芯多孔结构孔径对相变界面处汽化区形成的影响和吸液芯内液体输运过程对吸液芯传热性能的影响等, 需要对微米级且结构可控的吸液芯的传热传质过程进行可视化研究。在本研究中,

基金项目: 国家自然科学基金 (52176058, 51806028, 51876027); 中央高校基本科研业务费 (DUT20JC21)

通过 3D 打印环氧树脂材料制备不同孔径的吸液芯，保证了芯体孔径、孔隙率的可控性和多孔结构的有序性[12]。使用高速相机对不同孔径吸液芯反重力传热传质过程进行可视化研究，揭示了吸液芯热质传递过程的三个阶段，并分别从传热和传质角度探究了小孔径吸液芯强化传热性能的原因。

1 实验系统与方法

1.1 实验系统

图 1 为吸液芯反重力蒸发实验装置的示意图。该实验装置模拟了环路热管的蒸发器，但是与环路热管蒸发器的区别是整个实验系统在非真空环境下进行，所以工质的相变点为常压下的相变点。吸液芯被放置在加热块和液池之间，在加热块的上方布置有加热片。当热量通过加热片被输送到吸液芯和加热块的接触面时，被毛细力反重力输送到加热面的液体相变吸热，产生的蒸汽通过蒸汽槽道释放到大气中。在加热块和吸液芯蒸汽槽道分别布置 T 型热电偶进行温度测量，T 型热电偶的精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。实验的工质采用去离子水，去离子水在大气压力下的沸点为 100°C 。实验在环境温度为 $27\pm 1^{\circ}\text{C}$ 和一个大气压下进行。如图 2 所示为实验系统的示意图，实验系统由反重力蒸发实验台、液罐、电源、数据采集仪、高速相机组成。实验中，随着热流密度逐渐增加，当加热块的温度骤然升高，热量不能再被耗散时，实验终止。

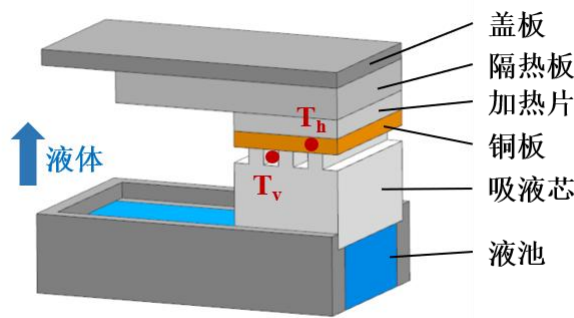


图 1 吸液芯反重力蒸发实验装置示意图

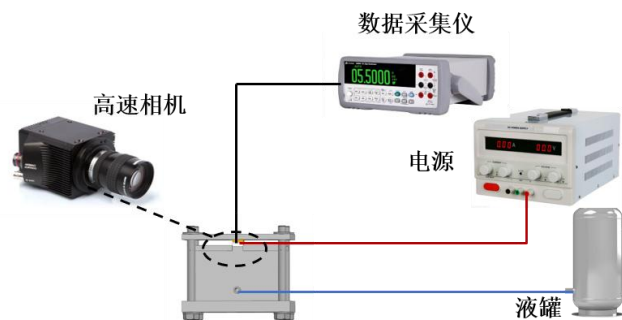


图 2 实验系统示意图

1.2 3D 打印吸液芯制备

环路热管的传热性能主要取决于吸液芯的结构参数，如平均孔径、孔隙率、热导率和渗透率。一般来说，性能优异的吸液芯需要合适的平均孔径、高孔隙率、高渗透率和

低热导率。这些参数也是由吸液芯的制造方法决定的，最常见的烧结吸液芯是由粉末烧结制成。烧结吸液芯的缺点是内部多孔结构的随机性和不可控性，即使两个烧结吸液芯由相同尺寸的粉末制备，并在相同的温度和时间条件下烧结，得到的吸液芯的结构参数也不相同。与烧结吸液芯不同的是，3D 打印吸液芯是利用激光束熔化吸液芯的材料，一层一层地构建。吸液芯的多孔结构是由三维图形软件设计，通过这种方式，吸液芯的多孔结构和相关参数可以得到控制，并实现结构的有序性从而避免了烧结吸液芯中常见的死角孔和封闭孔等问题。本研究中的 3D 打印吸液芯的边长为 10 mm，厚度为 6 mm，在吸液芯的表面加工有 1 mm×1 mm 的肋，吸液芯的材料为环氧树脂。3D 打印吸液芯是由方柱形成的三维立体单元，其结构柱体如图 3 所示。孔径是由两个结构柱体之间的距离决定，三个样品 A、B 和 C 的孔径分别为 200、100 和 50 μm ，三个吸液芯孔隙率均为 50%，详细尺寸参数在表 1 中。

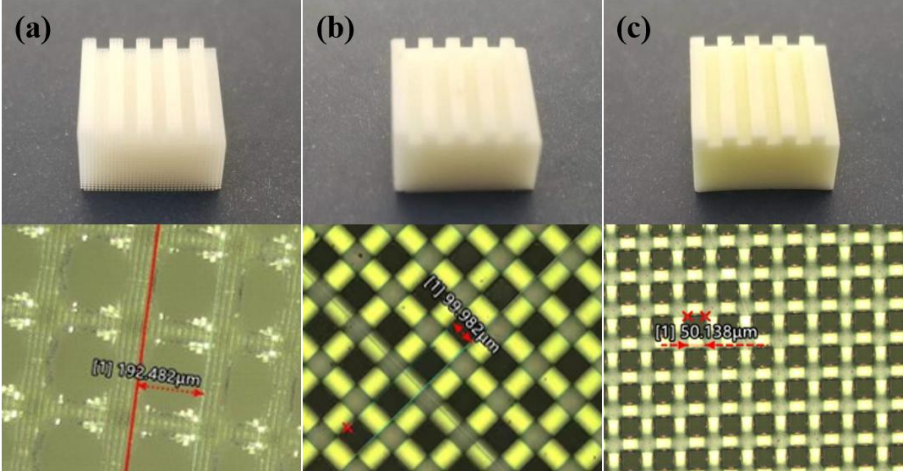


图 3 3D 打印吸液芯 (a) 200 μm 吸液芯, (b) 100 μm 吸液芯, (c) 50 μm 吸液芯

表 1 吸液芯尺寸参数

序号	孔径 (μm)	孔隙率
1	200	50%
2	100	50%
3	50	50%

2 实验结果及讨论

2.1 3D 打印吸液芯吸液速度对比

吸液芯的液体输运性能是影响环路热管蒸发器传热能力的关键因素，具备高毛细力和高渗透率的吸液芯可以快速的将液体供给到加热面，为相变传热提供基础。本实验中对孔径分别为 200 μm 、100 μm 和 50 μm 的吸液芯的吸液性能进行了测试，实验中通过电动微量注射器向吸液芯表面滴定 5 μl 的去离子水，通过高速相机记录吸液芯吸液过程，实验结果如图 4 所示。通过图 4 可以发现，三种吸液芯均具有良好的吸液能力，在液滴与吸液芯表面接触的瞬间被吸液芯提供的毛细力拉扯并快速流进芯体内部。其中，50 μm 孔径的吸液芯吸液速度最快，仅通过 51 ms 就将液滴全部吸收，而 200 μm 吸液芯吸液最

速度慢，需经过 266 ms 完成吸液过程。由 Laplace Young 方程可获得毛细力与吸液芯多孔结构孔径的关系：

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

式中 σ 为液体表面张力， θ 为液体与吸液芯接触角， r 为有效孔隙半径。可以得出，随着孔径的减小，吸液芯的毛细力逐渐提高。因为三种吸液芯均是通过 3D 打印制备，具有良好的孔连通性和结构有序性，所以三种吸液芯可以保证较高的渗透率。结合三种吸液芯的吸液能力可以发现，在保证较高渗透率的前提下，较小孔径的吸液芯可以提供更高的毛细力，有助于液体的输运。

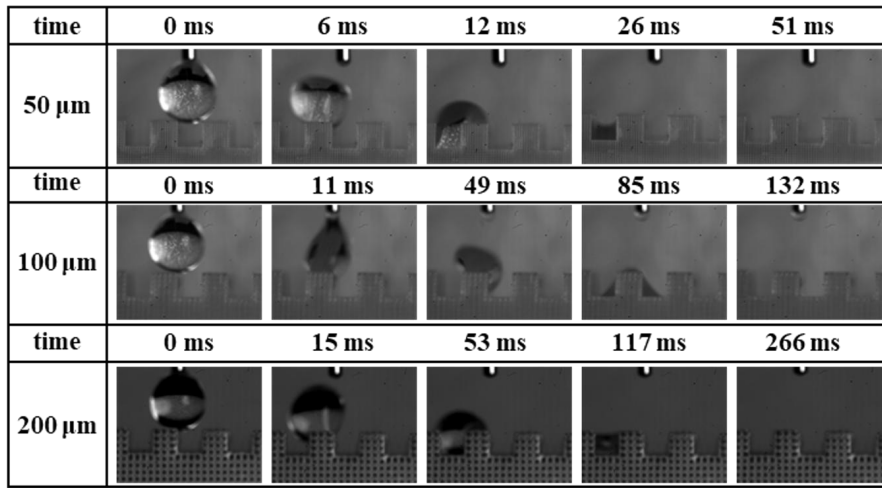


图 4 三种孔径吸液芯吸液速度图

2.2 加热块温度及传热系数

实验中热流密度通过公式（2）计算获得：

$$q = \frac{Q}{A} \quad (2)$$

公式（2）中的 Q 为电源提供给加热片的功率， A 为加热块与吸液芯的接触面积（1 cm×1 cm）。吸液芯蒸发器的传热系数通过公式（3）计算：

$$h_{ev} = \frac{q}{T_h - T_v} \quad (3)$$

其中 T_h 和 T_v 分别为加热块的温度和蒸汽槽道内蒸汽的温度。

三种吸液芯加热块温度和蒸汽温度随热流密度变化结果如图 5 所示，三种吸液芯加热块温度随热流密度的变化趋势相似。在较低热流密度时（热流密度低于 5 W/cm²），随着热流密度的增加，加热块的温度快速上升，此时蒸汽槽道内的蒸汽温度也表现出相同的上升趋势。这是因为去离子水的沸点为 100℃，在低热流密度时，加热面处的液体主要依靠蒸发相变进行传热，此时传热能力有限，所以随着热流密度的增加温度上升明显。在中等热流密度区间（热流密度高于 5 W/cm²）内，随着热流密度的增加，加热块的温

度上升较慢，蒸汽温度保持在 100℃ 附近。在此阶段加热面处的温度接近去离子水沸点，沸腾与蒸发同时进行，增强了吸液芯的传热能力，因此随着热流密度的增加加热块的温度上升变缓。当热流密度达到 25 W/cm² 时，200 μm 吸液芯的加热块温度骤然升高，说明吸液芯与加热面处的液体干涸，传热能力恶化，此时达到吸液芯的临界热流密度。由图 5 可以得出 100 μm 吸液芯的临界热流密度为 32 W/cm²，50 μm 吸液芯在热流密度高达 38 W/cm² 时仍未到达临界热流密度。说明随着孔径的减小，吸液芯的临界热流密度逐渐增大。

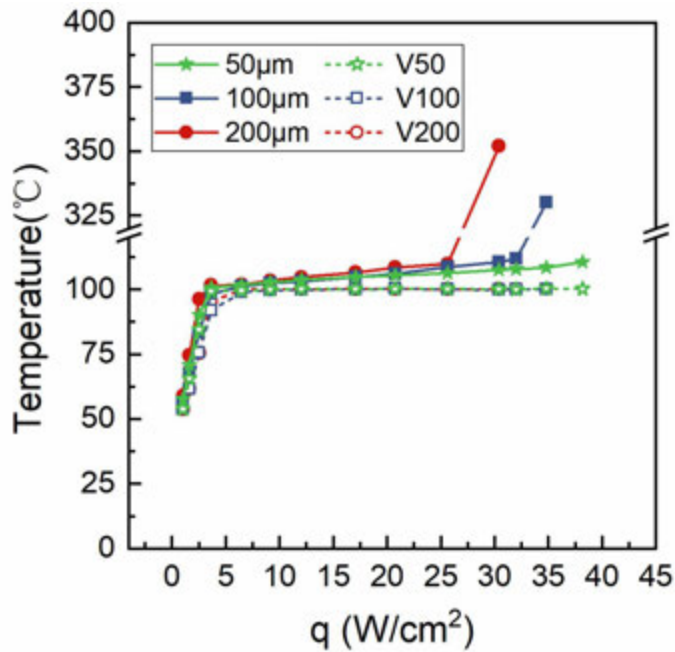


图 5 吸液芯加热块温度与蒸汽温度随热流密度变化图

图 6 为三种吸液芯传热系数随热流密度变化图，传热系数通过公式（3）计算可得。可以发现吸液芯传热系数随热流密度的增加可划分为三个阶段：（a）低热流密度阶段，加热面温度低于工质相变点，吸液芯的传热系数处于较低范围（低于 5×10^3 W/m²K）；（b）中热流密度阶段，加热面温度接近工质相变点，吸液芯的传热系数骤然升高并随着热流密度增加保持最佳换热系数（大于 3×10^4 W/m²K）；（c）高热流密度阶段，此时热流密度超过吸液芯临界热流密度，吸液芯传热系数快速降低，加热块温度骤升。其中，50 μm 吸液芯表现出最佳的传热性能，其在中热流密度阶段可以保持最高的传热系数为 4.2×10^4 W/m²K，并随着热流密度的增加保持稳定传热状态。100 μm 吸液芯在 6 W/cm² 至 32 W/cm² 的热流密度区间内保持较高的传热系数为 3.5×10^4 W/m²K，而 200 μm 吸液芯的最佳传热系数和临界热流密度均最低，分别为 2.6×10^4 W/m²K 和 25 W/cm²。

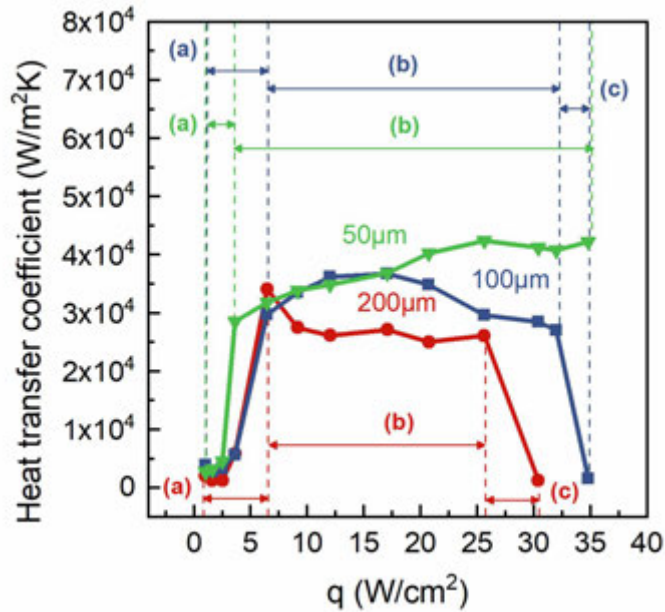


图6 吸液芯传热系数随热流密度变化图

2.3 吸液芯相变界面可视化研究

2.3.1 低热流密度阶段相变过程

因为 3D 打印吸液芯保证了吸液芯内多孔结构的连通性，所以在初始阶段吸液芯的蒸汽槽道内充满了液体。以 50 μm 吸液芯在 4.3 W/cm^2 热流密度下的相变过程为例，在低热流密度阶段，吸液芯相变过程可以分为两个过程：气泡产生过程和蒸汽逸出过程。图 7 (a) 所示为气泡产生过程，气泡首先在吸液芯、加热面与蒸汽槽道交界处产生并随着时间的增加逐渐增大。在 6ms 时，气泡达到最大尺寸后与其他气泡汇聚并从蒸汽槽道排出。图 7 (b) 中为蒸汽槽道内蒸汽逸出过程，当蒸汽槽道内蒸汽汇聚足够多时，蒸汽从槽道中逸出，导致蒸汽槽道表面液膜破裂，此时可以在吸液芯、加热面和蒸汽槽道交界处观测到明显的液桥。随着蒸汽逸出的结束，液体重新填满蒸汽槽道，完成整个过程。低热流密度下气泡产生逸出的过程与图 5 和图 6 中 (a) 阶段相对应，可视化观测结果证明了该阶段蒸发相变主导传热，此时加热面温度低于相变点温度且传热系数较低。

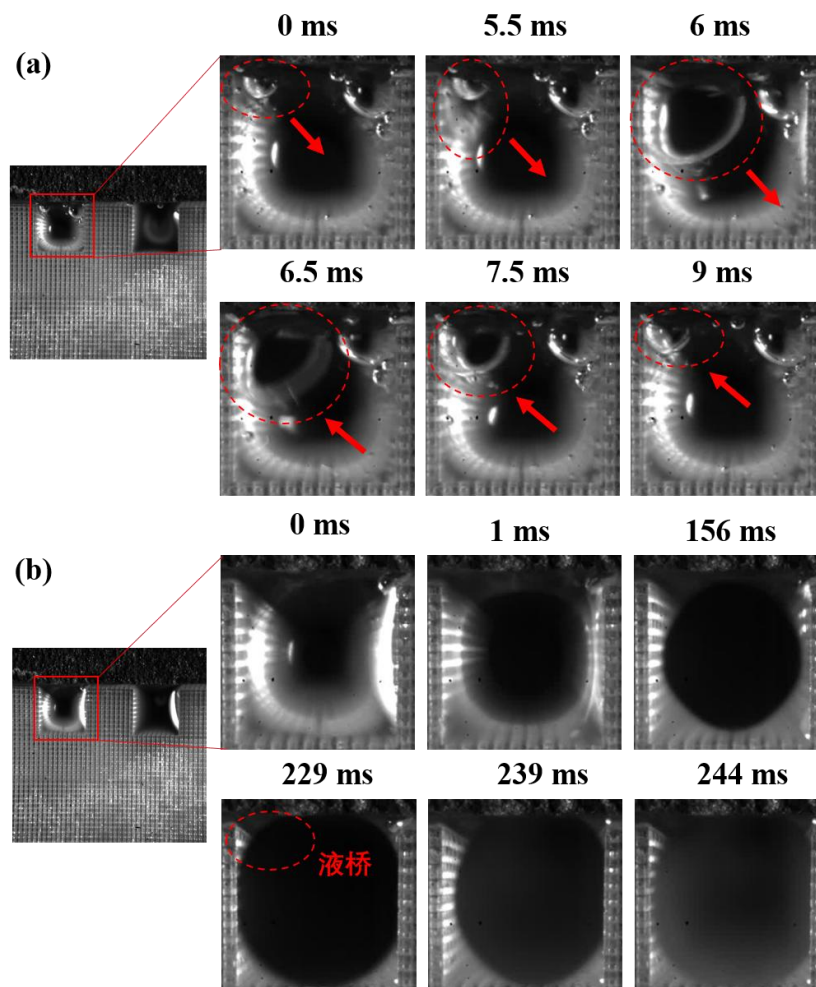


图 7.4.3 4.3 W/cm^2 热流密度下 $50 \mu\text{m}$ 吸液芯可视化过程 (a) 气泡产生过程, (b) 蒸汽从蒸汽槽道逸出过程

2.3.2 中热流密度阶段及高热流密度阶段相变过程

随着热流密度的增加, 吸液芯与加热面之间逐渐出现沸腾现象, 并在吸液芯、加热面和蒸汽槽道交界处出现明显的液桥。图 8 为吸液芯液桥随热流密度变化图, 可以观测到在中热流密度阶段吸液芯可以保持稳定的液桥, 与图 5 和图 6 中的 (b) 阶段相对应, 该阶段吸液芯可以保持最佳的传热系数, 这是因为此时沸腾和液桥处的薄液膜蒸发共同主导传热。随着热流密度的增加, 液桥的范围逐渐减小, 当液桥完全消失时表明此时吸液芯的毛细力不足以保证液体的及时输运, 加热面与吸液芯之间仅通过吸液芯骨架导热传递热量。结合图 5 和图 6 中的 (c) 阶段可知此时吸液芯达到临界热流密度, 传热系数快速下降。图 8 中对比了三种不同孔径吸液芯液桥大小随热流密度变化的趋势, 可以发现 $50 \mu\text{m}$ 吸液芯可以在 9 W/cm^2 至 38 W/cm^2 的较大热流密度范围内保持液桥的存在, 这是因为 $50 \mu\text{m}$ 吸液芯的高毛细力使液体稳定的输运到加热面, 保证了吸液芯高效的传热状态。而 $200 \mu\text{m}$ 吸液芯和 $100 \mu\text{m}$ 吸液芯分别在 25 W/cm^2 和 32 W/cm^2 热流密度时出现了液桥干涸的状态, 这说明随着热流密度的增加, 吸液芯的毛细力无法满足高热流密度

下液体的供给需求，导致液体蒸干，削弱了传热能力。

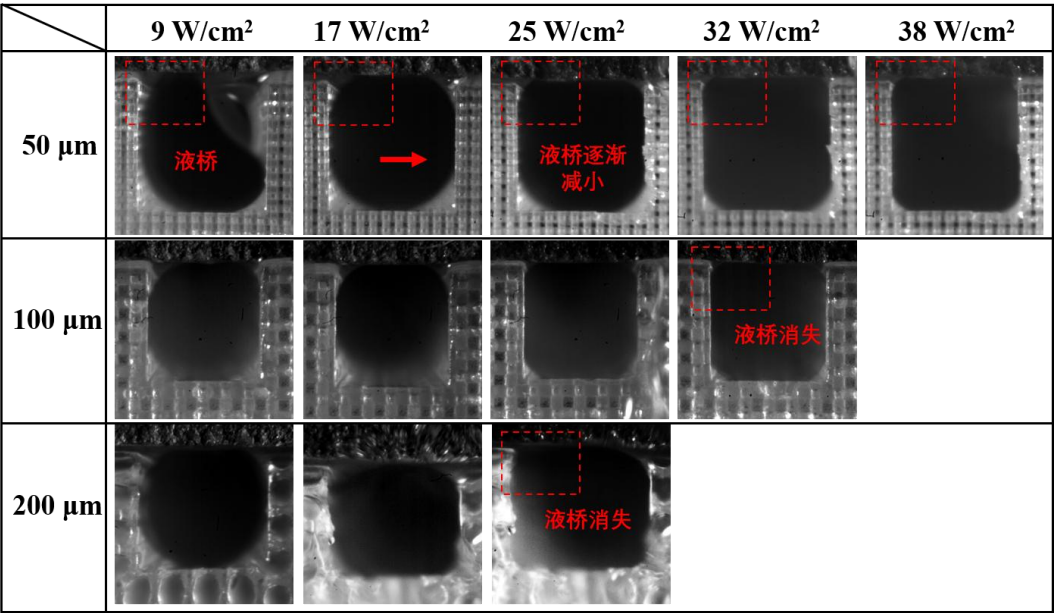


图 8 吸液芯液桥随热流密度变化图

2.4 吸液芯传质过程可视化研究

如图 9（a）所示，在吸液芯与加热面接触处产生的蒸汽会侵入吸液芯内部，此时吸液芯内部的毛细压力会抵抗蒸汽压力，防止蒸汽进入吸液芯内部进而扰乱吸液芯内的液体输运，起到“锁液”的作用。吸液芯的毛细力是决定其锁液能力的关键因素，随着毛细孔径的增大，毛细芯提供的毛细力降低，导致其锁液能力下降，使蒸汽侵入的区域扩增。图 9（b）中为 100 μm 吸液芯内蒸汽侵入的过程，可以发现，在虚线区域内蒸汽逐渐向芯体内部移动，造成芯体内部气相区域变大，阻碍了芯体内部液体的有效输运。

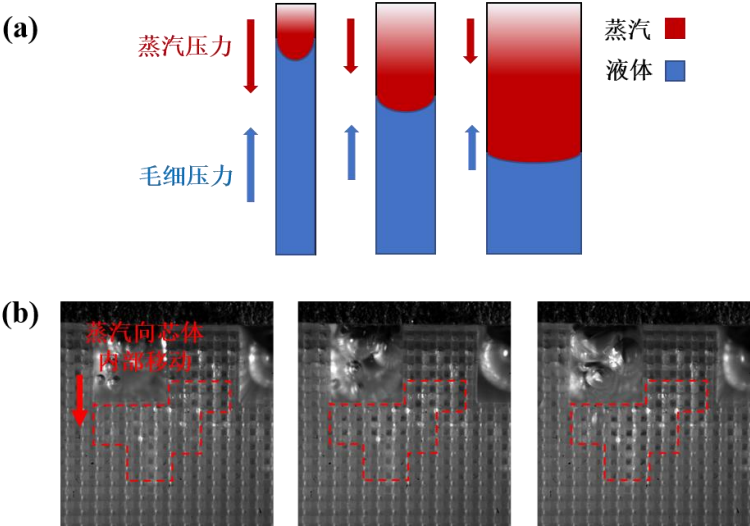


图 9 （a）吸液芯锁液能力示意图，（b）100 μm 吸液芯内蒸汽侵入过程

三种不同孔径吸液芯锁液能力的对比结果如图 10 所示，可以发现，分别在 25 W/cm²

和 32 W/cm^2 的热流密度下， $200\text{ }\mu\text{m}$ 和 $100\text{ }\mu\text{m}$ 吸液芯表面存在大量汽泡，这是由于在临界热流密度下，吸液芯的锁液能力遭到破坏，蒸汽大量侵入吸液芯内部并从表面喷涌而出，同时携带了大量芯体内的液体。这严重遏制了吸液芯内部的液体输运，导致其传热能力恶化。与之不同的是， $50\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的毛细芯即使在 38 W/cm^2 热流密度下也并未出现蒸汽喷涌的现象，这表明吸液芯的锁液能力随着孔径的减小逐增强，保证了液体的有效输运，提高了吸液芯的临界热流密度。

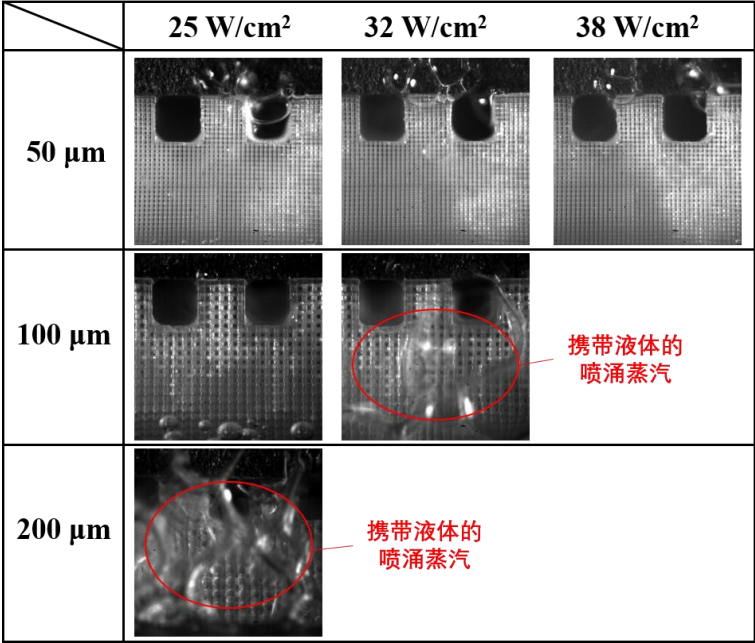


图 10 吸液芯锁液能力对比

3 结 论

本文通过 3D 打印技术制备了结构有序性吸液芯并对三种不同孔径吸液芯进行了反重力传热传质实验及可视化研究，主要结论如下：

（1）在不同热流密度范围内，吸液芯相变界面的传热过程可分为三个阶段。在低热流密度阶段，传热过程以蒸发传热为主，传热系数较低；在中热流密度阶段，传热过程以沸腾和液桥薄液膜蒸发共同主导，此时传热系数最高；在高热流密度阶段，相变界面处液桥消失导致传热系数急剧下降，吸液芯达到传热极限。

（2）对 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 和 $200\text{ }\mu\text{m}$ 三种孔径吸液芯的相变界面进行了可视化研究，发现孔径越小的吸液芯可以提供更大的毛细力，使相变界面处的液桥维持更长时间进而强化了传热能力，提高了其临界热流密度。

（3）对 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 和 $200\text{ }\mu\text{m}$ 三种孔径吸液芯内的液体输运过程进行了可视化研究，结果表明，随着吸液芯孔径的减小，其锁液能力逐渐增强，可保持内部稳定的液体输运，提高其传热极限。

参考文献

- [1] Yuandong Guo, Qiang Zhou, Xintong Liu. Co-designing cryogenic system with pulse tube cryocooler and loop heat pipe for infrared energy management, *Applied Thermal Engineering*, 2021, 117228
- [2] C. Figus, Y. LeBray, S. Bories. Heat and mass transfer with phase change in a porous structure partially heated: continuum model and pore network simulations, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42:2557–2569
- [3] 柳洋. 平板型环路热管泡沫金属毛细芯优化研究. *工程热物理学报*. 2023, 44(03): 726--733
- [4] Heng Tang, Yong Tang, Wei Yuan. Fabrication and capillary characterization of axially micro-grooved wicks for aluminium flat-plate heat pipes, *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129: 907-915.
- [5] Jiyuan Xu, Yong Zou. Effect of pore parameters on thermal conductivity of sintered LHP wicks, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 164: 114459
- [6] Yoshihisa Nakatsugawa, Kimihide Odagiri. Relation between triple phase contact line and vapor groove width for enhancing thermal performance of a loop heat pipe evaporator, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 195: 123139
- [7] P. Kumar, B. Wangaskar, S. Khandekar, K. Balani. Thermal-fluidic transport characteristics of bi-porous wicks for potential loop heat pipe systems, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2018, 94: 355–367
- [8] R. Boubaker, V. Platel, A. Berges, M. Bancelin, E. Hannezo. Dynamic model of heat and mass transfer in an unsaturated porous wick of capillary pumped loop, *Applied Thermal Engineering*, 2015, 76: 1-8
- [9] Q. Liao, T.S. Zhao. A visual study of phase-change heat transfer in a two-dimensional porous structure with a partial heating boundary, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, 43 :1089–1102
- [10] L. Mottet, T. Coquard, M. Prat. Three dimensional liquid and vapour distribution in the wick of capillary evaporators, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 83: 636–651
- [11] Kimihide Odagiri, Masahito Nishikawara. Microscale infrared observation of liquid–vapor interface behavior on the surface of porous media for loop heat pipes, *Applied Thermal Engineering*, 2017, 126: 1083-1090
- [12] Zhuohuan Hu, Dongcheng Wang, Jiayin Xu. Development of a loop heat pipe with the 3D printed stainless steel wick in the application of thermal management, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 161: 120258

微纳尺度多孔结构的池沸腾可视化研究

关淑雅, 张智昊, 吴睿, 赵长颖*

(上海交通大学工程热物理研究所, 上海 200240)

(*Tel: 021-34204541, Email: changying.zhao@sjtu.edu.cn)

摘要: 微纳多孔结构已广泛应用于两相高效换热的诸多领域, 是一种极具发展前景的强化换热结构。多孔介质复杂的内部形态和两相分布为建立传热传质模型带来了困难。可视化实验是一种有效的工具, 可以帮助我们多孔结构传热规律进行深入的了解。通过对多孔结构中气相行为进行观察, 我们发现内部气体主要进行周期性增长和收缩运动。通过对多孔介质内部蒸汽面积和运动频率的定量分析, 证明了内部传递过程是影响多孔介质性能的主导因素和根本环节。其中纳米结构主要影响多孔结构的起始沸腾过热度 and 液膜维持时间, 而微米结构的尺寸则是调控气相行为的主要因素。根据上述规律, 我们可以更加准确地调节多孔介质的微纳耦合参数, 从而获得适用于不同场景的高效传热结构。

关键词: 微纳尺度; 多孔结构; 沸腾传热

0 前言

沸腾传热在航空航天和半导体微处理器等许多起着至关重要的作用^[1-2]。微尺度和纳米尺度的多孔结构作为极具散热潜力的材料之一, 近年来得到了广泛的研究^[3-4]。多孔结构中于热量均匀分布。其中纳米多孔结构的高渗透率有利于降低压降。高孔隙密度的微孔能够增加气泡成核点的数量。显然, 不同尺度的孔隙在沸腾过程中具有不同的功能, 它们之间的相互作用十分复杂。研究表明, 微纳多尺度多孔介质具有良好的换热性能, 可以有效提高换热系数, 延迟临界热流密度^[5-6]。

研究者认为通过调整气泡行为可以提高结构的相变换热性能^[7-8]。然而, 由于多孔结构内部的复杂现象, 其结构与规律的关系显得十分模糊。到目前为止, 研究人员主要依靠以往的经验规律和外部实验观察来对多孔结构进行参数调控。Juan 等^[9]研究表明, 通过控制气泡合并, 致密的成核点可以促进气泡的局部聚并和快速脱离, 从而延缓沸腾恶化。他还提出了一种通过耦合微纳翅片的钉扎效应和非均匀纳米结构对气泡成核的影响来改善低表面张力液体中微纳表面沸腾性能的方法。Lee 等^[10]观察到, 通过合理设计成核位置和气泡脱离直径, 微纳复合材料表面不仅可以提高沸腾性能, 还可以通过延迟气泡合并来提高热均匀性和稳定性。当成核点间距和气泡脱离尺寸相同时, 微纳复合材料表面的 CHF 比平面增加了 170% 以上。Kim 等人^[11]认为局部纳米涂层可能是一种同时提高 HTC 和 CHF 的优化方法。微柱结构表面均匀的纳米涂层占据了柱间的通道, 阻碍了液体的供给, 从而降低了传热系数。Cao 等^[12]观察到, 调制纳米颗粒涂层表面的 CHF 提高了 20%-40%, 而均匀纳米颗粒涂层表面的 CHF 没有增强。因此, 微观结构表面存在均匀的纳米结构可能会阻碍液体的供应, 因为它具有较高的流动阻力, 从而导致 CHF 的降低^[13]。

此外, 多孔结构中微纳尺度耦合的作用尚不清楚。因此一些研究者试图将复杂的随机多孔结构简化为有序多孔结构来进行分析^[14-15]。Zhang 等^[16]进行了有序反蛋白石(IOs)的沸腾实验研究。研究发现, 该结构的传热性能是补充液体的毛细力与蒸汽的粘性力之间的动态竞争, CHF 与结构厚度的最佳比例可以因此确定。Pham 等人^[17]利用有序且高度互联的反蛋白石结

构表征了多孔介质的沸腾特性。他们发现,通过适当设计结构厚度和孔径,可以优化其沸腾性能,并可将光滑表面的沸腾传热系数提高 336%。Pastuszko 等人^[18]将多孔介质简化为方形柱阵列上方覆盖均匀孔阵列的板。在充液板下方的金属阵列之间建立了模型,沸腾开始后,蒸汽通过顶板上的小孔排出。他根据这一现象建立了传热模型,其结果与实验结果吻合较好。然而,目前研究人员只能通过分析表面现象对多孔介质内部的流动和两相分布做出一些合理的猜测。多孔结构精确的物理和理论模型发展非常缓慢。

对于多孔介质,其内部传递过程是影响传热性能的重要因素和根本环节。因此,在多孔结构的沸腾实验中,可视化是一种重要的研究方法。为了可视化多孔介质内部的两相分布和蒸汽行为,本文将三维多孔结构简化为只有一层厚度的二维多孔结构。此外,我们在微孔结构内部蚀刻了一层纳米线,形成了规则的多尺度微纳多孔结构。我们通过观察微纳多孔结构内部的沸腾现象,并将其与增强沸腾传热的具体因素相对应,加深了对沸腾机理的认识。发现了微尺度和纳米尺度结构在沸腾过程中的不同作用。明晰了结构参数和气相行为对多孔结构传热的影响。本文可用于指导高效传热结构的设计和调控。

1 实验设置

1.1 样品制备

为了便于观察多孔介质内部的气相和液相行为,将多孔结构在厚度方向上简化为一层,如图 1a 所示。样品制备步骤如下。

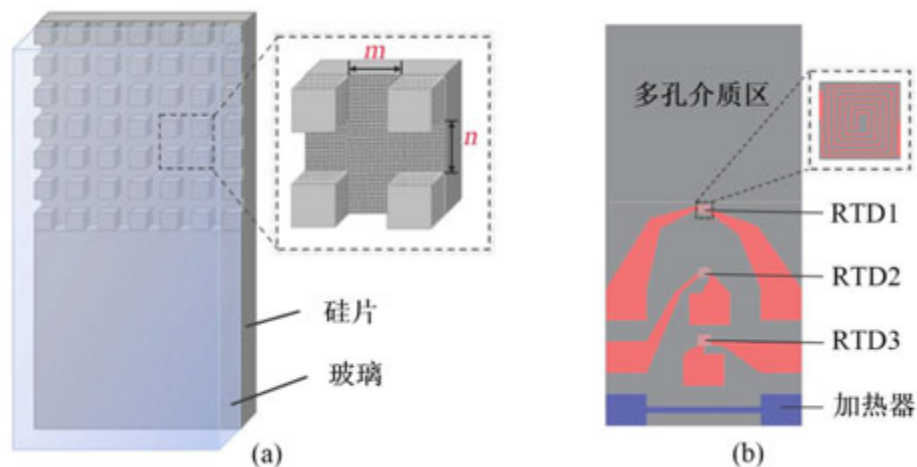


图1 (a)样品示意图 (b)样品背面 RTD 和加热器结构图

采用深度反应离子蚀刻(DRIE)工艺在双面抛光硅片的一侧蚀刻了一系列 $120\mu\text{m}$ 高度的微柱阵列。然后通过金属辅助湿法蚀刻制备纳米线^[19]。首先将硅片浸入丙酮溶液中浸泡 10min 去除油脂,然后用食人鱼溶液($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$)清洗样品 20min 去除有机物,最后用蚀刻剂($\text{HF}/\text{H}_2\text{O} = 1:5$ 体积比)清洗 3min 去除氧化层。用去离子水冲洗硅片后,用聚四氟乙烯胶带覆盖硅片背面,清洗后只露出有微柱的一面。然后,将硅片浸入还原溶液(5mM AgNO_3 和 4.8M HF)中 20s,使硅片上的银离子还原。然后,将样品浸入蚀刻液(4.8M HF 和 0.4M H_2O_2)中 20 分钟。还原后的银离子充当阴极,将 H_2O_2 还原为 H_2O 。将刻蚀后的样品浸入浓度为 7.2M 的 HNO_3 溶液中 2 小时,去除表面的银颗粒。硅纳米线的 SEM 图像如图 2a 和 2b 所示。硅纳米线将原本亲水的硅表面(接触角为 31°)转变为接触角约为 0° 的超亲水表面。最后,使用化学气相沉积(PECVD)技术在硅片的光滑侧沉积 500nm 厚的 SiO_2 层,作为 Pt 金属和硅片之间的电绝缘层。采用电子束蒸发技术沉积 30nm 厚的 Ti 金属作为粘接层,100nm 厚的 Pt 金属作为加热器和电阻温度检测器(RTD)。之后,将具有结构的表面减薄 $20\mu\text{m}$,并与 1mm 厚的玻璃进行键合。

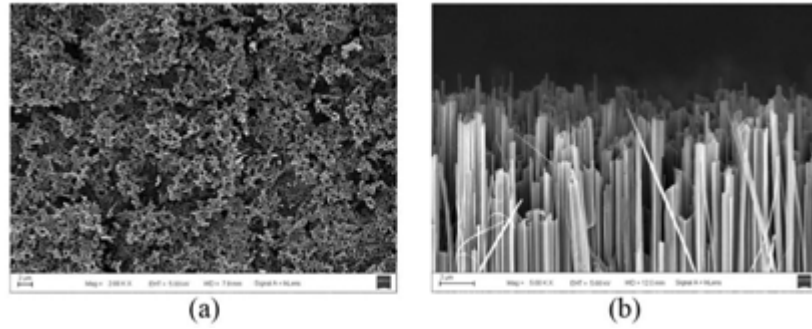


图 2 硅纳米线的 SEM 图像 (a)正视图 (b)侧视图

本文采用上述方法制备了 4 个不同参数微纳多孔样品和 4 个微孔样品。图 1a 为样品的示意图。样品上部为多孔区，下部为加热区。 m 为微尺度垂直孔宽度， n 为微尺度水平孔宽度。玻璃与硅片阳极结合以形成完整的单层多孔介质。加热器和 RTD 的详细设计如图 1(b) 所示。微纳复合样品的纳米尺度结构参数相同，各样品的具体参数见表 1。

表 1 不同实验样品结构参数

结构尺度	序号	样品名称	$m(\mu\text{m})$	$n(\mu\text{m})$
微米和纳米尺度	1	MN22	200	200
	2	MN44	400	400
	3	MN66	600	600
	4	MN88	800	800
微米尺度	5	M22	200	200
	6	M44	400	400
	7	M66	600	600
	8	M88	800	800

1.2 实验设计

样品夹具的组成如图 3c 所示。采用耐热隔热透明硅胶(导热系数约为 $0.2\text{W/m}\cdot\text{K}$)在多孔结构样品上粘贴 5mm 厚的玻璃，以减少热损失。样品背面的加热器和 RTD 通过散热器连接到 PCB 上。电路板上焊接的导线与数据采集仪和直流电源相连，保证了电能的传输和信号的传输。

图 3a 为实验系统图，图 3b 为样品实验装置图。外壳及样品夹具采用玻璃纤维(G11，导热系数约为 $0.042\text{W/m}\cdot\text{K}$)。样品夹具被绝热硅胶固定在壳体的槽内。本次实验的液体工质为水。壳体正面安装一块玻璃作为观察窗，并放置 U 型聚二甲基硅氧烷(PDMS)垫圈，以避免液体泄漏。外壳背面安装 4 根 25W 电加热棒，用于加热和维持液体工质温度。在玻璃纤维盖顶部安装有冷凝装置用以在实验过程中维持壳体内液位高度恒定。为避免杂质堵塞多孔介质，采用微泵和 $5\mu\text{m}$ 过滤器对水进行循环过滤。受热面的电源为直流电源。T 型热电偶(Omega，直径 1mm)用于测量壳体内工作流体的温度。使用高速摄像机(Photron Fastcam Mini UX50)结合同轴变焦镜头透过观察窗从样品正面进行实验观察和记录。数据采集系统(Agilent 34972A)以 1hz 的频率记录样品背面 RTD 和外壳中水的温度。

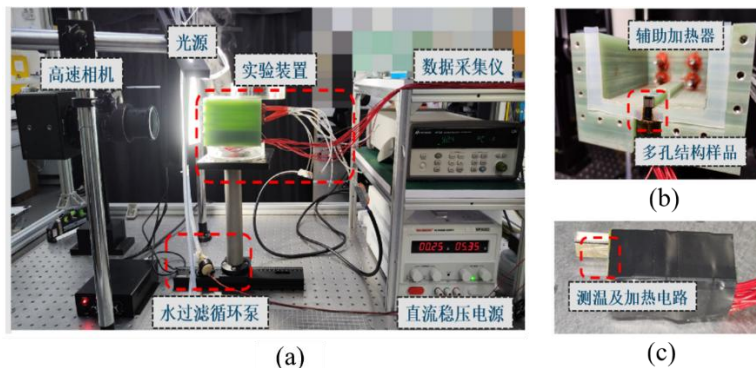


图 3 (a)实验系统图 (b)样品装置图 (c)样品夹具图

用于测量温度的金属铂需要一个煅烧过程和校准过程以避免电阻漂移^[20]。沉积铂的硅样品首先在管状炉中 400℃退火 1 小时。然后在 20℃ 至 120℃ 的烤箱中进行校准，以获得铂电阻与温度之间的关系。图 4a-4b 为 Pt 加热器和 RTD 的标定曲线，电阻与温度呈线性相关关系。RTD1、RTD2 和 RTD3 的平均灵敏度分别为 0.78℃/Ω、0.67℃/Ω和 0.52℃/Ω。在实验过程中，去离子水在沸点状态下完全脱气 1 小时，水和多孔介质中的气体均被排出。输入功率呈线性增加，并在每个功率下保持 20 分钟以获得稳定的图像。根据不同的热流密度，高速摄像机以 1000~5000 帧/秒的速度采集结构内部两相流型的可视化图像。

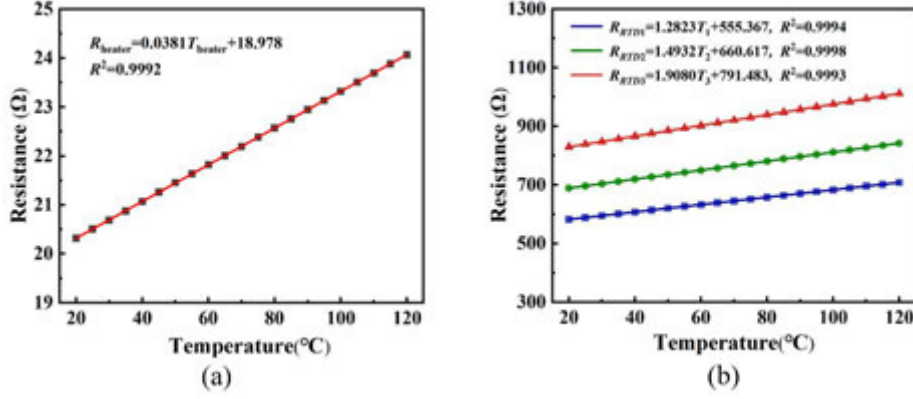


图 4 电阻标定曲线 (a)加热器 (b) RTD

1.3 数据处理和不确定度分析

假设加热区域内沿 z 方向的热传导为一维，忽略 x - y 平面的热传导。热流密度可以通过 RTD1、RTD2 和 RTD3 的对应温度来计算。虽然加热区域用保温材料覆盖，但热量向周围环境的损失是不可避免的。利用温度计算出的热流密度与基于供热面积实测功率得到的热流密度的相对偏差与热流密度的大小有关^[21]，且热流密度越小，偏差越大。因此，通过简化其为一维热传导，可以在很大程度上降低热损失对传热性能的影响。受热面的热流密度用傅里叶定律表示：

$$q = -k \left. \frac{dT}{dx} \right|_s \quad (1)$$

通过 RTD 在不同位置的电阻得到相应的温度 T_1 、 T_2 、 T_3 。温度与位置之间的关系由泰勒级数近似得到：

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_s = \frac{3T_1 - 4T_2 + T_4}{2(x_2 - x_1)} \quad (2)$$

式中， x_1 、 x_2 、 x_3 分别表示三个温度测点 (T_1 、 T_2 、 T_3) 到多孔区基底 (受热面) 的距离，且 $(x_2 - x_1) = (x_3 - x_2)$ 。因此，基底温度 T_s 和热流密度 q_s 可由下式计算：

$$q_s = -k_s \left. \frac{dT}{dx} \right|_s \quad (3)$$

$$T_s = T_1 - q_s \left(\frac{x_1}{k_s} \right) \quad (4)$$

式中 k_s 为加热面的平均导热系数。因此，沸腾换热系数可计算为：

$$h_s = q_s / (T_s - T_l) \quad (5)$$

式中 T_l 为壳体内工作流体的温度。 T_s 和 q_s 的不确定度可以通过标准误差分析来计算^[22]。热通量的不确定度可由下式估算：

$$\left(\frac{\Delta q_s}{q_s} \right)^2 = \left[\left(\frac{\Delta k_s}{k_s} \right)^2 + \left(\frac{3k_s}{2(x_2 - x_1)q_s} \Delta T_1 \right)^2 + \left(\frac{4k_s}{2(x_2 - x_1)q_s} \Delta T_2 \right)^2 + \left(\frac{k_s}{2(x_2 - x_1)q_s} \Delta T_3 \right)^2 + \left(\frac{\Delta x}{(x_2 - x_1)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

其中 Δ 代表不确定性。x 的测量不确定度为 0.001 mm。根据数据采集仪的规格，RTD 的电阻测量不确定度约为 0.3%。基于校准曲线的高线性拟合性，温度与电阻之间转换的不确定度可以忽略不计。样品受热面温度的不确定度可由下式计算：

$$\Delta T_s = \sqrt{(\Delta T_1)^2 + \left(\frac{x_1}{k_s} \Delta q_s\right)^2 + \left(\frac{q_s}{k_s} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{q_s x}{k_s^2} \Delta k_s\right)^2} \quad (7)$$

T 型热电偶液体温度的最大不确定度为 0.1℃。h 的相对不确定度可计算为：

$$\frac{\Delta h_s}{h_s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta q_s}{q_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_s}{T_s - T_l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_l}{T_s - T_l}\right)^2} \quad (8)$$

换热系数的最大不确定度在热流密度为 8.2 W/cm² 时为 12.70%，在热流密度为 253.6 W/cm² 时降为 4.16%。随着热流密度的上升，HTC 的不确定度在逐渐减小。

2 结果与讨论

通过将复杂的三维微纳多孔结构简化为厚度只有一层的近二维多孔结构，利用高速相机观察光源下气液两相反射的不同颜色，我们可以知道沸腾过程中多孔结构内部的现象。通过将 RTD 测得的对应温度和换热数据进行分析 and 处理。我们得到了一系列内部现象与传热性能关系的规律。通过结合传热数据与可视化结果，我们证明了多孔介质内部气液相分布对于沸腾传热的重要性。为了分离微尺度和纳米尺度结构的不同功能，我们制备了一组微尺度多孔样品和一组微纳复合尺度样品作为对比。图 5a-5d 分别为 8 个试样的热流密度曲线和换热系数曲线。无论在微观结构还是微纳结构中，随着微尺度孔径的增大，传热性能都变得更好 (图 5a-5b)。此外，从图 5c 和图 5d 可以看出，随着纳米结构的加入，相同微孔尺寸样品的换热系数均得到提高。

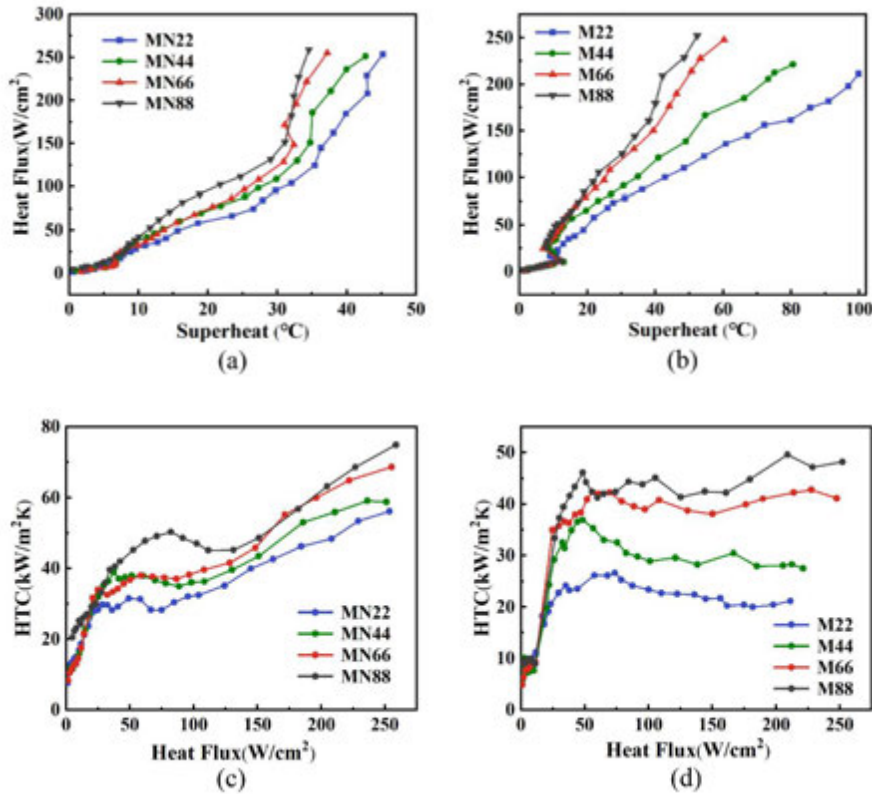


图 5 热流密度曲线：(a)微纳尺度样品 (b)微尺度样品；传热系数曲线：(c)微纳尺度样品 (d)微尺度样品

2.2 纳米结构对沸腾换热的影响

在池沸腾过程中，液体补充和蒸汽产生的循环机制影响着结构的换热性能。简单地说，当蒸汽吸收热量并离开受热面时，液体会再次湿润该表面。图 7 和图 8 分别为不同热流密度下，样品 M44 和 MN44 内部气相运动的周期，每张图片下方标明了时间。沸腾开始后，所有样品在低热流密度下的蒸汽行为非常相似。在最靠近受热面的底部通道中，蒸汽首先积累并向上生长，并表现为周期性增长-收缩-增长的运动。此外，照片中的白色部分为固体，黑色部分为液体，灰色部分为蒸汽(图 6b)。

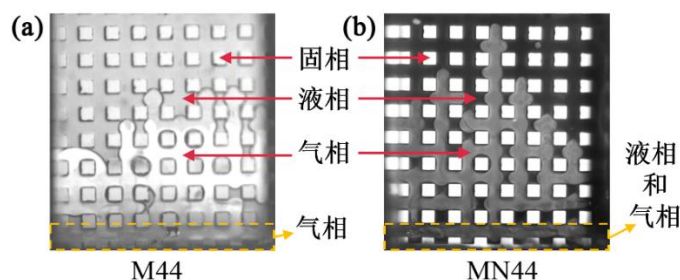
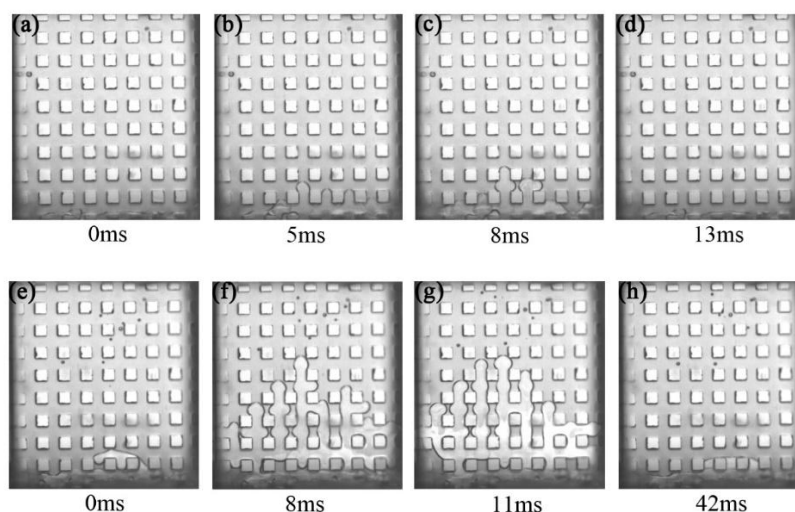


图 6 (a)样品 MN44 和 (b)样品 M44 在 $80\text{W}/\text{cm}^2$ 热流下的照片

随着热流密度的逐渐增大，具有或不具有纳米结构的多孔介质中的现象变得不同。在蒸汽的生长过程中，微观结构中的液膜逐渐消失而不能维持。在气相区域面积扩大的过程中，气相区域中能很明显的看到液膜的蒸发，即气相区域的白色部分越来越大(图 7f-7g)。此外，微孔样品内部的成核位置较为随机，从而导致了不规律的蒸汽现象和复杂的运动行为。随机的成核点位会导致气相区域呈爆炸式生长(图 7m-7p)，从而改变蒸汽的运动周期。

在微纳多孔介质中，整个过程基本上是周期性的生长-后退。但是当蒸汽区还没有完成后退过程时，下一个增长过程就已经开始了。因此，总有一部分蒸汽区存在。由于纳米结构的润湿性和较高的毛细力，该蒸汽区底部存在并保持一层液体膜。干点直到热流非常高时才出现。从图 6a 和图 6b 可以看出在相似的热流密度下，MN44 在蒸汽面积最小时的底部是液体和蒸汽，而 M44 在蒸汽面积最小时的底部完全被蒸汽占据。纳米结构的样品具有更稳定的液膜，在沸腾过程中持续时间更长(图 8)。纳米结构的另一个机制是改变核沸点的起始点。从图 5a 和图 5b 热流较低时可以看出，由于缺少成核点，微尺度样品在沸腾开始时会发生明显的过热度减小现象。纳米结构使多孔介质的成核点密度提高，气泡脱离直径减小，从而减弱甚至消除了过热度减小的现象。如图 5a 和 5b 中所示，样品 M88 的沸腾起始过热度从 8.07°C 降到了样品 MN88 的 5.98°C 。



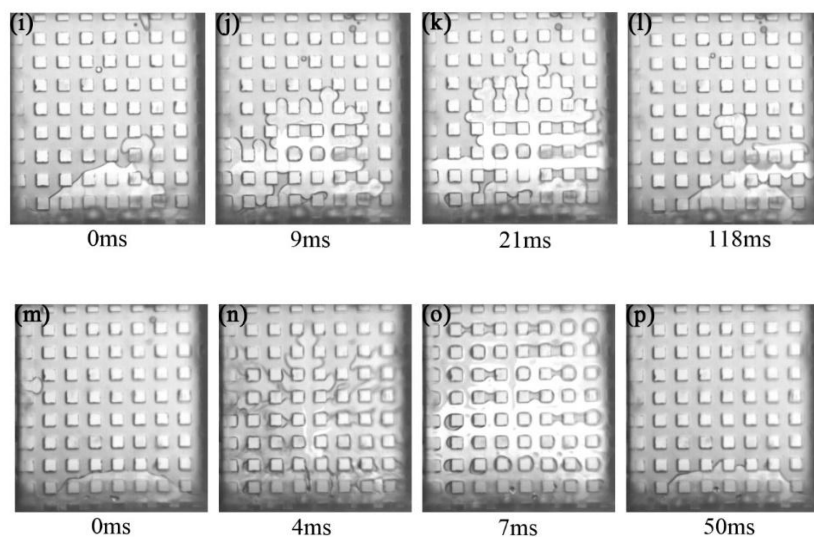


图 7 样品 M44 在不同热通量下的蒸汽运动周期 (a-d)20.0W/cm² (e-h)56.7W/cm² (i-l)121.1W/cm²
(m-p)185.0W/cm²

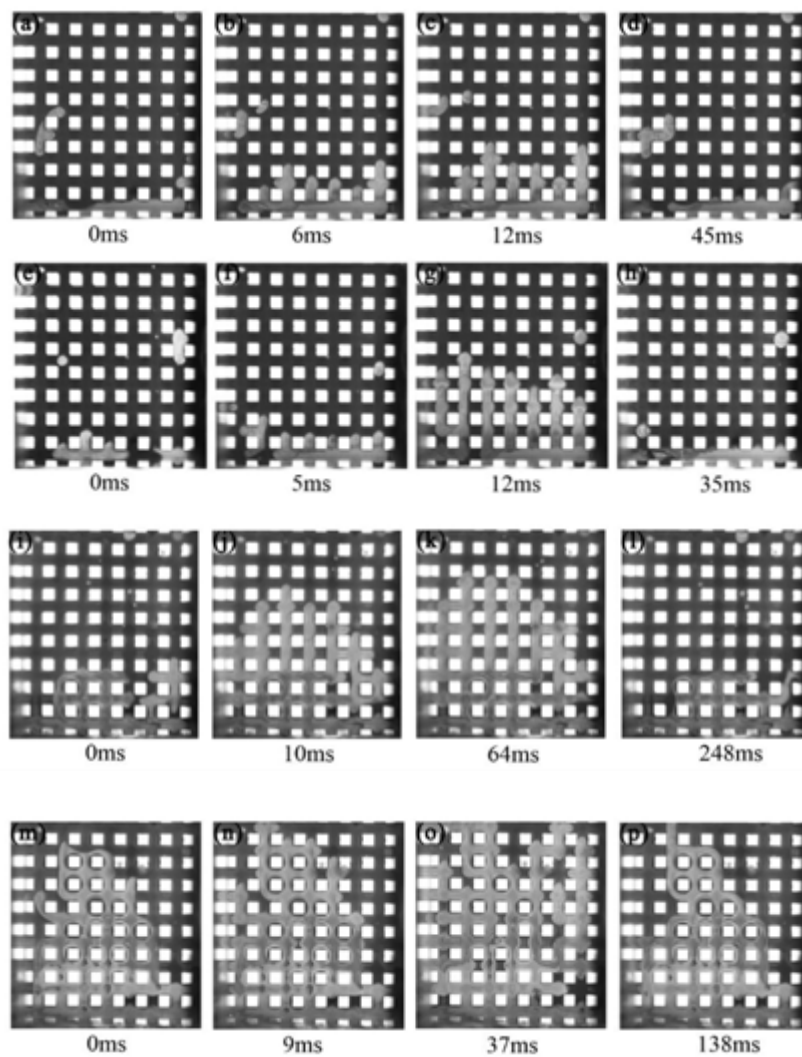


图 8 样品 MN44 在不同热通量下的蒸汽运动周期 (a-d)11.8W/cm² (e-h)21.7W/cm² (i-l)108.4W/cm²
(m-p)150.9W/cm²

2.3 微米结构对沸腾换热的影响

更宽的微通道使蒸汽以更小的流动阻力逸出。在相同热流密度下,孔径越大,蒸汽生长收缩周期越快,有利于冷却液的补充和热量的排出。通过高速摄像机的观察证明,更宽的通道有利于蒸汽的排出。相同热流密度($15\text{W}/\text{cm}^2$)下:样品 MN22 的一个生长-收缩周期为 93ms,样品 MN44 为 35ms,样品 MN66 为 23ms,样品 MN88 为 17ms。这证实了微观结构主要调控蒸汽行为而纳米结构则调控液体行为的研究结论。在多孔结构的沸腾过程中,微观结构是调节结构性质和两相分布的主导。

此外我们还发现,当气相生长至与外界大环境连通时,排出将更加容易。这个现象有利于加快蒸汽生长收缩的频率,进而影响到了结构的传热性能。在热流密度较低时,蒸汽面积较小,气相难以维持稳定。蒸汽通过多孔结构底部连接到外部环境后迅速排出。随着热流密度的增大,蒸汽生长速度更快,排出速度也更快。样品 MN44 在不同热流密度下的生长周期如下:热流密度为 $11.8\text{W}/\text{cm}^2$ 的一个生长-收缩周期为 45ms(图 8a-8d);热流密度为 $21.7\text{W}/\text{cm}^2$ 为 35ms(图 8e-8h);热流密度为 $108.4\text{W}/\text{cm}^2$ 为 248ms(图 7i-7l);热流密度为 $150.9\text{W}/\text{cm}^2$ 为 138ms(图 8m-8p)。由于冷却液补充迅速,加热面的过热度增加缓慢,HTC 增长迅速。随着热流的增加,蒸汽区面积逐渐增大,但蒸汽运动周期频率逐渐降低。蒸汽体积增大并向上增长,但是依旧只有底部区域与外界环境相连,因此排出速率减小(图 8a-8h)。冷却液补充次数的减少,导致加热面的过热度快速增长,因此 HTC 略有下降。当热流继续增加时,蒸汽面积继续增大。最大蒸汽面积到达多孔介质顶端,蒸汽很容易通过样品顶端与外部环境相连。因此,蒸汽排出频率加快,液体补充次数增加,加热面的过热度上升缓慢(图 8i-8p)。

2.1 气液相分布对传热性能的影响

在多孔介质内部,蒸汽和液体的分布对结构的传热性能有显著影响。蒸汽的排出需要克服结构框架的阻力。冷却工质在高毛细力的作用下,可以通过孔隙结构迅速补充到沸腾点,延缓干涸的发生。这种竞争关系是结构调控的重点之一。液体在多孔结构中流动时,对流换热起着重要的作用。由于沸腾过程中多孔结构的气液相变化,界面处的蒸发对传热传质也有很大贡献。微孔结构的换热系数(图 5d)先急剧增大后基本保持不变。而微纳多孔结构的换热系数则显得复杂得多(图 5c)。它首先迅速增加,然后略有减少,最终再次增加。通过观察和对比发现,这种独特的趋势与高过热度下的蒸汽排出有关。在图 9a 中,随着热流密度的增加,蒸汽生长和衰退周期的频率先加速,然后减慢,最后加速,这与 HTC 的趋势一致,这证明了多孔结构中的气液相分布和运动对其传热性能有很大的影响。

通过计算每个时间下多孔结构内部的气相面积,我们可以得到蒸汽面积随时间变化的图形。x 轴为时间, y 轴为蒸汽区面积。图 9a-9b 分别为样品 MN44 和 M44 在不同热通量下的面积变化曲线。根据曲线,我们可以发现气相区域面积呈规律性的生长-收缩-生长周期。我们认为一个生长-收缩周期为一个完整的气相运动循环(图 9a)。从图 9a 可以看出,在低热流密度下微纳复合样品内部蒸汽生长和收缩速度快,蒸汽的最小面积较小。随着热通量的增加,频率趋于变快,然后变慢,然后变快。最小面积也随热通量的增大而增大。对于微孔样品(图 9b),在较低的热流密度下周期性面积变化较为规律。而在高热流密度下这种周期性现象变得不稳定。这可能是由于随机成核造成的气相区域爆炸式生长,从而影响气相运动周期。

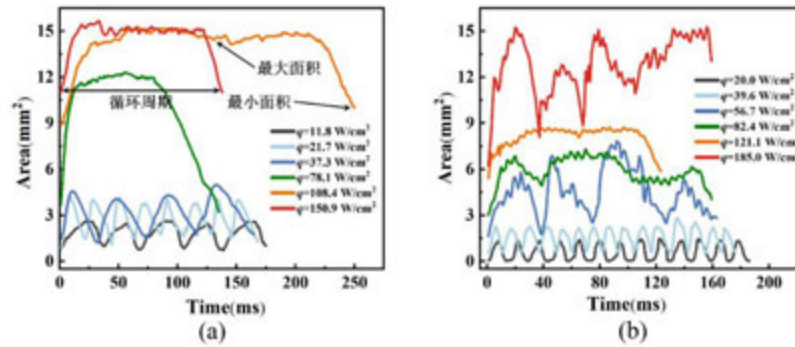


图9 样品(a) MN44 (b) M44 蒸汽面积随时间变化曲线

3 结论

本文采用深度反应离子刻蚀和湿法刻蚀在硅片上制备了一组微纳复合多孔结构。利用高速相机观察了多孔结构中气液界面的变化和蒸汽行为。研究了不同参数下微尺度和纳米尺度结构对换热性能的影响。深入了解了微纳多孔结构的相变传热机理。

多孔介质沸腾过程中，结构内部的两相分布对传热性能有至关重要的影响。微尺度结构对蒸汽运动起着重要的调节作用。在本文所研究的多孔介质厚度下，对于水平和纵向通道直径相等的样品，孔径越宽，HTC 越高。纳米尺度结构影响了气液界面核沸点的起始点和液膜的维持时间。通过可视化实验，我们得到了沸腾过程中结构与性能的对对应关系。适当扩大蒸汽运动路径的宽度和在适当位置添加纳米结构可以进一步改善传热性能。通过合理设计具有特定结构特征组合的复合结构，可以获得适用于不同条件下性能优良的微纳多孔结构。

参考文献

- [1] Y. Yang, X. Ji, J. Xu, Pool boiling heat transfer on copper foam covers with water as working fluid, *Int. J. Therm. Sci.* 49 (2010) 1227–1237.
- [2] V. P. Carey. *Liquid-vapor phase-change phenomena: an introduction to the thermophysics of vaporization and condensation processes in heat transfer equipment*[M]. CRC Press, 2018.
- [3] C.Y. Zhao, Z. Wu, Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite[J], *Sol. Energy Mater.* 95 (2) (2011) 636–642.
- [4] H. Hu, Y. Zhao, Z. Lai, C. Hu, Influence of surface wettability on pool boiling heat transfer on metal foam covers, *Int. J. Therm. Sci.* 168 (2021).
- [5] R. P. Rioux, E. C. Nolan, and C. H. Li. A system-atic study of pool boiling heat transfer on structuredporous surfaces: from nanoscale through microscale tomacroscale. *AIP ADV.* 4 (2014) 117133–9.
- [6] K. H. Chu, Y. S. Joung, R. Enright, C. R. Buie, E. N.Wang. Hierarchically structured surfaces for boiling crit-ical heat flux enhancement. *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 151602–5.
- [7] A. Jaikumar, S.G. Kandlikar, Enhanced pool boiling for electronics cooling usingporous fin tops on open microchannels with FC-87, *Appl. Therm. Eng.* 91 (2015)426–433.
- [8] L. Bai, L. Zhang, J. Guo, G. Lin, X. Bu, D. Wen, Evaporation/boiling heat transfercharacteristics in an artery porous structure, *Appl. Therm. Eng.* 104 (2016)587–595.
- [9] S. Juan, J. Xi, F. Dong, Wettability effect on pool boiling heat transfer using a multiscale copper foam surface[J], *Int. J. Heat Mass Transf.* 146 (2020) 117826.
- [10] D. Lee, N. Lee, D. I. Shim, B. S. Kim, H. H. Cho, Enhancing thermal stability and uniformity in boiling heat transfer using micro-nano hybrid surfaces (MNHS). *Appl. Therm. Eng.* 130 (2018) 710–721.
- [11] J. M. Kim, S. Park, B.T. Kong, Effect of porous graphene networks and micropillar arrays on boiling heat

- transfer performance[J], *Exp. Therm. Fluid Sci.* 93 (2018) 153–164.
- [12] Z. Cao, Z. Wu, A.D. Pham, Electrophoretic deposition surfaces to enhance HFE-7200 pool boiling heat transfer and critical heat flux[J], *Therm. Sci.* 146 (2019) 106–107.
 - [13] B. Liu, J. Liu, Y.H. Zhang, Experimental and theoretical study of pool boiling heat transfer and its CHF mechanism on femtosecond laser processed surfaces[J], *Heat Mass Transf.* 132 (2019) 259–270.
 - [14] H. Hu, P. Jiang, F. Huang, R. Xu. Role of trapped liquid in flow boiling inside micro-porous structures: pore-scale visualization and heat transfer enhancement. *Sci. Bull.* 66(18) (2021) 1885-1894.
 - [15] S. A. Khan, N. Sezer, M. Koç. Design, fabrication and nucleate pool-boiling heat transfer performance of hybrid micro-nano scale 2-D modulated porous surfaces. *Appl. Therm. Eng.* 153 (2019) 168-180.
 - [16] C. Zhang, J. W. Palko, M. T. Barako, M. Asheghi, K. E. Goodson, Design and optimization of well-ordered microporous copper structure for high heat flux cooling applications. *Int. J. Heat Mass Transf.* 173 (2021) 121241.
 - [17] Q. N. Pham, S. Zhang, S. Hao, K. Montazeri, C.H. Lin, L. Jonggyu, A. Mohraz, W. Yoonjin, Boiling Heat Transfer with a Well-Ordered Microporous Architecture[J], *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (16) (2020) 19174-19183.
 - [18] R. Pastuszko, R. Kaniowski, T. M. Wójcik. Comparison of pool boiling performance for plain micro-fins and micro-fins with a porous layer[J]. *Appl. Therm. Eng.* 166 (2020) 114658.
 - [19] D. Shim, G. Choi, N. Lee, T. Kim, B. S. Kim, H. H. Cho. Enhancement of Pool Boiling Heat Transfer Using Aligned Silicon Nanowire Arrays[J], *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017 9 (20) 17595-17602.
 - [20] A. Zribi, M. Barthès, S. Bégot, F. Lanzetta, J.Y. Rauch, V. Moutarlier, Design, fabrication and characterization of thin film resistances for heat flux sensing application, *Sens. Actuators A: Phys.* 245 (2016) 26–39.
 - [21] Z.G. Xu, Z.G. Qu, C.Y. Zhao, W.Q. Tao, Pool boiling heat transfer on open-celled metallic foam sintered surface under saturation condition, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 3856–3867.
 - [22] M. E. Poniewski, J. R. Thome. Nucleate boiling on micro-structured surfaces[R]. *Heat Transf. Res. Inc.* (2008).

双极板流道曲率对 PEMFC 性能影响研究

王文雷^{1,2}, 黄猛^{1,2}, 张永^{*1,2}

(1.空调设备及系统运行节能国家重点实验室, 广东珠海 519070;

2.珠海格力电器股份有限公司, 广东珠海 519070)

(Email: zhangy@cn.gree.com)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 双极板的流道对电池性能具有重要影响。弯曲流道是双极板流道设计过程中常见的设计元素。本文借助 COMSOL 软件研究了弯曲流道曲率对燃料电池性能的影响。结果表明, 速度矢方向对 PEMFC 的输出电流密度影响较小, 相同条件下, 随着流道曲率的增大呈先降低、后增加的趋势, 并在曲率为 $1/90\text{mm}^{-1}$ 时开始增加, 层流和湍流工况则分别在曲率为 $1/30\text{mm}^{-1}$ 和 $1/45\text{mm}^{-1}$ 左右时开始获得提升。合适的流道曲率可提高 $10\text{-}208\text{ A/m}^2$ 的输出电流密度, 其机制主要是通过提高曲率降低流道和脊背宽度、次要是通过提高曲率降低流速来提升电流密度。弯曲流道还可强化传质过程: 能够降低外侧流道 $5\text{-}10\%$ 的相对湿度、提高外侧流道催化层 $5\text{-}17\%$ 的氧气浓度。因此, 适当的流道曲率设计能够提升 PEMFC 的产电性能及水、汽传输性能。本文的研究为 PEMFC 的流道设计提供了理论参考。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 流道; 曲率; 性能提升。

0 前言

在当前能源和环境问题日益严峻的局面下, 氢能作为一种清洁高效的能源材料, 逐步受到人们的关注。作为氢能利用的手段之一, 质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 因具有比功率高、能量转换效率高、操作温度低、耐久性较好等优点而备受青睐^[1,2]。在现行商业化的燃料电池设计思路中, 膜电极和双极板是组成燃料电池的两大核心组件, 其中双极板承担着输送反应气体、排出反应产物、集流、支撑的作用^[3]。双极板的流场设计十分重要, 合理的流场设计不仅要保证燃料和氧化剂供应充足且分配均匀, 还要把反应生成的热和水及时排出, 避免发生超温或水淹^[4], 维持燃料电池正常运行。

良好的流道结构设计能够有效提升电池性能^[5,6]。弯曲型流道是一种常见的结构元素, 常见应用于包括蜿蜒流道^[7]、弧形流道^[8]、交指流道^[9]、蛇形流道^[10]等在内的流场设计中。相比于直流道, 这些流道能够显著提升流动扰动程度, 强化传质, 进而提升燃料电池性能^[11,12]。例如, 王万腾^[13]等根据鹦鹉螺壳形状构建了 PEMFC 弧形阴极流道, 获得了峰值功率约 22% 的提升。Zhou^[14]等设计了一种具有反向正弦波流道的燃料电池, 优化分析了振幅、周期等设计参数, 实现了约 $12\text{-}16\%$ 的功率密度提升, 并发现正弦波流道比直流道具有更好的除水能力。进一步, Zhang 等^[15]在对波形弯曲流道的性能分析中考虑了冷却流场的效果, 认为采用波形弯曲流道的 PEMFC 中阳极气体浓度偏差高于阴极气体浓度偏差 (约高 5.8%), 且弯曲流道冷却流场传热带来的局部温差是提升流场气

体均匀分配性的主要影响因素之一。

可见，弯曲型流道结构在极板流场设计中能够显著提升电池的产电性能，但现有研究主要针对某一弧形结构流道进行分析，而对弯曲型流道结构参数的影响机理以及实际影响程度研究较少。本文对已有研究进行归纳分析，认为在蜿蜒型流道、交指型流道、蛇形流道等实际设计中的复杂弯曲结构大致均可分解为具有不同曲率的弯曲流道结构段，这种弯曲型流道结构影响燃料电池性能的主要因素是弯曲型流道的曲率。本文借助 COMSOL 商业软件建立多物理场数值模型，深入研究了流道弯曲程度对电池性能的直接影响，旨在为实际工程应用中的流场设计提供参考。

1 模型与方法

1.1 几何模型

首先建立了如图 1 所示的基本流道结构。该结构为典型的 PEMFC 模型，自下而上分别为阳极流道、阳极扩散层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极扩散层、阴极流道。阴、阳极流道成弧形分布，具有一定的曲率。

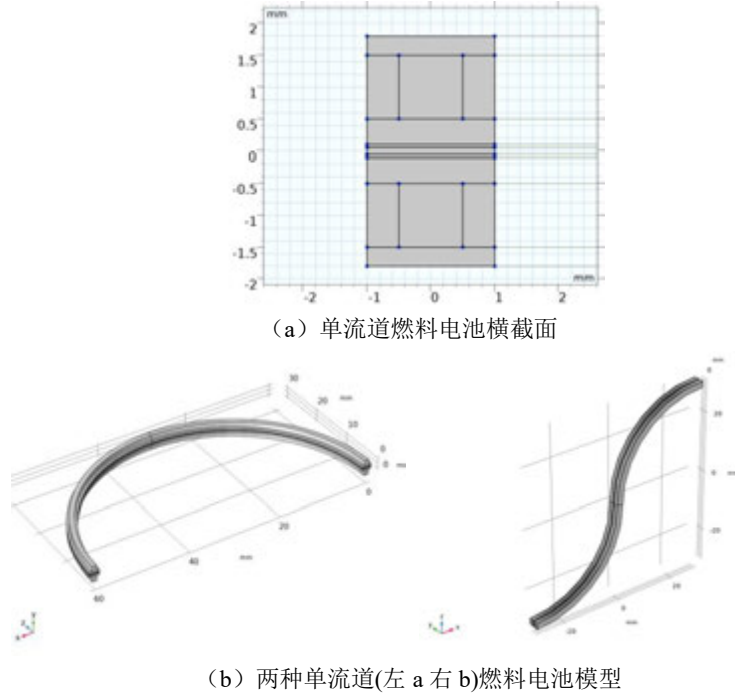


图1 PEMFC 流道结构图

本文通过改变流道的曲率半径研究了流道弯曲程度对电池性能的影响。为研究曲率对电池输出电流密度提升的起始位置，保证活性面积和流道长度相同，分别取 $1/30$ 、 $1/45$ 、 $1/60$ 、 $1/90\text{mm}^{-1}$ 的流道曲率，对应 180° 、 120° 、 90° 、 60° 弧，分别计算统计产电电流密度大小。具体模型参数如表 1 所示。

进一步的，保证膜电极活性面积和空间长度相同，改变曲率分别为 0.0122 、 0.018 、 0.0236 、 0.0333mm^{-1} ，流道长度、流道和脊背宽度随之改变。考虑到流道和脊背宽度的改变会带来流速、宽高比方面的影响，分别设计定宽高比（1:1）变流速、定截面积变宽高比的两种结构，仿真分析电性能和传质性能的变化。具体模型参数如表 2。

表 1 几何模型参数 1

名称	数值 [mm]
流道长度 L	30
流道宽度 Dc	1
脊背宽度 Dr	1
流道高度 Hc	1
扩散层高度 Hgdl	0.4
催化层高度 Hcl	0.05
膜高度 Hm	0.1

表 2 几何模型参数 2

曲率	0	0.0122	0.018	0.0236	0.0333
空间长度 L ₀ [mm]	60√2	60√2	60√2	60√2	60√2
脊背宽度&流道宽度 Dr&Dc[mm]	1	0.99429	0.98717	0.97721	0.94885
流道高度 Hc[mm] (定宽高比)	1	0.99429	0.98717	0.97721	0.94885
流道高度 Hc[mm] (定截面积)	1	1.0057	1.013	1.0233	1.0539
总弧度	/	60°	90°	120°	180°

1.2 数学模型

内容为五号宋体。在保证数学模型有效性和精度的前提下，本文作出如下假设：

- 1) 所涉及的工质气体为理想气体，流动考虑层流和湍流，不可压缩流动；
- 2) 模型中的各部分材料为各向同性材料；
- 3) 质子交换膜两侧的水为气态；
- 4) 质子交换膜仅可透过水分子和质子；
- 5) 燃料电池模型的边界上存在一定的强制对流散热。

在上述假设下：电流守恒方程可写作，

$$\nabla \cdot (\sigma_k \nabla \phi_k) + i_v = 0 \quad (1)$$

其中角标 k 可同时代表电解质相和电极相， σ_k 为电导率 (S/m)， ϕ_k 为电势 (V)， i_v 代表总电极反应电流密度 (A/m³)。其中 i_v 由 Bulter-Volmer 方程求得：

$$i_{loc} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (2)$$

$$i_v = a_v i_{loc} \quad (3)$$

其中, i_{loc} 为局部电流密度 (A/m^2), α_a 和 α_c 分别为阳极和阴极的传递系数, 通常取 0.5; F 为法拉第常数, 为 96485 C/mol, R 为气体常量, 为 8.314 J/(mol•K), T 为电池温度 (K), a_v 为活性比表面积 (m^2/m^3), η 为过电势 (V) 并由能斯特方程推导计算,

$$\eta = E_{ct} - E_{eq,ref}(T) + \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right)^{v_i} \quad (4)$$

其中 E_{ct} 是设计的电极电位 $E_{eq,ref}(T)$ 是反应 $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ 的参考电极反应电位, 约为 1.16 V, P_i 是组分 i 的分压, P_{ref} 为参考压力, v_i 为反应系数, n 为参与反应的电子数。

连续性方程 (质量守恒方程) 可写作,

$$\nabla \cdot (\rho \omega_i \sum_k D_{ik} d_{ik}) - \rho(u \cdot \nabla) \omega_i + R_i = 0 \quad (5)$$

其中角标 $i = 1, 2, 3$, 代表组分。 ρ 、 ω_i 、 D_{ik} 分别为密度、质量分数、扩散系数, d_k 、 u 、 R_i 分别代表扩散驱动力张量、速度矢量以及第 i 项的反应源项。在本文的模型中, d_k 、 R_i 分别由下式计算:

$$d_k = \nabla x_k + \frac{1}{P_A} [(x_k - \omega_k) \nabla p_A] \quad (6)$$

$$R_i = -\frac{M_i V_i j_v}{nF} \quad (7)$$

其中, M_i 是组分 i 的摩尔质量, M_n 是混合气体的摩尔质量, V_i 为比体积, 角标 k 代表组分, ω_k 为质量分数, x_k 计算公式如下。

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} M_n \quad (8)$$

进一步, 动量守恒方程为,

$$\rho(u \cdot \nabla) u = \nabla \cdot [-pI + K_1] + K_2 u + F \quad (9)$$

其中, K 为修正项, 对于流道,

$$\begin{aligned} K_1 &= \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) \\ K_2 &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

对于多孔介质 (除了流道外的其他区域),

$$\begin{aligned} K_1 &= \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) I \\ K_2 &= -(\mu \kappa^{-1} + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2}) \end{aligned} \quad (11)$$

其中, ε_p 是孔隙率; κ 为渗透率, 单位[m²]; \mathbf{u} 为速度矢量, ρ 为浓度。
进一步, 能量守恒方程为:

$$\rho_f C_{p_f} \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k_{eff} \nabla T) = \sum Q \quad (12)$$

其中 ρ_f 为混合气体浓度; C_{p_f} 混合气体比热容; k_{eff} 为换热系数。

1.3 边界条件

燃料电池流道入口采用速度入口边界条件, 出口采用压力出口边界条件, 气体扩散层和双极板的交界面为无通量边界条件, 其他有流体流通的边界均采用对称壁面表达, 具体如表 2 所示。

表 2 计算模型中采用的初始条件和边界条件

名称	参数	名称	参数
催化层空隙率	0.3	工作温度	353.15 K
催化层渗透率	$2.36\text{e}^{-12} \text{ m}^2$	设计电池电压 (传质)	0.6 V
气体扩散层孔隙率	0.4	参考压强	1 atm
气体扩散层渗透率	$1.18\text{e}^{-11} \text{ m}^2$	相对湿度	80%
膜的电导率	9.825 S/m	阴极入口速度	公式计算
电解质相体积分率	0.3	阳极入口速度	公式计算
催化层电导率	100 S/m	气体扩散层电导率	222 S/m

1.4 模型可靠性及网格无关性验证

为检验本文模型的可靠性, 采用了与文献^[16]相同的算例进行对比, 结果吻合良好, 如图 2(a)所示, 最大相对误差低于 5%, 充分验证了本文模型的可靠性。

在网格无关性方面, 本文在网格数为 76000 的基础上, 进一步对几何模型截面网格边进行 1.5、2、2.5 倍的加密, 进而对比在 0.6 V 电压下不同网格数模拟计算得到的电流密度。获取的结果如图 2(b)所示, 当网格数量加密至 390400 时, 与进一步加密网格得到的结果相比误差低于 1%, 故可认为在同等计算精度下本文算例至少应选用 390400 的网格数进行计算。

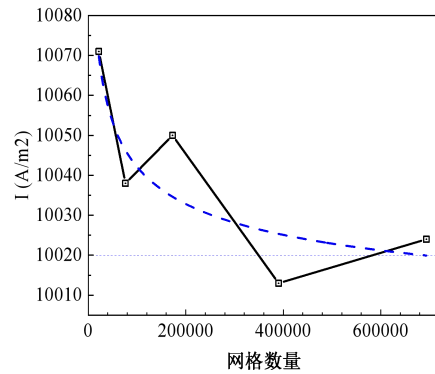
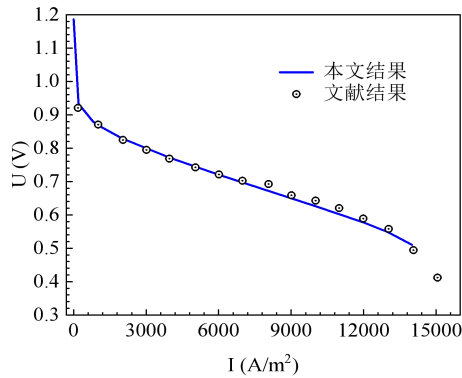


图2 模型验证：(a) 可靠性验证；(b) 网格无关性验证

2 结果与讨论

2.1 流道曲率对燃料电池局部电性能的影响

对照以往试验中曲率带来的影响^[17]，湍流更符合气体在多孔层内的运动状态，故在图3中展示了不同曲率下弯曲流道及直流道在边界条件为湍流和层流时输出电流密度的区别。层流工况、结构a条件下，计算结果表明电流密度随着曲率的增加而增加，在曲率约为 $1/30 \text{ (mm}^{-1}\text{)}$ 时，弧形流道 PEMFC 电流密度为 10013 A/m^2 ，相对直流道电流密度仅提升 2 A/m^2 。电池结构设计为a时，湍流工况电流密度相对层流工况平均约低 30 A/m^2 ，趋势不变，但湍流工况下曲率对电流密度值的提升更大、最大约提升 18 A/m^2 。对比湍流工况下结构a和b的电池数据，s型、弯曲流道工况输出电流相差不超过 1 A/m^2 ，趋势相同。分析认为，流道结构改变时，速度矢方向随之改变，但电极反应发生在催化层中，反应物流动低速无序，因此反应速率不受速度矢方向影响、不受蜿蜒结构变化影响。流体高速流动时，在曲率影响下产生离心力，推动反应物在多孔层中的再分配、远离曲率中心侧双极板脊对应位置的反应物浓度增加，提升了电极反应的速率，提高了电池输出电流密度。上述分析表明，曲率增大对质子交换膜燃料电池输出电流密度有提升效果；层流与湍流工况趋势一致。但根据多孔层无序流动状态，湍流工况更适于解释弯曲流道提升输出电流密度这一现象^[18]。输出电流密度与流体的速度矢方向无关、与蜿蜒结构无关，仅与曲率大小相关。

S型流道、弯曲流道及直流道的伏安特性曲线如图4所示。S型流道、弯曲流道曲率均为 $1/30 \text{ mm}^{-1}$ ，其中S型流道由两个半圆弯曲流道组成。弯曲流道与直流道电池伏安曲线电流密度差值不超过 5 A/m^2 、功率密度差值不超过 3 W/m^2 ，说明层流工况；输出电压在 0.4 V 时，弯曲流道与直流道电池伏安曲线电流密度差值最大约为 134 A/m^2 、功率密度最大差值约为 60 W/m^2 ，认为曲率通过降低扩散极化损耗提升电池电性能；s型和弯曲流道电池电流密度差值低于 50 A/m^2 、功率密度低于 20 W/m^2 ，即对于有弧度的流道，相同膜电极、流道面积下，电池输出性能与结构基本无关。同时，根据图4展示的最大功率密度点，选用 0.6 V 输出电压作为研究边界条件。

进一步的，贴合实际工程应用，图5展示了恒定空间长度、膜电极条件下改变曲率，获得的定宽高比、定截面积工况下曲率-电流密度曲线 ($U = 0.6 \text{ V}$)。图4“湍流结构b输出电流密度”为对照，即为图5中的定流道长度工况。定宽高比工况下，电流密度随曲率增加先快速增加，在曲率 $k = 0.018$ 时获得最大电流密度 10191 A/m^2 ，随之降低，当曲率为 0.0333 输出电流密度降低至 10100 A/m^2 。定流道截面积工况下，电流密度随曲率先快速增加到 10179 A/m^2 (曲率 $k = 0.0122$)，在曲率为 0.018 后逐步加快降低至 10001 A/m^2 ($k = 0.0333$)。相比定流道长度工况最大值 9989 A/m^2 ，定宽高比、定流道长度工况下获得的最大电流密度分别提升 208 A/m^2 和 190 A/m^2 。分析认为，定宽高比工况和定截面积工况均改变了流道和脊背宽度，而膜电极活性面积一致，流道的实际长度也随之改变。对比发现，当脊背和流道宽度降低时，输出电流密度的增量由0快速增加至约 208 A/m^2 ，随后快速降低至 12 A/m^2 。这表明流道和脊背宽度的减小可以提升定宽高比、定截面积工况的电流密度，且在曲率为 0.018 mm^{-1} 、流道和脊背宽度为 0.98717 mm 时具有

最佳提升效果。脊背位置电流输出密度两侧成阶梯函数分布，以脊背正中心为零点，函数式为：

$$y=\begin{cases} ax^2+b & (-x_0 < x \leq 0, x_0 > 0, a, b \text{ 为常数}) \\ ax^2+b & (x_0 > x > 0, x_0 > 0, a, b \text{ 为常数}) \end{cases} \quad (13)$$

流道位置电流密度分布在一定范围、基本为定值。脊背和流道宽度降低时，脊背位置平均电流密度快速增加，流道位置平均电流密度基本不变，总平均电流密度因此会出现上升趋势。随宽度下降，b 值不断增加， x_0 缓慢减少，输出电流密度的增量逐渐下降，当 x_0 数值趋于 0 时，输出电流密度的增量趋近于 0。定宽高比工况相比定截面积工况区别仅为工质流速不同。根据图 4 结论，输出电流密度大小与速度矢方向无关。随着曲率增大，流道和脊背宽度降低，定宽高比工况截面积快速降低，流速加快，输出电流密度的增量先增加到约 137 A/m²（曲率 $k = 0.0236 \text{ mm}^{-1}$ ），随后快速降低至 99 A/m²。工质速度影响工质在扩散层、催化层中的分配，在曲率的参与下工质获得由流道想脊背区域运动的推动力—离心力，从而提升输出电流密度。但是这种提升相比流道和脊背宽度减小带来的提升很小，在脊背和流道宽的时候影响较大、在脊背和流道窄的时候影响小，因此造成了输出电流增量先增加后下降的现象。推断当脊背区域和流道区域多孔层工质分配均匀时，曲率增加甚至会造成输出电流的降低。综上，给定膜电极活性面积和空间长度，提高流道曲率能有效的提升燃料电池的输出电流密度，这种提升主要来源于流道和脊背宽度的降低，工质流动速度影响较小。

图 6 展示了轴向电流密度分布。曲率改变对输出电流密度的影响是一个较小值，不会改变电流密度沿轴向逐步减缓下降的趋势。弯曲流道工况电流密度随曲率 κ 变化如下表 1，对比分析发现电流密度均随 κ 的增加而增大，弯曲流道电流密度差值均小于直流道 4999.1 A/m²；流道末端电流密度最大提升约 10 A/m²。这表明曲率存在有利于电流密度轴向（流道方向）分配，能够提高了流道尾端电极反应的效率。

表 1 弯曲流道工况电流密度随曲率 K 变化表

单位/(A/m ²)	K=0	K=1/90	K=1/60	K=1/45	K=1/30
进口 (l=0)	12774.1	12766.7	12767.5	12768.7	12771.9
出口 (l=30πcm)	7775.0	7778.6	7781.2	7781.0	7784.3
进出口差值	4999.1	4988.1	4986.3	4987.7	4987.6

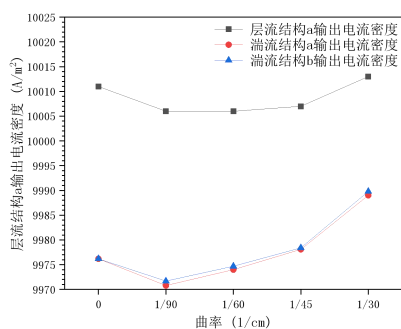


图3 0.6V 曲率-电流密度变化曲线图

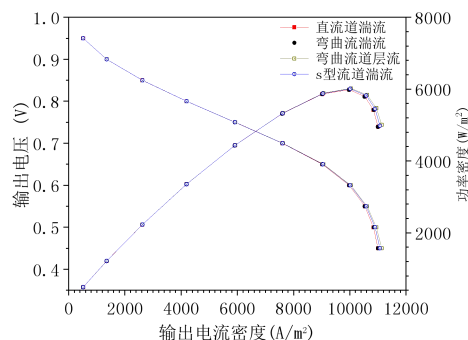


图4 伏安曲线、功率密度曲线图

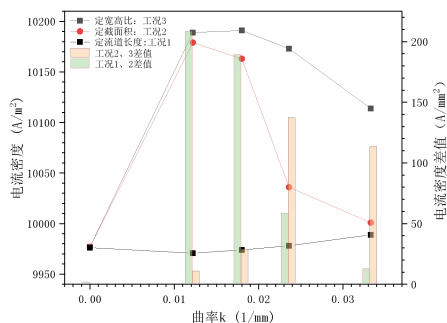


图5 0.6V 曲率-电流密度对比图

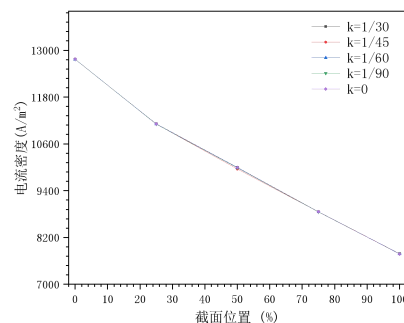


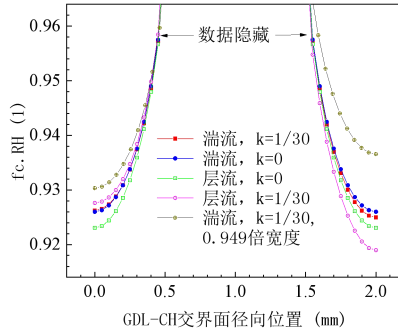
图6 曲率-沿程电流密度分布图

2.2 流道曲率对燃料电池内部水、气传质影响

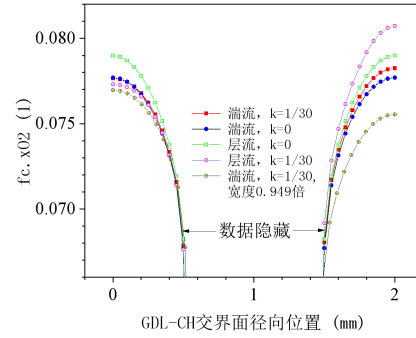
本节主要研究不同曲率下燃料电池内的水、汽分布问题。

取燃料电池流道 0.5 倍全长位置横截面（垂直于流动方向）阴极侧气体交换层（GDL）与流道域（CH）的交界面、催化层（CL）与气体交换层（GDL）的交界面为研究对象。

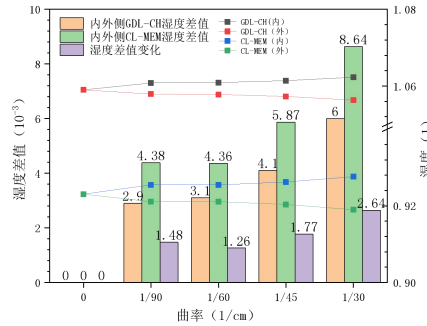
图7对比了直流道、曲率为 $1/30 \text{ mm}^{-1}$ 弯曲流道湍流和层流工况下 GDL-CH 交界面的湿度、氧气体积分数分布。发现对曲率为 $1/30 \text{ mm}^{-1}$ 弯曲流道，层流两端位置湿度差值约为 0.008，氧气体积分数差值约为 0.004。根据 2.1 节结果，控制变量设计下曲率对输出电流密度有提升作用，说明曲率仅通过改善反应物浓度分布提升电极反应速率。直流道模型中，湍流工况相比层流工况湿度最大约低 0.003，氧气体积分数约高 0.001。对比层流，湍流工况下的曲率为 $1/30 \text{ mm}^{-1}$ 弯曲流道均匀度更好，湿度差值、氧气体积分数差值均万只有约 0.001。曲率主要通过影响电池内流体速度矢量方向影响反应物的分配，湍流工况弯曲流道多孔层内反应物径向动量更低，因此相比层流工况反应物分布更为均匀。



(a) 湿度分布



(b) 氧气体积分数分布



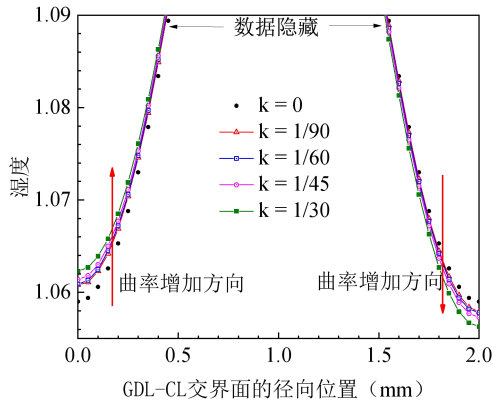
(c) 湿度差值图

图7 层流、湍流工况工质对比分析图

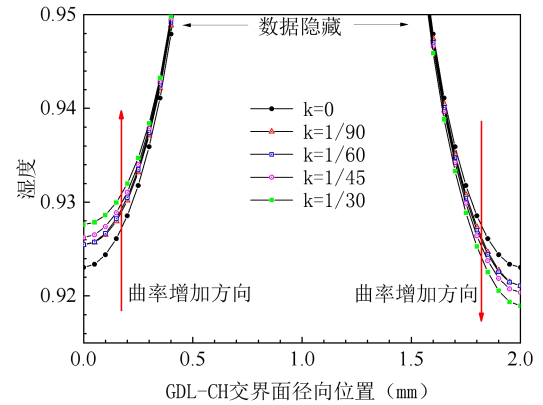
图7还对比了定空间长度、湍流、曲率为 $1/30 \text{ mm}^{-1}$ 工况下流道和脊背宽度改变与否对 GDL-CH 交界面的湿度、氧气体积分数分布的影响。流道宽度为 0.949 倍工况湿度比 1 倍工况湿度内侧高约 0.00407 、同比增加 0.44% ，外侧高约 1.160×10^{-2} 、同比增加 1.24% ；氧气体积分数内侧低约 6.9×10^{-4} 、同比降低 0.89% ；外侧高约 2.7×10^{-3} 、同比降低 3.45% 。这表明流道和脊背宽度降低可以更好的分配催化层脊背和流道位置湿度和氧气体积分数的分布。从图8(a)(b)中可以看出，工质和产物在流道中同样服从公式(13)的反函数分配方式。当流道和脊背宽度降低时，流道位置工质和产物浓度基本不变，根据多孔介质中的达西定律公式：

$$Q = \frac{\gamma R \Delta H}{\mu l} A \quad (14)$$

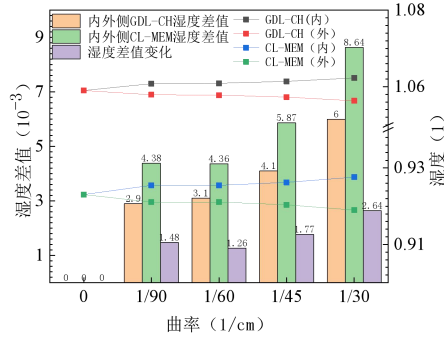
横向渗流量 Q 与脊背宽度成反比，即随脊背宽度的降低，渗流距离 l 降低，由流道区域多孔层、尤其是催化层，向低浓度的脊背区域工质渗流量 Q 增加；同理，脊背区域多孔层内水蒸气向湿度更低的流道区域的渗流量 Q 增加。为更好分析反应物分布改善效果，采用层流工况、不改变流道和脊背宽度进行讨论。



(a) 层流 GDL_CL 交界面湿度变化



(b) 层流 GDL_CH 交界面湿度变化



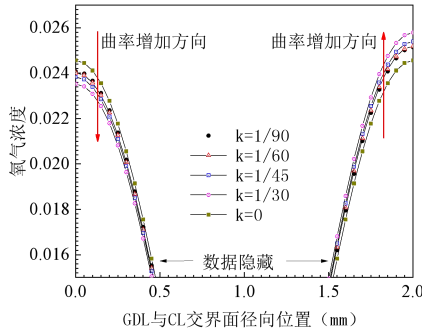
(c) 湿度差值直方图

图 8 径向湿度分布

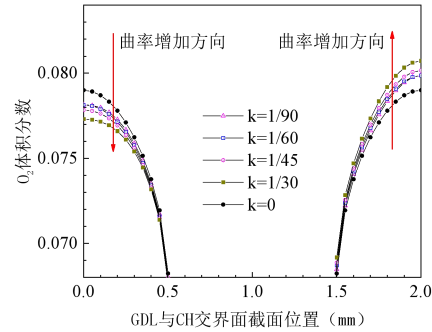
图 8 展示了湿度分布情况。对照物理模型研究 (a-c)，流道通过过量反应物的受迫流动带走反应生成水，但水分在 GDL、CL 层扩散性能差，导致中部与双极板 (BP) 接触位置水分堆积，形成近似的正态分布。而曲率打破了这种分布形式， H_2O 、 O_2 、 N_2 的化学物质的量分别为 12、32、28， O_2 和 N_2 更多的聚集在流道外侧，导致内侧湿度增加、外侧湿度降低，如图 7(f)，在 $k = 1/30 \text{ mm}^{-1}$ 时，获得本文最大的湿度差值 8.64×10^{-3} (外)、 6×10^{-3} (内)，约占径向湿度差值极值的 5-10%。随着曲率的增长，GDL-CH 断面差值由 2.9 上升至 6.0、CL-GDL 断面差值由 4.38 略微下降到 4.36 再快速上升至 8.64。这种差值是有益的，外侧湿度相对内侧湿度降低表明弧形流道外侧可以容纳更多的水分，可以避免弧形流道外侧液水的聚积。两断面湿度差值也整体保持上升趋势，由 1.48 上升至 2.46，湿度的浓度梯度提高，更有利于水分的排除。可以推断，弧形流道单电池水分布会更为均匀。

图 9 展示了氧气体积分数的分布，氧气随曲率提升更多的传质到流道外侧。理想状态下，内侧流道氧气与外侧流道氧气的径向通量一致，故 BP 对应位置氧气体积分数基本不变。GDL-CH 断面和 GDL-CL 断面 O_2 体积分数内外侧差值分别由 1.07、1.73 提升

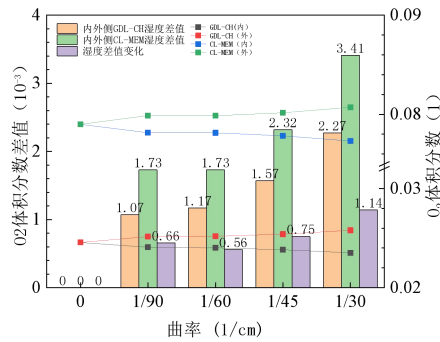
至 2.27、3.41，两端面差值由 0.66 略微下降至 0.56 再上升至 1.14 (单位均为 10^{-3})。GDL-CH 断面内外侧差值低于总浓度径向变化的 3%，表明曲率对氧气供给无影响；GDL-CL 断面内外侧差值占总浓度径向变化的 5-17%，表明曲率会影响 CL 的氧气供给。但考虑到过量空气系数，氧气过量供给，对输出电流密度影响较小，对应 2.1 节结论。推断可以设计更低过量系数的 PEMFC，在达到同样效率时降低输入空气的能量需求。



(a) GDL-CL O_2 体积分数分布



(b) GDL-CH O_2 体积分数分布



(c) 氧气体积分数差值直方图

图 9 径向氧气分布图

4 结 论

本文用数值模拟手段，通过建立等长的不同曲率流道及直流道单流道单电池 PEMFC 模型，通过输出电流密度变化和水汽分布研究曲率变化对电池输出电性能和传质的影响。获得如下结论：

(i) 输出电流密度随曲率增加先快速下降再逐步提升，曲率为 $1/30 \text{ mm}^{-1}$ 时层流工况提升 2 A/m^2 、湍流工况提升 18 A/m^2 ，曲率增加可以提升电池电性能。

(ii) 电池输出电流密度仅受曲率影响，主要受随曲率变化的流道和脊背宽度影响，在曲率为 0.0122 mm^{-1} 、流道和脊背宽度为 0.99429 mm 具备最佳提升为 208 A/m^2 ，同时还受一定随曲率变化的流速大小影响、最高提升 137 A/m^2 ，与结构、速度矢方向无关。

(iii) 流道曲率可以使电流密度沿流道方向分布更为均匀，弯曲流道出入口电流密

度差值相比直流道平均约低 12 A/m^2 ；流道曲率主要通过影响流道末端电极反应速率提升输出电流密度，最大可以提升流道末端 10 A/m^2 的输出电流密度。

(iv) 曲率增加可以改善反应物的分布。曲率增加可以降低外侧流道的湿度，在 $\kappa = 1/30 \text{ mm}^{-1}$ 时最大降低 8.64×10^{-3} ，能降低 5-10% 的湿度，有利于解决水淹问题；曲率增加可以提高外侧流道氧气体积分数，能够提升 CL-GDL 截面 5-17% 的氧气体积分数，可以提高 CL 层的氧气供给能力。

参考文献

- [1] Mohamedazeem M. Mohideen, Adiyodi Veettil Radhamani, Seeram Ramakrishna, et al. Recent insights on iron based nano-structured electrocatalyst and current status of proton exchange membrane fuel cell for sustainable transport[J] Journal of Energy Chemistry, 2022(06)
- [2] Zhou Kehan, Liu Zhiwei, Zhang Xin, Liu Hang, Meng Nan, Huang Jianmei, Qi Mingjing, Song Xizhen, Yan Xiaojun. A kW-level integrated propulsion system for UAV powered by PEMFC with inclined cathode flow structure design[J]. Applied Energy, 2022, 328.
- [3] 高助威, 李小高, 刘钟馨, 等. 氢燃料电池汽车的研究现状及发展趋势[J] 材料导报. 2022(14)
- Gao Zhuwei, Li Xiaogao, Liu Zhong, et al. Research status and development trend of Hydrogen Fuel Cell vehicles[J] Material Introduction. 2022(14)
- [4] 张立新, 李建, 李瑞懿, 等. 车用燃料电池氢气供应系统研究综述[J] 工程热物理学报. 2022(06)
- Zhang Lixin, Li Jian, Li Ruiyi, et al. Summary of research on Hydrogen supply system for automotive fuel cells[J] Journal of Engineering thermophysics. 2022(06)
- [5] 李子君, 王树博, 李微微, 等. 波形流道增强质子交换膜燃料电池性能[J] 清华大学学报(自然科学版) 2021(10)
- Li Zijun, Wang Shubo, Li Weiwei, et al. Enhancement of proton-exchange membrane fuel cell with wavy channels[J] Journal of Tsinghua University (science edition) 2021(10)
- [6] Mousavi Ajarostaghi Seyed Soheil, Zaboli Mohammad, Kiani Behnam, Saedodin Seyfolah, Karimi Nader, Javadi Hossein. Hydrogen preheating in a PEMFC system employing a heat exchanger equipped with an innovative turbulator[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(85).
- [7] Li Hong-Wei, Liu Jun-Nan, Yang Yue, Fan Wenxuan, Lu Guo-Long. Research on mass transport characteristics and net power performance under different flow channel streamlined imitated water-drop block arrangements for proton exchange membrane fuel cell[J]. Energy, 2022, 251.
- [8] Huang Haozhong, Li Xuan, Li Songwei, Guo Xiaoyu, Liu Mingxin, Wang Tongying, Lei Han. Evaluating the effect of refined flow channels in a developed biomimetic flow field on PEMFC performance[J]. Energy, 2023, 266.
- [9] 任庚坡. 质子交换膜燃料电池性能仿真与水管理的实验研究[D]. 上海交通大学, 2008.
- Ren Gengpe. Experimental Study on performance simulation and water management of proton exchange membrane fuel cells[D] Shanghai Jiaotong University. 2008
- [10] 孙亚浩, 朱瑞杰, 陈小松, 等. PEMFC 流道结构对电池水管理影响的研究[J]. 电源技术, 2022, 46(09): 1017-1020.
- Sun Yahao, Zhu Ruijie, Chen Xiaosong, et al. Experimental research on battery water management influence by PEMFC flow channel structure [J] Power Technology . 2022 46(09): 1017-1020
- [11] Tamerabet Monsaf, Ben-Moussa Hocine, Sahli Youcef, Mohammedi Abdallah. Unsteady

three-dimensional numerical study of mass transfer in PEM fuel cell with spiral flow field[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2016,42(2).

[12] Zhang Shuanyang,Liu Shun,Xu Hongtao,Liu Gaojie,Wang Ke. Performance of proton exchange membrane fuel cells with honeycomb-like flow channel design[J]. Energy,2022,239(PB).

[13] 王万腾, 李楠, 许宏鹏, 等.基于鹦鹉螺仿生结构的流道对 PEMFC 性能提升影响研究[J]太阳能学报,2022,(06)

Wang Fangpeng, Li Nan, Xu Hongpeng, et al. Research on the effect of flow channel based on Nautilus biomimetic structure on the performance improvement of PEMFC[J]Journal of Solar Energy.2022(06)

[14] Zhou Yu,Chen Ben,Chen Wenshang,Deng Qihao,Shen Jun,Tu Zhengkai. A novel opposite sinusoidal wave flow channel for performance enhancement of proton exchange membrane fuel cell[J]. Energy,2022,261(PB).

[15] Yong Zhang,Shirong He,Xiaohui Jiang,Yuntao Ye,Mu Xiong,Xi Yang. Characteristics of proton exchange membrane fuel cell considering “dot matrix” gas distribution zones and waveform staggered flow field with cooling channels[J]. Energy Conversion and Management,2022,267.

[16]Performance of proton exchange membrane fuel cells with honeycomb-like flow channel design/Optimization study of a PEM fuel cell performance using 3D multi-phase computational fluid dynamics model

[17] Wenkai Li,Qinglei Zhang,Chao Wang,Xiaohui Yan,Shuiyun Shen,Guofeng Xia,Fengjuan Zhu,Junliang Zhang. Experimental and numerical analysis of a three-dimensional flow field for PEMFCs[J]. Applied Energy,2017,195.

[18] Xiaohui Yan,Cheng Guan,Yao Zhang,Kaicheng Jiang,Guanghua Wei,Xiaojing Cheng,Shuiyun Shen,Junliang Zhang. Flow field design with 3D geometry for proton exchange membrane fuel cells[J]. Applied Thermal Engineering,2019,147(C).

热毛细对流驱动下泡沫金属复合相变材料的传热储热特性研究

黄子昊, 黄天娇, 庄依杰*

广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

Tel: 15820238837, Email: zyj7933@gdut.edu.cn

摘要: 本文首次建立了多孔材料的三维表面张力模型, 数值研究了热毛细对流作用下泡沫金属复合相变材料的相变机理与储热特性, 对比了不同马兰戈尼数和方腔纵横比对相变传热规律的影响。研究结果表明增加马兰戈尼数能够强化热毛细对流, 有助于方腔内部的热量传递, 减少熔化时间, 储热效率最多可提升约 35%。而纵横比的增加虽有利于热毛细对流发展, 但无法补偿传热距离增加和加热面积减小带来的负面影响, 导致总熔化时间增加, 储热量和储热速率下降。

关键词: 微重力; 热毛细对流; 泡沫金属; 相变材料; 热能储存

0 前言

近年来, 深空探测技术的蓬勃发展有力支撑了中国航天事业的建设。在全新的深空环境中, 航天员与航天器都面临更复杂的环境因素, 包括: 微重力、强辐射、剧烈温度波动、极端温差等^[1]。而航天器载荷种类与精密度也在不断提升, 电子器件热流分布不均匀且局部密度过高的问题会严重威胁航天器的可靠性与使用寿命。因此, 在进行热设计时, 需要考虑外部空间热环境、内部器件热流与热控系统的综合作用^[2]。面对挑战, 科学家们尝试结合多种主动、被动热控技术进行航天器热管理。其中相变材料 (PCM) 因其储热密度高, 且相变周期契合航天器的正常运行周期, 是用于航天器热控的理想材料。

在航天器运行过程中, 相变材料可吸收器件产生的短期高热通量并将其储存, 不仅有助于减少温度波动, 还能缓解能量、时间和位置不匹配问题^[3]。但是相变材料的低导热率导致其能量的存储与释放受到严重阻碍, 且在太空中无法利用由密度差驱动的自然对流作为额外热传输机制, 低导热率已成为相变材料在空间应用的瓶颈之一。金属泡沫因其具有大传热面积和高热导率, 被研究人员广泛用于提升相变材料的热性能。此外, 自由表面上方受温度梯度影响产生的表面张力梯度可驱动液相相变材料形成热毛细对流, 有助于缩短熔化时间^[4]。因此, 为进一步提升微重力环境中相变热控储能系统的性能, 本文以泡沫铜/石蜡的复合相变材料 (CPCM) 作为研究对象, 首次建立多孔基体中相变材料的三维表面张力模型, 数值研究了热毛细驱动下泡沫铜复合石蜡的熔化动力学与传热储热性能。本文的研究结果有望为探索相变材料在航天热控领域的应用提供指导。

基金项目: 青年科学基金项目, 52006039, 复杂多孔介质限域纳米复合 PCM 相变传热的非牛顿效应及系

1 计算模型

1.1 物理模型描述

图 1a 展示了本文使用的 $L_x \times L_y \times H$ 的三维相变储热单元的物理模型。模型内部填充了孔隙度为 92%的均匀泡沫铜与石蜡的复合相变材料，腔体左侧为加热壁，其余壁面保持绝热，上壁面视为与空气接触的自由表面，在温度梯度的作用下会形成表面张力梯度从而驱动液相相变材料发生热毛细对流。以上材料的相关参数如表 1 所示。

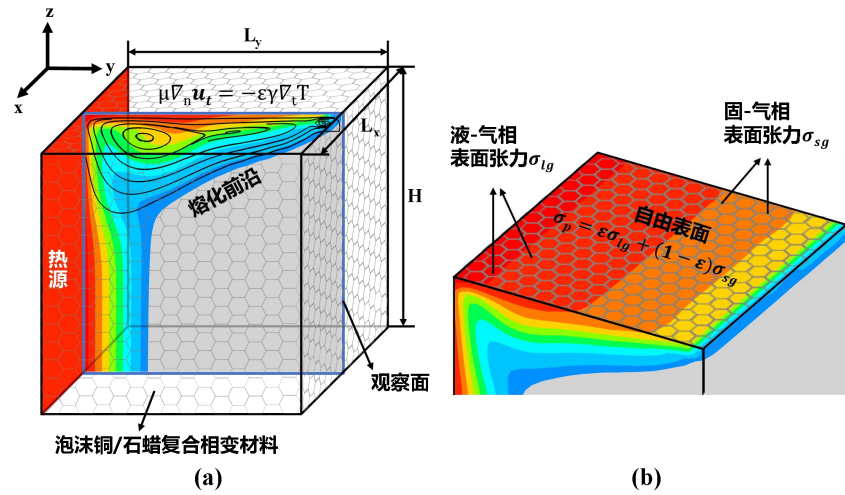


图 1 (a) 热毛细对流驱动下泡沫铜复合石蜡的熔化模型；(b) 多孔方腔顶部的自由表面特写图。

本文考虑的基本问题是在微重力条件下，数学模型基于如下假设：泡沫铜为各向同性，孔隙分布均匀，孔径恒定，石蜡均匀填充在其中；将液相石蜡视为不可压缩的牛顿流体，其密度服从 Boussinesq 假设，忽略石蜡在熔化过程中的比热容变化；将泡沫铜和石蜡视为连续介质，使用体积平均法处理多孔基质内 PCM 的熔化，动量守恒方采用 Forchheimer 扩展的达西模型；采用焓-孔隙率法描述石蜡的相变过程，采用局部非热平衡方程描述石蜡与泡沫铜之间的瞬态热能相互作用；方腔的表面是绝热的，刚性壁上无滑移，顶部的自由表面是平坦的，在温度梯度的作用下受到表面张力的影响。

表 1 复合相变材料的热物性参数^[5, 6]

热物性参数	石蜡	泡沫铜
密度 (kg / m ³)	$\rho_f = 785$	$\rho_s = 8920$
动力粘度 (kg / m s)	$\mu_f = 0.000365$	-
比热容 (J / kg K)	$c_f = 2850$	$c_s = 380$
潜热 (kJ / kg)	$L = 175.24$	-
热膨胀系数 (1 / K)	$\beta = 0.0003085$	-
热导率 (W / m K)	$k_s = 0.3$ (固态) $k_f = 0.1$ (液态)	$k_s = 401$
熔化温度 (K)	$T_{m1} = 327.58$ $T_{m2} = 337.26$	-
马兰戈尼系数 (N / m K)	$\gamma = 8.4 \times 10^{-5}$	-

1.2 多孔材料表面张力模型

首先，需建立多孔自由表面上固体、液体和气体界面之间的表面张力关系。在 Hennenberg 等人和 Saghir 等人的研究中^[7,8]，该关系被扩展至连续多孔介质，并受到孔隙率的影响。

如图 1b 所示，方腔顶部的自由表面由泡沫铜和石蜡组成，并假定自由表面是平坦的。因此，在各向同性的多孔介质中，自由表面的平均表面张力可以表示为：

$$\sigma_p = \sigma_{lg}\varepsilon + \sigma_{sg}(1 - \varepsilon), \quad (1)$$

式中 σ_{lg} 和 σ_{sg} 分别为液-气相表面张力与固-气相表面张力， ε 代表泡沫金属的孔隙度。

当存在液相 PCM，自由表面在温度梯度的作用下产生表面张力梯度，其中表面张力与温度呈线性关系：

$$\sigma_{lg} = \sigma_{lg0} - \gamma(T - T_{ref}), \quad (2)$$

式中 σ_{lg0} 是参考温度 T_{ref} 下的表面张力， $\gamma = \left| \frac{\partial \sigma_{lg}}{\partial T} \right|$ 代表马兰戈尼系数，通常为常数。

表面张力和剪切力之间的平衡产生了热毛细对流。因此，自由表面的热毛细边界条件如下：

$$\mu \nabla_n \mathbf{u}_t = - \frac{\partial \sigma_p}{\partial T} \nabla_t T, \quad (3)$$

式中的下标 t 和 n 分别代表法向分量与切向分量，假设平均表面张力 σ_p 与温度的相关性是由于液相 PCM 导致的，可将式 (3) 简化为^[7,8]：

$$\mu \nabla_n \mathbf{u}_t = - \frac{\partial \sigma_{lg}\varepsilon}{\partial T} \nabla_t T = - \varepsilon \gamma \nabla_t T. \quad (4)$$

该表达式适用于平坦自由表面，通过式 (4) 可将剪切应力与多孔基质中液相 PCM 的马兰戈尼系数联系起来。

1.3 控制方程

基于上述模型假设，利用无量纲推导可得相变传热过程无量纲后的控制方程组^[9]：

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} + \frac{\partial W}{\partial Z} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{1}{\varphi} \frac{\partial U}{\partial F_o} + \frac{1}{\varphi^2} \left(\frac{U \partial U}{\partial X} + \frac{V \partial U}{\partial Y} + \frac{W \partial U}{\partial Z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial X} + \frac{Pr}{\varphi} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} \right) - \left(\frac{Pr}{Da} + \right. \quad (6)$$

$$\left. \frac{c}{\sqrt{Da}} \sqrt{U^2 + V^2 + W^2} \right) U - S_\theta U,$$

$$\frac{1}{\varphi} \frac{\partial V}{\partial F_o} + \frac{1}{\varphi^2} \left(\frac{U \partial V}{\partial X} + \frac{V \partial V}{\partial Y} + \frac{W \partial V}{\partial Z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{Pr}{\varphi} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right) - \left(\frac{Pr}{Da} + \right. \quad (7)$$

$$\left. \frac{c}{\sqrt{Da}} \sqrt{U^2 + V^2 + W^2} \right) V - S_\theta V,$$

$$\frac{1}{\varphi} \frac{\partial W}{\partial Fo} + \frac{1}{\varphi^2} \left(\frac{U \partial W}{\partial X} + \frac{V \partial W}{\partial Y} + \frac{W \partial W}{\partial Z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{Pr}{\varphi} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} \right) - \left(\frac{Pr}{Da} + \right. \quad (8)$$

$$\left. \frac{C}{\sqrt{Da}} \sqrt{U^2 + V^2 + W^2} \right) W - S_\theta W, \\ \left[\varepsilon + \frac{\varepsilon}{Ste} \frac{d(f)}{d(\theta_f)} \right] \frac{\partial \theta_f}{\partial Fo} + \left(U \frac{\partial \theta_f}{\partial X} + V \frac{\partial \theta_f}{\partial Y} + W \frac{\partial \theta_f}{\partial Z} \right) = \left(\frac{\partial^2 \theta_f}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta_f}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \theta_f}{\partial Z^2} \right) + Sp(\theta_s - \theta_f), \quad (9)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \theta_s}{\partial Fo} = \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta_s}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \theta_s}{\partial Z^2} \right) - \xi_\rho \xi_{cp} Sp(\theta_s - \theta_f), \quad (10)$$

其中 ξ , ξ_ρ , ξ_{cp} 分别表示石蜡与泡沫铜的有效热扩散率比, 密度比和比热容比; $Da = \frac{K}{d_k Z}$,

$Ste = \frac{C_f \Delta T}{L}$, $Pr = \frac{\nu_f}{\alpha_f}$ 等无量纲参数分别为达西数, 斯蒂芬数和普朗特数。

本研究的三维矩形腔沿 x, y, z 方向的无量纲边长分别设为 N_x, N_y, N_z , 并且 $N_x = N_z$, 初始条件与边界条件设置如下:

$$Fo = 0, U = V = W = 0, \theta_f = \theta_s = \theta_\infty = 0, \theta_h = 1.5. \quad (11)$$

$$Fo > 0, Y = 0, 0 \leq X \leq N_x, 0 \leq Z \leq N_z, U = V = W = 0, \theta_f = \theta_s = \quad (12)$$

$$\theta_h = 1.5,$$

$$Fo > 0, Y = N_y, 0 \leq X \leq N_x, 0 \leq Z \leq N_z, U = V = W = 0, \frac{\partial \theta_f}{\partial X} = \frac{\partial \theta_f}{\partial Z} = \quad (13)$$

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial X} = \frac{\partial \theta_s}{\partial Z} = 0,$$

$$Fo > 0, X = 0 \text{ or } N_x, 0 \leq Y \leq N_y, 0 \leq Z \leq N_z, U = V = W = 0, \frac{\partial \theta_f}{\partial Y} = \quad (14)$$

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial Z} = \frac{\partial \theta_s}{\partial Y} = \frac{\partial \theta_s}{\partial Z} = 0,$$

$$Fo > 0, Z = 0, 0 \leq X \leq N_x, 0 \leq Y \leq N_y, U = V = W = 0, \frac{\partial \theta_f}{\partial X} = \frac{\partial \theta_f}{\partial Y} = \quad (15)$$

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial X} = \frac{\partial \theta_s}{\partial Y} = 0,$$

$$Fo > 0, Z = N_z, 0 \leq X \leq N_x, 0 \leq Y \leq N_y, W = 0, \frac{\partial U}{\partial Z} = -Ma_x \frac{\partial \theta_f}{\partial X}, \frac{\partial V}{\partial Z} = - \quad (16)$$

$$Ma_y \frac{\partial \theta_f}{\partial Y}, \frac{\partial \theta_s}{\partial X} = \frac{\partial \theta_s}{\partial Y} = 0,$$

其中 $Ma_p = \frac{\varepsilon \gamma \delta_p H^2}{\mu \alpha_f}$ 是三维多孔矩形腔的无量纲马兰戈尼数， H 代表方腔高度，下标 p 是与自由表面热梯度平行的方向（x 或 y）， $\delta_p = \frac{T_H - T_\infty}{L_p}$ 表示温度为 T_H 的左侧热壁和距离为 L_p 的右侧冷壁之间的温度梯度，冷壁具有外部温度 T_∞ 。

本研究利用平均努塞尔数（ \overline{Nu} ），无量纲储热量（ E^* ）和储热密度（ Q^* ）来评估传热储热性能：

$$Nu = -\frac{\partial \theta_f}{\partial Y} \Big|_{Y=0}, \quad \overline{Nu} = \int_{Z=0}^{N_z} \int_{X=0}^{N_x} |Nu| dX dZ, \quad (17)$$

$$E(t) = E_{PCM}(t) + E_{foam}(t), \quad (18)$$

$$E^* = \frac{E}{E_{ref}}, \quad Q = \frac{E(t_{total})}{t_{total}}, \quad Fo_t = \frac{Fo_{total}}{Fo_{total,ref}}, \quad Q^* = \frac{Q}{Q_{ref}}. \quad (19)$$

其中 Nu 为加热面的局部努塞尔数， E 和 Q 分别为 CPCM 的总储热量和总储热效率， E_{ref} 和 Q_{ref} 分别指的是参考工况下的储热量与储热效率。

2 计算方法与验证

2.1 计算方法

本文采用有限体积法对控制方程（5-10）进行离散，基于交错网格使用 SIMPLE 算法进行数值计算^[10]。这里选择 42875、46656 和 50653 三种网格数下的液相分数演变进行网格独立性验证，如图 2 所示。考虑到计算经济性和精度，选择 46656 个单元的网格。

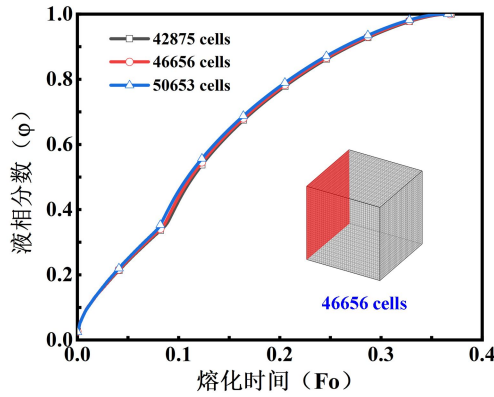


图 2 网格独立性验证。

2.2 实验验证

目前，由于微重力环境实验条件难以实现，无法进行微重力条件下的实验验证。但是在以前的工作中，我们搭建了不同的地面储热实验平台以验证数学模型和计算代码的有效性。首先，使用红外热成像仪和高清摄像机记录了铜泡沫复合石蜡的熔化过程^[11]。此外，还使用粒子图像测速仪（PIV）来模拟相变储热单元的内部流场，并使用高速摄像机拍摄流体运动的瞬时图像^[12]。这些实验结果验证了代码的可行性。

3 结果与讨论

本节对三维矩形腔中热毛细效应下泡沫铜复合石蜡的熔化动力学进行了研究，分析了不同马兰戈尼数（ Ma ）和纵横比（ AR ）对温度场分布、流场变化和熔化前沿的影响，还结合了液相分数、努塞尔数和无量纲传热、储热量等数值结果进行了定量评估。

3.1 马兰戈尼数的影响

本节首先研究了 Ma 对微重力环境下泡沫铜复合石蜡熔化传热的影响。 Ma 的取值范围在 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ ^[4]，以探索不同表面张力梯度下热毛细效应驱动相变传热的规律。其中，图 3 为不同 Ma 下 PCM 的温度分布与流线变化，图 4 为相应的熔化性能分析。

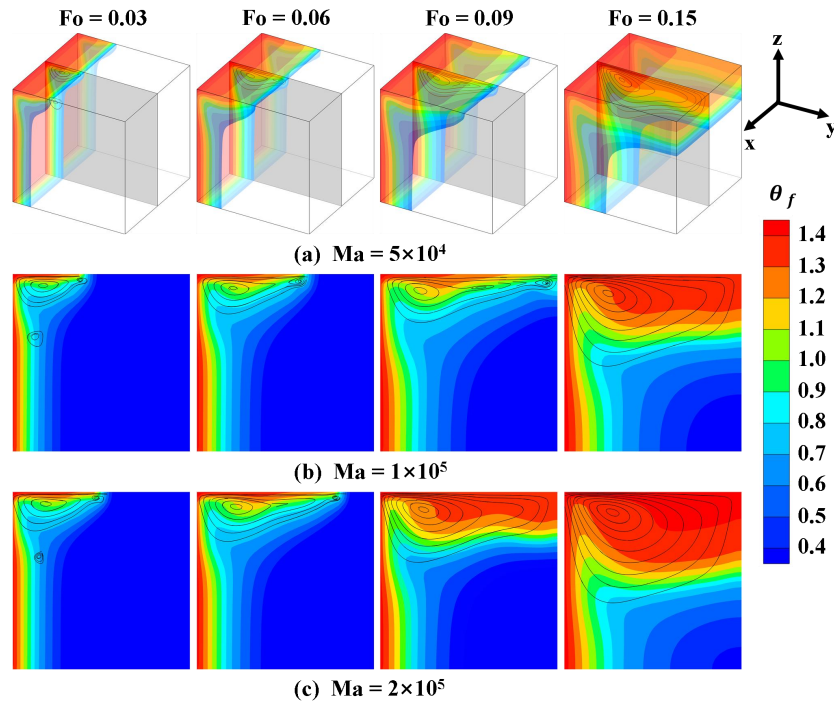


图 3 不同 Ma 下 PCM 温度与流线分布: (a) $Ma = 5 \times 10^4$, (b) $Ma = 1 \times 10^5$, (c) $Ma = 2 \times 10^5$ ($Da = 0.01$, $\varepsilon = 0.92$)。

从图 3a 可知，在熔化初期 ($Fo = 0.03$)，方腔上部的熔化速度更快，在表面张力的作用下，产生了一个顺时针热毛细对流单元，导致附近的等温线分布密集且出现了明显倾斜。而方腔下部的等温线分布均匀且几乎都平行于左侧热壁，这说明该区域由热传导主导熔化。随着时间的推移 ($Fo = 0.06$ 和 0.09)，热毛细效应不断增强并在熔化过程中占据主导地位，方腔上部等温线的倾斜角度逐渐增加，对流区持续扩大并向前推进。在到达右侧冷壁后 ($Fo = 0.15$)，由于左、右壁之间的温度差消失，方腔顶部的温度梯度急剧减小，导致对流强度急速下降，液相 PCM 速度发生衰减。此时等温线分布与熔化界面平行，表示在顶部 PCM 完全熔化后，热传导将主导相变直到熔化结束。在图 3b 和图 3c 中， Ma 从 5×10^4 增加至 2×10^5 提升了驱动对流的表面张力，从而加速热毛细对流单元向前推进并促进主涡发展，因此该区域附近的等温线更加倾斜。 $Fo = 0.09$ 时，在图 3b

中可以观察到对流单元中出现了一个顺时针的二次涡。这是因为 Ma 的增大导致了更强的热毛细效应，这令主涡在拥有更高流速的同时，也受到了更强的离心力，从而分裂出二次涡。两个涡流在相互作用的过程中不断传递动量与热量，使得自身尺寸持续增大并推动对流区域不断发展，直至方腔顶部的 PCM 被完全熔化。从整体上看， Ma 的增加明显加速了 PCM 的熔化。

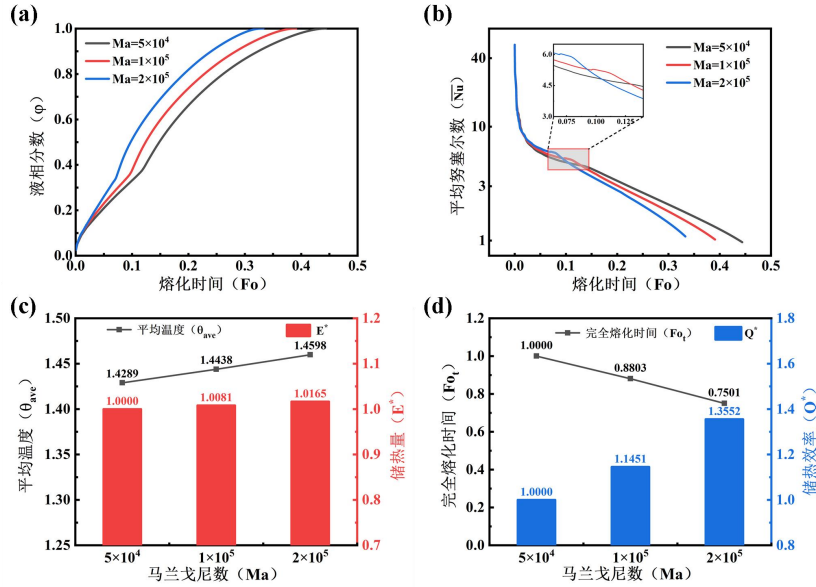


图 4 不同 Ma 下的 (a) 液相分数随时间的变化, (b) 平均努塞尔数随时间的变化, (c) 平均温度与储热量, (d) 完全熔化时间与储热效率。

图 4 展示了不同 Ma 下随时间变化的液相分数与平均努塞尔数 (\overline{Nu}) 曲线以及储热单元的总储热量和平均储热效率。图 4a 显示 Ma 的增加能显著降低 PCM 的总熔化时间，这归因于更强的热毛细对流对熔化的促进作用。图中三条曲线都存在一个转折点，这是因为熔化前沿到达右冷壁后，自由表面热梯度的消失使得热传导开始主导相变过程，从而改变了曲线的变化趋势。在图 4b 中，三条 \overline{Nu} 曲线的变化趋势相似。熔化初期它们相互重叠并迅速下降， $Ma = 2 \times 10^5$ 的曲线会更早地发生转折，下降趋势变得平缓。这是因为其自由表面下方率先形成了稳定的热毛细对流并主导传热。一段时间后， \overline{Nu} 曲线再次出现转折并持续下降，这是由于方腔上部完全熔化后，表面张力的减小导致液相 PCM 流速大幅下降，热传导重新主导 PCM 熔化直到结束 (图 3c)。注意在三条曲线的拐点前，除 $Ma = 5 \times 10^4$ 以外，都出现了一定程度的波动，这可能是二次涡被主涡吸收所导致的。图 4c 和 4d 综合分析了 PCM 的储热性能。在图 4c 中可以观察到平均温度 (θ_{ave}) 与总储热量 (E^*) 随着 Ma 的增大而增大。图 4d 显示，总储热效率 (Q^*) 与 Ma 成正比，而总熔化时间与 Ma 成反比，这与图 3 的趋势一致。更大的表面张力促进了热毛细对流的发展，因此 $Ma = 2 \times 10^5$ 时熔化时间最短，储热速率与 $Ma = 5 \times 10^4$ 时相比提升了约 35%。

3.2 纵横比的影响

本节主要研究 PCM 体积不变时，不同 AR 的矩形方腔中 CPCMC 的熔化传热规律，

$AR = L_y/L_x$ 。表面张力较大时 (Ma_1)， $AR = 1$ ， $Ma_x = Ma_y = 2 \times 10^5$ 对应 $AR = 2.25$ 的 Ma 取值分别为 $Ma_x = 152629$ ， $Ma_y = 67835$ ；而表面张力较小时 (Ma_2)， $AR = 1$ ， $Ma_x = Ma_y = 5 \times 10^4$ 对应 $AR = 2.25$ 的 Ma 取值分别为 $Ma_x = 38157$ ， $Ma_y = 16959$ 。不同 AR 的 PCM 熔化前沿与流线变化如图 5 所示，定量分析如图 6 所示。

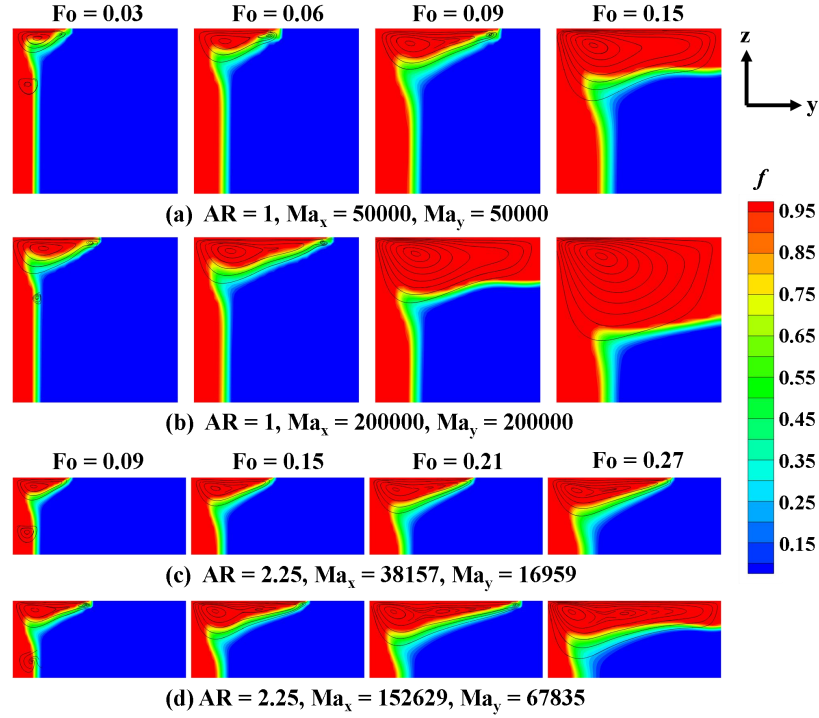


图 5 $AR = 1$ 和 $AR = 2.25$ 的矩形方腔中 PCM 的熔化前沿与流线变化 ($Da = 0.01$, $\varepsilon = 0.92$)。

对比图 5a 和 5c 可以发现，在表面张力较小的情况下， AR 的增加会显著增加熔化时间。 $Fo = 0.09$ 时， $AR = 1$ 的方腔顶部熔化了接近 $2/3$ ，而 $AR = 2.25$ 的顶部仅熔化约 $1/3$ 。 AR 的增加有助于拓展自由表面，增大对流区域与未熔化 PCM 的接触面积，扩大热毛细对流单元的发展空间。但也减小了左侧热源与 PCM 的接触面积，一定程度上削弱了相变过程中的热传导；而更长的矩形方腔意味着更远的传热距离，远端的固相 PCM 发生相变需要消耗更多的热量。值得注意的是，方腔内部的泡沫金属可能会增强 PCM 熔化过程中对热传导的依赖性并削弱热毛细效应的重要性。因此 $AR = 2.25$ 时热毛细对流的发展无法补偿热源传热面积减小和传热距离增加所带来的热输运削弱。此外， $AR = 2.25$ 时热壁与冷壁之间相距更远，自由表面的温度梯度减小，导致热毛细对流的驱动力衰减。在图 5b 和 5d 中可以看到，随着 Ma 的增加，热毛细效应逐渐增强，对流单元的主涡中分裂出了二次涡。相较于图 5a 和 5c，熔化前沿变得更为倾斜且更早到达右侧冷壁。在图 5d 中，表面张力的增加与自由表面的拓展也改变了方腔上部完全熔化后液相 PCM 的流动状态。 $Fo = 0.27$ 时可以看出增加 AR 更有利于热毛细对流的发展，主涡受到方腔几何结构的影响被进一步拉长，因此对流区域保持双涡结构驱动相变直至熔化结束。

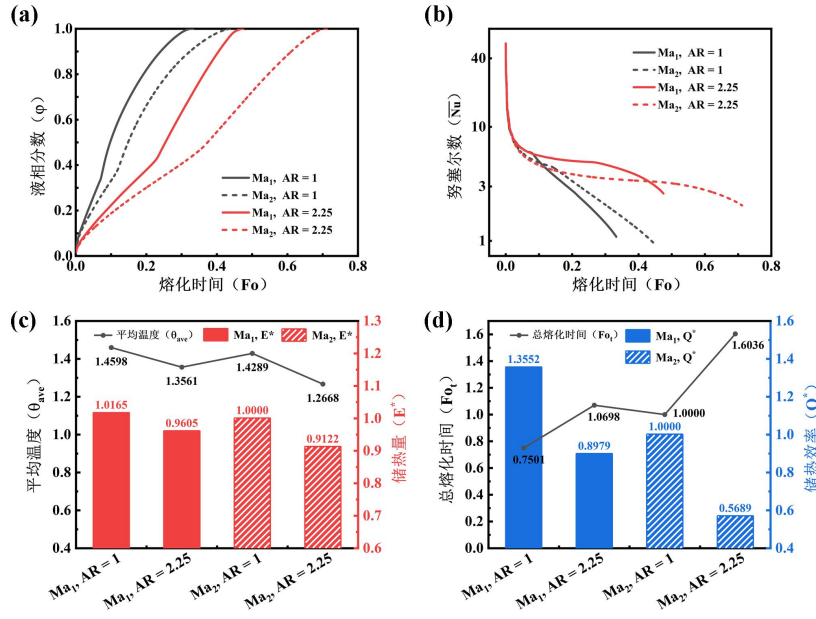


图6 不同AR下的 (a) 液相分数随时间的变化, (b) 平均努塞尔数随时间的变化, (c) 平均温度与储热量, (d) 完全熔化时间与储热效率。

以下是 AR 对传热和储能性能影响的定量分析, 如前所述, Ma_1 和 Ma_2 分别表示表面张力较大和较小的情况。在图 6a 中可以看出, AR 从 1 增大至 2.25 会导致熔化时间增加, 在 Ma_2 时 (虚线), 大 AR 的缺陷会被进一步放大。在图 6b 中对比 AR = 1 (黑线) 和 AR = 2.25 (红线) 的 Nu , 发现 AR 的增加延长了 Nu 曲线的平稳下降阶段, 这说明大 AR 有助于热毛细对流的发展并延长对流主导熔化的时期。但由于加热面积和自由表面热梯度的减小, 传热距离的增加以及泡沫金属对热毛细对流的抑制, 因此 AR = 2.25 时熔化速度更慢。在图 6c 和 6d 中, 更小的 AR 和更大的 Ma ($Ma_1, AR = 1$) 拥有更高的平均温度, 储热量和储热效率。与之相比, $Ma_1, AR = 2.25$ 的储热量减少了约 5%, 储热效率下降了约 34%。这可以解释为 AR = 1 时加热壁与 PCM 的接触面积更大, 有助于 PCM 吸收更多的热量, 且更小的自由表面可产生更大的热梯度驱动热毛细对流。

4 结 论

本文提出了一个多孔骨架中相变材料的三维表面张力模型, 数值研究了热毛细效应下泡沫金属复合相变材料的传热储热特性, 评估了马兰戈尼数和纵横比对 CPCPM 相变传热规律的影响。结果表明热毛细对流驱动的相变传热主要分为三个阶段: 熔化初期, 热毛细对流发展的中期阶段以及导热主导相变的后期阶段。增加 Ma 能够强化方腔上部的热毛细对流, 使熔化前沿更为扭曲、倾斜并快速到达右冷壁。相较于 $Ma = 5 \times 10^4$, $Ma = 2 \times 10^5$ 时熔化时间大约减少 25%, 储热量与储热效率分别提升了 1.6% 和 35.5%。增加 AR 有利于热毛细对流的发展, 但由于加热面积和顶部热梯度减小以及传热距离增加, 导致 Ma_1 时, AR = 2.25 的储热量和储热速率比 AR = 1 时分别下降了大约 5% 和 34%。

参考文献

- [1] 曹炳阳, 张梓彤. 热智能材料及其在空间热控中的应用. 物理学报, 2022, 71(01): 154-160.
Cao Bing-Yang, Zhang Zi-Tong. Thermal smart materials and their applications in space thermal control system. Acta Physica Sinica, 2022, 71(01): 154-160.
- [2] 于登云, 邱家稳, 向艳超. 深空极端热环境下热控材料研究现状与发展趋势. 深空探测学报(中英文), 2021, 8(05): 447-453+445-446.
YU Dengyu, QIU Jiawen, XIANG Yanchao. Research Status and Development Trend of Thermal Control Materials in Deep Space Extreme Thermal Environment. Journal of Deep Space Exploration, 2021, 8(05): 447-453+445-446.
- [3] Yuandong Guo, Huning Yang, Weichun Fu, Lizhan Bai, Jianyin Miao. Temperature control of star sensor baffle using 3D printing and PCM thermal energy storage technology. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 165: 120644.
- [4] AB Kachalov, PS Sánchez, J Porter, JM Ezquerro. The combined effect of natural and thermocapillary convection on the melting of phase change materials in rectangular containers . International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 168: 120864.
- [5] P Zhang, ZN Meng, H Zhu, YL Wang, SP Peng. Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam. Applied Energy, 2017, 185: 1971-1983.
- [6] David R Lide. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2004.
- [7] Marcel Hennenberg, M Ziad Saghir, Alexei Rednikov, Jean Claude Legros. Porous media and the Benard–Marangoni problem. Transport in porous media, 1997, 27: 327-355.
- [8] MZ Saghir, Marcel Hennenberg, Jean Claude Legros. Marangoni convection in a square porous cavity. International Journal of Computational Fluid Dynamics, 1998, 9(2): 111-119.
- [9] Wenbin Xu, Zibiao Liu, Si-min Huang, Yijie Zhuang. Evaluation and development of a predictive model for conjugate phase change heat transfer of energy storage system partially filled with porous media. Energy Storage and Saving, 2022, 1(4): 293-308.
- [10] Wenbin Xu, Tianjiao Huang, Si-Min Huang, Yijie Zhuang. Regulation mechanism of magnetic field on non-Newtonian melting and energy storage performance of metal foam composite nano-enhanced phase change materials. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 200: 123501.
- [11] Xiaochun Zhang, Guokai Su, Junjiang Lin, Aihua Liu, Changhong Wang, Yijie Zhuang. Three-dimensional numerical investigation on melting performance of phase change material composited with copper foam in local thermal non-equilibrium containing an internal heater. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 170: 121021.
- [12] Yijie Zhuang, Zibiao Liu, Wenbin Xu. Effects of gradient porous metal foam on the melting performance and energy storage of composite phase change materials subjected to an internal heater: A numerical study and PIV experimental validation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 183: 122081.

基于纽带流动型部分填充床的太阳能甲醇重整制氢系统综合性能研究

张俊东, 高乾鹏, 程泽东*, 卫元珂

(西安交通大学 能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安, 710049)

(Tel: 029-82663851, E-mail: zedongcheng@mail.xjtu.edu.cn)

摘要: 本文提出一种具有纽带状流道结构的部分填充催化剂床以提高太阳能甲醇重整制氢系统运行时的可靠性和经济性。基于所建立制氢系统的三维综合数值模型, 探究了部分填充催化剂床的关键参数对整个系统综合性能的影响。研究发现, 在催化剂用量为全部填充时的 80.8% 时, 所提出的纽带流动型部分填充催化床一方面能够降低系统最高温度, 提高整个系统运行可靠性; 另一方面能在提高转化率的同时节约泵功与催化剂用量, 提高整个系统的经济性。

关键词: 抛物面槽式太阳能集热器; 甲醇水蒸气重整制氢; 部分填充床; 性能优化; 数值模拟;

0 前言

近年来化石能源趋于枯竭, 越来越难以满足日益增长的能源需求^[1,2]。化石能源的过度使用也带来了雾霾、温室效应等一系列环境、气候问题, 发展可再生能源是缓解这些问题的有效方式。太阳能储量丰富, 是最理想的可再生能源; 氢气热值高、清洁高效, 是一种理想的可再生能源载体。因此利用太阳能驱动热化学反应制氢是一种有效的可再生能源存储、利用的方式。在众多制氢反应中, 甲醇水蒸气重整反应 (Methanol-Steam Reforming Reaction, MSRR) 原料广泛、易于实施, 且其反应温度与抛物面槽式太阳能集热器 (Parabolic Trough Collector, PTC) 温度相匹配。所以, 采用 PTC 驱动 MSRR 反应进行制氢的太阳能热化学利用技术成本低、易于实施, 为氢燃料的生产提供了新的途径。

学者们针对太阳能甲醇重整制氢技术进行了探索研究。Jin 等人^[3,4]提出了 5kW 的中低温线性抛物面槽式太阳能吸热器/反应器 (Parabolic Trough Solar Receiver-Reactor, PTSRR), 它利用 PTC 收集太阳能驱动甲醇转化制氢。随后 Liu 等人^[5]制造了 5kW 功率的 PTSRR 原型机, 发现该装置甲醇转化率超过 90%。随后, Hong 等人^[6]将功率扩展到 15kW, 实验证明了该技术可行。Liu 等人^[7]构建了包含流动换热、化学反应全过程的 PTSRR 多物理场耦合数值模型, 探究了关键参数对 PTSRR 系统性能的影响。研究表明, PTSRR 可有效利用太阳能制取氢气, 为太阳能高效利用和经济制氢开辟了新的方向。

然而, PTSRR 技术要实现工程应用, 还有一些问题亟待解决。最主要的是 PTC 周向热流分布不均匀, 会导致吸热/反应管出现局部高温和较大的温度梯度, 进而导致催化剂烧结、热应力过大等一系列问题, 威胁系统的高效、安全运行。针对此问题, 一方面可考虑通过改变反射器的参数以均化热流分布来改善, 如轴向变宽度反射器^[8]、二次聚

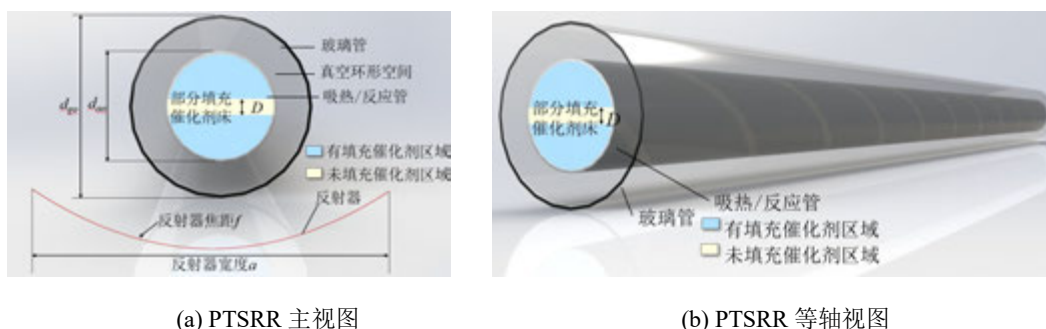
光反射器等^[9]。另一方面,也有学者考虑通过改善吸热/反应管内流动、传热过程来改善,如在吸热/反应管内安装静态混合器^[10],改变催化剂床的孔隙率分布^[11],均提高了甲醇转化率与温度均匀性。Liu 等人^[12]采用变分法优化床层内孔隙率分布,提高了甲醇转化率。Zheng 等人^[13]提出的新型填充方式可提高单位泵功的化学能转化率。

文献综述表明,改善 PTSRR 吸热/反应管内流动、传热过程可有效提高整个 PTSRR 系统的综合性能。纽带状插入件可以有效改善管内流体的流动传热过程^[14],部分填充多孔介质能够重构流场分布^[15,16]。为进一步降低 PTSRR 系统的投入成本,改善 PTSRR 系统运行可靠性与经济性,本文提出了一种具有纽带状流道结构的 PTSRR 部分填充催化剂床结构,一方面利用纽带状结构强化传热的性质,另一方面利用部分填充结构重构流场的性质,以改善吸热/反应管内流动、传热过程,从而提高 PTSRR 系统综合性能。基于此,本文针对具有纽带状流道结构部分填充催化剂床的 PTSRR 建立三维综合数值模型,分析不同填充情况下 PTSRR 系统的流动换热与化学反应综合性能。

1 模型建立

1.1 物理模型

本文所提出的具有纽带状流道型部分填充催化剂床的抛物面槽式太阳能吸热器/反应器 (Parabolic Trough Solar Receiver-Reactor, PTSRR) 如图 1 所示 (轴向作缩放处理)。



(a) PTSRR 主视图

(b) PTSRR 等轴视图

图 1 抛物面槽式太阳能吸热器/反应器及其部分填充催化剂床结构图

PTSRR 系统最下方是抛物面槽式太阳能反射器,其焦线位置固定的是吸热/反应管 (为方便显示作半透明处理) 和玻璃管。二者中间部分是真空环形空间,由玻璃-金属接头进行密封,吸热/反应管外表面涂有太阳能选择性吸收涂层,其发射率与温度有关。吸热/反应管内部为部分填充催化剂床,图 1 蓝色区域填充有 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 活性催化剂 (本文选定不发生失活烧结的最高温度为 573.15K ^[11]),浅黄色区域未填充催化剂,两部分区域通过金属网进行分隔。纽带状流道区域高度为 D ,扭转数为 N ,每转过 360° 为一转。

PTSRR 系统的相关几何参数有^[17-19]:反射器开口宽度 $a=2.5\text{m}$ 、反射器焦距 $f=0.6\text{m}$,玻璃管内径 $d_{\text{gi}}=0.110\text{m}$ 、外径 $d_{\text{go}}=0.115\text{m}$,吸热/反应管外径 $d_{\text{ao}}=0.070\text{m}$ 、内径 $d_{\text{ai}}=0.066\text{m}$ 、长度 7.8m 。相关的光学参数有:表面误差 0.2 、跟踪误差 0.2 、不平行太阳光锥角 4.65mrad 、反射器反射率 0.945 、吸热/反应管吸收率 0.960 、玻璃管透射率 0.965 、玻璃管反射率 0.035 。

PTSRR 运行过程中,其内部光学过程、传热过程本课题组已有详细分析,详见文献 [10, 11, 17]。对于化学反应过程,甲醇水蒸气原料在进入反应床之前就充分混合并加热汽化到一定的温度。随后气体原料进入部分填充催化剂床,一部分原料首先进入填充催

化剂区域，与催化剂颗粒接触发生反应。另一部分原料首先进入未填充催化剂区域，但由于纽带状流道结构的存在，在这部分气体流向上始终有催化剂的存在，因此沿程逐渐进入到填充催化剂区域，取代首先进入填充催化剂区域的气体，与催化剂接触进而发生反应。PTC 聚集的热量通过导热加热催化剂，混合气体原料通过对流与吸热/反应管壁面、催化剂颗粒进行热交换。

1.2 数值方法

1.2.1 数值模型

本文采用计算流体力学（Computational Fluid Dynamics, CFD）方法针对北京夏至日正午 12 点运行的太阳能甲醇重整制氢系统进行分析。其中，吸热/反应管壁上非均匀的太阳能热流分布采用蒙特卡罗射线追踪法（Monte Carlo ray tracing, MCRT）计算得到，该模型先前由 Cheng 等人提出并验证^[20]。真空环形空间在 FLUENT 软件中由具有近真空特性的流体来实现^[21]，其流动状态为层流，热辐射采用 S2S 模型。催化剂床内的多组分流动采用多孔介质模型、组分运输模型，化学反应采用 MSRR 三速率动力学模型^[17]。

为简化问题，可作出以下假设^[13]：1）多组分气体混合物视为不可压缩的理想气体；2）填充催化剂的区域孔隙率均匀且各向同性；3）催化剂床层中的热辐射忽略不计。同时，在本文所研究的典型工况下，基于颗粒直径计算的雷诺数范围远大于多孔催化剂床层中充分发展湍流的最小值 300^[22]，因此流态为湍流，选择可实现 $k-\varepsilon$ 湍流模型^[11]。

1.2.2 控制方程

（1）对于玻璃管、吸热/反应管等固体区域，只需求解扩散项而不需求解对流项，因此其控制方程为仅有扩散项的纯导热方程，此处不再赘述；

（2）对于吸热/反应管内填充催化剂床区域，动量方程中在该区域加入根据经验假设为主的阻力源项，能量方程基于局部热平衡假设，加入化学反应热源项，组分运输方程加入化学反应消耗或生成的源项。其中导热系数、渗透率及扩散系数等根据孔隙率修正^[17]。因此催化剂床区域的各控制方程可以表示如下：

连续性方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

动量方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu_t + \mu) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} (\mu_t + \mu) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \delta_{ij} \right] + \rho g_i - \left(\frac{(\mu + \mu_t) u_i}{C_{1F}} + C_{2F} \frac{1}{2} \rho |u| u_i \right) \quad (2)$$

等式右侧的最后一项为多孔介质区域内的动量源项，包含渗透率为 C_{1F} 的粘性损失项和惯性阻力系数为 C_{2F} 的惯性损失项，由 Ergun 方程^[23]计算获得。

能量方程：

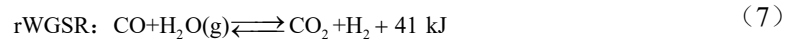
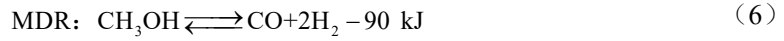
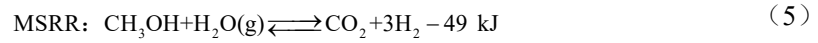
$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i E) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\varepsilon_p \lambda_f + (1 - \varepsilon_p) \lambda_s) \frac{\partial T}{\partial x_j} - \left(\sum_n h_n \left(\rho D_{n,m} + \frac{\mu_t}{Sc_i} \right) \frac{\partial m_n}{\partial x_i} \right) \right] - p \frac{\partial u_k}{\partial x_k} - \sum_n \frac{h_{0,n}}{M_{w,n}} R_n \quad (3)$$

等式右侧的最后一项为化学反应热源项，其中，组分 n 的质量生成率可由 ANSYS FLUENT 根据 MSRR 的 $R_{n,r}$ 和化学计量系数自动计算。

组分运输方程：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i m_n) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{n,m} + \frac{\mu_t}{Sc_i} \right) \frac{\partial m_n}{\partial x_i} + M_{w,n} \sum_{r=1}^{N_r} R_{n,r} \quad (4)$$

式中， m_n 和 $D_{n,m}$ 分别是组分 n 的质量分数和在多组分混合气体中的质量扩散系数。 $M_{w,n}$ 是组分 n 的摩尔质量， $R_{n,r}$ 是反应 r 中物质 n 的生成或消耗的摩尔速率。反应速率 r_r 采用 Peppley 等人提出的三速率动力学模型^[24]进行计算，整个甲醇水蒸气重整总反应过程有三个子反应：甲醇-水蒸气重整反应（Methanol-Steam Reforming Reaction, MSRR）、甲醇分解反应（Methanol Decomposition Reaction, MDR）和水-气变换逆反应（reverse Water-Gas Shift Reaction, rWGSR）。反应速率通过 FLUENT 用户自定义函数计算。其反应热化学方程式如下，相应动力学模型表达式见参考文献[17]：



(3) 对于吸热/反应管内未填充催化剂床区域，其控制方程与填充有催化剂的区域相似，主要区别为：未填充催化剂故该区域孔隙率为 1，动量方程中粘性阻力源项与惯性阻力源项均为 0；无反应发生故能量方程中化学反应热源项为 0，组分运输方程中反应速率源项为 0。这些为 0 的源项均通过 FLUENT 用户自定义函数进行设置。

1.2.3 边界条件

模型中各个区域的端面均采用绝热、无滑移边界条件，区域的交界面均采用热耦合边界条件。其他主要边界条件设置如下：

(1) 吸热/反应管入口：质量流量入口，入口温度 $T_{in}=500 \text{ K}$ ，水醇比 $\text{SMR}=1.1$ 。

(2) 吸热/反应管出口：压力出口，表压为 0。

(3) 吸热/反应管外壁面：通过 MCRT 计算的非均匀太阳能热流分布。太阳能选择性吸收涂层的发射率与温度 T_{ao} 有关： $\varepsilon_{ao} = 0.00042T_{ao}(\text{K}) - 0.0995$ ^[21]。

(4) 玻璃管外壁面：辐射与对流换热混合边界，通过 Stefan-Boltzmann 定律计算外辐射传热量，假设玻璃管的发射率为恒定值 0.90，大气温度为 287.15K，对流换热系数采用文献[21]中关联式进行计算。

1.2.4 求解方法

对本文所研究的 PTSRR 三维综合数值模型的控制方程进行离散求解，控制方程的对流项采用二阶迎风格式离散。由于 PTSRR 综合数值模型中，具有纽带状流道结构的部分填充床内流动、换热、化学反应过程较为复杂，为了更好地保证速度和压力之间的耦合，本文采用 PISO（Pressure-Implicit with Splitting of Operators）算法。为保证计算精度，连续性方程与其他方程的残差分别设为 10^{-4} 和 10^{-8} 。

1.2.5 参数定义

在流动传热性能方面，分别定义泵功 P_{pump} 、表面换热系数 h ，其计算式如下^[7, 13]：

$$P_{\text{pump}} = u_{\text{in}} \cdot A_c \cdot \Delta P \quad h = Q / (\Delta T \cdot A) \quad (8)$$

式中， u_{in} 为进口速度， A_c 、 ΔP 为吸热/反应管进口截面面积和压降， Q 为透过吸热/反应管的热量， ΔT 为吸热/反应管与流体的平均温差， A 为吸热/反应管外壁面面积。

在化学反应性能方面，定义的相关评价指标为甲醇转化率 η_c 、一氧化碳选择性 S_{CO} ，其计算式具体如下^[11]：

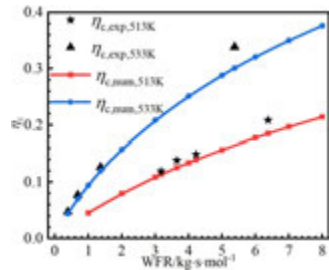
$$\eta_c = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{in}} - n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{in}}} \quad S_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

式中， η_c 为消耗甲醇与入口甲醇流量之比，用来评判反应物转化的程度， S_{CO} 为出口 CO 流量与 CO、CO₂ 流量和之比，用来评判出口 CO 的含量， S_{CO} 越大则 CO 越多，H₂ 越少。

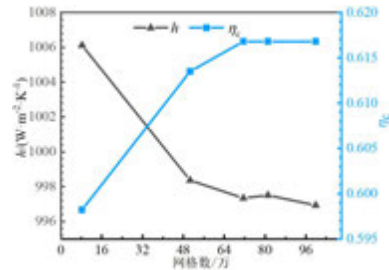
另外，定义水醇比（the inlet molar ratio of steam to methanol, SMR）和催化剂质量-甲醇摩尔流量比（the ratio of catalyst weight to inlet methanol molar rate, WFR）。前者为入口水与甲醇的摩尔流量比，后者是在催化剂全部填充时的催化剂质量与入口甲醇摩尔流量的比值，其单位为 kg·s·mol⁻¹，后续讨论中为方便描述将省略单位。

2 模型验证

本课题组对 PTC 的 MCRT 光学模型已经进行过充分的验证^[20]，本节将对化学反应模型进行验证。采用与文献[24]相同的情况，即运行压力为 1.01bar，水醇比为 1.0，将不同 WFR 下催化剂床中 MSRR 反应的 η_c 与文献[24]对比，如下图 2（a）可以看出， η_c 随着 WFR 和温度的变化趋势与文献中的实验结果吻合较好，证明了本文模型的可靠性。



(a) 模拟结果与文献^[24]对比



(b) h 、 η_c 随网格数变化

图 2 模型准确性验证以及网格独立性验证

随后进行了网格独立性验证。以计算工况为 WFR=100、入口温度 $T_{\text{in}}=500$ K、水醇比 SMR=1.1，PTC 的开口宽度 $a=2.5$ m、焦距 $f=0.6$ m 且催化床内全部填充催化剂为例，不同网格数下 h 、 η_c 计算结果如图 2（b）。可以看出，网格数达到 99.84 万对计算结果影响较小，故选择该网格进行相关模拟计算。其他工况下的网格也参照此方法进行验证。

3 结果分析与讨论

本节从纽带状流道区域高度 D 和扭转数 N 两个参数进行讨论，考察在不同 WFR 下纽带状流道结构对 PTSRR 系统性能的影响。每个 WFR 对应的流量均以催化剂全部填充时进行计算，即在同一 WFR 下部分填充与全部填充情况下 PTSRR 系统流量相同。

3.1 纽带状流道区域高度 D 的影响

在本节中以扭转数 $N=10$ 为例进行分析,对比纽带状流道区域的高度 D 分别为 5 mm、10 mm、15 mm、20 mm 以及 30 mm 时,部分填充情况下 PTSRR 系统的综合性能。不同 D 下催化剂填充量分别为全部填充时的 90.4%、80.8%、71.3%、62.0%以及 44.2%。

图 3 (a) 是不同高度 D 下 PTSRR 系统的泵功,可见在所研究的范围内,泵功随 D 的增大而降低,在 $D=10$ mm 时可降低 80% 的泵功。这是因为填充催化剂会对流体有较大阻力, D 越大则催化剂越少,流体阻力越小,进而能够节约泵功。图 3 (b) 是不同高度下吸热/反应管的表面换热系数 h ,可以看到在所研究的范围内,随着 D 的增加, h 先增大后减小,先增大是因为纽带状流道结构能够强迫流体产生宏观的扰动强化传热,后减小是因为未填充催化剂区域变大,大部分流体通过未填充催化剂区域快速流出。总体来看,不同 D 下 PTSRR 系统的泵功小于全部填充, h 大于全部填充,即纽带状流道结构的部分填充床能够有效改善 PTSRR 系统的流动换热性能。此外在 $WFR=125$ 时,不同 D 下 PTSRR 系统的最高温度全部填充时分别低 16 K、14 K、11 K、7 K,具有更大的安全裕度,催化剂烧结风险更低,在运行中具有更高的可靠性。若按照 PTSRR 系统最高温度控制策略,即最高温度低于催化剂烧结温度 573.15 K 的前提下尽可能提高 WFR 的策略,具有纽带状流道结构的 PTSRR 系统能够获得更大的甲醇转化率 η_c 。

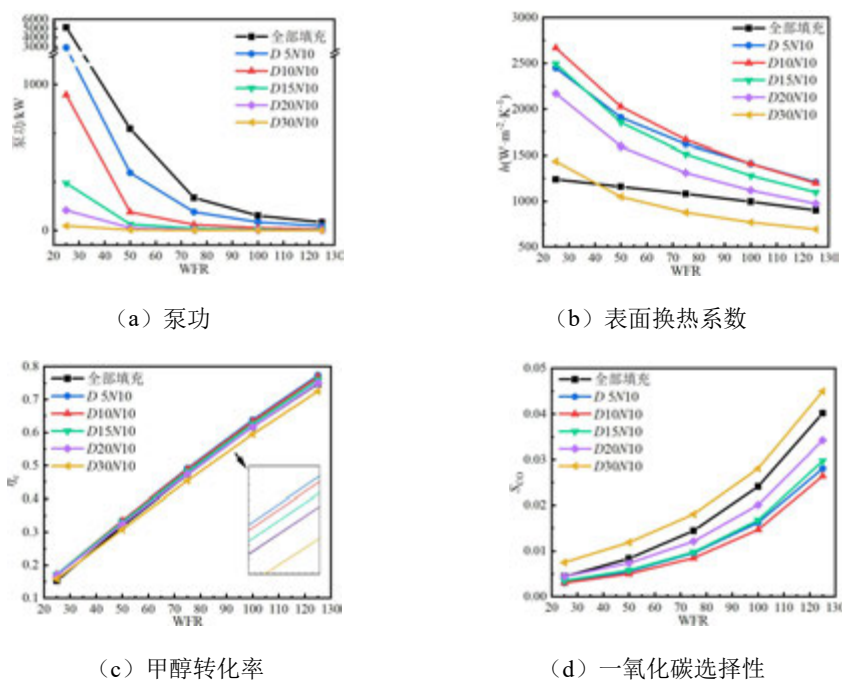


图 3 不同纽带状流道区域高度下 PTSRR 系统的综合性能

图 3 (c) 为不同 D 下 PTSRR 系统的甲醇转化率 η_c , 可以看到随着 D 的增大, η_c 逐渐下降, 这是因为填充催化剂越少, 未经过催化剂区域参与反应直接流出 PTSRR 系统的流体越多。图 3 (d) 为不同高度下 PTSRR 系统的一氧化碳选择性, 可以看到随着 WFR 的升高 S_{CO} 逐渐增大, 因此 WFR 不能太大。随着 D 的增大, S_{CO} 先下降后升高, 且升高幅度逐渐增大, 这是因为填充与未填充催化剂区域之间的流体对流效果减弱。总体来看, 除 D 为 30 mm 情况外, 不同 D 下 PTSRR 系统的 η_c 大于全部填充, $D=10$ mm 时

比全部填充高 2.7%，而 S_{CO} 低于全部填充，即在 D 不是太大时，具有纽带状流道结构的 PTSRR 系统有着更高的出口氢气含量，更好的化学反应性能。

不同 D 下吸热/反应管内流场分布如下图 4 所示（轴向缩放）。图 4（a）、4（b）对比可以看到具有纽带状流道结构的 PTSRR 系统内流体出现了纽带状的高速带，这是因为未填充催化剂的区域阻力较小。纽带状高速带一方面具有周向的分量，能够使气体在周向上形成对流，缓解了由于不均匀热流造成的反应以及浓度分布不均匀的现象，从而改善了浓度分布，如图 5 所示。由于 PTC 提供的热流分布不均匀，在顶部热流密度较低，在底部热流密度较高。全部填充时由于低热流区域反应不完全，而高热流区域生成的产物占据催化剂活性位点，导致副反应程度增大进而产生较多 CO。纽带状高速带能够改善这种不均匀的浓度分布，优化物理场协同性，能使更多的反应物接触催化剂活性位点，进而提高 PTSRR 系统的转化率、降低了 PTSRR 系统的 S_{CO} 。对比图 4（b）、4（c）发现，在 D 较大时纽带状的高速带范围也较大，导致较多未反应的气体未经过催化剂区域快速流出，因此化学反应性能有所下降，这也与前文的分析相吻合。

随后观察不同填充情况下 PTSRR 系统吸热/反应管外壁面的温度分布（图 6，轴向作缩放处理）。可以看到纽带状流道结构能够有效改善管壁的温度不均匀性，抑制了局部高温现象的出现，进而降低外管壁的最高温度。这是因为纽带状流道结构部分填充情况下，管内的流体高速带在改善 PTSRR 系统的组分分布的同时，也改善了温度场的分布。如图 6（c）， $D=30\text{ mm}$ 时流体最高温度升高，这是由管内流体平均速度下降，同时大部分反应物通过未填充区域流出导致，这与前文讨论表面换热系数 h 的规律相似。

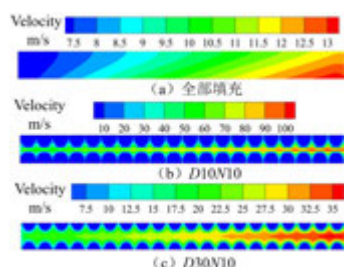


图 4 不同填充情况下流场分布云图

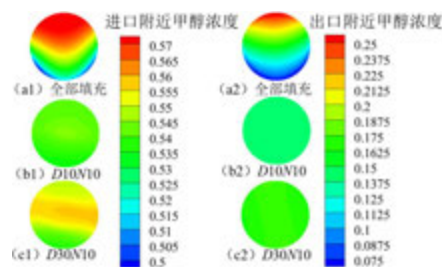


图 5 不同填充情况下甲醇浓度分布云图

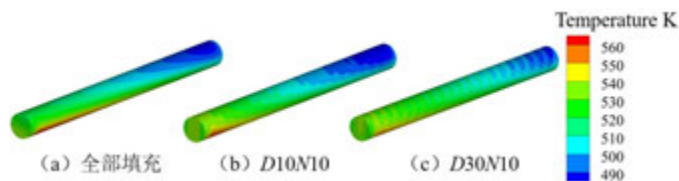


图 6 不同填充情况下吸热/反应管温度分布云图

在 D 不是太大的情况下，纽带状流道结构部分填充床通过改善管内流体速度场、温度场等的分布，能够在不减小进口气体流量的同时，提高 PTSRR 系统的 η_c 、降低 S_{CO} ，即提高出口氢气含量，同时降低泵功，增强 PTSRR 系统换热性能。在本文所研究的范围内，PTSRR 系统综合性能随 D 的增大先增大、后减小，应该合理选择该参数。

3.2 纽带状流道区域扭转数 N 的影响

在纽带状流道区域高度 $D=10\text{ mm}$ 的情况下，考察不同纽带状流道区域的扭转数对 PTSRR 系统性能的影响，以扭转数 N 分别为 5、10、15 为例进行研究。三种扭转数下催

化剂部分填充量相同，均为全部填充时的 80.8%。

图 7 (a) 为不同扭转数 N 下 PTSRR 系统的泵功。可以看到所研究的 3 种扭转数下， N 越大，泵功也越大，即 N 越大则催化剂对流体的阻力也越大。图 7 (b) 为不同扭转数下 PTSRR 系统的表面换热系数 h ，可以看到在所研究的范围内， N 越小， h 越大。如图 8 所示流场分布，这是因为在 N 较大时，管内更加曲折的未填充区域使催化剂对流体的阻力增大，大部分流体通过纽带状的未填充区域，未充分换热快速流出。总体来看，具有纽带状流道结构的部分填充床的泵功小于全部填充、 h 大于全部填充，即这种结构有着较好的流动换热性能，同时不同扭转数下 PTSRR 系统的流动换热性能差异较小。

图 7 (c) 为不同 N 下 PTSRR 系统的 η_c 变化，可以看到与全部填充相比，纽带状流道结构部分填充床的 η_c 较高，三种不同扭转数下 η_c 非常相近。图 7(d) 为不同 N 下 PTSRR 系统的 S_{CO} ，可以看到随着 WFR 的升高 S_{CO} 逐渐升高，且 WFR 越大则 S_{CO} 升高越明显，因此应该控制 WFR 不能太大，防止出口气体 CO 含量太多。另一方面，不同 N 下系统的 S_{CO} 也非常接近，与 η_c 规律相似。总体来看，纽带状流道结构部分填充床情况下的 η_c 大于全部填充、而 S_{CO} 小于全部填充，即出口氢气含量更高，具有更好的化学反应性能，但扭转数对 PTSRR 系统化学反应性能的影响也较小。

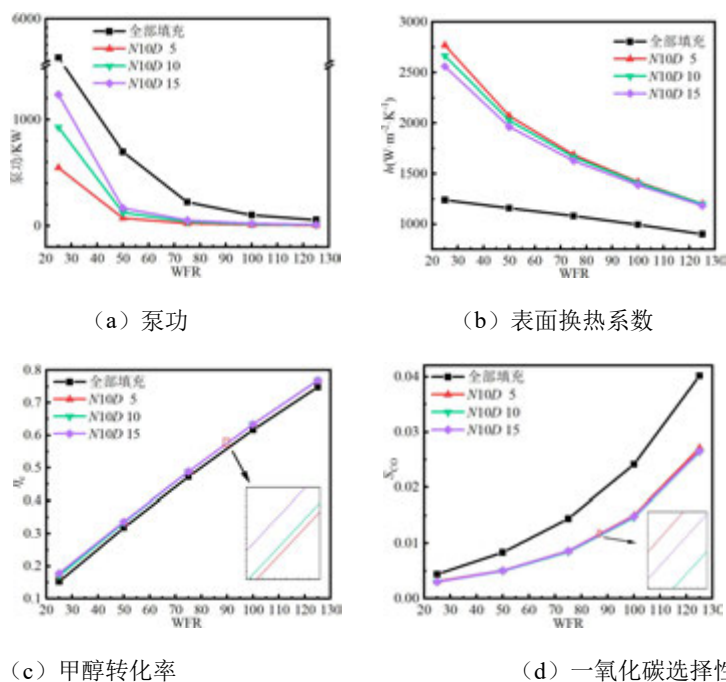


图 7 不同纽带状流道区域扭转数下 PTSRR 系统的综合性能

图 9 为不同纽带状流道区域的扭转数 N 下 PTSRR 系统进口附近以及出口附近的甲醇浓度分布云图。可以看到，三种扭转数下 PTSRR 系统进出口附近的甲醇浓度分布较为相近，这与三种情况下 PTSRR 系统的化学反应性能接近的结果相吻合。图 10 为不同情况下 PTSRR 系统的吸热管/反应管温度分布，可见随着 N 的增加，PTSRR 系统外壁面温度更均匀，但是幅度有限，因此其对换热性能影响较小，这也与前文的结果相吻合。

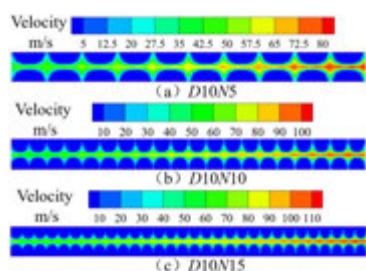


图 8 不同填充情况下流场分布云图

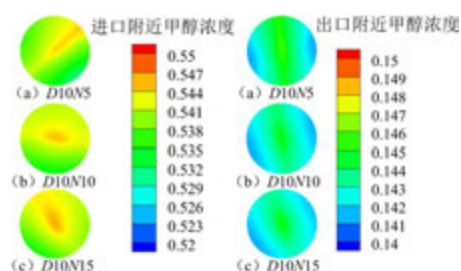


图 9 不同填充情况下甲醇浓度分布云图

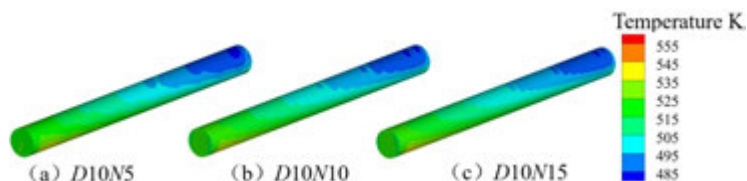


图 10 不同填充情况下吸热/反应管温度分布云图

本节研究发现，扭转数 N 对 PTSRR 系统化学反应以及流动换热的影响较小，仅有细微的差异。由于在 $WFR=125$ 时，三种情况下 PTSRR 系统最高温度分别为 543.4 K、543.1 K、544.3 K，均远低于催化剂烧结温度 573.15 K。

4 结 论

本文采用计算流体力学方法，结合蒙特卡洛射线追踪法、化学反应动力学方法，建立了太阳能甲醇重整制氢系统三维综合数值模型，提出了具有纽带状流道结构的部分填充催化剂床，采用数值模拟的方法对改模型进行研究，分别探究了纽带状流道区域的高度、扭转数的影响，主要结论如下：

(1) 与全部填充催化剂床相比，具有纽带状流道结构的部分填充床能够改善 PTSRR 系统内速度场、温度场的分布，优化 PTSRR 系统温度均匀性，降低 PTSRR 系统最高温度，使其在运行温度上具有更高的安全裕度，从而提高 PTSRR 系统运行时的可靠性。

(2) 与全部填充催化剂床相比，具有纽带状流道结构的部分填充床减少了催化剂的使用量，在运行时降低了泵功的消耗，提高了 PTSRR 系统的甲醇转化率、降低了出口 CO 含量，在不减小进口流量的基础上提高了出口氢气含量，进而降低系统运行时投入的成本，提高了 PTSRR 系统运行时的经济性。

(3) 纽带状流道区域高度对部分填充床性能的影响较大，在本文研究范围内，随纽带状流道区域高度的增大，PTSRR 系统流动换热性能先升高后下降，化学反应性能逐渐下降。而纽带状流道区域扭转数对部分填充床性能的影响较小，仅在流动换热性能上有所差异。可进一步通过渐变流道区域高度与渐变扭转数以进一步增强系统内各物理场的协同，在保证 PTSRR 系统安全运行的情况下，尽可能获得更好的化学反应性能。

参考文献

- [1] Abuadala A, Dincer I. A review on biomass-based hydrogen production and potential applications [J]. International Journal of Energy Research, 2012, 36(4):415-55.
- [2] Agrafiotis C, Von Storch H, Roeb M, et al. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production A review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, 29:656-82.
- [3] Jin HG, Sui J, Hong H, et al. Experimental investigation of a middle-and-low temperature solar receiver/reactor prototype[A]. Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol I-Vol V) [C]. Springer,

2008.

- [4] Jin HG, Sui J, Hong H, et al. Prototype of middle-temperature Solar receiver/reactor with parabolic trough concentrator [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2007, 129(4):378-81.
- [5] Liu QB, Hong H, Yuan JL, et al. Experimental investigation of hydrogen production integrated methanol steam reforming with middle-temperature solar thermal energy [J]. *Applied Energy*, 2009, 86(2):155-62.
- [6] Hong H, Liu QB, Jin HG. Operational performance of the development of a 15kW parabolic trough mid-temperature solar receiver/reactor for hydrogen production [J]. *Applied Energy*, 2012, 90(1):137-41.
- [7] Liu QB, Wang YJ, Lei J, et al. Numerical investigation of the thermophysical characteristics of the mid-and-low temperature solar receiver/reactor for hydrogen production [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 97:379-90.
- [8] Tang XY, Yang WW, Dai ZQ, et al. Inverse design of local solar flux distribution for a solar methanol reforming reactor based on shape optimization [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10:881822.
- [9] Wang K, He YL, Cheng ZD. A design method and numerical study for a new type parabolic trough solar collector with uniform solar flux distribution [J]. *Science China-Technological Sciences*, 2014, 57(3):531-40.
- [10] Cheng ZD, Men JJ, Liu SC, et al. Three-dimensional numerical study on a novel parabolic trough solar receiver-reactor of a locally-installed Kenics static mixer for efficient hydrogen production [J]. *Applied Energy*, 2019, 250:131-46.
- [11] Cheng ZD, Men JJ, He YL, et al. Comprehensive study on novel parabolic trough solar receiver-reactors of gradually-varied porosity catalyst beds for hydrogen production [J]. *Renewable Energy*, 2019, 143:1766-81.
- [12] Liu Y, Chen Q, Hu K, et al. Porosity distribution optimization catalyst for methanol decomposition in solar parabolic trough receiver-reactors by the variational method [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129:1563-72.
- [13] Zheng ZJ, He Y, He YL, et al. Numerical optimization of catalyst configurations in a solar parabolic trough receiver-reactor with non-uniform heat flux [J]. *Solar Energy*, 2015, 122:113-25.
- [14] Sundar LS, Misganaw AH, Singh MK, et al. Efficiency, energy and economic analysis of twisted tape inserts in a thermosyphon solar flat plate collector with Cu nanofluids [J]. *Renewable Energy Focus*, 2020, 35:10-31.
- [15] Jadhav PH, G T, Gnanasekaran N, et al. Performance score based multi-objective optimization for thermal design of partially filled high porosity metal foam pipes under forced convection [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 182:121911.
- [16] Jadhav PH, Gnanasekaran N, Perumal DA, et al. Performance evaluation of partially filled high porosity metal foam configurations in a pipe [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 194:117081.
- [17] Cheng ZD, Men JJ, Zhao XR, et al. A comprehensive study on parabolic trough solar receiver-reactors of methanol-steam reforming reaction for hydrogen production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 186:278-92.
- [18] Cheng ZD, He YL, Cui FQ, et al. Comparative and sensitive analysis for parabolic trough solar collectors with a detailed Monte Carlo ray-tracing optical model [J]. *Applied Energy*, 2014, 115:559-72.
- [19] Cheng ZD, He YL, Du BC, et al. Geometric optimization on optical performance of parabolic trough solar collector systems using particle swarm optimization algorithm [J]. *Applied Energy*, 2015, 148:282-93.
- [20] Cheng ZD, He YL, Cui FQ. A new modelling method and unified code with MCRT for concentrating solar collectors and its applications [J]. *Applied Energy*, 2013, 101:686-98.
- [21] Cheng ZD, He YL, Cui FQ, et al. Numerical simulation of a parabolic trough solar collector with nonuniform solar flux conditions by coupling FVM and MCRT method [J]. *Solar Energy*, 2012, 86(6):1770-84.
- [22] Nakayama A, Kuwahara F. A macroscopic turbulence model for flow in a porous medium [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 1999, 121(2):427-33.
- [23] Ergun S. Fluid flow through packed columns [J]. *Chem Eng Prog*, 1952, 48:89-94.
- [24] Peppley BA, Amphlett JC, Kearns LM, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model [J]. *Applied Catalysis A-General*, 1999, 179(1-2):31-49.

航天纤维针织物等效导热系数快速预测

张彪^{1,*}, 秦嘉兴¹, 吴嘉雯¹, 穆磊², 许传龙¹

(1-东南大学大型发电装备安全运行与智能测控国家工程研究中心, 南京市 210096)

2-试验物理与计算数学国家重点实验室, 北京 100076)

(Tel:025-83794395, Email:zhangbiao@seu.edu.cn)

摘要: 航天隔热材料的等效导热系数快速准确预测对空间目标的隔热设计和辐射特性调控有着至关重要的作用。本文基于航天纤维织物内部纱线截面形状和弯曲程度不变的假设, 提出了一种针对空间环境下针织物等效导热系数的快速预测模型。采用数值模拟的方法研究了结构、温度和纱线热物性等因素对于多层织物等效导热系数的影响。提取了对针织物等效导热系数影响最为重要的三个参数(结构系数 f 、纱线轴向和径向导热系数)。基于大量仿真数据, 提出了针织物等效导热系数快速预测的经验公式。最后搭建了真空环境下导热系数测量平台, 针对棉材料多个针织物样品的导热系数进行了实验测量, 本文所提经验公式的预测结果与实验测量结果的相对均方根偏差在 5% 左右。可为航天隔热材料的针织物设计提供一定的参考。

关键词: 导热辐射耦合; 航天隔热材料; 针织物; 传热模拟; 快速计算

0 介绍

防热是航空航天、能源动力、电气电子等工程中普遍关注的问题。空天飞行器热障问题、高温环境下对温度敏感的仪器设备的热防护问题、电子器件散热问题等均需要有效隔热和积极散热措施^[1-3]。针织型纤维织物轻质的特点尤其符合航空航天领域中隔热材料的需求。众所周知, 减轻结构重量是航空航天领域追求的永恒主题。航天器发动机外隔热层、其内部电子器件隔热层等多处都需要大量的隔热材料, 选择轻质隔热材料就意味着减轻飞行器重量, 这对于降低能耗, 提高航程和机动性, 增加有效载荷有着直接影响^[4-5]。因此纤维材料的热传递性研究在航空航天飞行器中有巨大的应用需求。

纤维材料的尺度多层性、分布随机性等特点为其热物性参数的精确预测带来了困难, 因此在工程和应用研究中常常采用等效热物性参数来代替^{[4][6]}。等效热物性参数指的是将纤维材料等内部结构复杂的材料看作是一个均匀整体时其外部表现出来的热物性参数, 如等效导热系数、等效比热、等效表面发射率等^[7]。在这些等效热物性参数当中, **等效导热系数**是研究纤维织物热传递性的重要参数之一。对于预测纤维织物等效导热系数的数学理论模型最为典型的就是集总模型^[8-10], 其中织物内部纱线、层间化合物和气孔被看作一个热阻系统, 因此可以采用热阻串-并联原理来计算织物热阻值。也有众多研究在此基础上进行了改进^[11], 以针织物为例, 通过将其划分为相似单元和相等单元, 提出一

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (No.2242023K30058); 国家自然科学基金 (No.52176167); 江苏省自然科学基金 (No.BK20201279)

个可预测纤维材料在织物形态、纱线形态、甚至纤维形态的有效热导率模型^[12]。多层纤维材料的等效导热系数受纤维导热各向异性、纤维取向和织物构造影响较大，其影响因素较为复杂，凭借单一的理论计算远远无法做到准确可靠。随着近些年数值模拟的快速发展，一些研究基于多孔材料传热理论建立织物有限元模型分析其热传递性能^[13-14]。根据织物内部结构建立织物有限元模型来预测其等效导热系数越来越成为一种可行的方案。因此，本文基于针织型纤维织物有限元模型，分析总结其等效导热系数与结构参数的关系，得到针织型纤维织物的等效导热系数快速计算式，并借助实验数据加以验证。

1 等效导热系数计算物理模型

纤维织物材料存在尺度多层性，即纤维织物的结构在其更微细的纱线尺度上仍具有多孔结构，同时也正是由于纤维织物材料的这种尺度多层性，使得纤维织物中的纱线导热性能有明显的各向异性，而纱线导热性能所表现出来的各向异性对宏观纤维织物的热传递性有着显著的影响，所以在理论推导式中简单地将纱线看作均匀单一材料是无法精确预测其热传递性能的。由于纱线是若干纤维加捻形成的，纱线中的纤维接近平行分布。因此，在本次研究中，从纤维尺度出发，根据热阻串-并联模型来计算纱线的等效导热系数，热阻串-并联模型示意图如下：

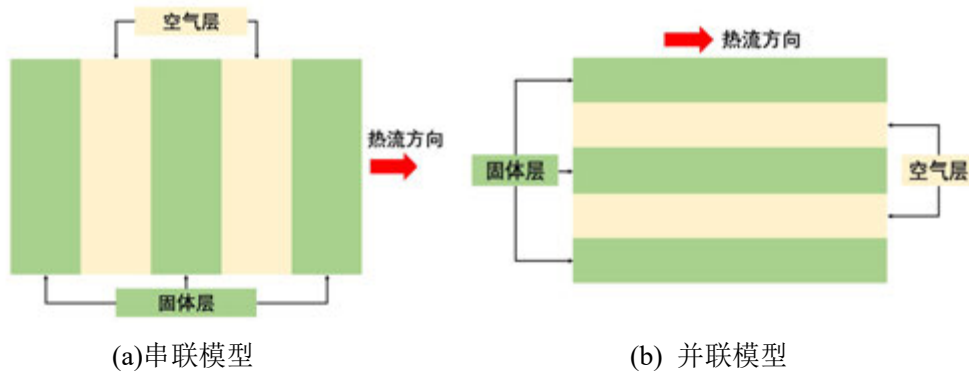


图 1 等效导热系数热阻串-并联模型示意图

径向等效导热系数由热阻串联模型计算公式如下：

$$K_r = \frac{K_a K_f}{K_a V_f + K_f V_a} \quad (1)$$

轴向等效导热系数由热阻并联模型计算公式如下：

$$K_a = K_a V_a + K_f V_f \quad (2)$$

式中， K_r 、 K_a 分别为径向（垂直于纱线轴向）等效导热系数和轴向（沿纱线轴向）等效导热系数； K_a 为纤维导热系数； K_f 为中介介质导热系数； V_a 为纤维骨架在纱线中的体积分数； V_f 为中介介质在纱线中的体积分数。热阻串并联模型的计算式形式因为同电阻串并联计算式形式高度相似而得名。

得到针织物纱线的基础导热系数之后,可以进一步通过有限元的方法计算针织物的稳态温度场。真空条件下织物稳态传热的数值计算需要同时考虑导热辐射两种传热方式时,则有稳态能量方程为:

$$\nabla(k\nabla T) - \nabla \cdot q_r = 0 \quad (3)$$

其中, k 是局部导热系数,它是一种材料的属性,是温度和空间的函数。此外,在离散和求解方程时 q_r 是纱线表面辐射热流密度,其散度可以看作是一个热源。某微元面上的 q_r 可以根据面到面辐射换热计算。

$$q_r = \int_0^\infty q_\lambda \cdot \mathbf{n} d\lambda = \int_0^\infty \int_{4\pi} I_\lambda(\mathbf{s}) \mathbf{n} \cdot \mathbf{s} d\Omega d\lambda \quad (4)$$

其中, q_λ 是光谱辐射热流矢量, \mathbf{n} 是某微元面法向矢量, $I_\lambda(\mathbf{s})$ 为各方向上的光谱辐射强度, \mathbf{s} 为某微元面上的入射辐射和出射辐射的方向。

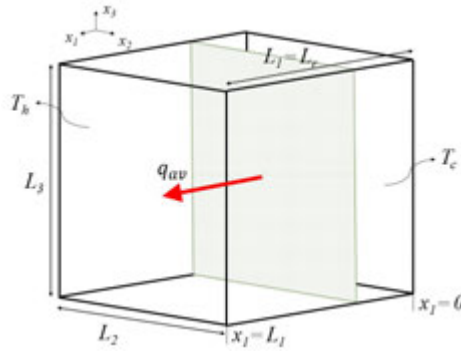


图 2 计算等效导热系数示意图

如图 2 所示,为了在数值上预测垂直于针织物表面方向上的有效导热系数,以在 x_1 方向为例,选择一个立方体纤维织物元胞结构(即 $L_1 = L_2 = L_3 = L_r$),设置与 x_1 平行的四个边界为绝热条件。可以在数值计算得到纤维织物元胞内的温度场之后,利用傅里叶定律计算获得垂直于针织物表面方向的等效导热系数,如式(6)所示。

$$q_{av} = k_{eff} \frac{T_h - T_c}{L_r} \quad (5)$$

$$\tilde{k}_{eff} = \frac{k_{eff}}{k_s} = \frac{1}{\tilde{A}} \int_{\tilde{A}} \tilde{k} \left| \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{x}_1} \right|_{\tilde{x}_1 = const} d\tilde{A} \quad (6)$$

其中, q_{av} 是施加温差 $T_h - T_c$ 时 ($T_h > T_c$) 在 x_1 方向的平均稳态热流密度; k_{eff} 为等效导热系数(ETC); $\theta = (T - T_c) / (T_h - T_c)$; $\tilde{x}_j = x_j / L_r$; $\tilde{k} = k / k_s$; $\tilde{A} = \tilde{L}_2 \times \tilde{L}_3$ 。

在式 6 等号的右边,所有几何参数及温度梯度都以无量纲的形式出现。这说明当纤维织物的形状结构保持不变时,结构尺寸的大小对于织物的等效导热系数是没有影响的。因此前文使用无量纲的结构参数 f (纱线宽与代表性胞元尺寸之比) 来表征针织物的结构特点。

2 纤维针织物等效导热系数数值模拟

2.1 仿真前处理

本文在数值模拟中做出以下合理性假设：1) 在构建模型过程中，纱线的基本性能，几何参数及纱线内体积分数等条件恒定不变。2) 织物由无摩擦，不可压缩，相互交织的纱线构成，其中纱线被认为是连续实体。3) 纱线之间在非相互接触时不发生塑性变形，即接触的纱线部分其横截面恒定不变，在交织点被布尔运算切除的重叠区域等效为纱线压缩变形的体积。

有限单元网格划分密集程度越高，求解结果就越精确越接近实际情况，但单元与结点数量的增多会增加求解规模进而减慢计算速度，因此仍需具体问题具体分析。网格划分的单元整体控制尺寸选 0.05mm，远小于实际纱线尺寸，选用的单元类型四面体网格和六面体网格，如图 3(a)所示。网格的无关性验证结果如图 3(b)所示。

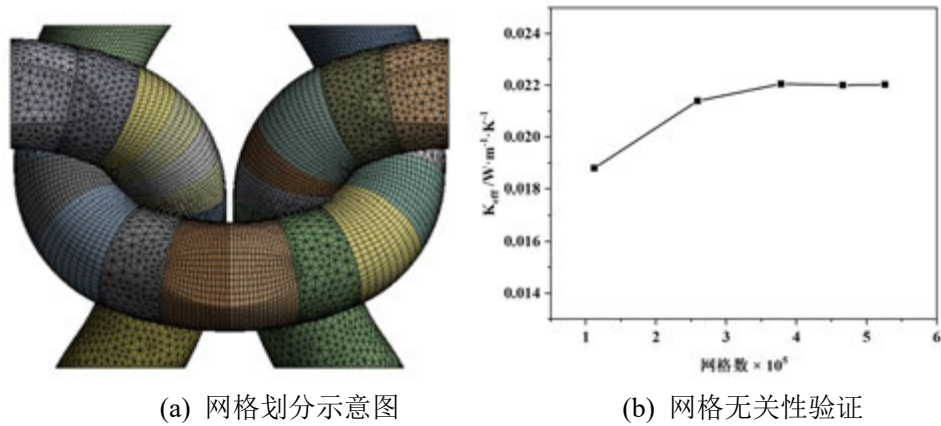


图 3 纤维针织物网格

2.2 等效导热系数经验公式建立

前处理完成后根据控制方程求解计算，得到的结果可以通过后处理查看温度场、热流场等云图，如图 4 所示。

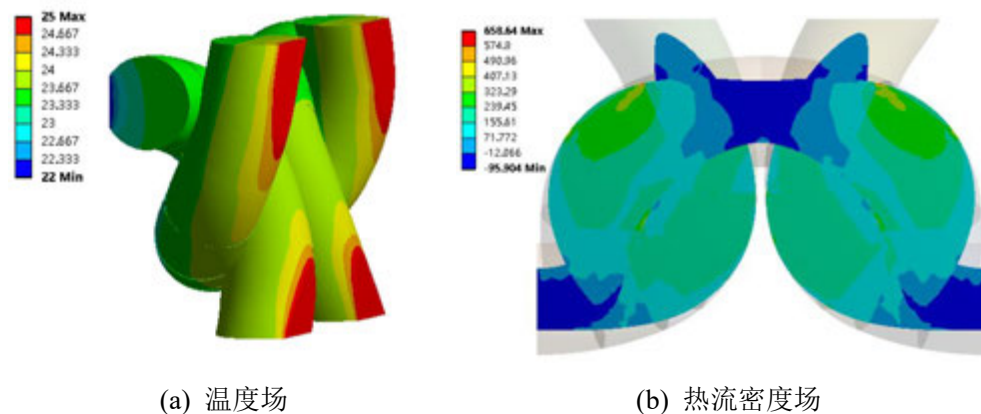


图 4 纤维针织物热分析计算结果

因为考虑了多层纤维织物内部导热辐射耦合的传热过程，影响纤维织物等效导热系数的因素有结构系数、温度、纱线轴向导热系数和径向导热系数，为了分析对比各因素对等效导热系数的影响水平，按照四因素三水平的正交实验表进行了模拟，通过多因素方差分析得到了各影响因素对等效导热系数的影响水平，如图 5 所示：

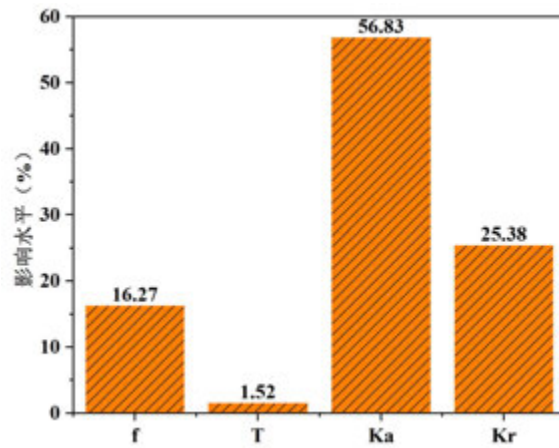


图 5 各因素对等效导热系数的影响水平对比

从图中可以看到对针织物等效导热系数影响最大的因素是纱线的轴向导热系数，影响占比达到了 56.83%，结构系数与径向导热系数的影响水平也都超过了 15%，同样是不可忽视的影响因素。织物内部的平均温度会对等效导热系数产生影响是因为考虑了针织物内部辐射形式的传热，所以平均温度的升高会增强织物内部的辐射换热从而使得计算得到的织物等效导热系数增大，但是由于本文所研究的温度范围在-50~200℃，这一温度范围内辐射换热的比重较小，针织物内部的换热还是以热传导形式为主，所以平均温度的变化对等效导热系数的影响较小，其影响占比甚至不超过 2%。相比于其他的影响因素可以忽略温度对等效导热系数的影响。

然后将针织物所占空间看作整体利用上式计算其等效导热系数，拟合多组数据可以得到经验式如式（7）。

$$K_{eff} = 0.0791 \times f + 0.009 \times K_a + 0.03534 \times K_r - 0.0283 \quad (7)$$

式中， K_{eff} 为等效导热系数， f 为针织型纤维织物的结构系数（针织物的纱线宽度与周期性单元的间距之比）， K_r 、 K_a 可分别由式（1）和式（2）计算得到。式（7）可计算 f 值在 0.66~0.82 范围的针织物，这一范围涵盖了市场上绝大多数的针织物结构。

3 纤维针织物等效导热系数预测实验验证

为了验证针对近真空环境下垂直于多层纤维织物表面方向上的等效导热系数预测

值的可靠性，本文设计搭建了等效导热系数的测量装置。该装置基于双平板法，其工作原理是在热板和冷板之间插入待测样品，沿样品垂直方向通入单向热流，当两个平板之间的温度稳定之后，测量样品的厚度并根据冷热两个平板内的若干热电偶测得的温度计算得到温度梯度，从而根据傅里叶定律得到样品的等效导热系数。由于本文所研究的是真空环境下的针织物等效导热系数，且多层叠加的织物存在受压易变形的特点。在使用双平板法测量样品导热系数时需要考虑样品所处真空环境以及样品等效导热系数受压力影响的情况，选择了各个织物样品从预压实阶段到压实阶段的临界压力作为实验测量时的压力，这符合一般多层织物作为隔热材料时的既满足结构的稳定又尽可能地增强其隔热性能的原则。在搭建实验平台时加入了一个真空舱和压力传感器以实现接近真空的测量和压力的控制。所搭建的实验平台的示意图如图 6。

针对不同结构系数的棉织物测得了它们的等效导热系数并与经验式计算结果做了对比，如图 7。

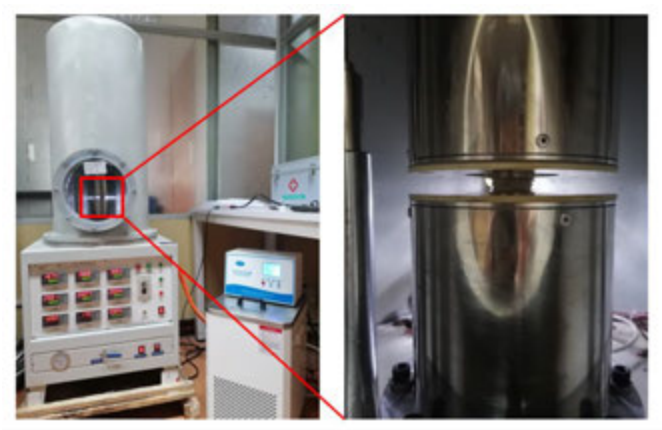


图 6 实验装置图

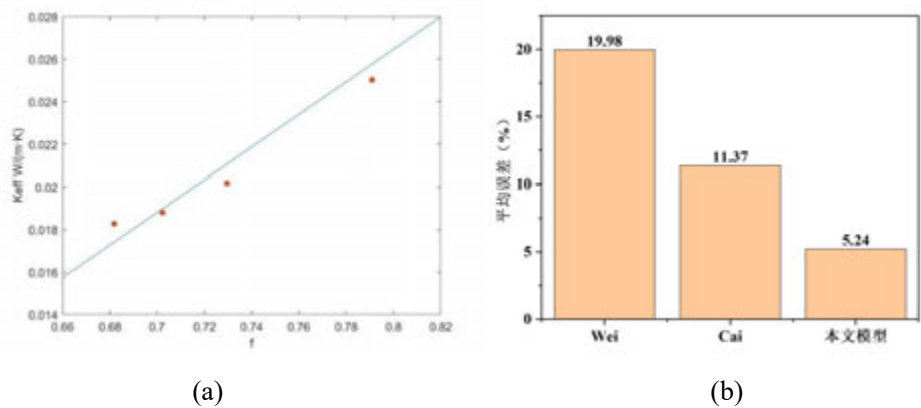


图 7 (a)预测值与实验值对比, (b)不同模型之间的对比

通过实验值与预测值的对比可以看到，预测值的精准度较高，与实验值的相对均方根误差在 5%左右，与传统的理论模型相比预测精度有较大的提升。Cai^[11]等人通过直接

的理论推导得到的预测模型能够快速、方便地对纤维织物的等效导热系数进行计算,其物理意义也较为清晰,与 Wei^[2]等人的模型相比其预测精度较好,但平均误差仍大于 10%。

本文所提出的模型综合了统计模型和数学理论模型两种模型的优点,在织物的结构分析和从纤维到纱线的等效过程中采用了数学理论推导的方法,而从纱线到织物的等效过程又采用了统计方法。所以本模型可以在实现较高预测精度的同时,又能够简化输入参数。

4 结 论

本文基于纱线截面形状和弯曲率不变的假设,针对真空环境下针织物的等效导热系数进行了数值研究,通过大量的模拟数据提出了真空环境下针织物等效导热系数的经验公式,并通过实验验证了预测模型的精度。

1、在热传导占主导的情况下,针织物的等效导热系数受内部结构影响,但与其内部结构的尺寸大小无关,因此可以用一个无量纲数 f (纱线宽度与基本单元尺寸之比) 来代表针织物的结构特征。

2、在 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围内,对等效导热系数主要的影响因素有结构系数 f 、纱线轴向导热系数和纱线径向导热系数。温度因素对于等效导热系数的影响 $< 2\%$, 相比于其他影响因素可以忽略。

3、根据多组模拟数据的分析所提出的经验模型可以较为准确地预测真空环境下航天隔热针织物的等效导热系数,经实验验证,预测值与实验值的误差 $< 6\%$ 。

参考文献

- [1]冯志海,师建军,孔磊,罗丽娟,梁馨,匡松连.航天飞行器热防护系统低密度烧蚀耐热材料研究进展[J].材料工程,2020,48(08):14-24.
- [2]Luo C Y, Yang L P, Tao Y. Evaluation and Simulation Verification of Thermal Insulation Property of Fiber Fabric Materials in Space Environment[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(11):1238-1244.
- [3]曹旭,黄明星,丁弘,等.充气式再入与减速系统柔性热防护材料的热冲击试验[J].载人航天,2018,24(1):26-33.
- [4]张永存.多孔材料传热特性分析与散热结构优化设计[D].大连理工大学,2008.
- [5]江经善.多层隔热材料及其在航天器上的应用[J].宇航材料工艺,2000,30(4):17-25.
- [6]Asllanaj F, Roche J R. Transient combined radiation and conduction heat transfer in fibrous Media[C]/RADIATION III. ICHMT Third International Symposium on Radiative Transfer. Begel House Inc., 2001.
- [7]黄太誉,弓云昭.一种金属蜂窝热物理参数等效方法[J].科技创新与应用,2020,(03):124-127.
- [8]Maxwell J C. A treatise on electricity and magnetism[M]. Oxford: Clarendon Press, 1873.
- [9]Levy F L. A modified Maxwell-Eucken equation for calculating the thermal conductivity of two-component solutions or mixtures[J]. International Journal of Refrigeration, 1981, 4(4): 223-225.
- [10]Seo B H, Cho Y J, Youn J R, et al. Model for thermal conductivities in spun yarn carbon fabric composites[J]. Polymer composites, 2005, 26(6): 791-798.
- [11]蔡彦,杨允出,钱江瑞.基于结构参数的机织物等效热导率数学建模[J].现代纺织技术,2021,29(02):43-49.

[12] Wei J, Xu S, Liu H. Simplified model for predicting fabric thermal resistance according to its microstructural parameters[J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2015, 23, 4(112):57-60.

[13]张洁. 基于 ABAQUS 的织物热传递性能分析[D].江南大学,2020.

[14] Siddiqui M O R, Sun D. Finite element analysis of thermal conductivity and thermal resistance behaviour of woven fabric[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 75: 45-51.

柔性仿生毛细泵的流动特性研究¹

张梦涵^{1,2}, 罗佳利^{1,2}, 莫冬传^{1,2}, 吕树申^{1,2*}

1. 中山大学材料学院, 深圳, 518107;

2. 广东省先进热控材料与系统集成工程技术研究中心, 广州, 510275

(Tel:020-84113958, Email: lvshsh@mail.sysu.edu.cn)

摘要: 毛细泵是利用工质与毛细结构的相互作用, 自驱动传输流体, 如何在更薄的厚度上取得更大的毛细性能, 是毛细泵领域的研究热点。同时, 柔性电子器件的快速发展, 柔性散热领域也对毛细泵结构提出了新的柔性化要求。本文成功通过电化学沉积法在不导电的柔性聚酰亚胺表面制备了微/纳双尺度柔性仿生树林状多孔毛细芯结构。研究了四种不同条件对聚酰亚胺表面毛细泵结构的流动性能影响, 结果表明, 优化后的柔性仿生毛细芯综合毛细性能 $\Delta P_c \cdot K$ 提高了 38.7%, 当毛细泵结构厚度为 88.5 μm 时有最佳综合毛细性能, $\Delta P_c \cdot K$ 为 $8.77 \times 10^{-8} \text{ N}$ 。对其动态弯曲过程中的毛细性能进行测试发现其依旧保持优异的毛细性能, 制备的柔性仿生多孔毛细芯具有良好的稳定性能, 25000 次弯折后, 形貌基本保持不变。

关键词: 电化学沉积; 仿生树林状毛细芯; 柔性毛细泵; 微纳双尺度

0 前言

毛细泵基于多孔介质(即毛细芯)与工质之间的相互作用, 在无需外部能量的情况下实现自驱动液体输送。毛细泵在化学分析、微流控、传热以及生物医学设备等领域有着广泛的应用^[1-7]。毛细泵可以通过控制毛细泵的结构与分布, 进而控制毛细泵的流量与流速。毛细泵的毛细能力由下面几方面决定: 使用工质的性质(粘度、表面张力大小)、毛细结构特性(孔径和几何形状)、工质与毛细结构的接触角。传统毛细泵通常采用烧结粉末、沟槽、丝网或纤维的结构传输流体, 但其孔径多处于微米、毫米尺度。近年来微/纳混合尺度毛细芯受到关注, 微米尺度毛细芯具有良好的渗透能力, 纳米尺度毛细芯具有极高的毛细力, 微/纳混合尺度毛细芯综合了微米尺度与纳米尺度毛细芯的优势, 因此相

¹ 国家自然科学基金(51876226)

较传统毛细芯有较大的提升,具有更优的综合毛细性能^[8-12]。Huang^[13]等采用不锈钢纤维粉末组成的复合结构作为毛细芯的结构,探究了其毛细特性,发现其吸液性为 V-型槽道的 2.4 倍。Li^[14]等制备了厚度为 50-75 μm 的覆盖微腔的复合吸液芯,其综合毛细性能较普通烧结粉末毛细芯提高了 260%以上。Chun^[15]等通过实验验证了纳米线束与沟槽状纳米/微米尺度混合毛细芯中,纳米尺度的毛细爬升速度是微米尺度的 15.5 倍。

随着柔性电子设备和柔性穿戴技术的发展,柔性电子设备的散热问题成为限制其进一步发展的瓶颈,两相散热器件如热管、均温板因其较高的传热效率及散热量成为解决该问题有效方案,而其中毛细泵结构作为两相散热器件的主要部件(提供动力),是影响其传热性能的关键。考虑到毛细泵的应用领域及其与工质的适配性,通常使用铜、镍等金属材料制备毛细泵。然而,金属材料只能依赖自身的弹性能力实现有限变形,毛细芯结构在多次数、大形变量条件下易导致结构损坏,损伤毛细芯的毛细性能,进而对柔性条件下器件的传热性能造成负面影响。因此,制备柔性毛细泵结构对柔性器件的发展起着至关重要的作用。聚合物材料具有出色的柔性,但其低熔点、与金属材料结合力较差的缺点,限制了其在毛细泵领域的使用。现今柔性毛细泵结构^[16,17]多为铜网或亲水处理后的铜网毛细芯,但其存在以下缺点:毛细芯与基底分离,结合力较差,热阻大;铜网渗透率大,毛细力较弱需多层叠加;柔性程度低,且在多次弯折条件下,易发生断裂。在前期的研究过程中,我们发现,仿生树林状毛细芯具有微纳双尺度结合的特征,具有天然交错的 Ω 形槽道,同时竖直的枝晶以及丰富的纳米级晶枝结构,使其具有优异的毛细流动特性^[18],那么是否可以将其用作柔性毛细泵结构,解决柔性毛细结构毛细力差的问题?

本文以聚酰亚胺为基材,通过化学处理方法使聚酰亚胺具有导电性并化学镀均匀铜层,通过电沉积方法在聚酰亚胺基材上制备处微/纳双尺度仿生树林状多孔毛细芯结构。搭建毛细性能测试平台,对其静态及动态下的进行毛细泵的流动性能测试,研究其流动特性,另外对其弯折特性进行测试,探究其柔性表现。

1 柔性多孔毛细芯的制备与表征

1.1 化学处理聚酰亚胺基材

本文使用的聚酰亚胺 (PI) 基材尺寸为 25 mm \times 120 mm,厚度为 0.1 mm。由于 PI 属于不导电材料,需对其进行处理使其导电,再进行仿生多孔结构的制备。聚酰亚胺的化学处理是采用离子交换法,包括使用强碱溶液水解聚酰亚胺,然后通过离子交换引入

金属离子，最后进行化学镀，原理如图 1 所示。

导电聚酰亚胺的制备包括以下步骤：1) 经过去离子水清洗-丙酮清洗的步骤各超声 5 min，清洁聚酰亚胺表面，消除油污；2) 将 PI 薄膜浸泡在室温下的 NaOH 溶液中 60 min，随后使用去离子水超声清洗 20 min；3) 水解开环后 PI 基底表面形成的羧酸基团为离子交换位点。将基底浸泡在室温下的硝酸银溶液中 1 小时，完成离子交换反应(活化)。此时，经过化学处理后的 PI 基材具有导电性；4) 接下来，使用乙二醇四乙酸二钠盐、硫酸铜和乙醛酸制备化学电镀溶液，通过加入氢氧化钠调节 pH，制备碱性化学镀溶液；5) 最后，将活化后的导电聚酰亚胺基底直接浸入化学镀混合溶液中一定时间，使聚酰亚胺材料表面形成一层均匀铜层镀层。

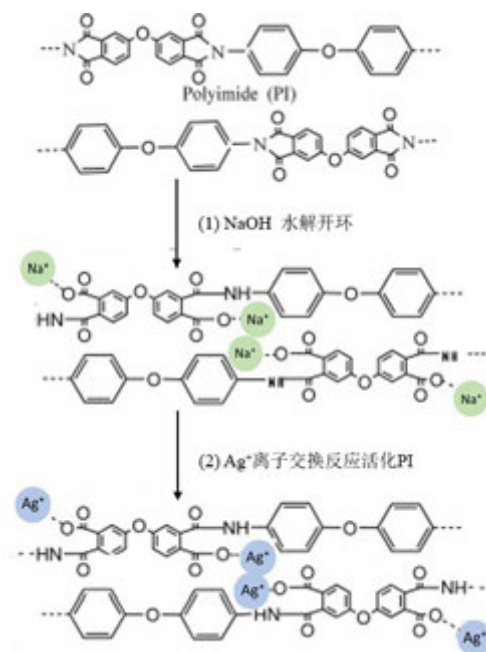


图 1 离子交换反应原理图^[19]

1.2 仿生树林状多孔毛细芯的制备

本文通过使用阴极电沉积法，在酸性 CuSO_4 混合电解液中以具有均匀铜层的聚酰亚胺为阴极，得到具有仿生树林状柔性多孔毛细芯。使用可编程直流电源(Maynuo8800)为反应电源。电沉积反应原理如图 2 所示。影响电沉积结构因素有：电流密度大小、沉积时间、溶液浓度等。本文使用恒电流密度增速法制备仿生树林状多孔毛细芯。由电沉积反应原理可知，阴极在沉积铜的同时发生析氢反应，在相同沉积时间内，电流密度越大，生成的沉积铜质量越大。在保持恒电流增速的条件下，在屏蔽效应的作用下能够在

化学镀铜层成核位点处形成一颗颗直立不倾倒的铜枝晶，整体为仿生树林状结构。电沉积结束后使用去离子水冲洗样品，并在还原气氛下高温烧结，增强毛细芯的结构强度。

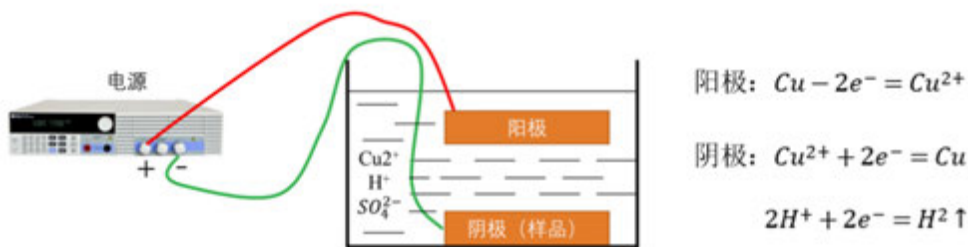


图 2 电沉积反应原理图

为探究聚酰亚胺基底对仿生树林状结构的影响，在前期实验的基础上，采用的电沉积条件如下^[18]：硫酸浓度为 0.6M，沉积时间为 120s，电流密度增速为 $0.06 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ，制备样品 S01，电流密度增速为 $0.08 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 制备样品 S02；硫酸浓度为 0.8M，沉积时间为 120 s，电流密度增速为 $0.08 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ，制备样品 S03。在此基础上，优化电沉积条件：增加沉积时间为 180 s，制备样品 S04。通过对比原电沉积条件与优化电沉积条件制备的仿生多孔毛细芯的吸液性能，探究电沉积条件对毛细芯形貌以及毛细芯结构形貌对吸液性能的影响。结构制备条件如表 1 所示。

表 1 仿生树林状毛细芯电沉积条件

编号	硫酸浓度	电流密度增速 $v_i/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	沉积时间 t/s
S01	0.6M	0.06	120
S02	0.6M	0.08	120
S03	0.8M	0.08	120
S04	0.8M	0.08	180

本文使用 N_2/H_2 混合气于低于聚酰亚胺熔点 (400°C) 条件下烧结一定时间，增强仿生树林状毛细芯的结构强度。该温度及时间条件下，强化后的柔性仿生树林状毛细芯仍具有聚酰亚胺基体的良好柔性，经粘附力测试等仍具备较好的结构强度。

1.3 毛细芯的形貌及吸液性能测试

毛细性能测试平台如图 3 所示。本文进行毛细性能测试的步骤为：1) 将毛细芯固定在铁架台上；2) 通过升降台使装满乙醇工质的水槽缓慢接触毛细芯底部；3) 使用高速摄像机 (Phantom V211) 进行吸液过程记录，拍摄液面上升过程；4) 通过高速摄像机软件 (PCC 3.8) 处理吸液高度与时间，得到吸液曲线。

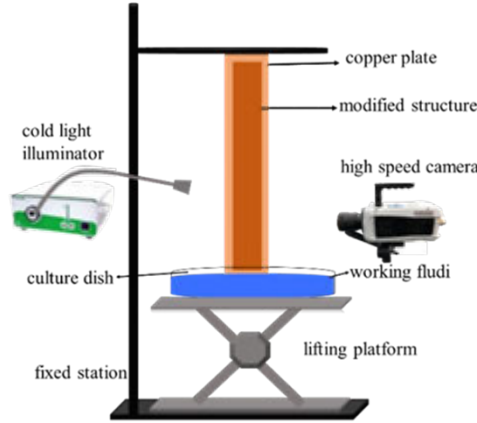


图3 毛细性能测试装置示意图

吸液性能测试实验中，液体流经多孔介质时，主要受 4 个力作用：毛细力、重力、黏性阻力以及惯性力，由于惯性力较小且作用时间较短，通常可以忽略不计。液面受力情况可以用公式（1）描述，方程从左到右分别对应毛细压力、黏性阻力和重力。

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{R_{eff}} = \frac{\varepsilon \mu h}{K} + \rho g h \sin \varphi \quad (1)$$

其中 σ 为工质表面张力， θ 为接触角， R_{eff} 为有效毛细半径， ε 为孔隙率， μ 为工质粘度， h 为样品吸液高度， K 为样品渗透率， ρ 为工质密度， φ 为样品倾斜角度。

在吸液初始阶段，毛细力作用远大于重力作用，因此工质的重力可以忽略，工质流动满足 *Lucas-Washburn* (*L-W*) 方程（公式 2）。 h^2 与吸液时间 t 存在线性关系^[20]。

$$h^2 = \frac{4\sigma \cos \theta}{\varepsilon \mu} \frac{K}{R_{eff}} t \quad (2)$$

其中， K/R_{eff} 可以有效衡量吸液芯的毛细性能。但 *L-W* 方程只考虑黏性作用，因此只适用于最大吸液高度 h_{max} 的前 10%。根据 *L-W* 方程计算得到的 K/R_{eff} 仅适用于初始吸液阶段，对毛细芯流动性能的整体评估还需考虑整个吸液过程。

将渗透率的另一表达形式 *Darcy* 定律^[21]式（3）与公式（1）结合，可得到式（4）：

$$K = \frac{\mu \nu L}{\Delta P_c} \quad (3)$$

$$y = \frac{\Delta P_c}{\mu \varepsilon} K x - \frac{\rho g K}{\mu \varepsilon}, y = \frac{dh}{dt}, x = \frac{1}{h} \quad (4)$$

单位时间工质上升高度（ dh/dt ）与工质上升高度的倒数（ $1/h$ ）线性相关。结合拟合曲线的斜率，可计算得到毛细性能参数 $\Delta P_c \cdot K$ 。该参数将毛细压力 ΔP_c （代表毛细芯中工质流动的动力）和渗透率 K （代表工质流动阻力参数）整合，可以有效反映毛细芯的综合毛

细性能。

搭建动态吸液性能测试平台如图 4 所示,该测试平台由固定模块以及运动模块组成。测试之前,样品的两端分别固定至固定模块以及运动模块的两端,测试开始时,运动模块进行往复运动。

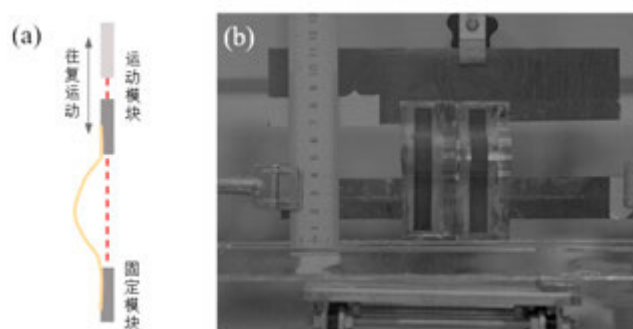


图 4 动态弯曲性能测试平台: (a) 2D 示意图; (b)测试平台正视图

2 结果与讨论

2.1 仿生树林状结构的形貌表征

图 5 为制备样品的微观形貌图。可以看到无论从侧面还是俯视图,在表面均生成了竖立站立的枝晶结构,该结构中间形成天然交错的 Ω 型通道,增强了毛细芯的渗透性能;同时该结构具有更小尺度的二三级枝晶结构,构成了微纳米结合的毛细芯结构,顶部相互搭连为纳米尺度结构,提高了毛细芯的毛细性能。样品 S01 沉积电流密度增速为 $0.06 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, 沉积时间为 120 s, 样品 S02 沉积时间相同, 电流密度增速为 $0.08 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ 。电流密度增速越大, 沉积铜质量增加, 铜枝晶高度越高。对比样品 S03 与样品 S04, 在恒电流增速条件下, 在沉积时间较短情况下, 电流密度较小, 铜枝晶竖直生长, 形成仿生树的枝干部分。当沉积时间增长, 电流密度增大, 铜沉积量增加, 铜枝晶在生长过程中产生分支, 形成仿生树的枝桠。对比样品 S02 与 S03, 图(e)中铜枝晶密度比图(h)大, S03 相同区域内枝晶密度高于 S01。说明硫酸浓度越大, 电沉积时铜的成核位点越少, 相同面积内铜枝晶的数量越多, 枝晶越密集。对比图 4(h)与图 4(k), 观察到相同面积内, 铜枝晶密度相差不大, 证明了铜枝晶的密度与硫酸浓度有关。对比图 4(i)与(l), 图(l)中铜枝晶高度比图(i)大, 表明单个铜枝晶高度 S04 高于 S03, 随沉积时间的增加, 增加的是铜枝晶高度。

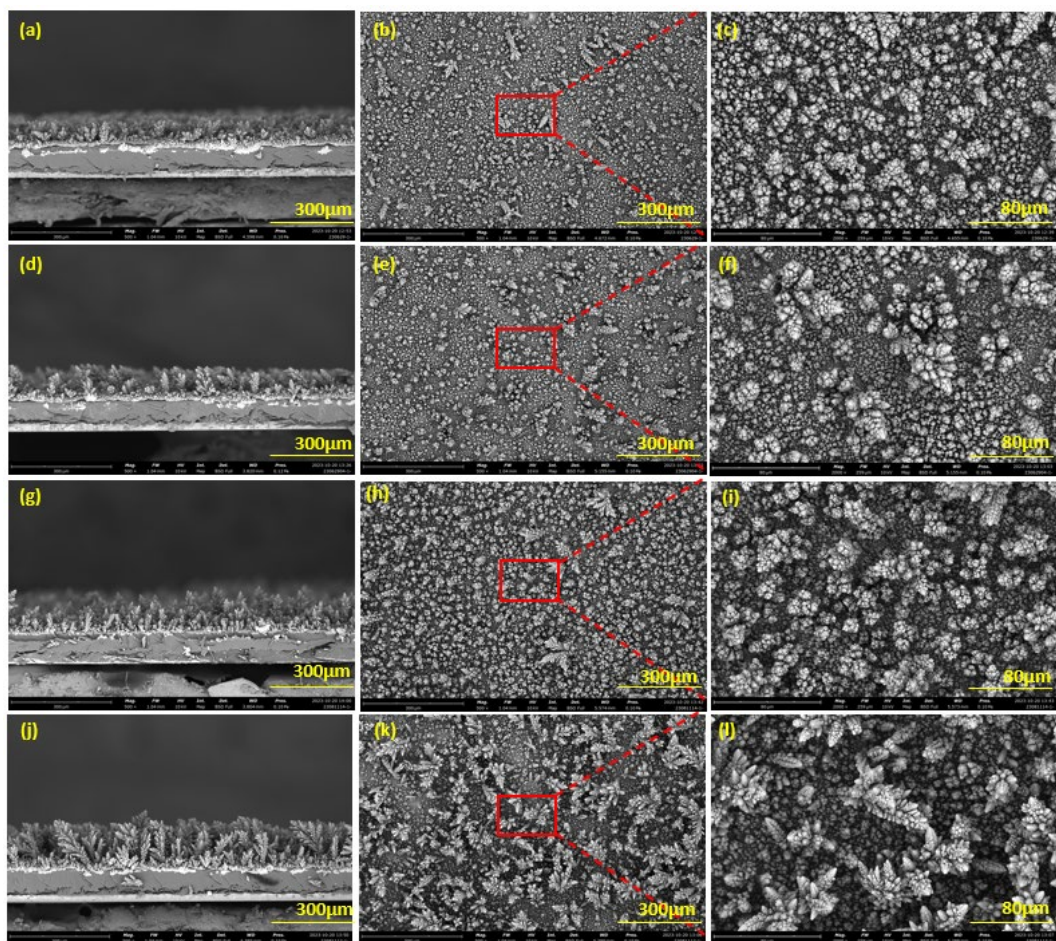


图 5 毛细芯 SEM 形貌图，S01 (a) 500X 剖面图；(b) 500X；(c)2000X；

S02 (d) 500X 剖面图；(e) 500X；(f) 2000X；

S03 (g) 500X 剖面图；(h) 500X；(i) 2000X；

S04 (j) 500X 剖面图；(k) 500X；(l) 2000X

2.2 毛细芯的毛细性能测试

表 2 仿生树林状毛细芯样品信息

编号	样品厚度	最大吸液高度	孔隙率	$\Delta P_c \cdot K / \times 10^{-8} \text{ N}$	$K/R_{eff} / \times 10^{-6}$
	$\delta/\mu\text{m}$	h_{max}/mm	$\varepsilon/\%$		m
S01	33.17	166	81.26	6.32	1.45
S02	42.50	213	85.74	7.79	1.79
S03	47.00	180	89.17	7.53	1.73
S04	88.50	234	86.28	8.77	2.01

仿生树林状结构毛细芯样品信息如表 2 所示。图 6 为样品 S01、S02、S03、S04 的吸液曲线。其中，优化后的仿生树林状毛细芯 S04 具有最优的毛细性能，毛细性能提升了 38.7%。结合其微观形貌，铜枝晶密度更大的毛细芯结构具有更高的综合毛细性能。而在相同条件下的样品，沉积时间短的厚度薄，同时晶枝高度低，枝晶结构更为圆润，相较而言，尺寸更大，且枝晶颗粒之间堆积的更为密集紧实，使其毛细性能差；S02、S03 吸液曲线对比说明，在硫酸浓度较大的情况下，晶枝密度低，吸液性能差，晶枝密度是影响吸液性能的关键因素之一。

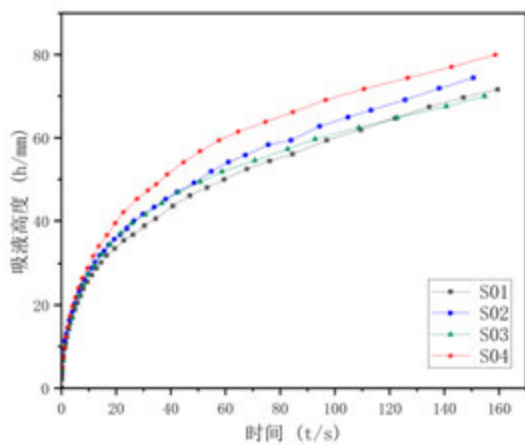


图 6 吸液曲线对比图（工质为乙醇）

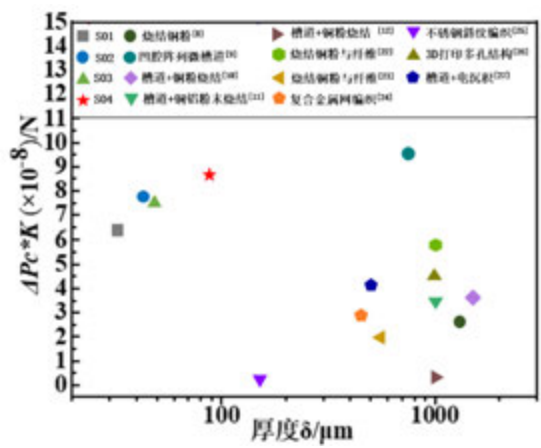


图 7 吸液曲线性能对比图[8-10,22-27]

将制备的柔性仿生树林状毛细芯与其他毛细芯结构的综合毛细性能进行对比如图 7 所示。图中列出了以乙醇为工质，电沉积多孔铜、槽道-铜粉、金属丝网、3D 打印等^[8-10,22-27]毛细芯的 $\Delta P_c \cdot K$ 值。目前多数毛细芯的厚度仍在 500-1000 μm ，本文制备的多孔仿生毛

细芯厚度仅为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右。与烧结槽道+电沉积结构^[27] ($500\text{ }\mu\text{m}$) 及 3D 打印多孔结构^[26] ($1000\text{ }\mu\text{m}$) 相比, 在相同水平的毛细参数情况下, 厚度分别降低了 82%和 91%。相较于其他毛细芯结构, 仿生树林状多孔毛细芯不仅具有厚度优势, 也具有极高的综合毛细性能。除此之外, 在聚酰亚胺基材上制备的仿生多孔毛细芯还具有其他毛细芯没有的柔性优势。

柔性吸液芯的应用场景要求其在弯曲状态下也同样具有优异的毛细性能, 本文测试了动态弯曲条件下的毛细性能。图 8 为 S03、S04 使用乙醇为工质时, 静止状态与动态弯曲条件下的吸液曲线对比图。相较于静止状态下的 $\Delta P_c \cdot K$ 提高了说明在动态弯曲条件下, 弯曲并不能影响仿生树林状结构的毛细性能, 独特的微观形貌使其能保持柔性吸液的特性。

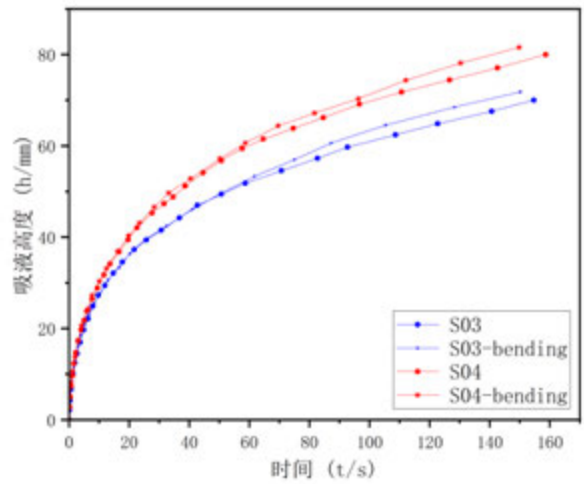


图 8 动态吸液曲线性能对比图

2.3 弯曲条件下样品稳定性测试

本文使用样品 S03 探究弯曲条件下柔性毛细芯的稳定性。弯曲速率为 30 次/min , 曲率半径为 20 mm 。测试其在弯曲不同次数后的采用显微镜观测的形貌, 如图 9 所示。可以看到, 在不同弯曲次数下, 该毛细芯的形貌没有明显改变, 同时也未出现鼓包等与基底脱离的现象, 尤其是在 25000 次的弯折后, 该结构依旧保持完好, 具有优异的柔性特性。

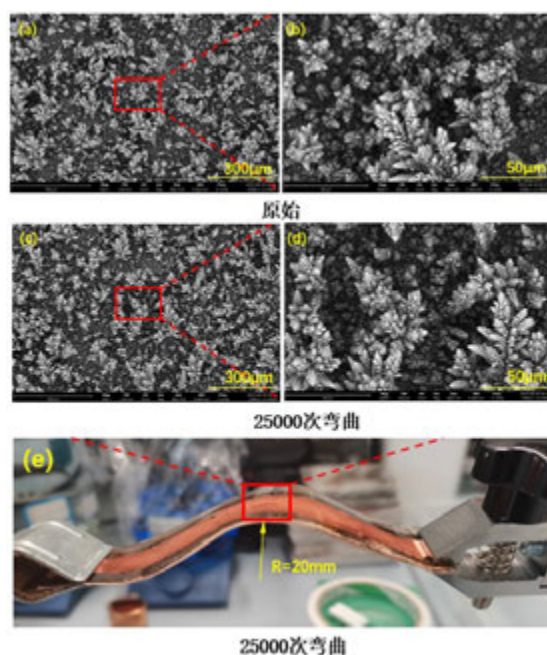


图9 弯曲条件下毛细芯稳定性测试: (a)(c)样品观测区域 A 局部 500X 放大图;
(b)(d)样品观测区域 A 局部 2500X 放大图;(e)25000 次弯曲后样品形态图

3 结论

本文采用电沉积法在不导电聚酰亚胺基材上成功制备了微/纳双尺度柔性多孔仿生树林状毛细芯，并探究了其吸液性能与弯曲条件下的稳定性。其中：

- 1) 随硫酸浓度的减少，仿生多孔毛细芯在相同面积内铜枝晶密度越大，本文制备的优化仿生树林状样品 S04 比样品 S01，综合毛细性能 $\Delta P_c \cdot K$ 提高了 38.7%。厚度为 88.5 μm 时， $\Delta P_c \cdot K$ 达 $8.77 \times 10^{-8} \text{ N}$ ，相较槽道电沉积结构及 3D 打印结构，厚度分别降低了 89%及 91%。
- 2) 柔性多孔仿生毛细芯在动态弯折条件下仍具有良好的毛细性能。另外稳定性良好，多次弯折条件下，金相显微镜下的结构基本保持不变，25000 次弯折后，毛细芯结构保持良好。

参考文献

- [1] Martin ZIMMERMANN, Heinz SCHMID, Patrick HUNZIKER, et al. Capillary pumps for autonomous capillary systems. Lab on a Chip, 2007, 7(1): 119-125.

- [2] T. Scott KEPHART,¹ Purnendu K. DASGUPTA,¹ James N. ALEXANDER. An Affordable High-Performance Pumping System for Gradient Capillary Liquid Chromatography. *J. Microcolumn Separations*, 1999, 11(4):299-304.
- [3] T VESTAD, D W M MARR, J OAKEY. Flow control for capillary-pumped microfluidic systems. *J. Micromech. Microeng.*,14(2004): 1503-1506.
- [4] PAWEŁ Szyman' ski, DARIUSZ Mikielwicz. Experimental study of pressure rise at the evaporator of capillary pumped loop with acetone and water as working fluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 87(2017): 161-170.
- [5] Yigit AKKUS, Ali BESKOK. Molecular diffusion replaces capillary pumping in phase-change-driven nanopumps. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2019, 23(2):14.
- [6] Nikolaos VASILAKIS, K. I. PAPADIMITRIOU, Hywel MORGAN, et al. High-performance PCB-based capillary pumps for affordable point-of-care diagnostics. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2017, 21(6): 103.
- [7] Liang WU, Stephen BEIRNE, Joan Marc CABOT, et al. Fused filament fabrication 3D printed polylactic acid electroosmotic pumps. *Lab on a Chip*, 2021, 21(7): 3338-3351.
- [8] DENG Da-Xing, LIANG De-Jie, Tang Yong, et al. Evaluation of capillary performance of sintered porous wicks for loop heat pipe. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 50(2013): 1-9.
- [9] ZENG Jian, LIN Lang, TANG Yong, et al. Fabrication and capillary characterization of micro-grooved wicks with reentrant cavity array. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 104(2017): 918-929.
- [10] TANG Yong, Deng Da-Xiang, HUANG Guang-Han, et al. Effect of fabrication parameters on capillary performance of composite wicks for two-phase heat transfer devices. *Energy Convers*, 66(2013): 66-76.
- [11] FENG Chen, GIBBONS M J, MARENGO M. A novel ultra-large flat plate heat pipe manufactured by thermal spray. *Applied Thermal Engineering*, 171(2020): 115030.
- [12] DENG Da-Xiang, TANG Yong, HUANG Guang-Han, et al. Characterization of capillary performance of composite wicks for two-phase heat transfer devices. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(2013): 283-293.
- [13] HUANG Shu-Feng, WAN Zhen-Ping, ZHANG Xiao-Xia, et al. Evaluation of capillary performance of a stainless steel fiber–powder composite wick for stainless steel heat pipe . *Applied Thermal Engineering*, 148(2019): 1224-1232.
- [14] Qi-Fan LI, Zhong LAN, Jiang CHUN, et al. Fabrication and capillary characterization of multi-scale micro-grooved wicks with sintered copper powder. *International Communications in Heat and Mass Transfer*,

121(2021): 105123.

- [15] Jiang CHUN, Chen XU, Qi-Fan LI, et al. Microscopic Observation of Preferential Capillary Pumping in Hollow Nanowire Bundles, *Langmuir*, 2022, 22(1): 352-362.
- [16] DAI X, TANG Y L, LIU T Q, et al. Experimental investigation on the thermal characteristics of ultra-thin flattened heat pipes with bending angles. *Applied Thermal Engineering*, 172(2020): 115150.
- [17] HEIEH SS, YANG YR. Design, fabrication and performance tests for a polymer-based flexible flat heat pipe. *Energy Conversion and Management*, 70(2013): 10-19.
- [18] LUO Jia-Li, MO Dong-Chuan, WANG Ya-Qiao, et al, Biomimetic Copper Forest Wick Enables High Thermal Conductivity Ultrathin Heat Pipe. *Acs Nano*, 2021. 15(4):6614-6621.
- [19] Zhixiang Zheng, Zaihua Wang, Qingliang Feng, et al. Preparation of surface-silvered graphene-CNTs/polyimide hybrid films: Processing, morphology and properties. *Materials Chemistry and Physics*, 138(2013): 350-357.
- [20] FRIES N, ODIC K, CONRATH M., et al. The effect of evaporation on the wicking of liquids into a metallic weave. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(1): 118-129.
- [21] FRIES N, DREYER M. An Analytic Solution of Capillary Rise Restrained by Gravity[J]. *Journal Colloid Interface Science*, 2008, 320(1): 259-263.
- [22] NIU Jun-Yi, XIE Ning, GAO Xue-Nong, et al. Capillary performance analysis of copper powder-fiber composite wick for ultra-thin heat pipe. *Heat and Mass Transfer*, 2021, 57(6): 949-960.
- [23] FENG Chen, YUGESWARAN Subramaniam, CHANDRA Sanjeev. Capillary rise of liquids in thermally sprayed porous copper wicks. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 98(2018) :206-216.
- [24] HUANG Guang-Wen, LIU Wang-Yu, LUO Yuan-Qiang, et al. Fabrication and capillary performance of a novel composite wick for ultra-thin heat pipes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 176(2021): 121467.
- [25] FRIES N, ODIC K, CONRATH M., et al. The effect of evaporation on the wicking of liquids into a metallic weave. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(1): 118-129.
- [26] JAFARI D, WITS WW, GEURTS B J. Metal 3D-printed wick structures for heat pipe application: Capillary performance analysis. *Applied Thermal Engineering*, 143(2018): 403-414.
- [27] HU Ian, HUANG Hung-Hsien, HUANG Po-Cheng, et al. Development of Ultra-Thin Thermal Ground Plane with High Performance Electroplated Wick. in 19th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm). 2020. Electr Network.

基于神经网络的 PEMFC 辅助流道及扩散层耦合优化

田聪, 袁芳*, 奚方

华中科技大学能源学院, 湖北武汉, 430074

摘要: 为改善质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的传质及输出性能, 本文建立了一种三维非等温的 PEMFC 模型, 结合人工神经网络(ANN)和粒子群算法(PSO)探究了肋下辅助通道及扩散层孔隙率梯度对电池性能的影响并确定了最优方案。优化结果表明, 最优方案可以有效地提高阴极反应物分布均匀性, 从而提高了电池的最大输出功率和极限电流密度。其中, 相较于平行流道 PEMFC, 最优方案的最大输出功率提高了 16.7%, 极限电流密度提高了 20.5%。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 人工神经网络; 粒子群优化; 传质性能; 性能优化

Coupling optimization of PEMFC auxiliary flow channel and diffusion layer based on neural network

TIAN Cong YUAN Fang* XI Fang

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To improve the mass transfer and output performance of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), a three-dimensional non-isothermal PEMFC model is developed in this paper, and the effects of the auxiliary channel under the rib and the diffusion layer porosity gradient on the cell performance are explored and the optimal scheme is determined by combining artificial neural network (ANN) and particle swarm algorithm (PSO). The optimization results show that the optimal scheme can effectively improve the uniformity of cathode reactant distribution, thus increasing the maximum output power and ultimate current density of the cell. Among them, the optimal scheme increases the maximum output power by 16.7% and the ultimate current density by 20.5% compared with the parallel flow channel PEMFC.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; artificial neural network; particle swarm optimization; mass transfer performance; performance optimization

0. 前言

由于化石燃料的过分使用导致的能源危机和环境污染问题, 新型可持续能源的开发引起了广泛的关注^[1]。氢能具有高热值、环境友好、可储存等优点, 是未来最具应用前景的二次能源之一^[2]。质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 将氢能直接转化为电能, 具有工作温度低、清洁无污染、功率密度高、效率高等优点, 目前已广泛应用于交通、住宅、发电等领域^[3-5]。

实际运行的过程中, 电池阴极侧容易出现水淹和传质能力不足的现象, 这会导致电池的反应物分布均匀性和输出性能变差^[6-8]。而 PEMFC 的输运水和反应物的能力很大程度上受流道的影响, 因而流道几何形状的设计和优化对提高电池的输出性能具有重要意义。Chiu^[9]等人对平行流场、叉指流场和蛇形流场三种传统流场开展了研究, 并分析了流道宽度、高度和纵横比对细胞性能和除水的影响。Zhou^[10]等人为了提高 PEMFC 的传质和除水能力, 提出了一种反正弦波流道, 结果表明增加振幅, 减小周期, 可以有效提高 PEMFC 的传质能力和性能。Wan^[11]等人基于最小熵生成提出了一种新型 M 样通道, 相比传统流道, 其具有更强的传热和传质性能且最大输出功率提高了 21.3%。此外, 在肋板下添加辅助通道也是提高电

池输出性能的有效方法。Zuo^[12]等人研究了块状辅助流场对电池压降、反应物分布均匀性和除水能力的影响,并最终使电池输出性能提高了 21.7%。Liao^[13]等人提出了一种基于波浪状流场的辅助通道设计,并采用流体体积法研究了辅助通道对电池除水能力的影响。结果表明,子通道通过增强气压差克服壁体粘附,增强了排水性能。

气体扩散层(GDL)作为燃料电池的重要组成部分之一,具有提供支撑、收集电流、气体扩散和排出反应副产物的重要作用,同时对电池的传质性能具有重要影响^[14]。除了对 GDL 的几何参数的优化外^[15-17],扩散层内的梯度效应同样对电池性能有着重要影响。LI^[18]等人通过变分原理得出了阴极气体扩散层孔隙度分布理论优化模型,显著提高了电池的输出性能并改善了阴极氧气分布和电流密度分布的均匀性。Zhang^[19]等人研究了单通道 PEMFC 内的楔形翅片与扩散层孔隙率的耦合效应,结果显示 GDL 孔隙率对 PEMFC 性能的改善影响大于楔形翅片,但随着孔隙率的增加,GDL 孔隙率的影响减弱。Xu^[20]等人在优化后的波浪形流道结构的基础上优化了 GDL 上凹槽的深度和位置,从而进一步提高了电池的性能

如上所述,三维仿真模型能够准确地分析燃料电池内部传热、传质、流动和电化学反应的耦合过程,因而可以用来开展流道结构、扩散层结构和孔隙率分布的优化。然而由于成本限制,上述研究大多只分析了有限离散设计点,而忽略了不同变量之间的耦合关系,因而可能陷入局部最优的困境。为了避免这种问题,许多研究人员通过智能优化算法来优化燃料电池的流场和性能^[21-23]。Cai^[7]等人采用遗传算法对基于墨鱼鳍的仿生波状流道开展了研究。结果表明具备该结构的 PEMFC 流动阻力更低且输出效率更高。Liu^[24]等人结合神经网络训练的代理模型和基于快速非支配排序遗传算法与精英策略(NSGA-II),对反应物的流动均匀性、扩散通量和欧姆电阻同时开展优化。结果表明电池的功率更高,电流密度更均匀,这意味着电池的输出性能和耐久性得到了提高。Wilberforce^[25]等人以提高电池的输出功率为主要目标,以工作压力、温度、湿度和膜厚度作为设计变量,采用粒子群算法确定了电池的最佳工作条件,使电池的性能提高了 9.4%。

根据上述研究,燃料电池的流道结构和扩散层孔隙率分布对电池的输出性能均存在着重要影响,而利用智能优化算法来同时优化二者的文献较少。本文构建了具有肋下辅助通道的燃料电池模型及其三维仿真模型并验证了该模型仿真结果的准确性。基于该仿真模型,以辅助通道几何参数及扩散层孔隙率梯度为变量,采用拉丁超立方抽样方法(LHS)得到有限的仿真结果。通过人工神经网络模型(ANN)获得了输入变量与电池性能的直接的准确的函数映射。进而采用粒子群算法获得了最优设计结果,并与原始结果进行了对比分析。

1. 几何模型及数值模型

1.1. 几何模型和假设

图 1 显示了典型 PEMFC 的十通道的物理模型,包括双极板、流道、气体扩散层、催化层和质子交换膜,其几何参数如表 1 所示。文献^[26]表明阴极流场及扩散层对电池性能的影响远高于阳极流场的影响,因而只针对阴极流场及扩散层进行优化。本研究将肋下辅助流场的平行燃料电池与传统的平行流场燃料电池进行对比分析,阴极流场如图 2 所示。

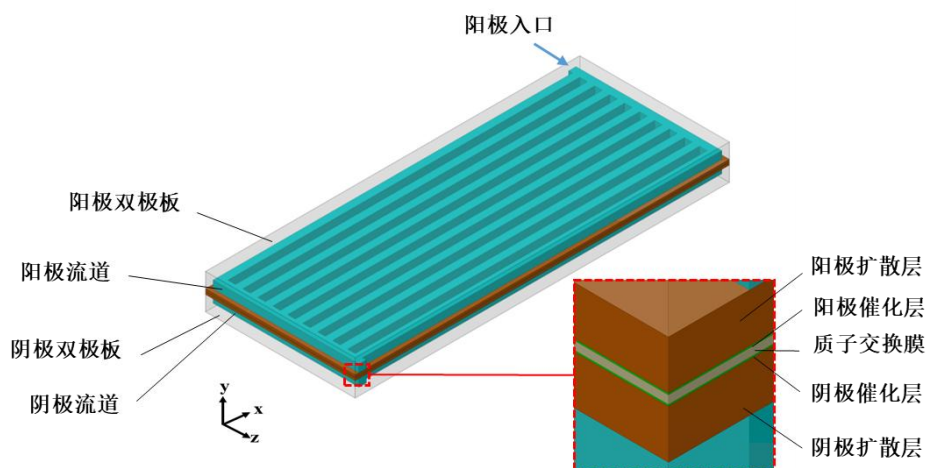


图 1 典型的平行流道 PEMFC 示意图

表 1 PEMFC 的几何参数

参数	值/mm
电池长度	50
电池宽度	20
流道宽度	1
流道高度	1
肋板宽度	1
扩散层厚度	0.19
催化剂层厚度	0.01
质子交换膜厚度	0.05

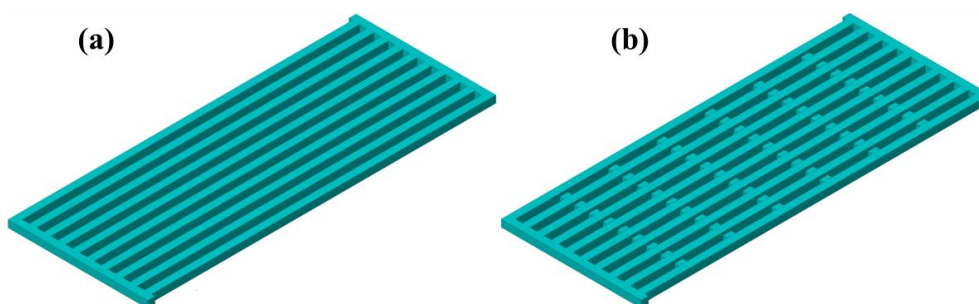


图 2 PEMFC 阴极流道示意图 (a)平行流道, (b)肋下辅助通道

为了方便计算，以下假设是必要的：PEMFC 处于稳态运行状态。PEMFC 中工作介质的流动是层流。气体反应物是理想气体。扩散层、催化层和质子交换膜是各向同性的。重力对 PEMFC 中组分扩散和反应过程的影响被忽略了。

1.2. 控制方程

为了模拟三维 PEMFC 模型内部的流动、传热、传质和电化学反应，建立了 PEMFC 三维多相的数学模型，控制方程主要包括基本的守恒方程和膜内水输运方程。、
质量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u}) = S_m \quad (1)$$

其中孔隙率 ε 在多孔介质区域小于 1，在流道中等于 1。 ρ 为流体密度， \vec{u} 为流体的速度向量。 S_m 是化学反应引起的质量源项，仅存在于阴阳极的催化剂层中，在其余区域均为 0，

$$S_{\text{mass}} = \begin{cases} -M_{\text{H}_2} j_a / 2F & \text{阳极} \\ -M_{\text{O}_2} j_c / 4F + M_{\text{H}_2\text{O}} j_c / 2F & \text{阴极} \end{cases} \quad (2)$$

动量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} \vec{u}) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon \mu \nabla \vec{u}) + S_{\text{mom}} \quad (3)$$

其中 P 为流体压力， μ 为流体的动力粘度。动量源项可用下式表示：

$$S_{\text{mom}} = -\frac{\mu}{K(1-s)} u \quad (4)$$

其中渗透率 K 的表达式如下所示：

$$K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (5)$$

其中 d_p 为多孔材料的孔径。

能量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (k^{\text{eff}} \cdot \nabla T) + S_T \quad (6)$$

其中 c_p 为流体的定压比热容， T 为温度， k^{eff} 为有效导热系数。 S_T 为能量源项，可表示为欧姆热、过电位产热、电化学反应热和相变产热之和：

$$S_T = I^2 R_{\text{ohm}} - R_{a,c} \eta_{a,c} + h_{\text{reaction}} + h_L \quad (7)$$

式中， I 为截面的平均电流密度， R_{ohm} 为 PEMFC 的电阻， $R_{a,c}$ 分别为阳极和阴极的交换电流密度， $\eta_{a,c}$ 分别为阳极和阴极的过电势， h_{reaction} 为 PEMFC 电化学反应所产生的热， h_L 为相变热。

物种守恒方程：

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u} Y_i) = \nabla \cdot (D_i^{\text{eff}} \nabla Y_i) + S_i \quad (8)$$

其中 Y_i 为组分 i (H_2 、 O_2 、 H_2O) 的质量分数， D_i^{eff} 为组分 i 的有效扩散系数。 S_i 为质量源项，只存在于阴极催化剂层和阳极催化剂层中； D_i^{eff} 为组分 i 的有效扩散系数，可由如下公式计算：

$$D_i = D_i^{\text{ref}} (T/T_0)^{1.5} (P_0/P) \quad (9)$$

电势守恒方程：

$$\nabla \cdot (\sigma_{\text{sol}} \nabla \phi_{\text{sol}}) + S_{\text{sol}} = 0 \quad (10)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{\text{mem}} \nabla \phi_{\text{mem}}) + S_{\text{mem}} = 0 \quad (11)$$

其中 σ_{sol} 和 σ_{mem} 分别为固相和膜相的电导率； ϕ_{sol} 和 ϕ_{mem} 分别为固相和膜相的电势。 S_{sol} 和

S_{mem} 分别表示固相和膜相的体积电流密度源项，其只存在于阴阳极催化剂层中，计算公式如下：

$$S_{\text{sol}} = \begin{cases} -j_a & , \text{ 阳极} \\ j_c & , \text{ 阴极} \end{cases} \quad (12)$$

$$S_{\text{mem}} = \begin{cases} j_a & , \text{ 阳极} \\ -j_c & , \text{ 阴极} \end{cases} \quad (13)$$

膜内液态水传输方程：

$$\nabla \cdot \left(\rho_l \frac{Ks^3}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) = r_w \quad (14)$$

式中， p_c 为毛细压力， r_w 为冷凝速率，可由下式计算：

$$r_w = \begin{cases} (1-s)c_r \frac{P_{\text{wv}} - P_{\text{sat}}}{RT} M_{\text{H}_2\text{O}} & \text{if } (P_{\text{wv}} > P_{\text{sat}}) \\ s c_r \frac{P_{\text{wv}} - P_{\text{sat}}}{RT} M_{\text{H}_2\text{O}} & \text{if } (P_{\text{wv}} < P_{\text{sat}}) \end{cases} \quad (15)$$

式中， c_r 为冷凝常数， P_{sat} 为饱和蒸汽压， P_{wv} 为水蒸气分压力。

1.3. 操作条件

燃料电池的工作温度设置为一个大气压和 343.15K。阳极入口和阴极入口均设置为质量流量入口，分别通入完全加湿的氢气和空气。阴阳极气体反应物的质量流量由下式计算：

$$Q_a = \frac{\zeta_a M_{\text{H}_2}}{2FY_{\text{H}_2}} I_{\text{ref}} A_m \quad (16)$$

$$Q_c = \frac{\zeta_c M_{\text{O}_2}}{4FY_{\text{O}_2}} I_{\text{ref}} A_m \quad (17)$$

其中 ζ_a 、 ζ_c 为阳极和阴极气体的过量系数； F 为法拉第常数； M 为气体的摩尔质量； I_{ref} 为参考电流密度，其值为 1A/cm²； A_m 为活化面积。

主要电化学参数及操作条件如表 2 所示。

表 2 PEMFC 的运行参数和电化学参数

参数	值	参数	值
工作温度	343.15K	扩散层渗透率	$1.76 \times 10^{-11} \text{ m}^2$
阳极过量系数	1.5	催化层渗透率	$1.76 \times 10^{-11} \text{ m}^2$
阴极过量系数	3	H ₂ 扩散率	$9.15 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
入口相对湿度	100%	O ₂ 扩散率	$2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
扩散层孔隙率	0.4	H ₂ O 扩散率	$2.56 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
催化剂层孔隙率	0.4	膜当量	1100 kg/mol
阳极交换系数	0.5	阳极交换电流	$2 \times 10^9 \text{ A/m}^3$
阴极交换系数	2	阴极交换电流	$4 \times 10^6 \text{ A/m}^3$

1.4. 网格独立性和模型验证

为了验证网格独立性，本文建立了五组不同数量的网格，并计算了他们在 0.55V 电压下的电流密度。如图 3 所示，当网格数量大于 200 万时，继续增加网格数量对模拟精度影响不

大。综合考虑模拟精度和计算成本，本文采用 240 万个网格数目的模型进行数值计算。

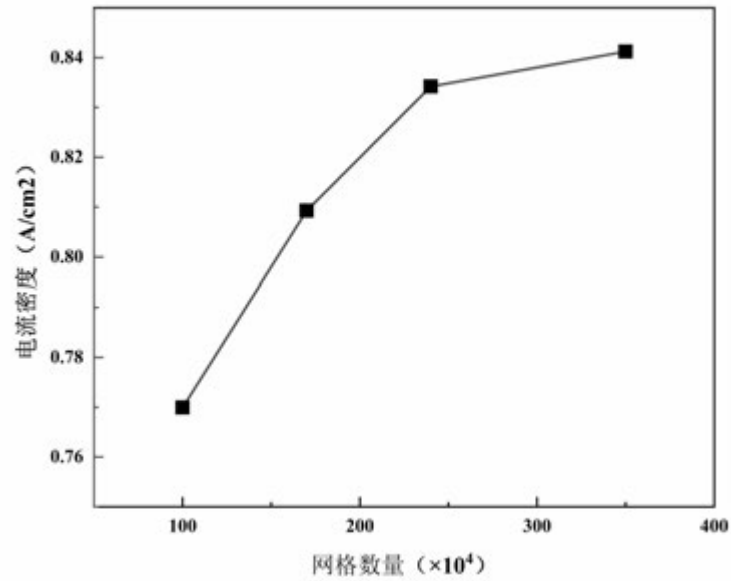


图 3 网格独立性验证

此外，为了验证本文所用参数的准确性，使用实验数据^[27]与原始平行流道 PEMFC 的极化曲线进行对比，如图 4 所示。

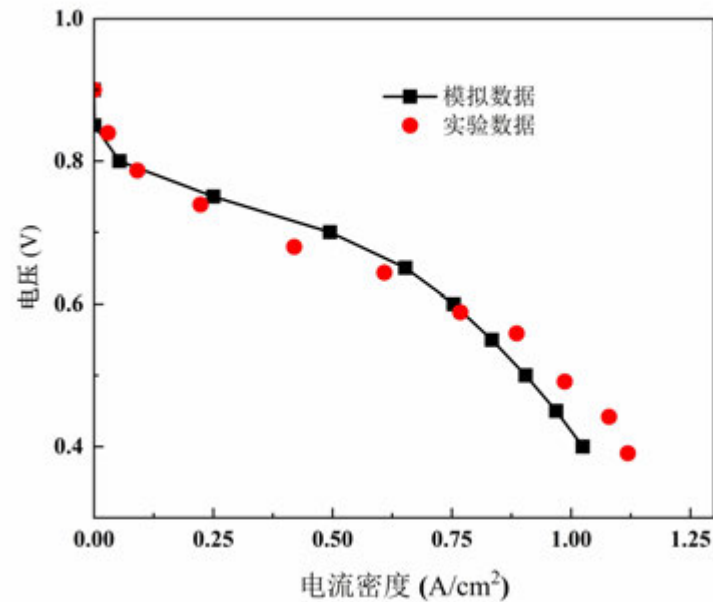


图 4 实验验证

2. 优化过程

图 5 显示了将 3D 仿真与神经网络相结合的优化设计流程图。本研究考察了在其他条件不变的情况下，肋下横槽的结构参数和扩散层孔隙率梯度对电池性能的综合影响。为了减少仿真操作的次数，保证有限的的数据能够提供尽可能多的信息，采用 LHS 设计采样点。对采样点进行三维建模、网格划分和数值模拟，得到一系列输入参数及其相应的单元输出性能值。

使用已得到的数据训练神经网络，得到输入参数与输出性能之间的拟合函数，实现有限仿真数据映射。进而使用粒子群算法寻优，得到最优参数。

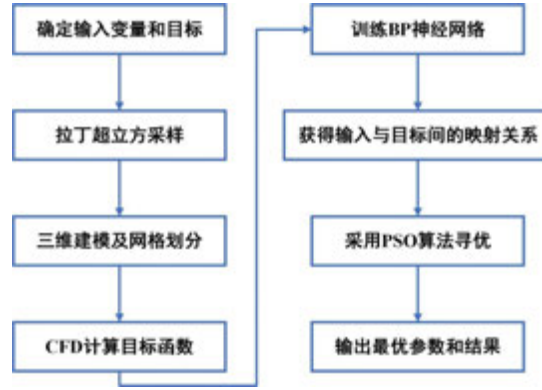


图5 优化流程图

2.1. 定义输入变量和优化目标

为了改善燃料电池的输出性能，本文提取了肋下横槽的宽度 W 、高度 H 、个数 N 和扩散层的孔隙率梯度 K 四个输入参数，并确定了变量的选取范围，如下所示：

$$\begin{aligned}
 0.2 &\leq W \leq 2.5 \\
 0.1 &\leq H \leq 0.9 \\
 4 &\leq N \leq 10 \\
 0 &\leq k \leq 3.2
 \end{aligned} \tag{18}$$

输出功率的最大值是评价电池输出性能最重要的指标之一，因此本文以 PEMFC 的最大输出功率 P_{\max} 作为优化目标。

2.2. 实验设计方法

拉丁超立方采样(LHS)是一种从多元参数中近似随机抽样的分层抽样技术，能够在产生覆盖整个变量分布范围的样本的情况下大大减少样本的数量。拉丁超立方抽样的步骤如下：

- 1) 确定要抽样的参数和取值范围
- 2) 将每个参数的取值空间分为 n 份，且每份区间具有相同的概率
- 3) 在每个参数的每个区间中随机选取一个采样点
- 4) 将每个参数每个区间的采样点与其他参数的采样点随机匹配如图 c 所示，最终得到 n 个样本。

根据本文选取的参数数量和范围，采用 LHS 设计了 280 个采样点。对所有采样点进行三维建模、网格划分并计算优化目标即最大输出功率，使用计算数据训练人工神经网络代理模型。

2.3. 人工神经网络的建立

人工神经网络(ANN)是一种由大量的神经元之间相互联接构成的运算模型，从信息处理角度对人脑神经网络进行抽象，按不同的连接方式组成不同的网络。经过合理的训练后，神经网络能够分析数据间复杂的关系并在输入变量和输出变量间形成良好的映射。图 6 显示了本文所用单层前馈反向传播神经网络的示意图，该神经网络由一个输入层、一个隐藏层、一个隐藏层和一个输出层组成。输入层传递的数据在隐藏层中得到处理并被发送到输出层，在这里输出值和目标值的误差被计算并被传回隐藏层，根据这个误差调整和优化神经元权重。本文采用 Levenberg-Marquardt 反向传播算法训练神经网络模型，数据集分为三个子集：训练、验证和测试，其中训练集占 70%，验证集和测试集各占 15%。

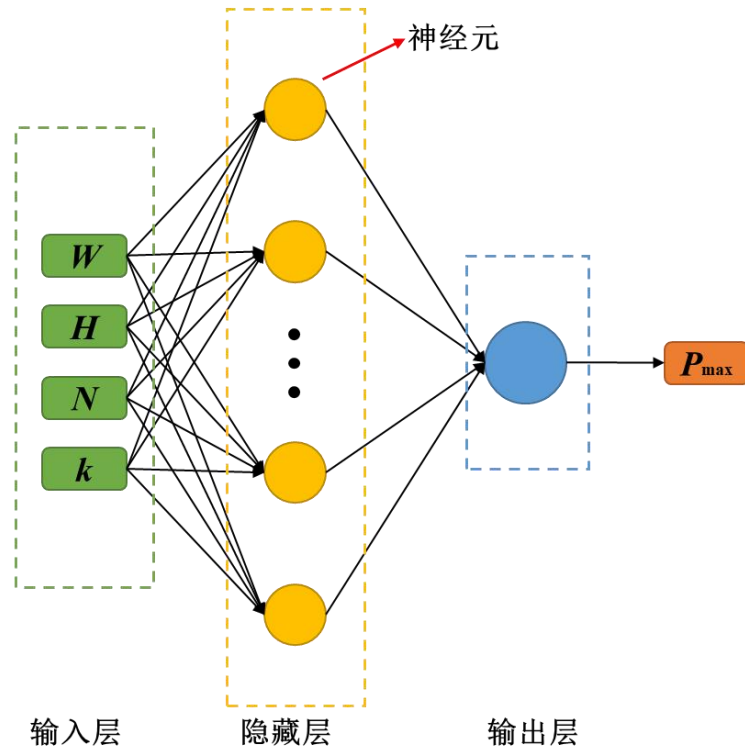


图 6 BP 神经网络的示意图

回归系数 R 和均方误差 MSE 分别反映了预测输出与实际输出之间的相关性和差值的期望值。 R 越接近 1 和较小的 MSE 表明 ANN 的拟合精度越好，因此将均方误差和回归系数作为评估代理模型预测性能的指标。神经网络的预测性能如图 7 所示， R 均大于 0.999， MSE 均小于 1×10^{-6} ，因此 ANN 预测的精度较高。

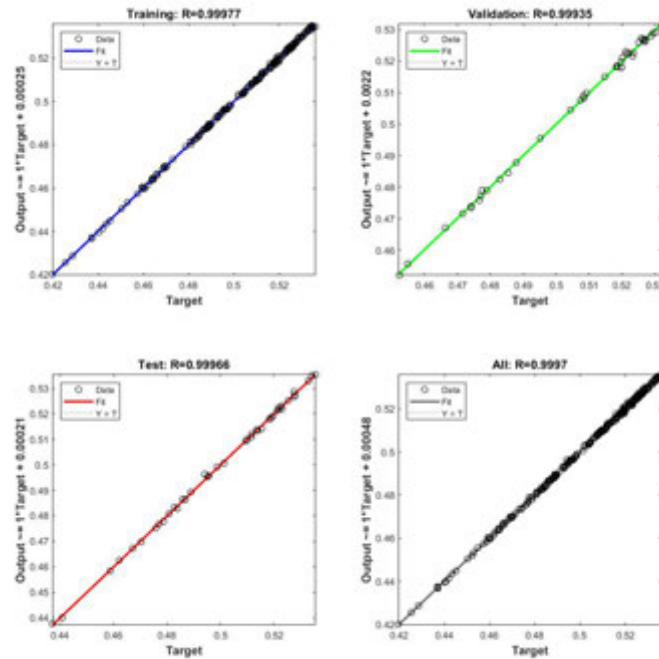


图 7 神经网络的预测性能

2.4. 优化算法

上文得到的 ANN 模型可以准确反映输入变量与目标之间的映射关系,将 PSO 结合 ANN 模型来寻求四个输入变量间的全局最优组合。PSO 从随机的初始解开始迭代来寻找全局的最优方案,具有精度高、收敛快、易实现等优点,其模拟鸟群的觅食行为,以一个只有速度和位置两个参数的粒子来模拟一只鸟,其中速度表示下一步迭代时移动的方向和距离,位置表示所求位置的一个解。第 i 次迭代中,粒子在 n 维空间的位置由向量 $x_i = (x_1, x_2 \dots x_n)$ 表示,速度由 $v_i = (v_1, v_2 \dots v_n)$ 表示,每个粒子单独搜索得到的最优值为 $pbest_i$, 全局最优解 $gbest_i$ 则为整个粒子群搜索的极值。粒子群的每个粒子都会根据 $pbest_i$ 和 $gbest_i$ 调整 x_i 和 v_i :

$$v_{i+1} = w \times v_i + c_1 \times r_1 \times (pbest_i - x_i) + c_2 \times r_2 \times (gbest_i - x_i) \quad (19)$$

$$x_{i+1} = x_i + v_i \quad (20)$$

其中 w 为惯性因子, c_1 、 c_2 为个体和全局的学习因子, r_1 、 r_2 为 0 和 1 间的随机数。

设置粒子群的种群数量为 2000, 最大迭代次数为 500, 粒子的最大运动速度为变量范围的 5%。优化结果如表 3 所示, 预测功率与模拟功率间的相对误差为 0.04%。最优的阴极侧流场结构如图 8 所示。

表 3 最优参数及结果

参数	值
W	0.3977 mm
H	0.4778 mm
N	8
k	2.2435
预测功率	0.5356 W/cm ²
实际功率	0.5354 W/cm ²

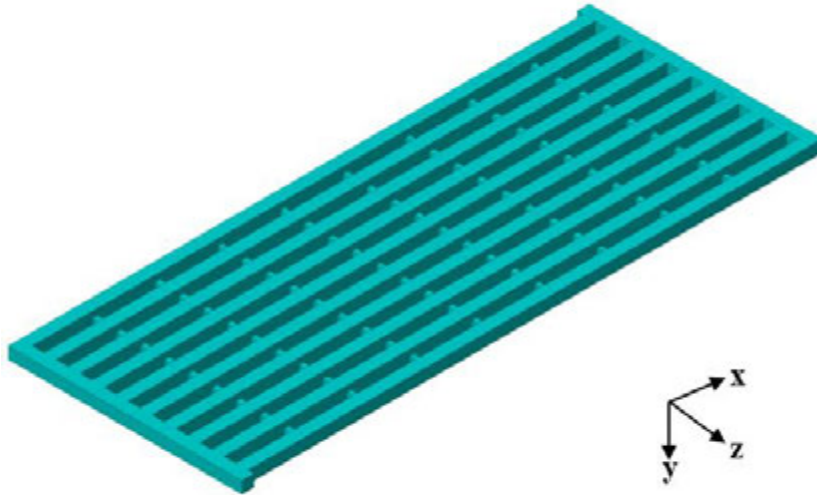


图 8 最优阴极流场结构

3. 结果和讨论

极化曲线和功率密度曲线是评价 PEMFC 输出性能最重要的指标，上文所得最优方案与原始方案的性能对比如图 9 所示。结果表明，在低电流密度下两种方案电池的输出性能没有显著差别。但在中高电流密度下，最佳的参数组合显著提高了电池的输出性能。相比原始的平行流道燃料电池，最优方案的最大输出功率提高了 16.7%，0.3V 电压下的极限电流密度提高了 20.5%。

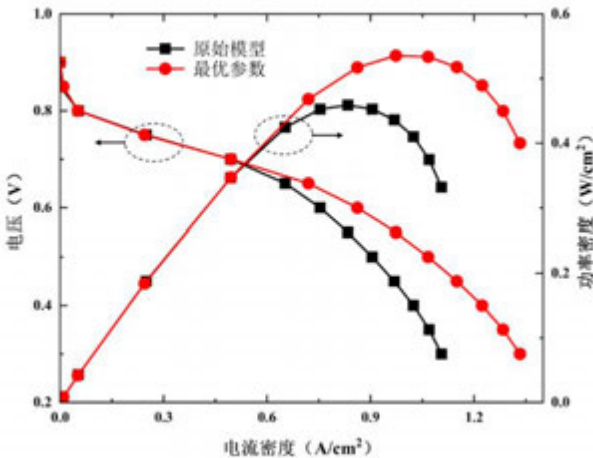


图 9 原始模型及最优方案的极化曲线及功率曲线

在 0.55V 电压下原始模型及最优方案均达到最大输出功率，其阴极扩散层的氧气分布如图 10 所示。结果显示，最优方案的氧气浓度明显高于同工况下的原始方案，这说明电池阴极侧的传质能力得到了显著提升。而且由于支流道之间的气体通路，氧气分布也变得更加均匀。在中低电流密度下，电池的不可逆损失主要来自活化极化和欧姆极化，而在中高电流密度下，电池传质能力不足导致的浓差极化占据了主导作用，这也解释了为何最优方案在中高电流密度下对输出性能的改善效果远好于低电流密度下。

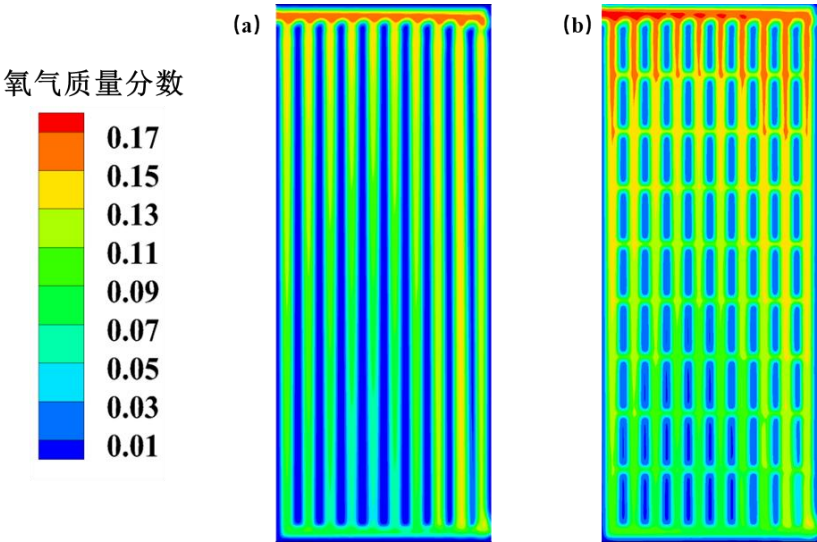


图 10 原始模型及最优方案的扩散层氧气分布

在 0.3V 电压的极限电流工况下，PEMFC 阴极侧扩散层(GDL)-催化层(CL)交界面的氧气分布及水饱和度如图 11 所示。结果表明，最优方案除了使氧气浓度及分布的均匀性得到了显著提高外，也使 GDL-CL 的水饱和度大大降低。这说明电池的阴极侧传质能力和除水能力均得到了显著提高，因而虽然电化学反应更剧烈，但阴极侧的含水量还是减少了。

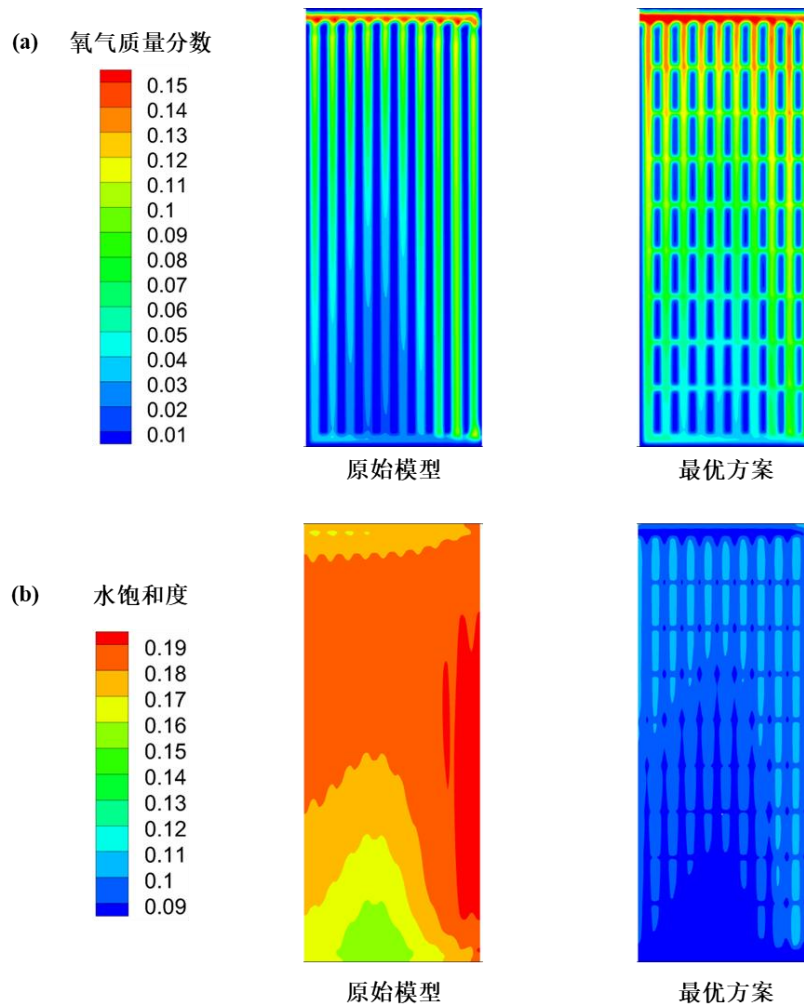


图 11 0.3V 电压下原始模型及最优方案的:(a) GDL-CL 氧气分数, (b)水饱和度

4. 结论

本文建立了三维稳态非等温的 PEMFC 数值模型, 以最大输出功率为目标函数, 采用神经网络和 PSO 优化算法探究了肋下辅助通道及扩散层孔隙率梯度对电池输出性能及传质性能的影响。研究发现, 在阴极侧布置合适的肋下通道并设置扩散层的孔隙率梯度可以显著提高电池中高电流密度下的传质性能及输出性能。相比原始模型, 最优方案的最大功率密度提高了 16.7%, 极限电流密度提高了 20.5%。此外, 在高电流密度下, 电池的除水能力也得到了很大的提高。综上所述, 本文所的结论对 PEMFC 的设计及优化具有一定指导意义。

参考文献

- [1] Meda U S, Rajyaguru Y V, Pandey A. Generation of green hydrogen using self-sustained regenerative fuel cells: Opportunities and challenges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023:
- [2] Rasul M G, Hazrat M A, Sattar M A, et al. The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 272:
- [3] Fan L, Tu Z, Chan S H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review [J]. Energy Reports, 2021, 7: 8421-46.
- [4] Hwang J, Maharjan K, Cho H. A review of hydrogen utilization in power generation and transportation sectors: Achievements and future challenges [J]. International Journal of Hydrogen

Energy, 2023:

- [5] Li M, Bai Y, Zhang C, et al. Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 10677-93.
- [6] Shimpalee S, Beuscher U, Van Zee J W. Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24): 6748-54.
- [7] Cai Y, Wu D, Sun J, et al. The effect of cathode channel blockages on the enhanced mass transfer and performance of PEMFC [J]. *Energy*, 2021, 222:
- [8] Ijaodola O S, El- Hassan Z, Ogungbemi E, et al. Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. *Energy*, 2019, 179: 246-67.
- [9] Chiu H-C, Jang J-H, Yan W-M, et al. A three-dimensional modeling of transport phenomena of proton exchange membrane fuel cells with various flow fields [J]. *Applied Energy*, 2012, 96: 359-70.
- [10] Zhou Y, Chen B, Chen W, et al. A novel opposite sinusoidal wave flow channel for performance enhancement of proton exchange membrane fuel cell [J]. *Energy*, 2022, 261:
- [11] Wan Z, Quan W, Yang C, et al. Optimal design of a novel M-like channel in bipolar plates of proton exchange membrane fuel cell based on minimum entropy generation [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 205:
- [12] Zuo Q, Li Q, Chen W, et al. Optimization of blocked flow field performance of proton exchange membrane fuel cell with auxiliary channels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(94): 39943-60.
- [13] Liao S, Qiu D, Yi P, et al. Modeling of a novel cathode flow field design with optimized sub-channels to improve drainage for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Energy*, 2022, 261:
- [14] Perng S-W, Wu H-W, Shih G-J. Effect of prominent gas diffusion layer (GDL) on non-isothermal transport characteristics and cell performance of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. *Energy*, 2015, 88: 126-38.
- [15] Chen T, Liu S, Zhang J, et al. Study on the characteristics of GDL with different PTFE content and its effect on the performance of PEMFC [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 128: 1168-74.
- [16] Xia L, Ni M, He Q, et al. Optimization of gas diffusion layer in high temperature PEMFC with the focuses on thickness and porosity [J]. *Applied Energy*, 2021, 300:
- [17] Yin B, Xu S, Yang S, et al. Influence of Microelliptical Groove Gas Diffusion Layer (GDL) on Transport Behavior of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 180:
- [18] Li Y, Yuan F, Weng R, et al. Variational-principle-optimized porosity distribution in gas diffusion layer of high-temperature PEM fuel cells [J]. *Energy*, 2021, 235:
- [19] Zhang S-y, Qu Z-g, Xu H-t, et al. A numerical study on the performance of PEMFC with wedge-shaped fins in the cathode channel [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(54): 27700-8.
- [20] Xu C, Wang H, Cheng T. Wave-shaped flow channel design and optimization of PEMFCs with a groove in the gas diffusion layer [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(11): 4418-29.

- [21] Liu Z, Zeng X, Ge Y, et al. Multi-objective optimization of operating conditions and channel structure for a proton exchange membrane fuel cell [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 111: 289-98.
- [22] Tan J, Hu H, Liu S, et al. Optimization of PEMFC system operating conditions based on neural network and PSO to achieve the best system performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(84): 35790-809.
- [23] Zeng X, Ge Y, Shen J, et al. The optimization of channels for a proton exchange membrane fuel cell applying genetic algorithm [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 105: 81-9.
- [24] Liu S, Tan J, Hu H, et al. Multi-objective optimization of proton exchange membrane fuel cell geometry and operating parameters based on three new performance evaluation indexes [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 277:
- [25] Wilberforce T, Olabi A G, Rezk H, et al. Boosting the output power of PEM fuel cells by identifying best-operating conditions [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 270:
- [26] Shen J, Tu Z, Chan S H. Performance enhancement in a proton exchange membrane fuel cell with a novel 3D flow field [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 164:
- [27] Wang L. A parametric study of PEM fuel cell performances [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(11): 1263-72.

锂离子电池正极材料的孔尺度建模与验证

许杰^{1,2}, 胡号³, 隋邦杰^{1,4,5*}

(1. 武汉理工大学, 武汉 430065; 2. 武汉交通职业学院, 武汉 430070; 3. 武汉城市职业学院, 武汉 430064; 4. 清华四川能源互联网研究院, 成都 610213; 5. 广东省武理工氢能产业技术研究院, 佛山 528200;)

(Tel: 18827411918, Email: pcsui@whut.edu.cn)

摘要: 将实验表征、数值重构和实验重构相结合, 使用孔尺度建模方式对锂离子电池正极材料的微观结构进行了数值重构, 并对重构算法进行了验证。首先制备 NCM811 正极样品, 基于 SEM 和 XCT 图像扫描技术分析该样品的微观结构分布特征, 通过数值方法重构该样品的微观结构模型, 并用实验重构方式进行了验证, 为快速得到微观结构模型并进一步探究微观结构分布对锂离子电池微观传输性能的影响提供方法参考。

关键词: 锂离子电池, 正极材料, 数值重构, 孔尺度

0 前言

正极材料作为锂离子电池的主要组成部分, 对锂离子电池的能量密度和循环寿命等性能有着至关重要的影响^[1,2]。通常, 正极是一种多孔材料, 包含活性材料 (AM)、导电碳和粘合剂等^[3]。LiNi_xMn_yCo_zO₂ ($x+y+z=1$, NCM) 以其高容量、电化学稳定性好和成本效益优势等成为高性能锂离子电池的最佳正极材料之一^[4,5]。尽管有这些优势, NCM 在倍率性能和循环稳定性等性能方面还有待改进^[6]。

为了解决这些问题, 目前已经有几种改进方法, 例如元素掺杂^[7]和表面改性^[8], 这些方式可以提高 NCM 正极材料的电化学稳定性^[9]。正极材料的微观结构, 包括颗粒尺寸、形状和活性粒子中的裂纹, 也会影响 LIB 的电化学性能^[10]。在过去十年中, 先进的显微镜扫描技术, 如 X 射线计算机断层扫描 (XCT)^[11]、聚焦离子束/扫描电子显微镜 (FIB/SEM)^[12] 和扫描电子显微镜 (SEM)^[13], 已被广泛用来观察多孔正极材料的二维 (2D) 或三维 (3D) 微观结构。

由于多孔结构为锂离子和电化学反应的电荷传输提供了路径, 因此了解正极材料微观结构影响锂离子及电子的传输和电化学反应过程的机理至关重要^[14]。重构模型已成为预测多孔材料传输特性的重要媒介。通过将微观结构实验表征与数值重构相结合, 对锂离子电池的正极材料进行孔尺度建模, 并与实验重构模型进行对比验证, 为微观结构模型重构并进一步探究微观结构分布对 LIB 正极及其对电池微观传输性能的影响提供方法参考。

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2019B090909003)

1 正极材料制备及表征

1.1 NCM811 正极材料制备

软包电池的制备过程主要包括：打浆、涂布、辊压、裁片、叠片、焊极耳、预封口和注电解液 8 个主要工艺。^[15] 正极样品的制备工艺主要为其中的打浆、涂布和辊压 3 个步骤，如图 1 所示。LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) 为正极样品的活性材料 (AM)，其具有约 200 mAh/g 的高放电容量 (0.1 C 放电倍率时，截止电压为 4.3 V)^[16]。样品的前驱体材料由含有适当成分 Ni、Co 和 Mn 的硫酸盐溶液，通过共沉淀法进行制备，其中 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}SO₄ 溶液的浓度为 2.2 mol/L。将 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}SO₄ 三元前驱体放入电热恒温鼓风干箱内，在 105℃ 的温度下干燥 24 小时。将干燥后的前驱体材料进行筛选后，与 LiOH·H₂O 溶液进行充分混合，其中锂离子过量系数为 5%。然后将混合后的材料在旋转管式炉中烧结，以制备正极材料。预烧结温度为 480℃，预烧结时间为 5 小时。为了去除结晶水，预烧结先在 120℃ 下保持 1 小时。终烧结温度为 850℃，烧结时间为 15 小时。加热速率为 5℃/min，冷却速率为 10℃/min。烧结气体为氧气，其流速为 0.1 L/min。然后将 NCM811 活性材料、乙炔黑 (CB) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 96:2:2 的质量比进行混合。将该混合物置于行星真空混合器中，以 n-甲基吡咯烷酮为溶剂进行真空加热。搅拌速度为 800 r/min，搅拌 2 小时后形成正极浆料。在搅拌的第 10 分钟抽真空，避免少量导电炭黑吸收。用涂布机将正极浆料均匀涂布在铝箔上，将涂布好的正极材料置于恒温空气干燥箱中，在 125℃ 的温度下放置 12 小时。最后将正积极片厚度辊压至原本厚度的 80%，即辊压率为 20%，以保证活性材料和导电炭黑、粘接剂等材料形成致密的网状结构，使电极具有足够的导电性，以提高电池的体积能量密度。进行辊压时，轧辊移动的速度设定为 10 cm/min，轧辊的温度设定为 60℃。



图 1 正极样品主要的制备工艺，(a)打浆，(b)涂布，(c)辊压^[15]

1.2 正极材料实验表征

正极材料从肉眼上看是黑色块状体，但在微观尺度上实际是多孔结构，为了看清其微观结构分布，需要借助扫描电镜仪器进行表征。将 SEM 与 XCT 两种显微表征技术相结合，可以对多孔材料的微观结构进行深入、生动的观察^[17]。

1.2.1 SEM 显微图像表征

首先，采用场发射扫描电镜 (Zeiss Ultra Plus, Carl Zeiss AG) 对 NCM811 样品进行扫描，分别获得其表面和截面显微图像，不同放大倍率下样品的 SEM 图像如图 2 所示。图 2(a)-(c) 为样品的截面图像，由图 2(a) 可以看到在 500X 的放大倍数下，正极材料里面

有大量球形粒子，这些为 NCM811 活性材料，在球形粒子周围可见大大小小的孔隙。继续增加放大倍数，在 2000X 放大倍数下，可见球形粒子周围附着有很多分布不均的絮状物质，这些为导电炭黑和粘接剂组成的添加剂。在正极材料浆料制备过程中，这些添加剂在搅拌过程中将活性粒子粘连在一起，因此还可以看到活性粒子的团聚。图 2(c) 为 10000X 放大倍数下材料的显微图像，图中可见活性粒子由很多细小的原生颗粒形成，表面和内部都有很多细小的微孔，这些也是锂离子进入的通道。图 2(d)-(f) 为样品表面在不同放大倍数下的显微图像。与截面图像相比，样品表面活性粒子的球形度变差，这主要是源于材料完成了辊压工艺。但在更大的扫描倍数下，活性粒子的微观结构与材料在截面上的微观结构分布并无明显差异，如图 2(f) 所示。从图 2(e) 中可以看到活性粒子周围有很多添加剂，这些添加剂呈疏松多孔状，与活性粒子共同形成导电网络。

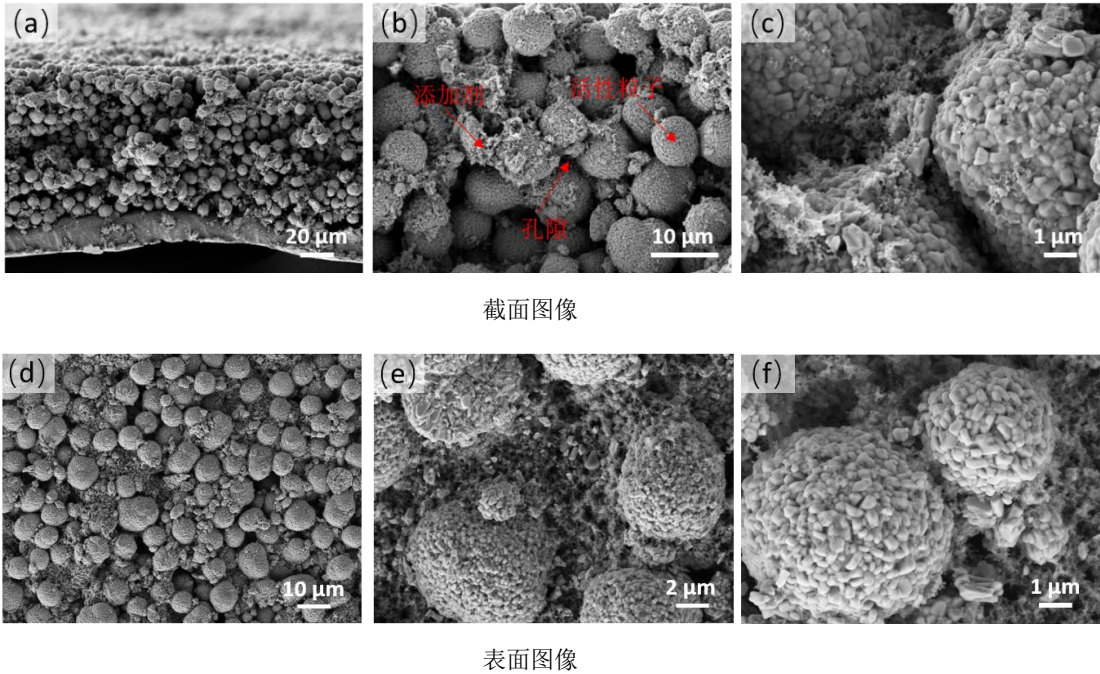


图 2 NCM811 样品的 SEM 图像，(a) 500X 放大倍数下样品截面的形貌，(b) 活性物质、添加剂和孔隙的分布，(c) 添加剂和活性物质的截面形貌，(d) 1000X 放大倍数下样品表面的形貌，(e) 添加剂的形貌分布，(f) 活性物质在 10000X 放大倍数下的形貌

1.2.2 XCT 计算机断层扫描表征

通过 X 射线计算机断层扫描成像技术 (XCT) 对 NCM811 正极材料进行表征，可以获得其真实的三维微观结构，以便于后续的实验重构或作为数值重构的参考^[18]。制备的 NCM811 样品是在由卡尔蔡司公司制造的 Xradia VERSA 510 型显微镜中进行测量的。所获取显微图像的一个像素对应于 0.73 μm 。被测样品的实际大小为 684 \times 410 \times 85 μm^3 。图 3 展示了样品的 XCT 三维扫描结果，其中的球形颗粒物为活性材料(AM)，黑色区域为孔隙分布，活性材料周围的灰色物质即为由导电炭黑(CB)和粘接剂(PVDF)混合而成的添加剂。由于三维扫描分辨率的限制，用肉眼不能很容易的将活性材料和其周围的添加剂区分开来，还需要进一步借助分辨率更高的 SEM 图像和可视化软件去处理。

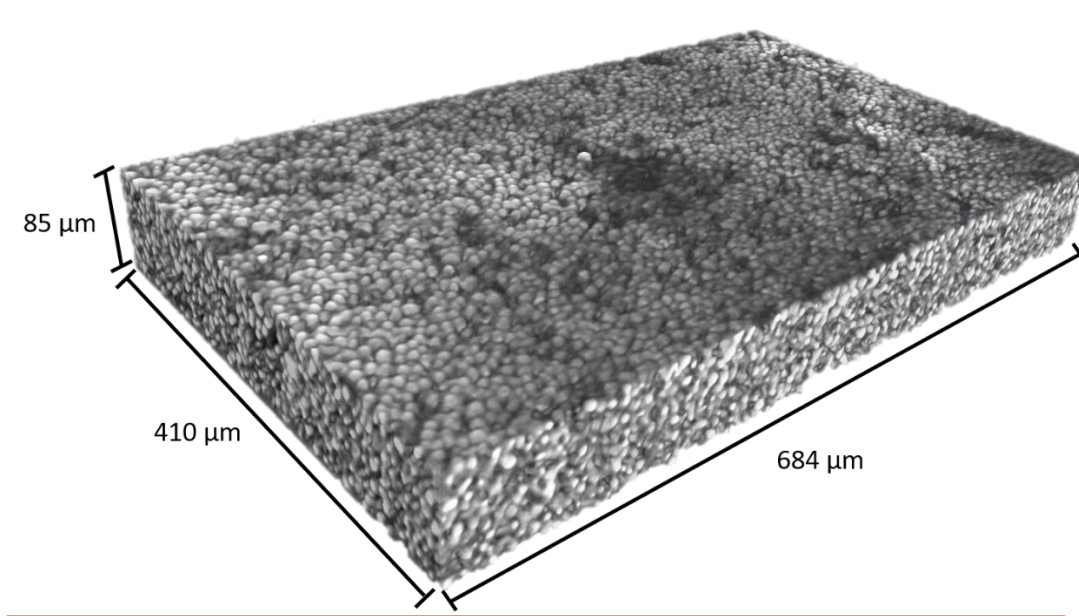


图 3 NCM811 样品的 XCT 三维扫描模型

2 正极材料微结构重构

2.1 正极材料微结构实验重构

通过 Avizo 可视化软件对扫描的三维结构的所有二维切片图进行阈值分割，得到活性材料、添加剂和孔隙的体积占比分别为 65.3%、7.2%和 27.5%。图 4 为 NCM811 样品经过阈值分割后的局部二维切面图像，其大小为 100×100 像素，对应的实际大小为 $73.7 \times 73.7 \mu\text{m}^2$ 。图中的红色相为活性材料，黄色相代表添加剂，而黑色部分代表孔隙。图中可见添加剂在活性材料周围随机分布。图 5 为实验重构得到的二维切片图，展示了活性材料和粘接剂的形态分布，其切片图大小均为 100×100 像素。虽然只展示了一个截面上的切片图，但其它切片图也呈现相似的分布特征，各切片图之间差异不大。

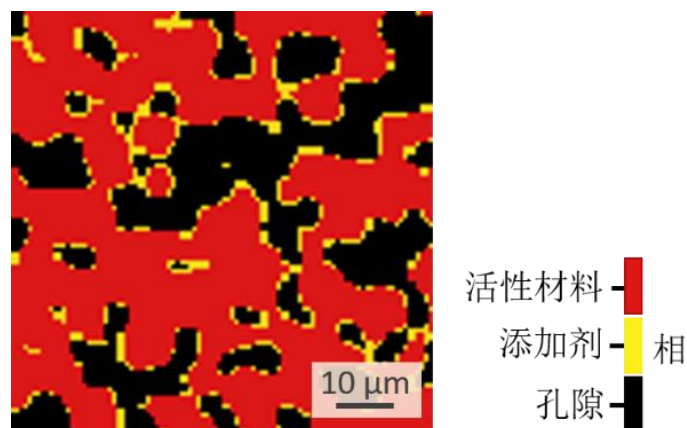


图 4 NCM811 样品的二维阈值分割图像

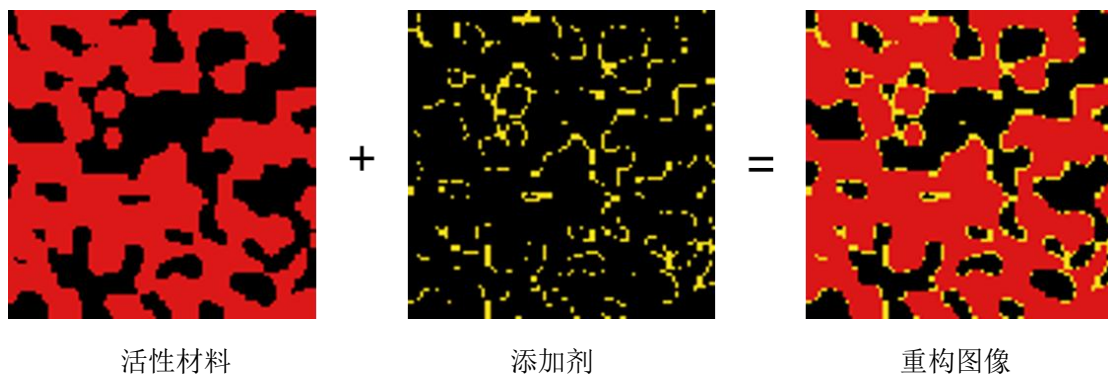


图 5 实验重构二维切片图

2.2 正极材料微结构数值重构

为了尽可能快速获得真实、准确的正极材料微观结构模型，采用了实验表征和数值重构相结合的方式。首先基于实验重构模型，统计获得样品的特征分布参数，包括活性粒子直径和孔隙率等。基于这些分布特征，形成一种数值重构算法，可以快速得到不同制备工艺下的正极材料三维微观结构模型。

2.2.1 数值重构思想

通过 MATLAB 软件，采用基于图像的重构方式随机重构正极材料的三维模型，可用于材料微观结构的传输传导性能分析。在数值重构过程中，在尽可能与真实微观结构一致的前提下，正极材料的重构过程基于如下假设：

- 在数值重构过程中，假设活性粒子均为规则的球体。重构的计算域是一个三维矩阵，其中所有像素分为三个相：活性材料、添加剂和孔隙。由于活性粒子的杨氏模量很大，达到 140 GPa^[19]，因此假定辊压后活性粒子的大小保持不变，且其形状仍为球体。
- 球体的中心在计算域内随机选取，球体的位置在各个方向上的概率密度分布均匀，球体在生成过程中允许发生重叠。
- 计算域内球体的直径不是固定的，所有球体的直径大小呈正态分布。球心确定后，再在规定的范围内选择直径。由于重构域内的像素值为整数，因此给定的球体直径进行了四舍五入。
- 由于添加剂呈多孔分布，其内部有很多的微孔，如图 2 所示。这些微孔的尺寸达到纳米级，且炭黑颗粒的大小约为 25 nm^[19]，因此将这些微孔区域都假设是固体添加剂。添加剂在活性材料表面及周围随机分布。

正极材料数值重构思想的流程图如图 6 所示。在本重构思想中，将计算域的大小、活性粒子直径和孔隙率等几个重要参数作为 MATLAB 的代码输入。基于前述对正极材料真实微观结构的分析，确定重构计算域的大小。首先，在计算域内随机选取一个坐标，作为第一个球体也就是第一个活性粒子的中心。然后在预设的正态分布数据范围内选择球体直径，所有距离这个球体中心的大小小于或等于这个直径的像素点均变成固体，即会形成一个实心球体，这就是生成的第一个活性粒子。然后依据此方法，继续生成第二个活性粒子，如此循环，直到所有活性粒子的体积占比达到预设的大小，即不含添加剂的目标孔隙率。然后在计算域中生成添加剂，添加剂在已生成的球体周围的像素点中随

机产生，直到添加剂的体积占比达到指定的大小，即含有添加剂的实际孔隙率。在数值重构中，孔隙率和各相的体积占比都与 NCM811 样品的实际占比保持一致。

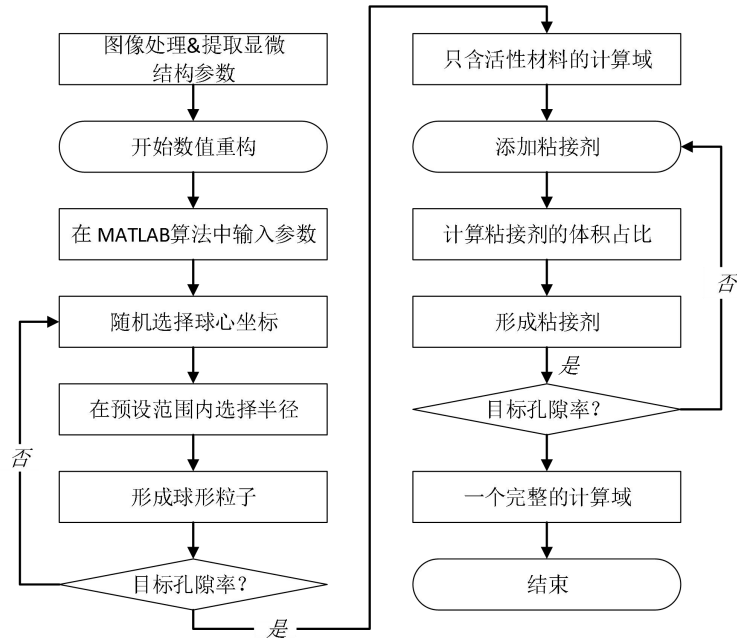


图 6 数值重构思想流程图

2.2.2 数值重构模型

仅含活性材料、仅含添加剂以及最终的局部二维切片图像如图 7 所示，每个图像的大小均为 100×100 像素，假定其对应的实际大小为 $73.7\times73.7\text{ }\mu\text{m}^2$ 。数值重构得到的二维切片图像呈现了与图 5 中实验重构图像高度相似的结构分布，活性材料均呈球状，且局部均有活性材料聚集的现象。添加剂均在活性材料周围随机分布，没有固定的分布形态。与实验重构模型相比，数值重构得到的活性粒子球形结构更加规整，与 SEM 显微图像表征和 XCT 三维结构表征图像中活性材料的分布结构更加相似，而实验重构模型受制于分辨率的限制，部分活性材料和添加剂难以完全区分，导致活性材料球形结构与实验表征的真实结构之间存在一定差异。

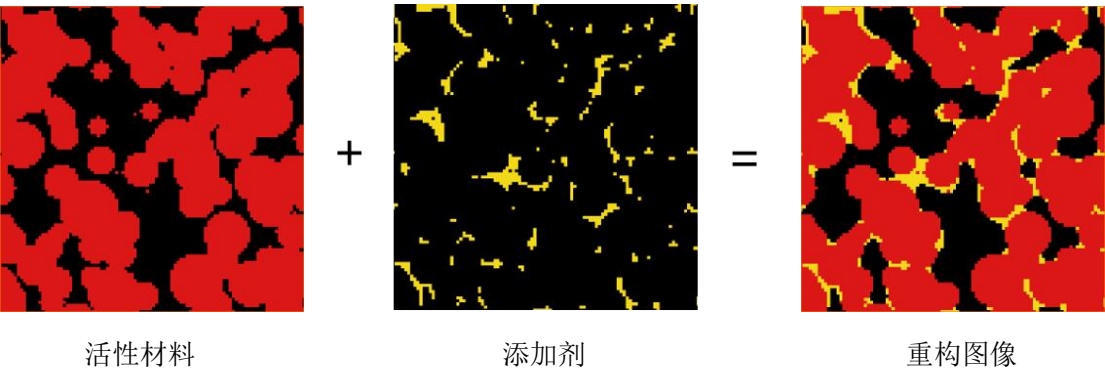


图 7 数值重构二维切片图

3 模型算法验证

基于 NCM811 样品的 SEM 和 XCT 显微图像中观察到的活性材料、添加剂和孔隙结构的分布特征，采用数值重构算法生成了正极材料的三维微观结构。但仅凭肉眼观察定性对比结构特征不足以断定重构算法的准确性，还需要进一步对数值重构算法进行定量的验证，以确保数值重构计算域尽可能与真实的微观结构分布保持一致。

由于活性材料的颗粒尺寸被认为是影响正极材料形貌和电化学性能的主要因素^[20]。在完成材料的实验重构后，对材料的形态结构进行图像处理，重点统计了活性材料球形颗粒的直径分布，然后再将其分布规律写入 MATLAB 代码，作为对活性材料大小分布的限定。利用可视化软件对 XCT 扫描的微观结构进行重构，并对活性颗粒的直径分布进行统计分析得出，所有活性材料的颗粒直径大小呈正态分布，直径为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 左右的颗粒所占的比例最大，约为 18.3%。这些分布特征被用作数值重构的主要输入参数。此外，数值重构模型中活性材料、添加剂和孔隙的体积比例分别为 65.3%、7.2%和 27.5%，与 NCM 样品的实际占比保持一致。

图 8 和图 9 分别展示了实验重构模型和数值重构模型。为了让验证结果更具有说服力，两个重构模型均选择了一个足够大的计算域，尺寸均为 $500 \times 500 \times 80$ 像素。从定性角度来对比分析，两个模型的显微结构分布非常相似，活性材料呈球状分布，添加剂在活性材料外围随机分布。由于 XCT 表征分辨率的限制，实验重构模型中活性材料的球形形状不够规整，在未来的研究中将对其进一步优化改进。在进行活性材料粒子直径统计时，先将那些堆叠在一起的活性粒子处理成一个个单独的粒子，然后分别统计每个粒子对应的球体直径。对于那些形状不规整的椭球体，先得到其球体体积，再换算成该体积对应的规整球体的直径。由于数值重构的随机性和粒子直径对应的格子数只能取整数，在统计粒子尺寸时数据都进行了四舍五入取整。实验模型和数值模型的粒径分布如图 10 所示。图中可以看出，两个模型的粒子直径都呈正态分布，两组数据的波峰均出现在 $8\text{ }\mu\text{m}$ ，且两条曲线高度重合，当直径为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 时，两组曲线的误差最大，但误差大小仅为 1.0%。总体来说，数值模型的粒径分布与实验模型吻合较好，说明使用的数值重构算法是可行且有效的。

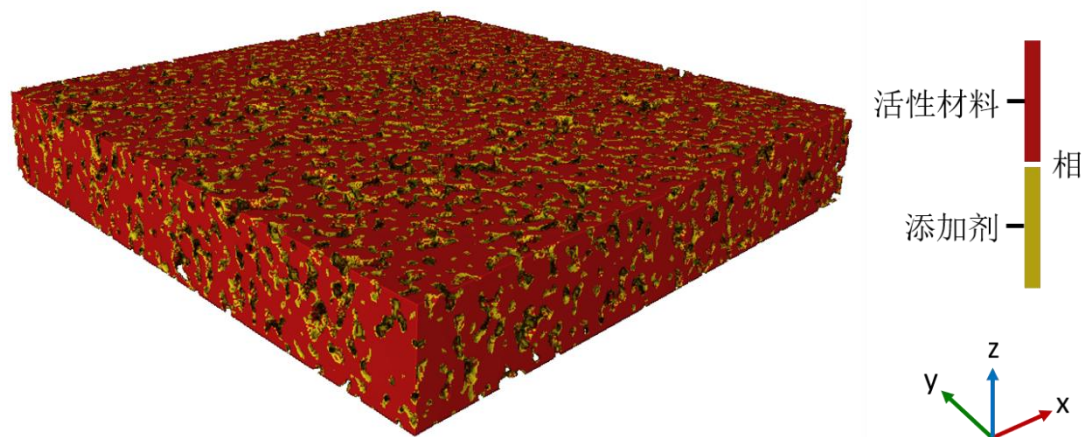


图 8 实验重构三维模型

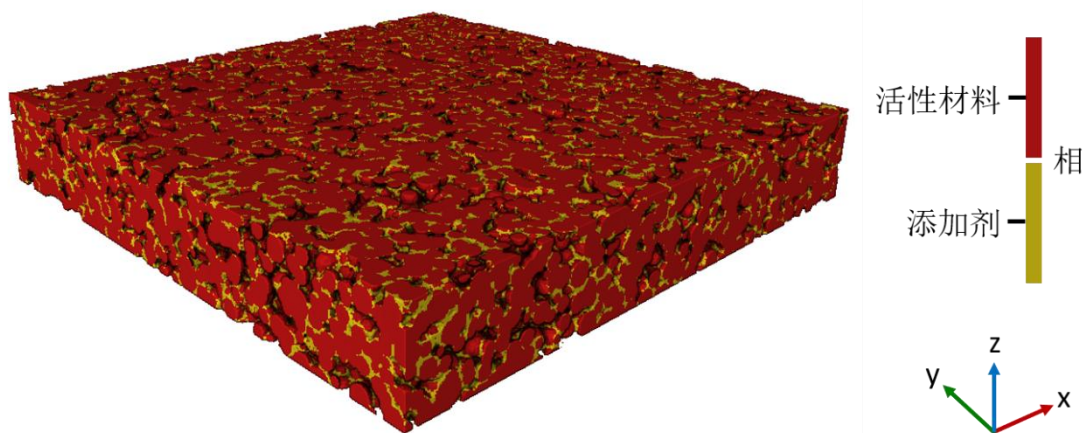


图9 数值重构三维模型

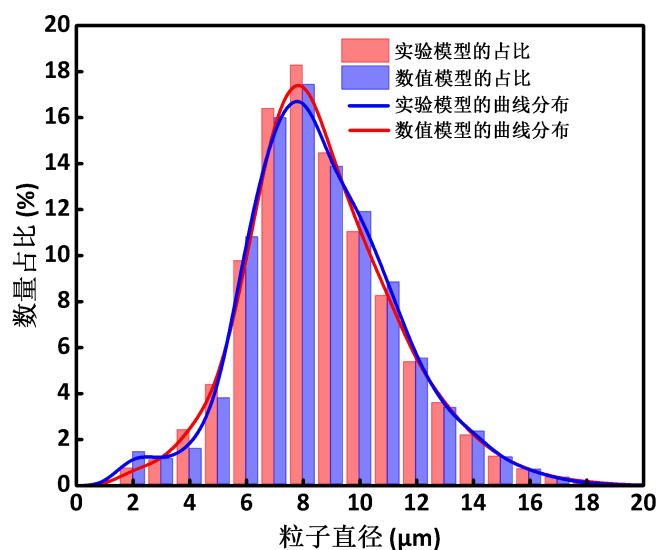


图10 数值模型与实验模型的活性材料粒径分布对比

4 结 论

将实验表征、数值重构和实验重构相结合，使用孔尺度建模方式对锂离子电池正极材料的微观结构进行了数值重构，并对重构算法进行了验证。主要的研究结论如下：

(1) 锂离子电池正极材料具有多孔微结构，由活性材料、添加剂和孔隙三部分构成。活性材料由很多球形粒子构成，每个粒子由很多细小的原生颗粒形成。添加剂由导电炭黑和粘接剂组成，它将球形粒子活性材料粘连在一起。辊压后材料在表面和截面上的微观结构无显著差异。

(2) 数值重构模型中活性材料的颗粒直径分布与实验重构模型吻合较好。两个模型的活性材料粒径大小均为正态分布，且直径为 $8\ \mu\text{m}$ 的活性粒子所占的比例最大。该数值重构思想可为快速得到微观结构模型并进一步探究微观结构分布对电池微观传输性能的影响提供方法参考。

参考文献

- [1] Wei Aijia, Mu Jinping, He Rui, et al. Li⁺ and Cl⁻ co-doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material with truncated octahedral shape and enhanced electrochemical performance for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2021, 371: 115753
- [2] Du Kai, Gao Ang, Gao Liufei, et al. Enhancing the structure stability of Ni-rich LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode via encapsulating in negative thermal expansion nanocrystalline shell[J]. Nano Energy, 2021, 83: 105775
- [3] Kondo Hiroki, Sawada Hiroshi, Okuda Chikaaki, et al. Influence of the active material on the electronic conductivity of the positive electrode in lithium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(8): A1285
- [4] Xu Hongyi, Zhu Min, Marcicki James, et al. Mechanical modeling of battery separator based on microstructure image analysis and stochastic characterization[J]. Journal of Power Sources, 2017, 345: 137-145
- [5] Kou Yanjuan, Han Enshan, Zhu LingZhi, et al. The effect of Ti doping on electrochemical properties of Li_{1.167}Ni_{0.4}Mn_{0.383}Co_{0.05}O₂ for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2016, 296: 154-157
- [6] Cao Yanbing, Qi Xian Yue, Hu Kaihua, et al. Conductive polymers encapsulation to enhance electrochemical performance of Ni-rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(21): 18270-18280
- [7] Feng Ze, Rajagopalan Ranjusha, Zhang Shan, et al. A three in one strategy to achieve zirconium doping, boron doping, and interfacial coating for stable LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode[J]. Advanced Science, 2021, 8(2): 2001809
- [8] Huang Yan, Jin Feng-Min, Chen Fang-Jie, et al. Improved cycle stability and high-rate capability of Li₃VO₄-coated Li [Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}] O₂ cathode material under different voltages[J]. Journal of Power Sources, 2014, 256: 1-7
- [9] Zhao Zaowen, Liu Yun, Luo Bi, et al. Slower capacity/voltage degradation of surface engineered LiNi_{0.92}Co_{0.05}Mn_{0.03}O₂ cathode for lithium-ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2021, 570: 151017
- [10] Prifling Benedikt, Westhoff Daniel, Schmidt Denny, et al. Parametric microstructure modeling of compressed cathode materials for Li-ion batteries[J]. Computational Materials Science, 2019, 169: 109083
- [11] Cooper S. J., Eastwood D. S., Gelb J., et al. Image based modelling of microstructural heterogeneity in LiFePO₄ electrodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 1033-1039
- [12] Ender Moses, Joos Jochen, Carraro Thomas, et al. Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(2): 166-168
- [13] Hawley W. Blake, Meyer Harry M., Li Jianlin. Enabling aqueous processing for

LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA)-based lithium-ion battery cathodes using polyacrylic acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 380: 138203

[14] Wu Chengru, Wang Yang, Hou Yuze, et al. Reconstruction and optimization of LSCF cathode microstructure based on Kinetic Monte Carlo method and Lattice Boltzmann method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021: 132144

[15] 李翔. 锂电池正极材料回收与再制备过程微结构的研究[D]. 汽车工程学院, 武汉理工大学, 2022

[16] Ran Qiwen, Zhao Hongyuan, Hu Youzuo, et al. Enhancing surface stability of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode with hybrid core-shell nanostructure induced by high-valent titanium ions for Li-ion batteries at high cut-off voltage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155099

[17] Xu Jie, Zhu Lijun, Xiao Liusheng, et al. A multiscale study on the effect of compression on lithium-ion battery separators[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 54: 105255

[18] Usseglio-Viretta Francois L. E, Colclasure A., Mistry Aashutosh N, et al. Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(14): A3403-A3426

[19] Chen Yue, Yang Lufeng, Guo Fuliang, et al. Mechanical-electrochemical modeling of silicon-graphite composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 527: 231178

[20] Zhang Maolin, Shen Jiangtao, Li Jing, et al. Effect of micron sized particle on the electrochemical properties of nickel-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode materials[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 4643-4651

太阳能驱动的三维连续吸附除湿装置

余佳琦, 邓芳芳, 刘浩然, 王晨曦, 王如竹
(制冷与低温工程研究所上海交通大学, 上海 200240)
(Tel: 15800967634, Email: rzwang@sjtu.edu.cn)

摘要: 湿度调节在建筑用能中占据重要地位。现有除湿技术大多需要外部电能输入, 具有较大的节能空间。本文提出一种太阳能驱动的三维连续吸附除湿装置。实验表明, 在一个太阳强度下, 该装置在稳定高湿(湿度不低于 85%)环境中, 平均除湿速率可达 $256.25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。当传统除湿装置除湿能力已失效时, 该装置仍可在 400 分钟内使室内湿度从 70% 下降至 50.8%。该装置无运动部件、成本低廉, 为未来建筑被动除湿提供了广阔前景。

关键词: 连续除湿, 三维设计, 太阳能, 吸附。

0 前言

在室内热舒适调控中, 湿度调节是重要的挑战之一。高湿度环境不仅会影响人体热舒适性, 还会导致建筑内家具霉变, 或对电子设备造成不可逆损伤^[2]。因此, 对建筑进行湿度控制十分必要。在建筑能耗中, 约 40% 的能耗与暖通空调系统直接相关^[3]。其中, 潜热负荷(湿度控制)的处理约占建筑总能耗的 40%, 其能耗体量不容忽视^[4]。传统空调系统通过将空气温度降至露点以下, 分离冷凝水, 实现除湿。该过程中, 为避免送风温度过低影响热舒适性, 系统需对空气进行再热过程, 过程中显热负荷的处理, 将造成大量额外能耗^[5]。由此, 发展温湿度独立控制技术, 不仅能够有效调节室内热舒适度, 还能够显著减少能耗^[6]。基于吸附的湿度控制技术能够利用太阳能、工业余热等清洁能源, 独立处理室内潜热负荷, 具有巨大的节能空间^[7]。

在降低全球碳排放的目标下, 太阳能驱动的吸附除湿技术受到广泛关注^[8]。现有的太阳能吸附除湿技术大多为间歇式系统, 吸附剂吸附饱和后即失去除湿能力, 需利用太阳能脱附水分, 实现吸附剂再生^[9]。为克服除湿的间歇性, 近年来众多研究人员通过引入辅助部件、进行材料优化设计等方式减少或克服吸附剂再生过程伴随的时间代价^[10]。Cao 等人^[11]提出了一种基于硅胶-MIL101(Cr)的除湿板, 该装置可在 2 小时内将湿度从 65% 降低至 58%。但由于固态除湿板无法同时进行室内水蒸气的吸附与吸附剂的解吸再生, 需交替使用两块除湿板以实现室内空气除湿, 使材料利用率大幅下降。Ge^[12]等人以具有高度有序的 MCM-41 为模板, 合成了二元纳米复合材料 MIL-101/MCM-41, 并提出了一种连续除湿转轮装置。该装置通过电机驱动转轮, 以太阳能驱动材料解吸。在室外平均温度 32.4°C 、平均湿度 53.4%、最大日照强度 $0.91 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的环境下, 该装置可使室内湿度在日间降低 8.5%。Zhang^[13]等人提出了一种基于 MIL-101(Cr) 和 LiCl 的静电纺丝纳米纤维膜的除湿膜。该除湿膜仿照木材结构设计, 由光热层、干燥剂层贴合组成, 能够在 2 小时内将室内湿度从 70% 降低到 60%。但其除湿性能有限, 使用价格昂贵, 难以实现大规模推广。Entezari^[14]等人则提出了一种更具经济性能的、基于活性炭纤维毡 (ACF) 和 LiCl 的吸附除湿装置。该装置供水结构的设计使其能够为中心解吸部分提供水分, 并在产生 1.3 - 3.25 g 水情形下, 将室内相对湿度保持在 50% 到 70% 之间。但其采用的辐射制冷冷凝壁设计增加了成本。遗憾的是, 对于上述吸附除湿技术, 除湿速率、

成本难以达到令人满意的平衡。此外，相较完全解吸状态而言，与环境平衡的初始状态下装置的除湿速率更可体现装置的性能及优势，进行相应的实验探究将更具备说服力。

本文提出了一种太阳能驱动的三维连续吸附除湿装置以实现室内全被动除湿。该装置采用 ACF 和 LiCl 水溶液复合吸附材料，通过“平面-U 型面”三维结构设计，在空间上实现了材料吸附与解吸过程的并存，进而将室内水分定向输送至室外。在稳定高湿（湿度不低于 85%）的环境中，该装置呈现了优秀的除湿性能，平均除湿速率可达 $256.25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ；当传统除湿装置除湿能力已失效时，该装置仍可在 400 分钟内使室内湿度从 70% 下降至 50.8%，稳态除湿速率可高达 $17.07 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1 实验方法与原理

1.1 材料和仪器

本文使用的试剂及材料主要有活性炭纤维毡（ACF；平均孔径 1.58 nm ，总孔隙体积 $0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，厚度 3 mm ）、无水氯化锂、去离子水、亚克力隔板及支架（厚度 4 mm ）、聚苯乙烯泡沫板（厚度 10 mm ）和铝箔胶带等。所用仪器包含热鼓风干燥箱、电子天平、去离子水机器和太阳能模拟光源等。

1.2 吸附剂的制备

将聚苯乙烯泡沫（尺寸为 $80 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ）粘合在亚克力隔板的缝隙之间。将干燥的 ACF 剪成若干长条（尺寸为 $80 \text{ mm} \times 146 \text{ mm}$ ），长条两端穿过隔板并缝合固定在支架上，可得 ACF 基体（如图 2（b）所示）。将 ACF 基体浸泡在质量分数为 30% 的 LiCl 水溶液中（12 小时），得到本文最终采用的复合吸附剂，记为 ACF+LiCl(30%wt)。

1.3 装置原理

为实现被动连续除湿，本文构建了一种基于吸附原理的连续除湿装置，其原理如图 1（a）所示。装置安装于室内外的隔板之间，在光源的驱动下，室外侧吸附材料处于相对高温状态，解吸出水蒸气；室内侧吸附材料则处于相对低温状态，吸附水蒸气。在溶液浓度梯度及毛细力的驱动下，室内侧吸附材料内部的稀溶液转移至室外侧，从而实现连续除湿。本文采用多孔基质搭载液体吸附剂，选择孔径适宜的多孔介质，以实现上述过程。多孔介质内部水溶液的运动趋势如图 1（b）所示，吸湿盐附着在孔隙内部，捕捉室内空气中的水分后，通过孔道移动至室外，与孔隙内浓度更高的吸湿溶液结合，并在高温下解吸。因此，室内与室外侧的吸附材料应形成高温梯度，实现空间上吸附与解吸过程的并存，并使溶液传输速率与吸附、解吸速率相匹配。

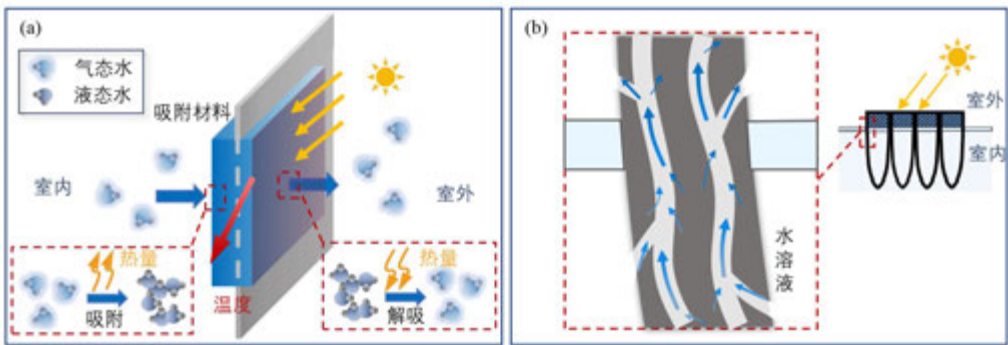


图 1 连续吸附除湿装置的原理图。（a）设计原理图；（b）光源下，吸附材料内部水溶液运动趋势图。

Figure 1 The mechanism of the continuous adsorption dehumidification device. (a) Design schematic diagram;

(b) Movement trend of aqueous solution of adsorbent material under sunlight.

1.4 装置设计及构成

基于连续吸附除湿原理，通过材料选择与结构设计，连续吸附除湿装置核心部件的组成如图 2（a）所示。其中，装置的吸附材料由 ACF 浸渍 LiCl 水溶液得到。LiCl 是一种常见的吸湿性能较强的无机盐，易发生液解。20 °C 下，其饱和盐水溶液的平衡相对湿度仅为 11%。ACF 为一种多孔材料，由布满微孔的活性炭纤维组成。并且，其内部纤维交织形成大量大孔孔道，可作为 LiCl 水溶液的载体。在毛细作用下，LiCl 水溶液可沿 ACF 孔道快速扩散，转移捕集的水分子。

为增大传热阻力，吸附材料设计为并联的“平面-U 型面”结构。相较空气（ $0.0267 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）、聚苯乙烯泡沫（ $0.02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）与 ACF（ $<0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ），水的导热系数最大（ $0.58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ），即盐溶液的导热系数在总导热系数中占据主体地位。因此，U 型面与平面两部分以线接触的方式进行质量与热量交换，可使其在能量输入方向上的导热面积较小，利于在能量输入方向上建立高温度梯度。与此同时，该装置可使 LiCl 水溶液与室内空气接触面积较大，利于提高装置的总吸附速率。隔热泡沫垫于吸附材料与隔板之间，支撑吸附材料，并减少装置向室内传递的热量传递。由于装置结构的可延展性，记单个“U 型面-平面”结构为核心部件单元，如图 2（a）所示，其核心部件单元数为 4。

LiCl 水溶液的吸附动力学（见图 3）表明，在相同环境中，其单位质量的解吸速率远高于吸附速率。基于此，装置通过调整“平面-U 型面”的面积比例，使吸附材料的总吸附速率与解吸速率相匹配。具体地，其面积比可以由公式（1）定义：

$$\frac{A_{\text{des}}}{A_{\text{sorp}}} = \frac{\dot{m}_{\text{sorp}}}{\dot{m}_{\text{des}}} \quad (1)$$

其中， \dot{m}_{sorp} 与 \dot{m}_{des} 分别为装置内 LiCl 水溶液的平均吸附速率与平均解吸速率。为使单位投影核心部件的除湿速率最大化，根据 LiCl 水溶液在活性炭纤维毡内的自然毛细抬升高度，U 型面的高度取 6 cm。

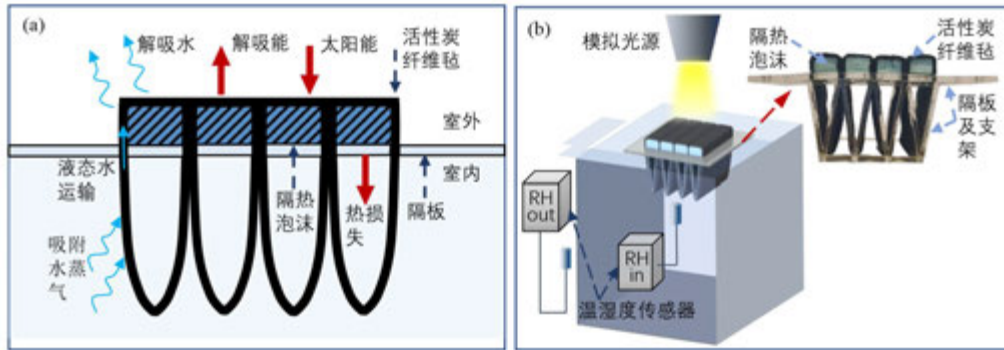


图 2 连续吸附除湿装置的核心部件构成图与装置实验台设计图。（a）核心部件构成及工作过程的传热传质原理图；（b）装置实验台实验图及核心部件实物组成图。

Figure 2 The composition of the core component of the continuous adsorption dehumidification device and the design of the device experiment set up. (a) Composition of the core component and heat and mass transfer of the working progress; (b) The experiment set up of the device and the physical composition of key components.

为探究连续吸附除湿装置的性能，本文构建了一个房屋模型（图 2（b）），并设计了一个窗户用于安装装置，尺寸为 $100 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 。箱子被放置在一个温湿度相对恒定的房间中。并在箱内、箱外分别设置了温湿度传感器，监测箱内、外湿度。首先，为探

究吸附剂浓度对装置性能的影响，实验将箱体尺寸设置为 $100\text{ mm}\times 90\text{ mm}\times 125\text{ mm}$ ，并将箱内温湿度传感器设置于核心部件正下方约 2 cm ，箱外温湿度传感器设置于箱体约 30 mm 高处。其次，在稳定高湿的条件下，为验证装置的除湿性能，实验将箱体尺寸设置为 $300\text{ mm}\times 200\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ ，并于箱内窗口下方 3 cm 与 5 cm 处、箱外箱体约 $1/4$ 高处安装了温湿度传感器。最后，在与环境平衡的初始状态下，为进一步探究装置的除湿性能，实验将箱体尺寸设置为 $400\text{ mm}\times 300\text{ mm}\times 250\text{ mm}$ ，并于箱体内、外高 135 cm 处分别安装了温湿度传感器。

2 实验结果与分析

2.1 ACF+LiCl 的吸附性能

ACF+LiCl(30%wt)的吸附动力学性能如图 3 所示。其中，图 3 (b) 展示了在 25°C ，RH60%环境中，ACF+LiCl(30%wt)平片的单位面积吸湿量与单位质量吸湿量曲线图，其单位面积平衡吸湿量和单位质量平衡吸湿量高达 1.72 kg/m^2 和 1.76 g/g 。实验进行约 400 min 时，ACF+LiCl 平片的吸湿量超过 1.5 kg/m^2 ，吸附曲线趋近平衡。图 3 (c) 则展示了在 23.5°C 、RH61% 环境，强度为 $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的模拟光源下，吸附饱和的 ACF+LiCl(30%wt)平片的单位面积解吸量及解吸比曲线图。实验进行 4 h 时，装置的解吸量和解吸比分别为 1.37 kg/m^2 和 23.65% 。其中，ACF+LiCl(30%wt)平片质量在 200 min 内显著下降，对应的解吸质量和解吸比约 1.3 g 和 24% ，然后趋近平衡。对于 ACF+LiCl(30%wt)，趋近平衡状态的吸附时间与解吸时间的比值约为 $1.82:1$ 。因此，所构建的装置在工作状态下，吸附面面积至少应为解吸面面积的 1.82 倍。考虑装置工作状态下温度梯度对材料吸附与解吸速率的影响，装置的稳态吸附面面积与解吸面面积比例应进一步提高。理想状态下，吸附材料位于室内部分为吸附面，暴露于室外的部分为解吸面。因此，本文中，连续吸附除湿装置的平面-U 型面面积比例设置为 $1:6$ 。

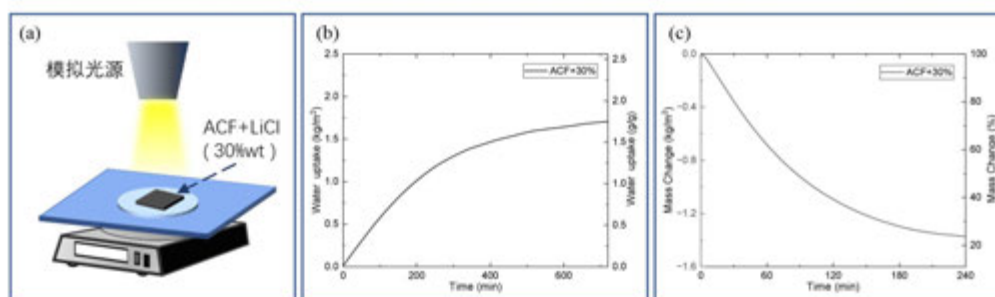


图 3 ACF+LiCl (30%wt) 的吸附和解吸性能测试实验。(a) 解吸性能测试实验台示意图；(b) 25°C 、相对湿度 60% 环境下，ACF+LiCl (30%wt) 的单位面积吸湿量与单位质量吸湿量曲线图；(c) 辐照强度 $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 23.5°C 、相对湿度 61% 环境下，ACF+LiCl(30%wt)的单位面积解吸量与解吸比曲线图。

Figure 3 Adsorption and desorption performance test of ACF+LiCl (30% wt). (a) The experiment set up of desorption performance test; (b) The water uptake per area and per mass of ACF+LiCl (30% wt) under the ambient condition of 25°C , 60% RH. (c) The desorption rate per area and the desorption ratio of ACF+LiCl (30% wt) under the ambient condition of $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ of solar irradiation intensity, 23.5°C and 61% RH.

2.2 吸附剂盐浓度对装置性能的影响

为探究初始 LiCl 水溶液浓度对连续吸附除湿装置性能的影响，本节开展了不同 LiCl 水溶液浓度除湿装置的吸附除湿实验。实验台如图 4 (a) 所示，装置核心部件的单元数为 1、投影面积为 $3\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 。图 4 (b) 展示了实验 6h 内，在 25°C ，RH60%的环境下，

在辐照强度 $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的环境下，装置 LiCl 水溶液的初始质量分数分别为 10%、20%、30% 和 40% 时，箱体内部湿度的变化情况。其中，初始 LiCl 质量分数为 40%、30%、20% 的装置分别能够在 5 h 内使箱内相对湿度下降至 30.4%、42% 和 53.8%，并且，其相对湿度曲线均出现某段时期的增长。这是由于建立稳定除湿所需的浓度及温度梯度时，材料温度升高，发生解吸，水分向室内泄漏。吸附材料选用浓度更高的 LiCl 水溶液时，箱内低温侧吸附材料对水蒸气的吸附力更强，需在温度越高才能发生解吸。因此，材料初始吸附速率更高，装置更容易到达定除湿所需的浓度及温度梯度，增湿时间与增湿量更低，装置除湿效果更佳。然而，质量分数为 40% 的 LiCl 水溶液在 25°C ，RH60% 环境下，极易发生泄漏，因此，本文选用质量分数为 30% 的 LiCl 水溶液浸渍 ACF。初始 LiCl 质量分数为 10% 的装置在实验结束时箱内湿度并未发生下降。这是因为光源下，吸附材料快速向箱内和箱外解吸，使箱内湿度升高。并且，LiCl 水溶液向箱外侧快速迁移，吸湿盐在箱外高温解吸处富集，难以回到箱内，而箱内侧的吸附材料盐浓度含量极低，使装置无法有效捕获水分子。

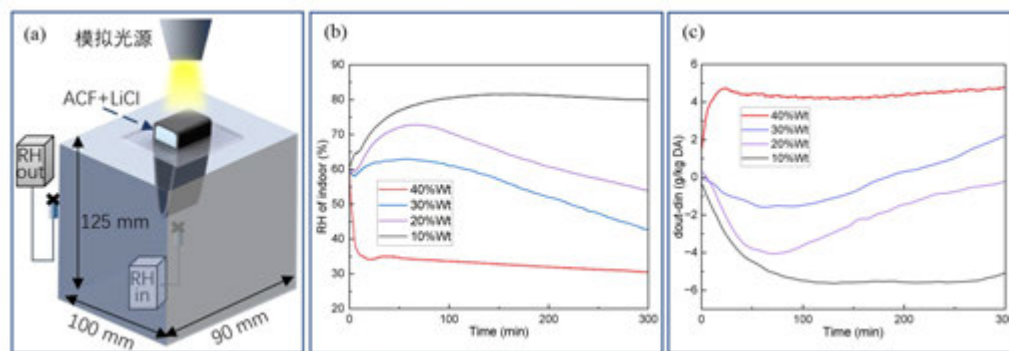


图 4 不同盐浓度溶液的连续吸附除湿装置的除湿效果。(a) 除湿性能测试实验台示意图；辐照强度 $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 下，实验 6 h 内，装置初始 LiCl 质量浓度分别为 10%、20%、30% 和 40% 时，(b) 箱内湿度、(c) 箱外与箱内的空气含湿量之差曲线图。

Figure 4 The dehumidification performance of the continuous adsorption dehumidification devices with different concentration of salt solutions. (a) The experiment set up of dehumidification performance test; (b) The relative humidity inside the box and (c) moisture content difference between inside and outside of the box under the irradiation intensity of $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ with the initial LiCl mass concentration of 10%, 20%, 30%, and 40%.

2.3 连续吸附除湿装置的有源除湿效果

为验证光源下，在连续除湿装置内部，核心部件进行了连续的吸附除湿过程，本节设计了基于不同核心部件的三组有源除湿实验。有源除湿实验台如图 5 (a) ~ (c) 所示，其密闭箱体填有一定高度的水，以持续供应水蒸汽，在室内塑造高湿环境。其中，本文中提出的连续吸附除湿装置命名为三维+LiCl；核心部件内不填任何液体的装置，命名为三维+空气装置；在 ACF 平片内填入质量分数 30% 的 LiCl 水溶液的装置，命名为二维+LiCl。实验中，向箱体注入水至装置 U 型面下端约 2 cm 处，为装置塑造稳定的高湿环境 (RH>85%)。对图 5 (a) ~ (c) 采用的核心部件，分别设置无光源输入的遮光组和输入模拟光源 $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的光照组，以对比光源输入对装置除湿作用的影响，并采用天平监测所有装置的总质量、箱内水（湿源）的质量和核心部件的质量，结果如表 1 所示。

为定量分析装置的除湿性能，装置的除湿速率被定义为：

$$r = \frac{\Delta m_t}{t \cdot S} \quad (2)$$

$$\Delta m_t = \Delta m_{w,e} + \Delta m_d \quad (3)$$

其中, Δm_t 表示在实验进行的时间 t 内装置向箱外输送的水的总质量, 分别由箱内液态水的蒸发量 $\Delta m_{w,e}$ 和箱内绝对湿度的变化总量 Δm_d 构成, S 表示光源下吸附材料的投影面积。箱内的绝对湿度 m_d 可由公式 (4) 计算:

$$m_d = d \cdot V \cdot \rho \quad (4)$$

$$d = 0.622 \frac{RH \cdot P_s}{B - RH \cdot P_s} \quad (5)$$

其中, d 、 V 、 ρ 、 RH 、 P_s 分别为箱内湿空气的绝对湿度、体积、密度、相对湿度以及饱和蒸汽压, B 为环境大气压。

由于在此实验中, 箱内绝对湿度的变化量远小于箱内液态水的蒸发量, 因此, 在此实验中装置的除湿速率可近似认为:

$$r \approx \frac{\Delta m_{w,e}}{t \cdot S} \quad (6)$$

图 5 (d) 展示了 6.3 h 内, 对于三维+LiCl 和二维+LiCl 装置, 光照组与遮光组的装置总重变化曲线与温湿度变化曲线。对于三维+LiCl 和二维+LiCl 装置, 遮光组与光照组总重均呈下降趋势, 其中, 三维+LiCl 的光照组总重下降速率远高于其他组别。根据表 1, 三维+LiCl 光照组和三维+LiCl 遮光组的装置总重分别下降了 24.20 g 和 2.96 g, 湿源分别减重 10.33 g 和 8.25 g, 对应的除湿速率分别 256.25 g·m⁻²·h⁻¹ 和 204.68 g·m⁻²·h⁻¹。三维+LiCl 光照组的装置总减重量和除湿速率分别为对应装置遮光组的 8.2 倍和 1.25 倍, 表明光源输入下, 三维+LiCl 装置表现出优秀的除湿效果是由于装置高效地向箱外释放水分, 并且部分所释放的水分来源于核心部件, 而遮光处理时, 装置的除湿效果则主要来源于核心部件对箱内湿空气的吸附及储存。

并且, 对于三维+LiCl 光照组, 核心部件质量、湿源质量和总重均发生显著下降 (表 1), 表明三维+LiCl 核心部件的内部, 通过连续且显著的吸附-解吸过程将箱内水分转移至箱外。具体地, 该过程可解释为, 在箱外的吸附材料吸收光能, 升温解吸, 释放水蒸气, 使装置总重下降。而在箱内的吸附材料则在毛细作用与溶液浓度差的驱动下, 将内部水分向箱外转移, 并进一步吸附箱内水蒸气, 促进箱内水分蒸发, 使湿源质量下降。在形成溶液运动驱动力的过程中, 吸附材料的解吸量高于吸附量, 使装置的核心部件质量下降。

二维+LiCl 光照组和二维+LiCl 遮光组的装置, 总重分别下降了 6.43 g 和 5.48 g, 除湿速率分别为 17.19 g·m⁻²·h⁻¹ 和 48.43 g·m⁻²·h⁻¹。其中, 三维+LiCl 光照组的除湿速率约为二维+LiCl 光照组的 14.9 倍, 而三维+LiCl 装置吸附材料面积仅为二维+LiCl 的 8.3 倍, 表明三维结构设计相对二维结构而言, 除湿速率显著提高, 而除湿速率的提高并非仅来源于材料的面积与体积的增大。对于二维+LiCl 装置, 其光照组的湿源减重量仅为遮光组的 27%, 其原因是二维吸附材料在光热作用下处于高温状态, 材料吸附速率相应较低, 使内部湿蒸汽难以传递至室外。而对于三维+LiCl 与二维+LiCl 装置, 遮光组的湿源质量与装置总重下降, 核心部件质量增加, 是由于材料表面水蒸气的平衡分压高于箱外环境且低于箱内环境, 使装置在箱内与箱外间构建了微弱的吸附-解吸过程, 将箱内高湿蒸汽转移至箱外。而三维+LiCl 遮光组质量变化速率低于二维+LiCl 遮光组, 是由于对于三维+LiCl 装置, 其结构复杂, 内部溶液传输阻力更大。

图 5 (e) 则对比了三维+LiCl 和三维+空气装置, 光照组与遮光组的质量变化曲线与温湿度变化曲线, 其中, 三维+LiCl 光照组总重在 6.3 h 内, 质量下降速率最高, 而其他组的装置总重变化量则十分接近。对于三维+空气装置, 遮光组和光照组的装置总重下降速率分别为 0.48 g/h 和 0.53 g/h , 除湿速率分别为 $112.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $134.37 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 总重的减重量与除湿速率分别为三维+LiCl 装置的 14%和 52%, 表明 LiCl 水溶液对装置内部的水分输运具有显著的促进作用。同时, 对于该装置而言, 因密封不佳导致的装置水蒸气泄漏量极小, 对三维+LiCl 装置实验结果的影响极低。

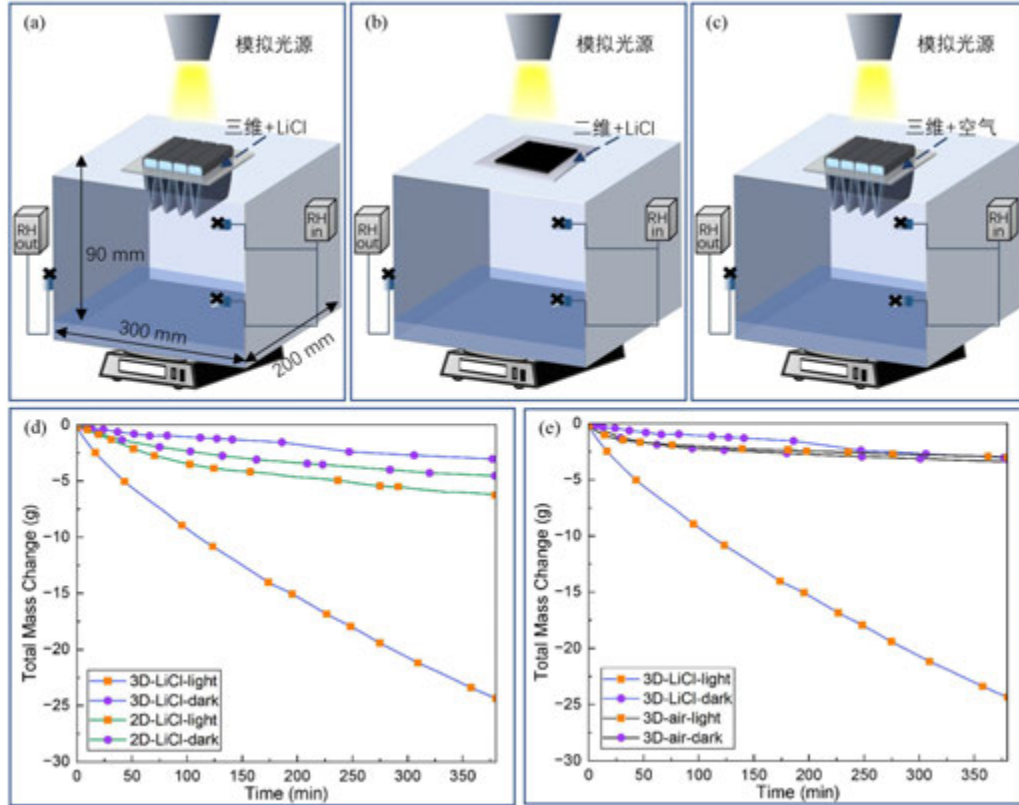


图 5 连续除湿装置的有源除湿实验台示意图及除湿效果对比图。(a) 三维+LiCl 装置、(b) 二维+LiCl 装置、(c) 三维+空气装置的有源除湿实验台示意图 (模拟光源开启为光照组, 未开启为遮光组);

(d) 辐照强度 $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 下, 实验 6.3 h 内, 三维+LiCl 装置的光照组及遮光组、二维+LiCl 装置的光照组及遮光组的装置总重曲线图; (e) 三维+LiCl 装置的光照组及遮光组、二维+LiCl 装置的光照组及遮光组的装置总重曲线图。

Figure 5 The dehumidification experiment set up of the continuous dehumidification devices with inner water sources and comparison of dehumidification performance of different devices. The dehumidification experiment set up of (a) the 3D+LiCl device, (b) the 2D+LiCl device, and (c) the 3D+air device with inner water source. The tests with the simulated light are named the light group, and other tests are named the dark group. (d) The total mass change of the light group of the 3D+LiCl device, the dark group of the 3D+LiCl device, the light group of the 2D+LiCl device, and the dark group of the 2D+LiCl device. (e) The total mass change of the light group of the 3D+LiCl device, the dark group of the 3D+LiCl device, the light group of the 3D+air device, and the dark group of the 3D+air device. All of the light groups are under irradiation intensity of $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

表 1 稳定高湿环境（相对湿度>80%）下，各装置各部分的质量变化速率
Table 1 Mass change rates of different parts of each device in a stable high humidity environment (relative humidity>80%)

平均变化速率 (g/h)	核心部件		湿源（水）		总重	
	光照组	遮光组	光照组	遮光组	光照组	遮光组
三维 + LiCl	-2.20	0.84	-1.64	-1.31	-3.84	-0.47
二维 + LiCl	-0.74	0.19	-0.25	-0.91	-0.99	-0.72
三维 + 空气	0.24	0.33	-0.72	-0.86	-0.48	-0.53

2.4 连续吸附除湿装置的无源除湿效果

为探究连续吸附除湿装置的无源除湿效果（空间内部无水蒸气供应源），建立了实验台如图 6（a）所示。实验中，箱外保持稳定的高湿环境（30℃，RH70%）。为研究由装置连续吸附-解吸过程引起的除湿效果，实验前，将装置于该环境中平衡。在 1000 W·m⁻² 的模拟光源下，箱内与箱外的相对湿度、温度变化曲线如图 6（b）所示。实验 400 min 内，装置的湿度由 70%下降至 50.8%，稳态除湿速率约 17.07 g·m⁻²·h⁻¹。并且，实验进行 400 min 时，室内湿度仍保持稳定下降，并且箱内温度始终保持不高于环境温度 2℃ 的范围内，表明在 1000 W·m⁻² 的模拟光源下，装置仍具备一定的除湿能力，所构建的复合吸附材料能够稳定、在不使空气温度显著升温下，实现连续地吸附除湿效果。

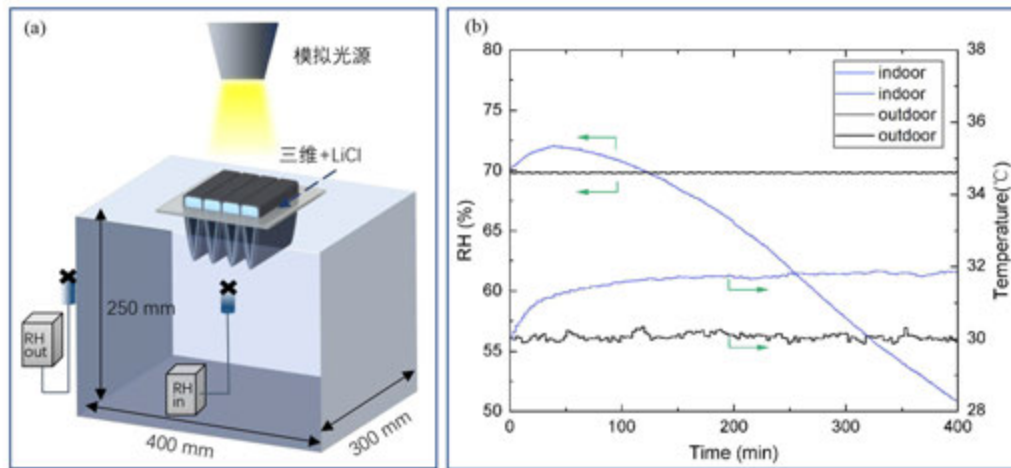


图 6 连续除湿装置的无源除湿实验台示意图及箱内、外温度与湿度变化曲线图。（a）三维+LiCl 装置的无源除湿实验台，实验初始，吸附材料与箱外环境（30℃，RH70%）保持吸附平衡；（b）辐照强度 1000 W·m⁻² 下，箱内与箱外的相对湿度及温度的变化曲线图。

Figure 6 The dehumidification experiment set up for the continuous dehumidification device without inner water source and the temperature and humidity inside and outside the box. (a) The dehumidification experiment set up of 3D+LiCl device without water generation. At the beginning of the experiment, the adsorption material is in equilibrium with the ambience (30℃, RH70%); (b) The relative humidity and temperature inside and outside the box under irradiation intensity of 1000 W·m⁻².

2.5 经济性分析

为了对比不同被动式吸附除湿装置的经济性，引入成本效能比 PPR ：

$$PPR = \frac{price_{unite}}{r_{unite}} = \frac{price}{1 \text{ g} / h(\text{moisture load})} \quad (7)$$

其中, $price_{unite}$ 表示 1 m^2 吸附材料消耗的材料成本; r_{unite} 表示 1 m^2 吸附材料的平均除湿速率。PAN/MIL@LiCl NFM^[13]、SG-MIL101Cr panel^[11]、PS-20%(ACF@LiCl)^[14] 与 ACF+LiCl (三维) 吸附材料的除湿装置的 PPR 如图 7 所示。PAN/MIL@LiCl NFM 与 SG-MIL101Cr panel 的 PPR 值远高于 PS-20%(ACF@LiCl) 与 ACF+LiCl (三维), 其中, SG-MIL101Cr panel 的 PPR 值超过了 ACF+LiCl (三维) 的 40 倍。这是由于 PAN/MIL@LiCl NFM 与 SG-MIL101Cr panel 采用了 MOFs 材料作为吸附剂的重要组成部分, 然而其尚未实现广泛的商业应用, 目前市场价格十分昂贵。而对比 PS-20%(ACF@LiCl) 与 ACF+LiCl (三维), PS-20%(ACF@LiCl) 的 PPR 值为 ACF+LiCl (三维) 的近两倍, 其主要原因是 PS-20%(ACF@LiCl) 装置中为降低吸附侧温度, 提高吸附速率, 采用了辐射制冷膜层, 在一定程度上增加了成本。因此, 相较其他工作, 本研究提出的连续吸附装置 (ACF+LiCl (三维)) 在经济性方面具有显著优势, 对被动式连续吸附除湿技术的市场化具有重要意义。

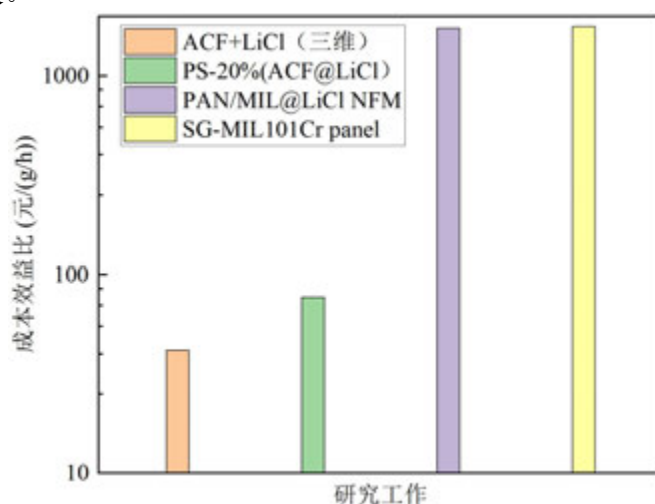


图 7 本文所提出的 ACF+LiCl (三维) 与现有被动式除湿装置采用的吸附材料的成本效能比。
Figure 7 The comparison between ACF+LiCl(3D) and sorbents of passive dehumidification units presented in recent articles.

3 结 论

目前, 建筑除湿的主要方式依然基于蒸汽压缩式制冷空调。除湿时, 制冷与除湿过程耦合, 使空气温度过低, 需进行再加热的过程, 往往导致能源浪费。因此, 对室内环境温湿度独立控制, 并利用太阳能等可再生资源, 发展被动除湿技术具有重要意义。而现有的被动除湿方式难以实现高效、低成本的连续除湿。为此, 基于 ACF-LiCl 复合吸附剂, 通过构筑“平面-U 型面”三维结构, 本文提出了一种全被动式连续吸附除湿装置。基于吸附剂的吸附与解吸测试, 装置三维结构的平面-U 型面面积比例设置为 1:6。通过不同 LiCl 浓度的装置除湿实验, 除湿装置的初始浓度越高, 除湿效果越好, 本文选取了质量分数为 30% 的 LiCl 水溶液。1000 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 太阳辐照下, 在稳定高湿 (相对湿度不低于 85%) 的环境中, 该装置的平均除湿速率可达 $256.25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 与初始环境湿度平衡时, 装置可在 400 min 内将室内湿度由 70% 降至 50.8%, 稳态除湿速率可达 $17.07 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 表现出优秀的除湿性能。对于装置采用的材料而言, ACF、LiCl 以及其他辅助部件均可实现工业化批发和规模化制造, 成本低廉。本文提出的连续吸附装置完全由太阳能驱动, 实现了零排放的全被动除湿。并且, 该装置无运动部件, 结构紧凑, 为低品位能源驱动的室内连续除湿技术, 提供了极具价值的思路。

参考文献

- [1] Wolkoff Peder. Indoor air humidity, air quality, and health—An overview. *International journal of hygiene and environmental health*, 2018, 221(3): 376-390.
- [2] Woods Jason, Nelson James, Eric Kozubal, et al. Humidity's impact on greenhouse gas emissions from air conditioning, *Joule*, 2022, 6(4): 726-741.
- [3] Tu Y D, Wang R Z, Ge T S, et al. Comfortable, high-efficiency heat pump with desiccant-coated, water-sorbing heat exchangers. *Scientific reports*, 2017, 7(1): 40437.
- [4] Jani D B, Mishra M, Sahoo P K. Solid desiccant air conditioning—A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 1451-1469.
- [5] Zhang Tao, Liu Xiao-Hua. Performance comparison of temperature and humidity independent control air-conditioning system with conventional system. *Building Services Engineering Research & Technology*, 2016, 37(4): 479-488.
- [6] Li Bangjun, Hua Lingji, Tu Yaodong, et al. A full-solid-state humidity pump for localized humidity control, *Joule*, 2019, 3(6): 1427-1436.
- [7] Ni George, Li Gabriel, Svetlana V Boriskina, et al. Steam generation under one sun enabled by a floating structure with thermal concentration. *Nature Energy*, 2016, 1(9): 1-7.
- [8] Li Yutang, Chen Honglei, Deng Ran, et al. Darling. Sandwich-structured photothermal wood for durable moisture harvesting and pumping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28): 33713-33721.
- [9] Nielsen, Elsabet, Sonja Beckerhardt, Gerald Englmaier, et al. Investigation on an air solar-driven open sorption system for comfort cooling. *Solar Energy*, 2022, 231: 57-71.
- [10] Cao Biye, Tu Yaodong, Wang Ruzhu. A moisture-penetrating humidity pump directly powered by one-sun illumination. *Iscience*, 2019, 15: 502-513.
- [11] Ge Lurong, Feng Yaohui, Xue Yanan, et al. Mesoporous Silica - Guided Synthesis of Metal–Organic Framework with Enhanced Water Adsorption Capacity for Smart Indoor Humidity Regulation. *Small Structures*, 2023, 23:2300055.
- [12] Zhang Yufei, Wu Lei, Wang Xianfeng, et al. Super hygroscopic nanofibrous membrane-based moisture pump for solar-driven indoor dehumidification. *Nature communications*, 2020, 11(1): 3302.
- [13] Entezari Akram, Lin He, Oladapo Christopher Esan, et al. Continuous humidity pump and atmospheric water harvesting inspired by a tree-pumping system. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(2).

介孔材料吸附和填充的团簇演化机制研究

何转桃, 吴春梅*, 李友荣

重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 重庆 400044)

(Tel: 13002386773; E-mail: chunmeiwu@cqu.edu.cn)

摘要: 为了探究气体在纳米孔内的吸附和填充过程, 本文采用了分子动力学方法来分析介孔材料的吸附特性。结合热力学条件和团簇吸附理论, 通过对 Zeta 等温吸附方程的扩展, 推导出了孔隙填充阶段的吸附量表达式, 揭示了气体在介孔材料内的吸附和孔隙填充机制及其演化规律。结果表明, 压力较低时, 孔隙内的吸附过程呈现为平面吸附特征; 而压比大于 0.32 时, 孔隙内发生填充, 各种类型的团簇数量急剧增加, 当孔隙内的空吸附单元被填满时孔隙填充过程结束。

关键词: 纳米孔隙; 吸附; 团簇分布; 孔隙填充

0 前言

近年来, 活性炭^[1]、多孔二氧化硅^[2]和金属有机框架^[3]等微孔和介孔材料因其具有独特的物理结构和性质备受研究者关注, 并在催化剂、气体存储、吸附分离以及药物输送^[4]等工业技术领域得到了广泛的应用。为了获得纳米多孔真实孔隙结构, 有必要对纳米多孔材料进行实验表征, 这对于探索新型吸附材料, 优化多孔材料应用体系至关重要。

气体吸附是表征孔隙空间最常用的技术之一。但在利用气体吸附表征材料结构前, 需要先确定吸附模型和等温线。此外, 使用不同的吸附模型得到的结果也会存在差异。随着研究的不断深入, 吸附过程中许多经典的或半经验的等温吸附模型得到了不断发展与完善。Langmuir 首次明确提出了单层吸附的概念^{[5],[6]}, 并从动力学观点出发推导出了著名的 Langmuir 吸附方程。由于 Langmuir 方程是由简单的假设推导出来的, 没有考虑吸附质分子之间的相互作用和表面的非均匀性, 因此与实际实验测得等温线有偏差。为了拟合实验测量获得的等温线, 研究者在 Langmuir 方程的基础上提出了许多经验方程。1938 年 Brunauer、Emmett 和 Teller 提出的 BET 方程是吸附科学发展的里程碑^[7]。然而, BET 理论忽略了吸附质分子之间的横向相互作用。因此, 它在理论上只对理想情况有效, 而且该等温线的应用只能在很小的程度上再现实验等温线^[8]。其他的一些理论模型, 如 FHH^[9]、AD^[10]等吸附模型, 在较高压力下的吸附预测与实验测量结果吻合较好, 这些吸附模型极大地推动了吸附领域的理论发展, 但它们只适用于特定的系统。因此, 上述的模型均不能描述全压比下的吸附过程。基于统计热力学理论, Ward 和 Wu^[11]于 2007 年提出了 Zeta 吸附理论, 该吸附模型可以准确地描述从低压到饱和蒸气压的整个范围内的吸附量, 并在大量的实验研究和数值模拟中证明了其有效性^{[12]-[15]}。Zeta 理论也逐渐被用于材料结构表征、吸附特性方面的研究^{[16][17]}。

* 资助项目: 国家自然科学基金项目 (51876012)

气体在多孔材料上的吸附常表现为 S 型等温线，在 IUPAC 分类中称为 IV 型^[18]。为了理解这种现象背后的分子相互作用，研究者提出了新的理论等温线建模方法。Seishi 等^[19]从统计热力学原理推导出了等温线，将吸附等温线转化为吸附质在界面的分布及其吸附质分子之间的相互作用，并提出了协同吸附理论的概念。随后，Olivia 等^[20]过扩展吸附质相互作用和协同吸附理论，将协同吸附理论扩展到非均质表面，成功地拟合了含微孔和中孔多孔材料的 IV 型等温线。此外，毛细管凝聚现象被认为是多孔体系等温线出现阶跃的驱动力^[21]。Christoph^[22]提出的通用等温线方程是 Zeta 等温线经典推导的延伸，该方法描述了毛细冷凝对吸附等温线的影响。

综上所述，虽然目前已有研究者对相关方面进行了大量研究，但对于非平面和多孔表面的吸附规律等仍不清楚。本文采用分子动力学模拟方法对多孔材料的吸附特性展开研究，结合热力学条件和团簇吸附理论，扩展了 Zeta 等温吸附方程，并对吸附和填充过程中团簇的演化机制进行了探究。

1 物理模型与方法

图 1 展示了氩气在多孔结构表面吸附的模拟系统示意图。模拟系统的尺寸为 43.76 nm(x) × 10.845 nm(y) × 10.845 nm(z)。采用晶格常数为 0.3615 nm 的面心立方晶格(FCC)结构，通过去除体中心区域的原子来构建纳米孔，孔隙长度为 9.4 nm,孔径为 6.4 nm。同时，最外层设置界面墙以防止体系移动，固体基板同样采用铜原子排列成面心立方晶格结构。

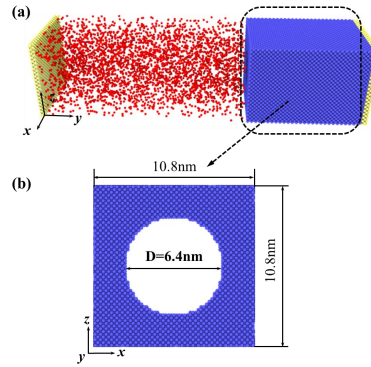


图 1 物理模型示意图

Fig. 1 Physical model of nanopore

本文选取的吸附质为被广泛使用的稀有气体氩气，氩原子随机分布在气相空间。选用 Lennard-Jones 12-6 势函数对氩原子与氩原子之间的相互作用进行模拟，原子之间的截断半径 1.2 nm，超过该距离的原子相互作用忽略不计。

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad r_{ij} < r_c \quad (1)$$

式中， r_{ij} 为 i 原子与 j 原子间的距离， ε 是势阱深度， σ 为距离特征长度，氩原子与氩原子的作用参数为 0.0103 eV 和 0.3405 nm。铜原子之间的相互作用则采用为嵌入原子法

(EAM)势函数,通过 Lorentz-Berthelot 混合法则可以确定铜-氩原子之间的相互作用参数。

模拟系统采用了周期性边界条件,通过调整气相区域内的氩原子数来改变气相压力。原子的速度分布服从 Gaussian 分布,使用 Verlet-velocity 算法对原子的位置和速度进行迭代。氩气的临界温度为 150.47 K,故本文选取低于其临界温度的 120 K 作为吸附温度。本文的主要模拟步骤如下:首先采用共轭梯度法进行几何优化以消除原子间重叠;然后,采用正则系统(NVT)进行平衡模拟,并通过 Nose-Hoover 热浴维持恒温为 120 K,当整个体系的温度均匀分布在 120 K 附近小幅波动且系统总能量趋于恒定时,认为体系进入平衡状态,弛豫结束;最后记录所需数据并对最后 1 ns 的密度、压力等物理量统计平均进行数据分析。模拟时间步长为 2 fs,模拟运行时间为 3 ns。通过对三个主应力张量进行统计平均,可以得到气相压力。

2 结果分析与讨论

2.1 等温吸附曲线

图 2 展示了由 MD 统计得到的系统平衡吸附量,可以看出,低压比时吸附量随着压比的增大急剧增加,增大压比时吸附量缓慢增长,进一步增大压比时吸附量近线性增长,压比接近 1 时吸附量基本保持不变,表明孔隙完全被填满。从完全被填满吸附质的孔隙开始,降低压力可以得到解吸分支的曲线。在一定压力下孔隙内流体会发生蒸发,在吸附等温线上表现为吸附量的缓慢减小。另一方面,解吸过程表现出一定的滞后效应,等温吸附曲线出现滞后环。压比降低至某一确定值后,吸附曲线和解附曲线重合,此时的吸附与解吸过程可逆。

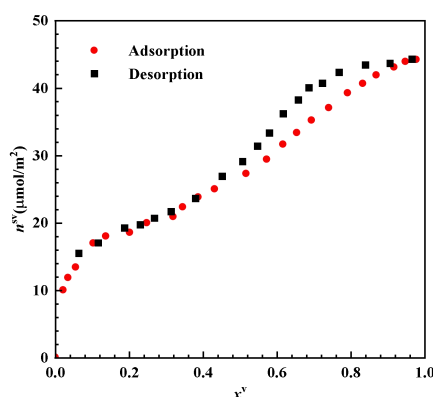


图 2 不同压比条件下的纳米孔内的平衡吸附量

Fig. 2 Adsorption amount of nanopore at different pressure ratio

为了解释吸附机理,研究者提出了许多等温吸附模型来描述吸附过程,如 Langmuir、BET 和 FHH 等模型对应的等温吸附曲线。但压比为 1 时这些模型所预测的吸附量趋于无限大,这与实际情况不符合。2007 年, Ward 和 Wu 提出的 Zeta 等温吸附模型能够准确预测气相压比从 0 到 1 的吸附过程^[1]。该模型的基本假设是基底表面存在多个吸附位点,每个位点最多只能吸附一个分子团簇,其中每个团簇所含的分子数为 ζ ,即 $\zeta=1, 2, 3, \dots, \zeta_m$ 。

假设 a_ζ 表示含有 ζ 个分子的团簇的数目，则总吸附量 n^{sv} 可表示为

$$n^{sv} = \sum_{\zeta=1}^{\zeta_m} \zeta a_\zeta \quad (2)$$

吸附剂表面的吸附单元数记为 M ，空吸附单元数记为 a_0 ，则

$$a_0 = M - \sum_{\zeta=1}^{\zeta_m} a_\zeta \quad (3)$$

当系统达到平衡时，单分子团簇的化学势 μ_1 与含有 ζ 个分子的团簇的化学势 μ_ζ 之间

$$\text{满足下列关系: } \mu_\zeta^{sv} = \zeta \mu_1 = \zeta \mu^v \quad (4)$$

运用正则系综配分函数与吸附质的亥姆赫兹自由能表达式，可以推导得出含有 ζ 个分子的团簇分布 a_ζ 的表达式为：

$$\frac{a_\zeta}{M} = \frac{c(\alpha x^v - 1)(\alpha x)^{\zeta}}{\alpha x^v \left(1 + c \left((\alpha x^v)^{\zeta_m} - 1 \right) \right) - 1}, \quad \zeta = 1, 2, 3, \dots, \zeta_m \quad (5)$$

其中， c 和 α 为两个无量纲的等温常数，与团簇的配分函数密切相关。

联立公式（3）和（5），可以得出零吸附单元数 a_0 的表达式：

$$\frac{a_0}{M} = \frac{\alpha x^v - 1}{\alpha x^v \left(1 + c \left((\alpha x^v)^{\zeta_m} - 1 \right) \right) - 1} \quad (6)$$

将方程（5）中 a_ζ 的表达式代入与方程（2），求得吸附量的表达式，即 Zeta 等温吸附方程：

$$n^{sv} = \frac{M c \alpha x^v \left[1 - (1 + \zeta_m)(\alpha x^v)^{\zeta_m} + \zeta_m (\alpha x^v)^{1+\zeta_m} \right]}{(1 - \alpha x^v) \left[1 + (c - 1) \alpha x^v - c (\alpha x^v)^{1+\zeta_m} \right]} \quad (7)$$

其中， M , c , α 和 ζ_m 是与压比 x^v 无关的热力学常数。在恒定温度下，吸附量仅随压比的变化而变化。通过上式可以计算出无孔材料的吸附量和团簇分布情况，并且运用该理论可以对多孔材料的吸附过程进行分析。

表 1 120K 下氩-铜表面的 Zeta 等温参数

Table 1 The Zeta isothermal parameters of argon adsorption on Cu at 120K					
材料	M ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	c	α	ζ_m	$\Delta(\zeta)$
氩-铜	19.04	102.7	0.49	22	0.55%

图 3 给出了氩气在铜界面的吸附数据，经过线性拟合确定的 Zeta 等温吸附方程相关参数列于表 1。从图中的吸附曲线可以看出，Zeta 等温吸附曲线在整个压力范围内与 MD

模拟的吸附量吻合较好，最大误差不超过 1%。对于同一种材料其等温参数均应该相等，因此，我们可以根据 120K 下氩气-铜表面的 Zeta 等温参数确定多孔结构表面吸附状态变化的拐点参数，并进一步完善多孔结构表面的吸附机理。

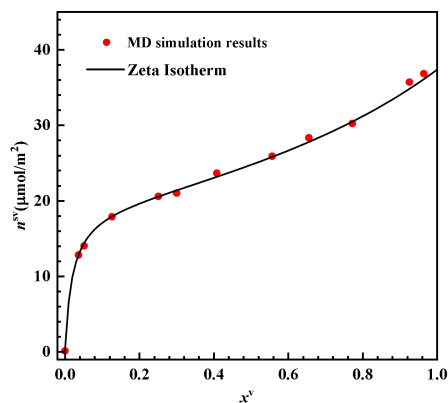


图 3 氩-铜表面的等温吸附曲线
Fig. 3 Argon adsorption isotherm of Cu at 120K

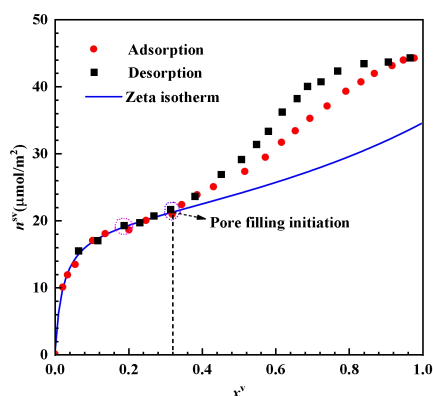


图 4 Zeta 等温线与纳米孔内吸附-解吸量的对比曲线

Fig. 4 Comparison curve between Zeta isotherm and adsorption-desorption amounts in nanopore

图 4 展示了根据 Zeta 等温方程与纳米孔的吸附数据绘制的等温吸附曲线。由图 4 可以看出，压比小于 0.32 时纳米孔内的吸附数据与 Zeta 理论计算的吸附量吻合较好。但是在压比大于 0.32 后，模拟所得吸附数据与 Zeta 等温线的吸附量开始出现偏差。出现这种现象的原因可解释如下：在压比较小的情况下，纳米孔内的吸附过程类似于平面吸附过程。随着压比的增加，纳米孔内的吸附量达到一定值，孔隙内相对壁面的原子能够碰撞，孔隙逐渐开始填充。此外，解吸过程中空腔空化和弯月面撤回同时作用，当压比降低至 0.19 时空化结束。由于吸附过程中孔隙内发生经典的毛细管凝聚现象，孔隙填充开始的压比大于空腔空化终止时的压比，从而导致吸附-解吸过程出现迟滞现象。

2.2 类平面吸附阶段

根据 2.1 节的分析，可以将纳米孔内的吸附过程理解为两个连续的平衡过程：类平

面吸附和孔隙填充，类平面吸附量与孔隙填充吸附量分别记为 n_1^{sv} 和 n_2^{sv} 。

根据公式 (5) 和 (6) 可以进一步得到类似于平面吸附阶段的零吸附单元和团簇分布，详见图 5。随着吸附过程的进行，吸附剂表面的零吸附单元迅速减小，当压比达到 0.19 时，只有 10% 左右的零吸附单元存在，随着压比的继续增加，孔隙壁面被氩原子覆盖，因此零吸附单元基本消失了(图 5)。另一方面，在吸附开始时，单分子团簇在吸附开始时迅速增加，并在压比为 0.19 时达到峰值；同时，双分子团簇也开始出现。随着压比的继续增加，单分子团簇的数量开始下降，多分子团簇所占比例逐增加，如图 5(b) 所示。

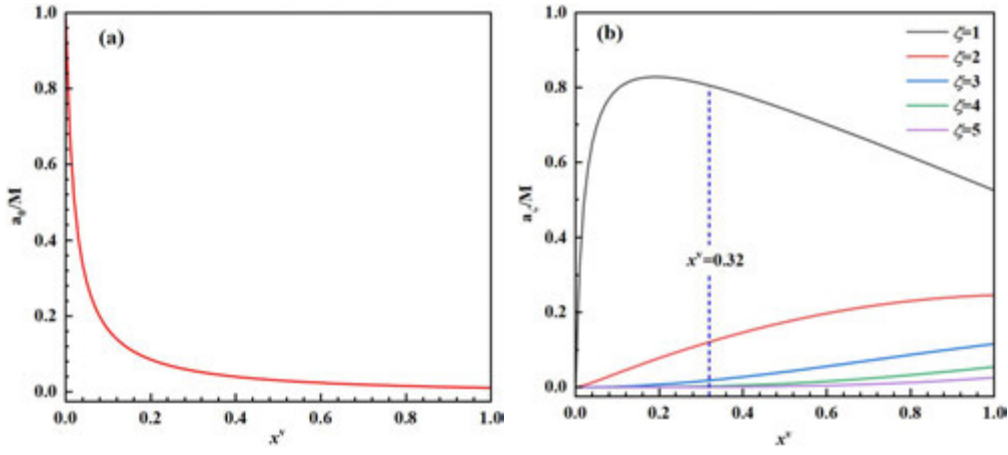


图 5 Zeta 模型预测的类平面吸附阶段的空吸附位(a)和团簇分布(b)

Figure 5. Variation of empty adsorption sites (a) and clusters distribution (b) in the plane-like adsorption stage predicted by Zeta adsorption model

2.3 孔隙填充阶段

2.3.1 吸附量的表达式

孔隙的体积定义了孔隙填充过程的上限，当所有孔隙位置都被填满时，孔隙填充结束。假设孔隙填充过程在团簇达到 f 时开始，两个过程均在团簇数目达到最大值 ζ_m 时完成， b_ζ 表示孔隙填充过程中含有 ζ 个分子的团簇的数目，此过程的吸附量用 n_2^{sv} 表示，

$$\text{则 } n_2^{sv} = \sum_{\zeta=f}^{\zeta_m} (\zeta_m - \zeta + 1) b_\zeta \quad (8)$$

孔隙内的空吸附单元数记为 b_0 ，孔隙内的吸附单元数记为 N ，则

$$N = b_0 + \sum_{\zeta=f}^{\zeta_m} b_\zeta \quad (9)$$

$$\text{结合热力学平衡条件, } k_B T \ln \left(\frac{b_f}{b_0 q_f} \right) = f \cdot k_B T \ln \left(\frac{\alpha_2 x^v}{q_v} \right) \quad (10)$$

$$\text{整理化简, 有 } b_f = b_0 c_2 (\alpha_2 x^v)^f \quad (11)$$

$$\text{其中, } c_2 = \frac{q_f}{(q_v)^f} \quad (12)$$

联立方程 (9) 与方程 (11), 可得空吸附单元的表达式:

$$b_0 = N - \sum_{\zeta=f}^{\zeta_m} b_{\zeta} = N - \frac{b_f \left[1 - (\alpha_2 x^v)^{\zeta_m - f + 1} \right]}{1 - \alpha_2 x^v} \quad (13)$$

孔隙填充吸附阶段的吸附量的表达

$$n_2^{sv} = \frac{c_2 (\alpha_2 x^v)^f N \left[1 - (\alpha_2 x^v)^{\zeta - f + 1} (\zeta - f + 2) + (\zeta - f + 1) (\alpha_2 x^v)^{\zeta - f + 2} \right]}{(1 - \alpha_2 x^v) \left[(1 - \alpha_2 x^v) - c_2 (\alpha_2 x^v)^{\zeta + 1} + c_2 (\alpha_2 x^v)^f \right]} \quad (14)$$

当体系从单分子团簇开始吸附时, 方程 (14) 可化简为类平面阶段吸附量的表达式。

2.3.2 模型验证

图 6 展示了多孔材料 SBA-15 的吸附-解吸等温数据点^[23]。利用 Mathematica 软件, 我们根据 Zeta 吸附等温方程拟合了相应的等温常数。将这些参数代入方程 (7) 可得到 Zeta 吸附等温线, 如图 1 中的蓝线所示。从图中可以观察到, 在压比小于 0.64 时, 吸附等温线与 SBA-15 的吸附-解吸数据相吻合较好。然而, 在压比大于 0.64 后, 实验测量得到的吸附-解吸量与 Zeta 吸附等温线开始出现偏差。这主要是因为, 在低压比条件下, 吸附过程类似于平面吸附过程, 当孔隙壁面的吸附量达到一定值后, 孔隙开始被填充。我们接下来根据方程 (20) 对孔隙填充阶段的吸附量进行线性拟合, 表 2 中所示的等温吸附方程的相关参数。我们预测的多孔材料 SBA-15 的 α_2 为 1.45, 因此, 模型预测的发生毛细凝结的相对压力为 0.69。文献中, Yang 等^[24]指出 SBA-15 的相对毛细凝结压力为 0.68, 两者之间的误差小于 2%, 这证实了我们提出模型的正确性。

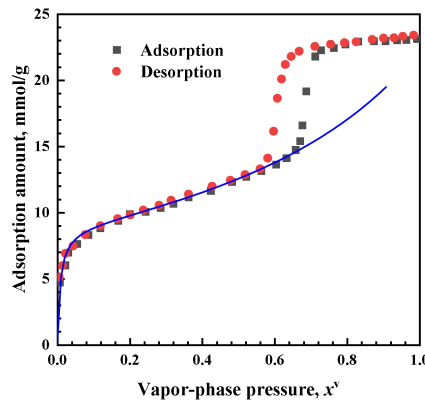


图 6 SBA-15 材料对 N₂ 的等温吸附/解吸数据

Fig. 6 The isotherm adsorption/desorption N₂ in SBA-15 material

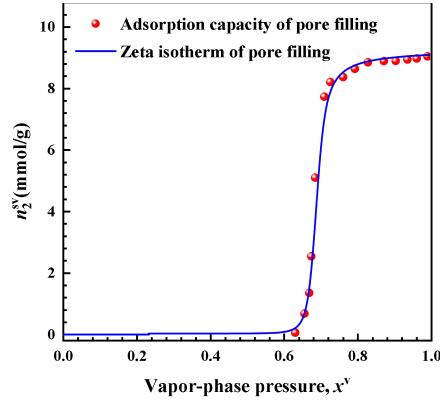


图 7 SBA-15 对 N₂ 的孔隙填量

Fig. 7 Adsorption amount of N₂ in SBA-15 in the pore filling stage

表 2 孔隙填充阶段的等温参数

Table 2 The isothermal parameters of pore filling stage

材料	N	c_2	α_2	ζ_m	f	$\Delta(\zeta)$
SBA-15	0.08	0.035	1.45	120	8	1.49%
Cu-6.4	1.46	39.43	1.46	22	4	1.22%

2.3.3 团簇演变规律

根据 2.2 节的分析, 可以得知孔隙填充开始时的压比为 0.32, 此时孔隙内开始出现五个原子的团簇。因此可以判断孔隙填充过程在团簇 $f \leq 4$ 时开始。运用方程 (20) 对 MD 模拟得到的孔隙填充阶段的吸附量进行线性拟合分析, 获得等温吸附方程的相关参数, 如表 3 所示。将 N, c_2, α_2, f 和 ζ_m 代入式 (20), 得到孔隙填充阶段的吸附曲线, 如图 8 所示, 可以看出, 等温吸附曲线与 MD 统计结果吻合很好, 最大误差不超过 2%。

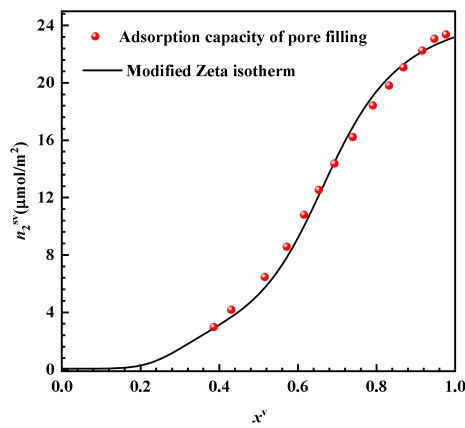


图 8 Cu-6.4 对 Ar 的孔隙填充量

Fig. 8 Pore filling capacity of Ar in Cu-6.4

为更深入地探讨孔隙填充阶段的吸附特征, 我们分析了孔隙填充阶段吸附团簇的演

化过程。通过联立公式（17）与公式（19），简化计算后，得到孔隙填充阶段的空吸附单元和团簇分布：

$$\frac{b_0}{N} = \frac{\alpha_2 x^V - 1}{(\alpha_2 x^V - 1) + c_2 (\alpha_2 x^V)^f \left[(\alpha_2 x^V)^{\zeta_m - f + 1} - 1 \right]} \quad (15)$$

$$\frac{b_\zeta}{N} = \frac{c_2 (\alpha_2 x^V - 1) (\alpha_2 x^V)^\zeta}{(\alpha_2 x^V - 1) + c_2 (\alpha_2 x^V)^f \left[(\alpha_2 x^V)^{\zeta_m - f + 1} - 1 \right]} \quad (16)$$

将表（3）中的等温参数代入方程（21）和方程（22），可得获得不同压比下空吸附单元和团簇分布的演化规律，如图 9 所示。

根据图 9 的结果，可以观察到以下特征：在初始阶段孔隙内的空吸附单元分布 b_0/N 的比例为 1，这表示吸附处于类平面吸附阶段。当压比大于 0.32 时，空吸附单元分布的比例迅速减小，同时多分子团簇的数量迅速增加，表明吸附进入了孔隙填充阶段。压比增加至 $x^V = \alpha_2^{-1}$ 时，孔隙内空吸附单元的比例小于 0.01，而各种类型的团簇在孔隙内出现的概率相等。继续增加压比时，小分子团簇会继续聚合成大分子团簇，大分子团簇的比例急剧增加，最终导致孔隙被填满。

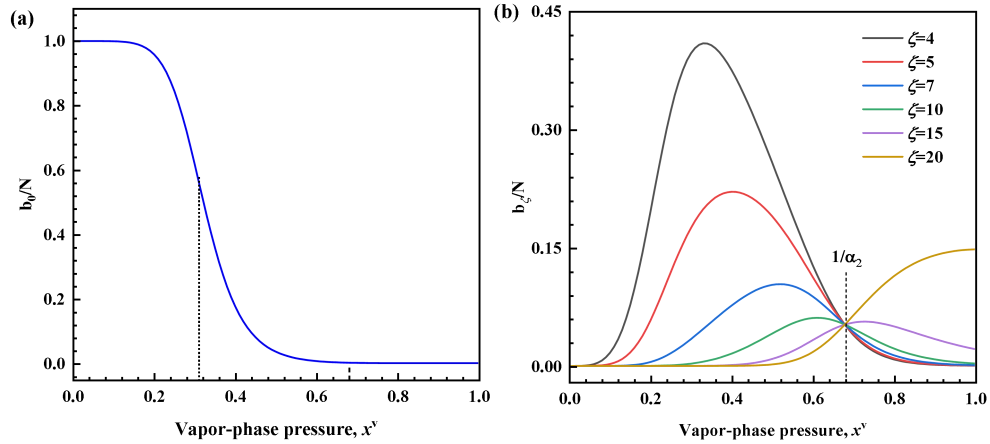


图 9 孔隙填充阶段的空吸附单元(a)和团簇分布(b)变化

Fig. 9 Variation of empty adsorption sites (a) and cluster distribution (b) at the pore filling stage

3 结论

本文采用分子动力学方法探究了氩气在介孔铜孔隙内的吸附和填充过程的团簇演化机制，并确定了孔隙内吸附状态变化的拐点参数。在低压比条件下，氩气在孔隙内的吸附呈现平面吸附的特征，而当压比大于 0.32 时吸附进入孔隙填充阶段。在填充过程中，团簇种类急剧增加，压比等于 $1/\alpha_2$ 时各种类型的团簇在孔隙内出现的概率相等；继续增大压比时，小分子团簇的比例降低而多分子团簇的比例增加，小分子团簇逐渐合并生长为大分子团簇。这些研究结果对深入理解气体在纳米孔隙中的吸附和填充行为具有重要意义，为设计和优化多孔材料的吸附性能提供了理论依据。

参考文献

- [1] Lumeng Liu, Shiliang Tan, Toshihide Horikawa. et al., Water adsorption on carbon - A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 250: 64-78
- [2] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, et al., Molecular Simulation of Nitrogen Adsorption in Nanoporous Silica, 2010, 26, 13, 10872-10881
- [3] Huanan Zhao, Zipeng Xing, Siyi Su, et al., Recent advances in metal organic frame photocatalysts for environment and energy applications, *Applied Materials Today*, 2020, 21: 100821
- [4] Robert Brilmayer, Claire Förster, Lucy Zhao, et al., Recent trends in nanopore polymer functionalization, *Current Opinion in Biotechnology*, 2020, 63: 200-209
- [5] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I Solids. *Journal of The American Chemical Society*, 1916, 38: 2221-2295.
- [6] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of The American Chemical Society*, 1918, 40: 1361-1403.
- [7] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of The American Chemical Society*, 1938, 60: 309-319.
- [8] Dabrowski A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, 93(1-3): 135-224.
- [9] Pfeifer P, Obert M, Cole M W. Fractal bet and FHH Theories of Adsorption – A Comparative-Study. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 1989, 423(1864): 169-188.
- [10] Aranovich G L, Donohue M D. A new approach to analysis of multilayer adsorption. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1995, 173(2): 515-520.
- [11] Ward C A, Wu J Y. Effect of adsorption on the surface tensions of solid-fluid interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(14): 3685-3694.
- [12] Ghasemi H, Ward C A. Surface tension of solids in the absence of adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(38): 12632-12634.
- [13] Narayanaswamy N, Ward C A. Specific surface area, wetting, and surface tension of materials from N₂ vapor adsorption isotherms. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(30): 18336-18346.
- [14] Narayanaswamy N, Ward C A. Area occupied by a water molecule adsorbed on silica at 298 K: zeta adsorption isotherm approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(17): 9269-9280.
- [15] Wei X, Wu C M, Li Y R. Atomistic investigation on the kinetic behavior of vapour adsorption and cluster evolution using a statistical rate theory approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(33): 18058-18067.
- [16] Zandavi S H, Ward C A. Contact angles and surface properties of nanoporous materials. *Journal of*

Colloid and Interface Science, 2013, 407: 255-264.

- [17] Zandavi S H, Ward C A. Characterization of the pore structure and surface properties of shale using the Zeta adsorption isotherm approach. *Energy Fuels*, 2015, 29(5): 3004-3010.
- [18] Sing K.S.W, Everett D.H., Haul R.A.W., et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl.Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [19] Seishi Shimizu, Nobuyuki Matubayasi, Cooperative Sorption on Porous Materials, *Langmuir* 2021, 37, 10279-10290
- [20] Olivia P. L. Dalby, Steven Abbott, Nobuyuki Matubayasi, Cooperative Sorption on Heterogeneous Surfaces, *Langmuir* 2022, 38, 13084-13092
- [21] Elizabeth Barsotti, Sugata P. Tan, Mohammad Piri, et al., Capillary-condensation hysteresis in naturally-occurring nanoporous media, *Fuel*, 2020, 263: 116441
- [22] Christoph Buttersack, General Cluster Sorption Isotherm, Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 316: 110909
- [23] Ravikovitch P I, Neimark A V. Characterization of micro-and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFIT method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(29): 6817-6823.
- [24] Yang G, Chai D, Fan Z, et al. Capillary condensation of single-and multicomponent fluids in nanopores. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(41): 19302-19315.

PEMFC 扩散层有效气体扩散率模拟分析

李豹, 曹世博, 董子哲, 陈张杰, 秦彦周*

天津大学先进内燃动力全国重点实验室, 天津, 300072

Tel: +86(0)22-27404469 Email: qinyanzhou@tju.edu.cn

摘要: 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 凭借其高能量转化效率成为氢能利用的重要手段之一。然而, PEMFC 因为工作温度低, 水的冷凝不可避免, 液态水的存在对电池性能会产生重要影响。在本文中, 基于气体扩散层 (GDL) 内水传输模拟中获得了液态水的空间分布, 进而研究了液态水空间分布对 GDL 气体扩散的影响。研究发现通过与不含水的 GDL 的模拟结果对比, 液态水的存在显著增大了氧气扩散的阻力。之后以液态水饱和度为变量, 拟合出了 GDL 有效气体扩散率的修正公式, 为 PEMFC 的三维两相 CFD 模型建立提供了更加准确的模拟参数。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 气体扩散层; 有效气体扩散率; 氧气扩散

0 前言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 阴极催化层 (CL) 中会生成水, 生成的水在 PEMFC 较低的工作温度下会冷凝为液态, 因此, 气体扩散层 (GDL) 孔隙中同时存在着气态物质和液态物质。PEMFC 工作过程中, 反应气体通过 GDL 到达 CL 发生反应, GDL 内部液态水会对反应气体扩散传质产生很大的影响。

GDL 内气体的有效扩散系数低于相应的体积扩散系数, 有效介质理论经常被用于估计有效扩散率, 最广泛应用的 Bruggeman 关系式^[1], 形如:

$$\varepsilon^r (1-s)^s \quad (1)$$

式 (1) 中, ε 为孔隙率, s 为液态水饱和度, r 和 r_s 分别表示孔隙结构和孔隙中的液态水对有效扩散率的影响, 本文将其分别称为孔隙指数和饱和度指数。Zamel 等^[2]基于 GeoDict 软件重构 GDL 后对扩散过程进行了数值模拟, 并建立了平面内 (IP) 和贯穿平面方向 (TP) 的有效扩散系数的关系式。何璞等^[3]重构 GDL 结构后采用 LB 方法对有效扩散系数进行了预测, 与 Zamel 等的结果一样, 认为 Bruggeman 关系式对有效扩散系数的估计过高。

液态水会对 GDL 传质产生很大的影响。Wang 等^[4]采用原电池式氧浓度传感器组成的实验装置, 测量了 GDL 中氧气的扩散系数, 发现液态水浸渍 GDL 样品中的扩散系数随饱和度呈非线性变化。

为了给 PEMFC 数值模型提供更可靠的物性参数, 很多研究人员研究了液态水与有效气体扩散系数的修正系数之间的关系。Hwang 等^[5]和 Wang 等^[6]的实验结果表明, 当使

用 Bruggeman 关系式修正时, r_s 为 3 时能较好地预测液态水对气体扩散的阻碍; 而在 Xu 等^[7]的数值模拟中, 得出 r_s 应为 2 的结论。还有人考虑到各向异性, 认为 r_s 在 TP 和 IP 方向应取不同的值。García-Salaberri 等^[8]认为 r_s 在 TP 和 IP 方向分别应为 2.15 和 2.25, 而 Nam 等^[10]、Rosen 等^[9]、Niu 等^[11]得出 TP 和 IP 方向的 r_s 分别为 3.5 和 2。同时 Rosen 也认为将 r 和 r_s 取为同一个值, 与目前的数据也是符合的, 此时 TP 和 IP 方向的 r (r_s) 分别应该为 3.5 和 2, 而 Zamel 等^[12]基于同样的想法, 得到的 r (r_s) 的值为 3.5。

可以发现文献中关于 GDL 内部液态水对传输系数影响的研究得出了很多不同的结论, 另外在他们的研究中, 饱和度一般都很高, 有些水的空间分布仅是人为假设的。本文基于由孔尺度模型计算得到的准确的 GDL 液态水空间分布^[13], 确定含水状态下 GDL 的有效传输系数, 为 PEMFC 数值模型提供更可靠的物性参数。

1 气体扩散模型

1.1 模型假设与控制方程

组分的质量守恒方程如式所示:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + cv - \nabla \cdot (D \nabla c) = S_R \quad (2)$$

其中, S_R 为化学反应源项, 这里输运量用气体浓度 c 表示, 左侧的三项分别为非稳态项、对流项和扩散项, 本研究为稳态条件, 无流体流动, 且 GDL 内不发生电化学反应, 故式 (2) 可表示为以下形式:

$$\nabla \cdot (D \nabla c) = 0 \quad (3)$$

气体扩散模型的式 (3) 可描述为式 (4) 所示的拉普拉斯方程:

$$\nabla \cdot (\Gamma \nabla \psi) = 0 \quad (4)$$

其中, Γ 为扩散系数, ψ 为任意标量, GDL 中的气体扩散过程可以类比使用能量的温度方程进行计算。GDL 的有效气体扩散率可根据菲克第一定律获得:

$$J_c = -D_{eff} \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

上式会在所有网格的所有相中求解, 但实际上氧气无法在水中扩散, 即水相中氧气的扩散通量为零, 为实现这一要求, 在 Fluent 软件中将水的质量扩散率设置为一个很小的值 (例如 $1e-10 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), 这与氧气的扩散率相比可以忽略。气体扩散发生在孔隙空间的流体域, 气体扩散率在各个方向上是各向同性的, 故取 x 轴、 y 轴和 z 轴三个方向的有效气体扩散率的均方根作为 GDL 的有效气体扩散率。

1.2 计算域与边界条件

如图 1 所示为计算 y 轴方向的面内有效气体扩散率时的计算域, 在 x , y 和 z 方向上的有效长度分别为 $240 \mu\text{m}$, $240 \mu\text{m}$ 和 $112 \mu\text{m}$, 且孔隙率在 TP 方向上均匀分布。固体域中的碳纤维不参与气体扩散, 所以用于计算气体扩散率的计算域仅包含了孔隙空间所在的流体域。GDL 左侧的表面为氧气浓度较高的边界, 浓度为 1 mol m^{-3} ; GDL 右侧的

表面为氧气浓度较低的边界，浓度为 0 mol m^{-3} ；计算域的上下表面和前后表面为固体壁面；碳纤维表面的气体扩散通量为零，设置为固体壁面。当计算 x 轴方向的面内气体扩散率时，GDL 上下表面和碳纤维表面的边界条件不变，将 GDL 左右两侧的表面设置为固体壁面，前后两侧的表面分别设置为高低浓度的边界即可；而计算 TP 方向的气体扩散率时，则需要把 GDL 前后、左右的表面均设置为固体壁面，上下表面分别设置为高低浓度的边界。

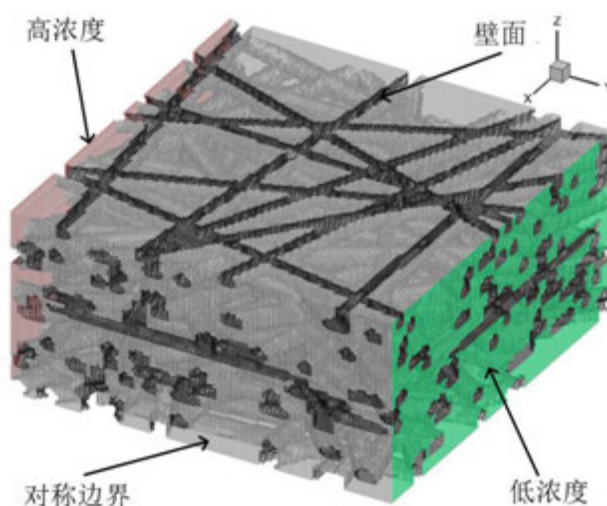


图 1 气体扩散率计算域和边界条件

Figure 1 Gas diffusivity calculation domain and boundary conditions

在模拟含有液态水的 GDL 中的气体扩散时，需要用到水传输稳定状态下 GDL 内部的液态水空间分布^[13]，在 Fluent 软件中首先使用 Interpolate（插值）功能将液态水的分布提取出来，然后在开始进行气体扩散模拟之前再使用插值功能将液态水分布添加到计算域中。

1.3 数值方法

本章使用 Ansys Fluent 16.0 完成计算，在气体扩散率计算中仅求解能量方程，对于空间离散，梯度项选择 Least Squares Cell Based 方案，相体积分数采用 Compressive 方案，能量项采用二阶迎风方案。在 AMG（Algebraic Multigrid，代数多重网格）算法部分默认后松弛扫描为 1 的情况下计算可能会发散，为获得更好的收敛，除了将能量项的亚松弛因子设为 0.98 外，将循环类型更改为 F-Cycle，并将后松弛扫描增加到 2。当计算迭代到一定次数之后，收敛速度会变得很慢，为提高计算收敛的速度，可以在计算时中断进程，将后松弛扫描因子由 2 调整回 1，重新读入算例和场数据后再继续计算。

2 模拟结果与分析

本节利用之前研究成果^[13]中的 GDL 中不同饱和度下液态水的空间分布，对干燥和含有液态水的 GDL 的有效气体扩散率进行了定量研究。

2.1 干燥 GDL 的有效气体扩散率

分别在孔隙率为 0.55、0.60、0.65 和 0.70 的四个孔隙率的 GDL 模型中，不含液态水的情况下进行了氧气扩散模拟，图 2 展示了 GDL 中氧气浓度的分布情况，其中横向对比为氧气浓度梯度在同一方向上的模拟结果，共分为 TP、IP-x 和 IP-y 三个方向，可以看出，四个孔隙率模型在各个方向上的结果表现出相同的趋势，氧气浓度从高浓度边界到低浓度边界逐渐降低，且近似于线性变化。

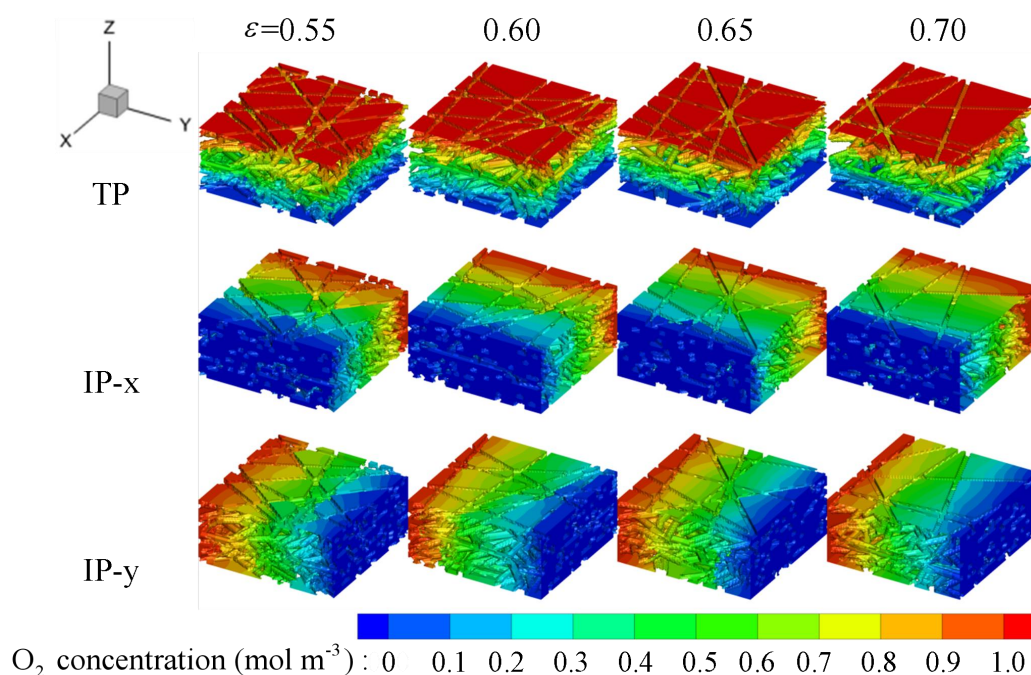


图 2 干燥 GDL 中的氧气浓度分布

Figure 2 Oxygen concentration distribution in dry GDL

将有效气体扩散率与氧气质量扩散率的比值称为相对有效扩散率。图 3 所示为干燥的 GDL 中相对有效气体扩散率随孔隙率的变化，取 x 轴、y 轴和 z 轴三个方向的有效气体扩散率的均方根作为 GDL 的有效气体扩散率。随着孔隙率增加，GDL 中碳纤维的体积分数降低，相对有效气体扩散率增加。将模拟结果与文献中报道的数据进行比较，发现本研究的有效气体扩散率比 Bruggeman 关系式的预测值低，这一点与何璞^[3]的结论是相同的，但是又稍高于 Kramer 等^[14]的实验数据，这是因为 Kramer 的实验选用的是孔隙率分布不均匀的碳纸，其有效气体扩散率会受孔隙率较小区域制约，而本研究为减小孔隙率分布的影响，所重构的 GDL 模型的孔隙率在 TP 方向是均匀的，因此本研究得到的 GDL 有效气体扩散率较高。

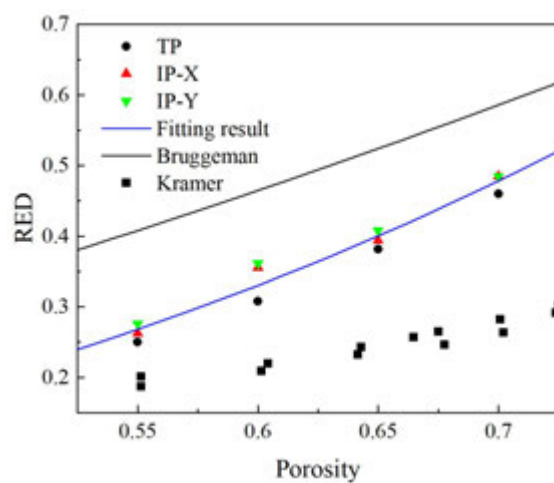


图 3 干燥 GDL 中的相对有效扩散率

Figure 3 Relative effective diffusivity (RED) in dry GDL

2.2 含液态水的 GDL 的有效气体扩散率

对不同液态水饱和度的 GDL 算例进行了气体扩散模拟,如图 4 所示为饱和度 0.009、0.057、0.133、0.215 GDL 的氧气浓度分布情况。为展示 GDL 内部的情况,在每个方向上各取了三个截面,可以看出,饱和度值增加后,由于水对氧气扩散的阻碍,红色的高浓度区域和蓝色的低浓度区域面积均有所增加。

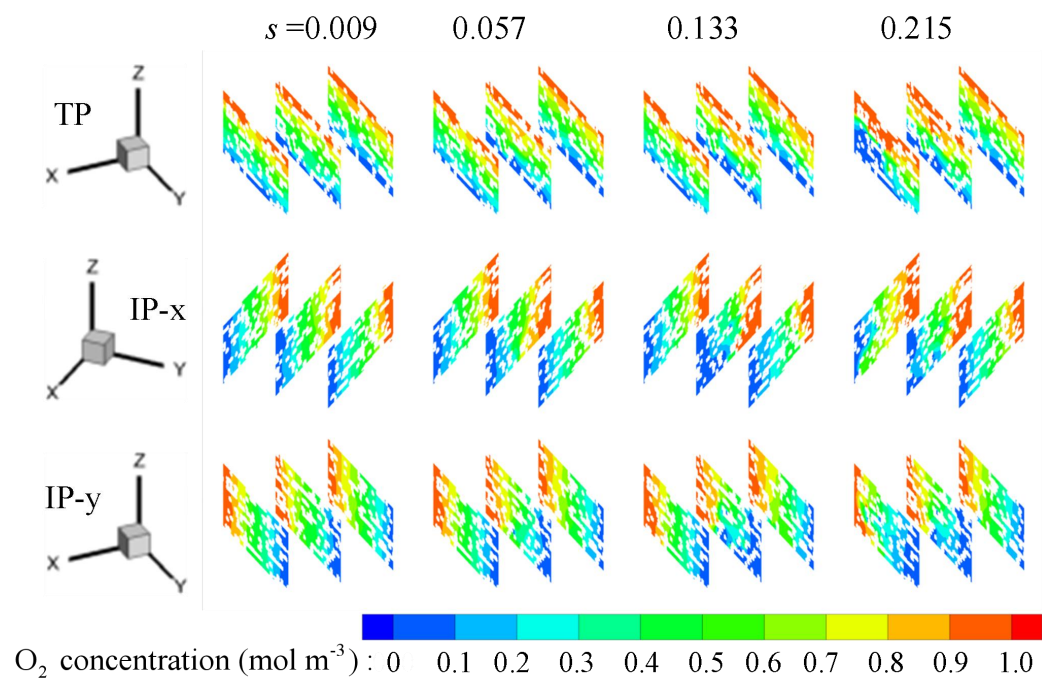


图 4 含液态水的 GDL 中的氧气浓度分布

Figure 4 Oxygen concentration distribution in GDL containing liquid water

图 5 所示为含有液态水的 GDL 中的相对有效气体扩散率随饱和度的变化，其中横轴为 $1-s$ ，其中 s 为 GDL 中液态水的体积分数。饱和度增大，GDL 的相对有效气体扩散率降低，这是因为孔隙中滞留的液态水占据了气体扩散的路径，扩散截面积的减少增加了扩散阻力。当饱和度为 0.215 时，GDL 的有效气体扩散率降低了 37.8%。

以 $1-s$ 为变量，将相对有效气体扩散率按 Bruggeman 关系式的形式进行拟合，若强行保持孔隙指数 r 为 1.5，则拟合得到的方程如式(6)所示，其中饱和度指数 r_s 为 5，从图 5 可以看出，拟合结果明显偏离了模拟数据；若同时对 r 和 r_s 进行拟合，得到的方程式如式(7)所示，此时 r 和 r_s 的值均为 2，从图 5 可以看出，拟合结果与模拟数据非常符合。

$$D_{eff} = \varepsilon^{1.5} (1-s)^5 \quad (6)$$

$$D_{eff} = \varepsilon^2 (1-s)^2 \quad (7)$$

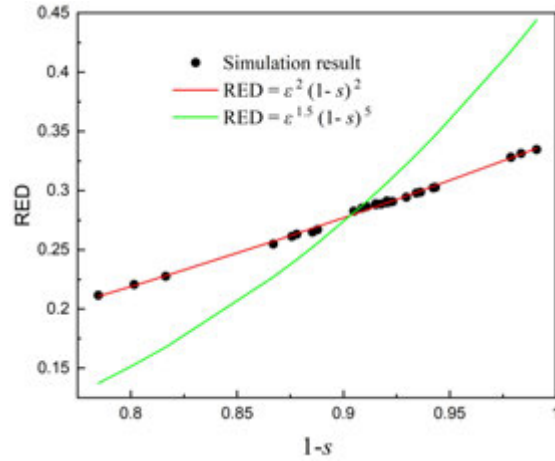


图 5 含液态水的 GDL 的相对有效扩散率

Figure 5 Relative effective diffusivity in GDL containing liquid water

3 结 论

本文对所使用的气体扩散模型进行了介绍，首先选用孔隙率在 TP 方向均匀分布的 GDL 模型，模拟了孔隙率分别为 0.55、0.60、0.65 和 0.70 的四个 GDL 模型在不含液态水的情况下的气体扩散，模拟结果与文献中报道的数据符合良好。接着根据之前研究获得的液态水空间分布，对含有液态水时 GDL 的有效气体扩散率进行了研究。结果发现，液态水的存在显著增大了 GDL 中的氧气扩散阻力。当饱和度为 0.215 时，有效气体扩散率降低了 37.8%。以液态水饱和度为变量，拟合出了 GDL 相对有效气体扩散率的修正公式，该修正公式为 PEMFC 三维两相建模提供了更加准确的模型参数，为更加深入的研究打下了基础。

参考文献

- [1] Bruggeman D A G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen [J]. *Annalen Der Physik*, 1935,416(7): 636-664.
- [2] Zamel N, Li X, Shen J. Correlation for the effective gas diffusion coefficient in carbon paper diffusion media [J]. *Energy & Fuels*, 2009,23(12): 6070-6078.
- [3] 何璞, 母玉同, 陈黎, 等. 质子交换膜燃料电池多孔电极有效输运系数预测 [J]. *工程热物理学报*, 2019,40(1): 125-129.
HE Pu, MU Yu-Tong, CHEN Li, et al. Prediction of effective transport coefficients for porous electrodes in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2019, 40(1): 125-129.
- [4] Wang S, Utaka Y, Tasaki Y. Measurement of oxygen diffusion characteristics of porous media used for the gas diffusion layer of proton-exchange membrane fuel cells [C]. *Heat Transfer Summer Conference*, New York, 2007, 42754: 49-53.
- [5] Hwang G S, Weber A Z. Effective diffusivity measurement of partially saturated fuel cell gas diffusion layers [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012,159(11): F683-F692.
- [6] Wang S, Wang Y. Investigation of the through-plane effective oxygen diffusivity in the porous media of PEM fuel cells: Effects of the pore size distribution and water saturation distribution [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016,98: 541-549.
- [7] Xu H, Bührer M, Marone F, et al. Effects of gas diffusion layer substrates on PEFC water management: Part I. operando liquid water saturation and gas diffusion properties [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021,168(7): 074505.
- [8] García-Salaberri P A, Hwang G, Vera M, et al. Effective diffusivity in partially-saturated carbon-fiber gas diffusion layers: Effect of through-plane saturation distribution [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015,86: 319-333.
- [9] Nam J H, Kaviani M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003,46(24): 4595-4611.
- [10] Rosen T, Eller J, Kang J, et al. Saturation dependent effective transport properties of PEFC gas diffusion layers [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012,159(9): F536-F544.
- [11] Niu Z, Wu J, Wang Y, et al. Investigating the In/Through-Plane effective diffusivities of dry and partially-saturated gas diffusion layers [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018,165(11): F986-F993.
- [12] Zamel N, Li X, Becker J, et al. Effect of liquid water on transport properties of the gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36(9): 5466-5478.
- [13] Shangguan X, Li Y, Qin, Y, et al. Effect of the porosity distribution on the liquid water transport in the gas diffusion layer of PEMFC [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 371: 137814.
- [14] Flueckiger R, Freunberger S A, Kramer D, et al. Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC [J]. *Electrochimica Acta*, 2008,54(2): 551-559.

柠檬酸体系下有机氧化还原液流电池研究

习立勇, 梁沛祺*, 唐利娜, 廖强

(重庆大学, 重庆市沙坪坝区 400044)

(Tel: 19932178515, Email: p.leung@cqu.edu.cn)

摘要: 经过密度泛函理论计算、实验验证和多物理场仿真研究, 本文得出了柠檬酸体系可用于有机氧化还原液流电池的结论。柠檬酸体系具有更高的能量密度, 并通过提高活性物质的溶解度和可利用性, 增强了电池的能量储存效能。实验验证了柠檬酸作为电解质的稳定性和与活性物质的相互作用, 多物理场仿真模拟揭示了电化学反应动力学行为和离子传输过程。这些研究结果为柠檬酸体系在有机氧化还原液流电池中的应用提供了有力支持。

关键词: 水系有机氧化还原液流电池, 传热传质, 柠檬酸, 能量密度

0 前言

氧化还原液流电池 (Redox Flow Battery, RFB) 是一种具有新颖性的、高度经济且高效率的大规模储能系统, 它在两种循环电解质中存储不同可溶性氧化还原对来实现能量储存¹。RFB 不仅可用于可再生能源的储能, 确保发电和供电的连续性和稳定性, 还可用于电力网络的负荷平衡和调峰。自从 Thaller 于 1974 年提出氧化还原液流电池的概念以来, RFB 受到了广泛的关注。全钒、铬/铁、锌/溴、聚硫/溴、钒/溴、铅酸等多种 RFB 体系相继被提出和发展, 并取得了实质性进展²。在这些系统中, 钒氧化还原液流电池是最为实用的选择, 因为它在两个半电池中使用相同的元素, 从而避免了长期使用过程中电解质交叉污染的问题。

然而, 目前大部分 RFB 系统都基于无机活性材料, 这意味着它们的发展受到有限矿产资源的制约。例如, 随着钒矿产资源价格的快速飙升, 全钒氧化还原液流电池的商业化面临压力。此外, RFB 的比能较低, 这是由溶液中氧化还原离子浓度以及电池电位和放电过程中电子转移数的限制所导致的³。为了克服这些限制, 并进一步提高有机液流电池的能量密度, 近期的研究表明有机酸体系作为支撑电解质, 在 RFB 中发挥着积极的作用。有机酸的引入不仅降低了电解质的酸性, 还能通过调节电池体系中的化学特性, 提高电池的能量密度⁴。因此, 有机液流电池的发展前景得到了进一步的拓展。

目前广泛应用于水系有机氧化还原液流电池电解质的主要是强酸⁵ (如盐酸、硫酸), 然而强酸的使用存在一些问题。首先, 强酸容易引起储液罐的腐蚀, 导致设备损坏。其次, 强酸电解质的处理和降解困难, 导致严重的环境污染。为了解决这些问题, 研究者采用弱酸性的有机酸替代强酸。有机酸由 C、H、O 三种元素组成, 属于弱酸, 具有较低的酸性和较弱的腐蚀性, 同时易于降解。

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目 (No. 52021004);

重庆英才人才计划 (No. CQYC2021059563)

本文以对苯醌为研究对象，分别以盐酸、硫酸、乙酸、甲磺酸、草酸和柠檬酸体系做支撑电解质。在密度泛函理论（DFT）计算得到溶剂化能的基础上，结合实验研究发现室温下（25℃）对苯醌溶解度在 1M 柠檬酸中提高到 0.19M，并且在 60℃时高达 0.35 M，得到对苯醌在柠檬酸体系中具有较高溶解度（即较高的能量密度）的结论。因此后续实验研究以柠檬酸体系为支撑电解质展开。此外，还使用有限元方法构建半电池多物理场模型，对柠檬酸体系中对活性物质的传质过程进行分析和描述。为以弱酸为支撑电解质的水系有机氧化还原液流电池研究提供参考和依据。

1 密度泛函理论与溶剂化能

1.1 利用密度泛函理论对不同体系进行理论优化

本文使用量子化学计算软件 Gaussian，基于密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT），采用 B3LYP 泛函和基组 6-31G+（d, p）组合计算探究不同有机酸/无机酸体系中活性有机物对苯醌分子的优化状态。通过建立溶剂化模型研究对苯醌在不同酸中的结合方式以及分子表面的静电势（Electrostatic potential, ESP）和电荷分布情况（如图 1.1 所示），用于研究分子中的电荷转移现象。

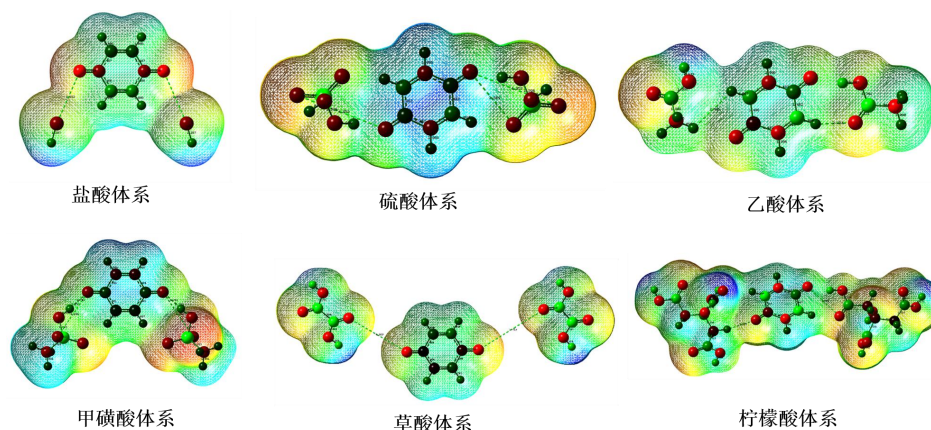


图 1.1 不同体系中对苯醌的表面静电势和电荷分布情况

Figure 1.1 Surface electrostatic potential and charge distribution of p-benzoquinone in different systems

图 1.1 中具有负 ESP 的区域（以红色表示）是电子密度较高的富电子区域。在化学反应中，该区域倾向于释放电子，因为它们具有较高的电子密度。另一方面，正 ESP 区域（以蓝色表示）则表示电子密度较低，是缺乏电子的区域。在化学反应中，这些区域倾向于接收电子。通过 ESP 图，可以发现羰基和羟基官能团分别是还原反应和氧化反应中必要的位点，并且揭示了对苯醌分子中可能发生的电荷转移现象。富电子的负 ESP 区域（红色）具有更高的电子密度，可以作为电子的供体，参与还原反应。相反，正 ESP 区域（蓝色）的低电子密度使其成为电子的受体，有利于氧化反应的进行。

通过分析溶剂化模型中的 ESP 图，可以更好地理解对苯醌分子中的电荷分布以及还原和氧化反应中羰基和羟基官能团的作用。这为进一步研究对苯醌及其相关化合物的反应机制和性质提供了重要的理论依据。

1.2 溶剂化能计算结果与分析

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体项目（No. 52021004）；
重庆英才人才计划（No. CQYC2021059563）

根据上述优化结果继续计算其在水中的溶剂化自由能。其中溶剂模型采用的是极化连续模型（Polarizable Continuum Model, PCM）。优化完成后采用溶剂化密度模型（Solvation Model Density, SMD）计算单点能，并用自洽场（Self-Consistent Field, SCF）法通过优化计算气相的电子能量，获得不同体系的溶剂化自由能（如表 1 所示）。

表 1 不同体系的溶剂化能

Table 1 Solvation energy of different systems	
电解质体系	溶剂化能 kcal/mol
盐酸	-9.92
硫酸	-32.84
柠檬酸	-41.67
草酸	-34.18
乙酸	-22.13
甲磺酸	-23

根据热力学原理，当物质溶解于溶剂中时，其分子需克服相互作用力。溶剂化能的减小表明物质与溶剂分子之间的相互作用力减弱，导致物质的溶解度增加。溶剂化能受到多种因素的影响，包括物质和溶剂的电荷密度、半径以及水合作用等⁶。对苯醌在不同酸中的溶剂化能差异可能归因于酸性程度、离子浓度以及离子种类，从而导致对苯醌与溶剂的相互作用力不同。

根据溶剂化结果，在柠檬酸中，对苯醌的溶剂化能最小，因此有助于提高对苯醌的溶解性。相同浓度的酸，柠檬酸中的理论溶解度最大。根据上述结果，展开后续实验。

2 实验部分设计与结果

2.1 对苯醌在不同酸体系中的溶解度测试

本实验使用摇瓶法测量对苯醌在各种酸性溶液中的溶解度。以下是具体的实验步骤：

1. 准备浓度为 1M 的不同酸性溶液，包括盐酸、硫酸、乙酸、甲磺酸、草酸和柠檬酸。
2. 取 30 mL 所配制好的每种酸性溶液，并将其分别倒入一个容量为 50 mL 的离心管中。
3. 依次向每个离心管中加入 0.01 M 的对苯醌试剂，并将离心管放置于振荡器中进行震荡，直到对苯醌完全溶解。
4. 继续加入 0.01 M 的对苯醌试剂并进行震荡，直到无法完全溶解为止。

通过上述步骤，最终得到对苯醌在不同酸性溶液中的溶解度（图 2.1）。该图展示了对苯醌在各种酸体系下的溶解度情况。该结果对了解对苯醌在不同酸性环境中的溶解行为具有重要意义。

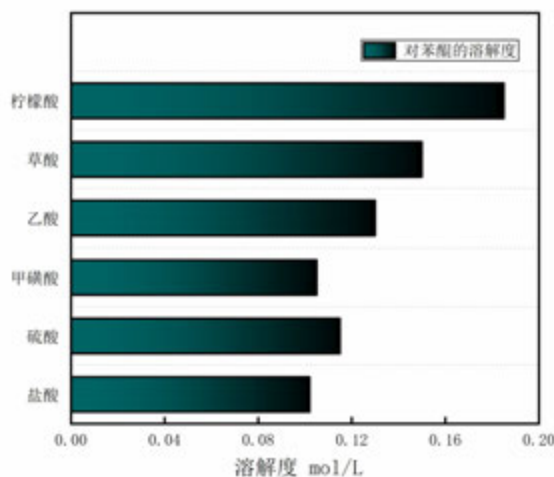


图 2.1 不同酸体系下的对苯醌的溶解度

Figure 2.1 Solubility of p-benzoquinone in different acid systems

根据溶解度测试的结果，观察到在室温条件下，对苯醌在柠檬酸中表现出最大的溶解度。能量密度 $E = nCFV$ （其中， n 代表电子转移数， C 代表活性物质的浓度， F 代表法拉第常数， V 代表电池的电压），当活性物质的浓度 C 增加时，电池的能量密度也随之增加，意味着单位体积的电解质可以储存更多的能量。

以 25°C 下 1 M 柠檬酸体系为例，对苯醌在该体系中的溶解度相比于同等条件下的盐酸体系高出 1.9 倍，意味着在柠檬酸体系的能量密度相较于盐酸体系提高了 1.9 倍。因此，选择柠檬酸体系作为支持电解质可以显著提升电池的能量密度。该结果为优化电池设计以提高能量密度提供了重要的参考。

2.2 电化学性能测试

2.1.1 循环伏安测试

液流电池技术中，循环伏安（Cyclic voltammetry, CV）测试广泛用于评估电解质溶液和电极材料的电化学性能，以及研究液流电池中的氧化还原反应和动力学行为。循环伏安测试可用于确定电解质溶液的可逆性和稳定性。通过在电解质溶液中进行循环伏安测试，可观察到氧化还原峰的位置和形状，从而评估电解质的氧化还原反应的可逆性⁷。此外，循环伏安曲线的形状变化和峰电流的变化还可提供关于电解质稳定性和电化学特性。因此，在不同酸支撑电解质体系下进行循环伏安扫描是必要的（参见图 2.2）。

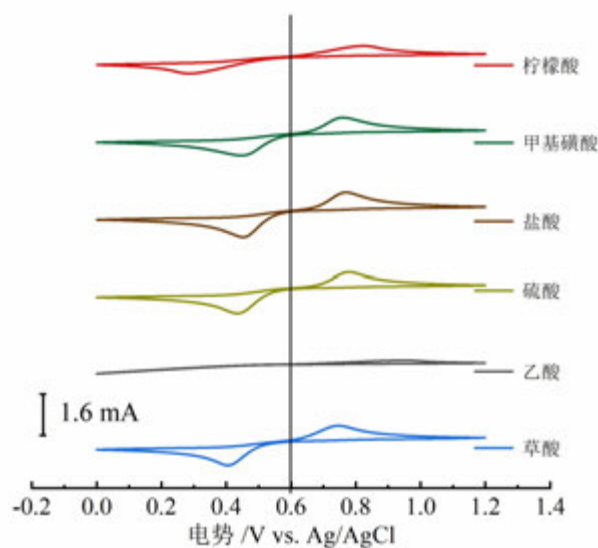


图 2.2 不同酸体系的循环伏安测试

Figure 2.2 Cyclic voltammetry of different acid systems

从循环伏安曲线可以看出在乙酸体系中，缺乏明显的氧化还原峰，说明对苯醌在乙酸存在时不再具有电极反应活性，然而在其他体系中观察到明显的氧化还原峰。对于柠檬酸体系而言，与普通的盐酸体系相比，其循环伏安曲线呈现出一些显著差异。

首先，柠檬酸体系中的氧化峰呈现向右移的现象，而还原峰则向左移。这可以解释为柠檬酸分子的结构特点和化学性质对电化学行为产生了影响。其次，与盐酸体系相比，柠檬酸体系的峰值电流较低。这可能是柠檬酸作为一种弱酸，在缺乏其他无机盐离子的情况下，其导电性相对较差。

柠檬酸是弱酸，不完全电离导致氢离子浓度较低，仍能在柠檬酸体系中观察到对苯醌的氧化还原反应的完整成环氧化还原峰。这表明柠檬酸体系具备支撑电解质体系的能力，即使在较低氢离子浓度的条件下，仍能提供可靠的电化学性能。

通过对循环伏安曲线的分析，柠檬酸体系在电化学研究中具有潜在的应用价值，并且对于研究氧化还原反应和电化学反应动力学提供了重要的参考信息。进一步的研究可以探索柠檬酸体系中的电化学行为机制，以及优化其导电性和稳定性，从而拓展其在电化学领域的应用范围。

2.1.2 半电池性能测试

半电池测试在液流电池测试中起着重要作用。它是一种用于评估电池电化学性能的实验方法，通过将一个单独的电极与参考电极（通常是参比电极）组成一个半电池系统，研究电极材料的电化学反应行为。在液流电池中，半电池测试用于研究电极材料的储能和释能性能，以及探索氧化还原反应的机理和动力学特性⁸。通过半电池测试，可以测量电极材料在不同电位下的电流响应，从而确定电极的反应活性、电荷传输能力和储能效率。

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体项目（No. 52021004）；
重庆英才人才计划（No. CQYC2021059563）

此外，半电池测试还可以帮助确定适合液流电池应用的最佳电解质溶液和电极材料组合⁹。通过对不同电解质溶液和电极材料的半电池性能进行比较，可以评估它们的稳定性、循环寿命和电池效能，从而指导液流电池系统的设计和优化。

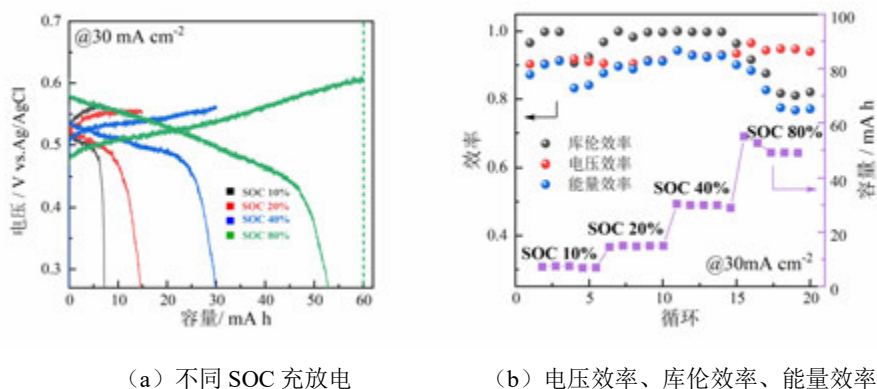


图 2.3 1M 柠檬酸体系下的充放电曲线及效率图

Figure 2.3 Charge and discharge curve and efficiency diagram of 1M citric acid system

图 2.3 (a) 展示了在 1 M 柠檬酸体系在不同荷电状态 (State of Charge, SOC) 下的充放电曲线。而图 2.3 (b) 则展示了循环过程中电压效率、库伦效率、能量效率以及不同 SOC 下的容量保持情况。该实验中，有机活性物质的浓度为 0.1 M，而支撑电解质则为 2.5 M NaCl。

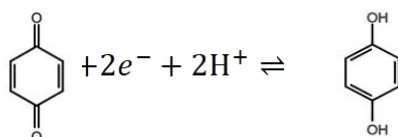
从图中可以观察到随着充放电时长的增加，即随着 SOC 的增大，电池的能量效率一开始增加后逐渐减小。这意味着在较高 SOC 下进行充放电会导致能量损失。与能量效率类似，库伦效率也随着 SOC 的增大呈现相似的变化趋势。这表明充放电过程中的电荷转移效率在较高 SOC 下逐渐下降。

与能量效率和库伦效率不同，电压效率随着 SOC 的增大而增加。特别是在 80%SOC 时，电压效率接近 100%，这意味着电池在这个 SOC 下具有非常高的电压输出效率。此外，在 20%和 40%SOC 时，库伦效率也达到了 100%，这意味着在这些 SOC 下电池的充放电过程中没有出现明显的电荷损失。

综上所述，与强酸条件下的充放电相比，柠檬酸体系下对苯醌的充放电表现出相似的稳定性。该结果为进一步研究柠檬酸体系作为电化学能量储存系统提供了有价值的参考。

3 半电池传质建模分析

该半电池放电的时，对苯醌转化为对苯酚，充电反之。有机活性物质的反应如下：



为了深入研究液流电池阴极池内的传质现象，我们建立了柠檬酸体系半电池的多物

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体项目 (No. 52021004)；
重庆英才人才计划 (No. CQYC2021059563)

理场模型，以获得有关活性物质传递的直观认识。模型的详细内容如下：

（1）质量传递与流体流动

在模型中涵盖了电极和电解液，电解液由柠檬酸和对苯酚的水溶液组成，在充电和放电过程中，它会生成柠檬酸根离子、氢离子、对苯醌和对苯酚。这些物质在整个电池循环过程中都遵循质量守恒原则。由能斯特-普朗克方程得出：

$$\frac{\partial(\varepsilon c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D_i^{eff} \nabla c_i - \frac{z_i c_i D_i^{eff}}{F} \nabla \phi + u_i^{eff} c_i \right) = s_i$$

其中 ε 是孔隙率， R 、 T 和 F 分别是摩尔气体常数、电解液温度和法拉第常数。 c_i 、 D_i 、 z_i 和 s_i 是物质 i 的浓度、扩散系数、价态和源项。 ϕ 、 u 和 u_{eff} 则是离子电势、电解液流速和有效电解液流速。在多孔电极中扩散系数由 Bruggeman 修正，得到有效扩散系数 D_i^{eff} ：

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_i$$

多孔电极中的有效流速由布林克曼方程给出：

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\kappa} \varepsilon u_{eff} + \mu \nabla^2 u_{eff}$$

其中 p 是压力， κ 是渗透系数， μ 是动力粘度。

电解液流速与压强 p 由连续性方程和不可压缩流体纳维尔-斯托克斯方程给出：

$$\nabla \cdot u = 0$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u}$$

（2）电荷守恒

电池电解液是电中性的，因此有方程：

$$\sum_i z_i c_i = 0$$

电荷守恒，即进入电解液的电荷 i_i 与离开固体电极的电荷 i_s 相等，有：

$$\nabla \cdot i_i + \nabla i_s = 0$$

电解液电流密度如下表达：

$$i_i = -\sigma_i \nabla \phi - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i$$

（3）电化学反应

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体项目（No. 52021004）；
重庆英才人才计划（No. CQYC2021059563）

发生在电极的电化学反应用巴特勒-伏尔摩方程描述：

$$i_{pos} = AFk_{pos}(\alpha_{HQ})^{\beta_{pos}}(\alpha_{PQ})^{1-\alpha_{pos}} \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha_{pos})nF\eta_{pos}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{pos}F\eta_{pos}}{RT}\right) \right]$$

其中 k_{pos} 是正电极的反应速率常数， η_{pos} 是正极的过电位。 α_{pos} 是正负电极的电荷转移系数。 α_i 是物质 i 的活度（在该模型中用浓度代替）并且 n 是反应中的电子转移数。过电位如下：

$$\eta = \phi_s - \phi_t - E_{eq}$$

E_{eq} 是反应的平衡电势，在正负电极处皆由 Nernst 方程给出：

$$E_{eq}^{pos} = E_0^{pos} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{PQ}(c_H)^2}{c_{HQ}}\right)$$

其中 E_0^{pos} 是正极的标准电势。

（4）边界条件

在本模型中，我们进行瞬态研究。在入口处，电解质以一定的流速与浓度在泵的作用下进入电池，边界条件为： $u = u_{in}$

在出口处，扩散通量为零，且压力边界条件为：

$$-D_i \nabla c_i \cdot n = 0$$

$$p = p_{out}$$

电解液是在泵的推动下由储液罐经管道流过电池以吸收或者释放能量。这一过程会影响电解液流速与浓度分布进而影响电池性能，需要关注。出口边界的体积流量 Q ： $Q = U_{in}A_{out}$ ，其中 A_{out} 是出口横截面积。且出口边界处平均浓度：

$$c_i^{out} = \int_{y=h} c_i dx$$

忽略储液罐内的反应并且假设瞬时混合，有质量守恒得到：

$$\frac{dc_i^{in}}{dt} = \frac{Q}{V_r} (c_i^{out} - c_i^{in})$$

$$c_i^{in}(0) = c_i^0$$

其中 c_i^0 是物质 i 的初始浓度， V_r 是储液罐体积。忽略外部管道部分体积。

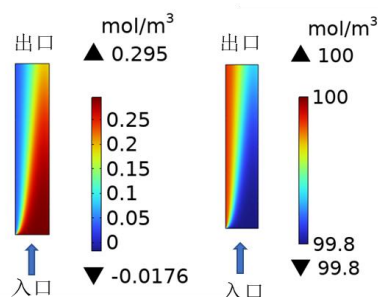


图 3.1 $t=1700\text{ s}$ 时，对苯醌（左）和对苯酚（右）浓度分布

Figure 3.1 Distribution of concentrations of p-benzoquinone (left) and p-phenol (right) at $t=1700\text{ s}$

图 3.1 展示了在放电过程中，即 $t=1700\text{ s}$ 时的瞬时浓度分布情况。左图显示了对苯醌的浓度分布，而右图显示了对苯酚的浓度分布。在 $t=1700\text{ s}$ 时，系统正在进行放电，整个区域都是多孔电极，左侧与石墨板电极相连，而电解质在系统中从下往上流动。

由于距离碳板较近的多孔电极区域电流密度较大，氧化还原反应剧烈，对苯醌迅速被还原为对苯酚，因此在这一区域对苯酚的浓度较高，对苯醌浓度较低。然而，距离石墨板较远的区域，氧化还原反应相对缓慢，导致对苯醌的浓度较高，对苯酚浓度低。因此流道左右两侧之间形成了一个明显的浓度差界面。在流动方向上，由于活性物质的积累，形成了类似边界层的浓度差区域。

类似地，在充电过程中，上述情况恰好相反。换言之，当系统处于充电状态时，距离碳板较近的区域电流密度较大，对苯酚逐渐被氧化为对苯醌，因此在这一区域对苯醌的浓度较高。而距离石墨板较远的区域，由于氧化还原反应速率较慢，对苯酚的浓度较低。这样，在充电过程中也会形成一个明显的界面。

以上所描述的现象在充放电的过程中重复出现，这种浓度分布的差异与电流密度和氧化还原反应速率之间的关系密切相关，进一步影响了电化学系统的动力学行为。

4 结 论

综上所述，通过密度泛函理论计算、实验验证以及多物理场仿真模拟等手段，针对柠檬酸体系下的对苯醌在有机氧化还原液流电池中的应用进行了深入研究，得出以下结论：柠檬酸体系下对苯醌具有较高的溶解度和稳定的电化学性能，且其传质特性与其他强酸体系无显著差异。

首先，密度泛函理论计算结果表明，在柠檬酸体系中，对苯醌分子能够与溶液中的柠檬酸分子形成稳定的络合物，从而提高对苯醌的溶解度。此外，电化学性能的研究表明，柠檬酸体系下的对苯醌在电极表面表现出较低的电极极化和较高的电荷转移速率，具有较好的电化学反应动力学特性。其次，通过实验验证发现，柠檬酸体系下的对苯醌在液流电池中表现出良好的充放电性能。长周期的循环测试结果显示，对苯醌的电化学活性能够长时间保持稳定，未观察到明显的衰减或副反应的

迹象。这表明柠檬酸体系能够为有机液流电池提供可靠的电解质体系，具备长期稳定运行的潜力。此外，柠檬酸体系相对于传统的强酸体系具有一定的优势。其低酸性特点使得电池系统在操作过程中能够降低酸性相关的腐蚀和安全风险。此外，柠檬酸易于降解，有利于电池废弃物的处理和环境保护。而且，柠檬酸的腐蚀性相对较低，能够延长电池系统的使用寿命并降低维护成本。

因此，基于密度泛函理论计算、实验验证和多物理仿真模拟的综合研究结果表明，柠檬酸体系作为有机氧化还原液流电池酸性条件下的电解质体系具备较高的可行性和优越性能。这为有机液流电池领域的可持续能源储存提供了选择，并为进一步的科学研究和工程开发提供了重要参考。

参考文献

1. 夏力行, 有机氧化还原液流电池的研究进展. *电化学* **2018**, 24, 466-487.
Xia Lixing, Research progress of organic redox flow batteries. *Electrochemistry* 2018, 24, 466-487.
2. Xu, Y.; Wen, Y.-H.; Cheng, J.; Cao, G.-P.; Yang, Y.-S., A study of tiron in aqueous solutions for redox flow battery application. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (3), 715-720.
3. Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas - Kazacos, M.; Lim, T. M., Recent advancements in all - vanadium redox flow batteries. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, 3 (1), 1500309.
4. Wan, F.; Zhu, J.; Huang, S.; Niu, Z., High - voltage electrolytes for aqueous energy storage devices. *Batteries & Supercaps* **2020**, 3 (4), 323-330.
5. Hu, B.; Luo, J.; Hu, M.; Yuan, B.; Liu, T. L., A pH - neutral, metal - free aqueous organic redox flow battery employing an ammonium anthraquinone anolyte. *Angewandte Chemie* **2019**, 131 (46), 16782-16789.
6. Skyner, R.; McDonagh, J.; Groom, C. R.; van Mourik, T.; Mitchell, J., A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (9), 6174-6191.
7. Wang, G.; Chen, J.; Wang, X.; Tian, J.; Kang, H.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Liu, X.; Wang, R., Study on stabilities and electrochemical behavior of V (V) electrolyte with acid additives for vanadium redox flow battery. *Journal of Energy Chemistry* **2014**, 23 (1), 73-81.
8. Ding, C.; Zhang, H.; Li, X.; Liu, T.; Xing, F., Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, 4 (8), 1281-1294.
9. Parasuraman, A.; Lim, T. M.; Menictas, C.; Skyllas-Kazacos, M., Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta* **2013**, 101, 27-40.

基金项目：国家自然科学基金创新研究群体项目（No. 52021004）；
重庆英才人才计划（No. CQYC2021059563）

次回路型乙烯低温环路热管启动特性和稳态性能实验研究

赵晨阳^{a, b}, 李南茜^a, 龚丽娟^{a, c}, 周雪^{a, b}, 蒋珍华^{a, b, *}, 吴亦农^{a, b, *}

^a 中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083

^b 中国科学院大学, 北京, 100049

^c 上海理工大学, 上海, 200093

吴亦农 Tel: 021-25051183, Email: wyn@mail.sitp.ac.cn

蒋珍华 Tel: 021-25051188, Email: jiangzhenhua@mail.sitp.ac.cn

摘要: 低温环路热管 (CLHP) 超临界启动通常要求其气库容积通常为 CLHP 自身容积的 30-100 倍。随着卫星小型化, CLHP 轻量化需求紧迫。本文实验研究了长 1.2 m 的次回路型 CLHP 的运行特性, 在气库容积仅为热管自身容积 22 倍条件下实现启动并稳定运行。研究还发现提高次蒸发器的启动温度可以减小启动阶段对气库容积的需求。此外, 对次蒸发器加热可有效抵消环境寄生漏热, 使 CLHP 在小功率下运行。当热沉温度为 190 K 时, 主回路独立运行最大传热量为 50 W, 传热热阻为 0.29 K/W。

关键词: 低温环路热管, 轻量化, 启动特性, 次蒸发器蒸发温度, 环境漏热

1 介绍

环路热管是利用工质气液两相换热和流动实现高效热传输的装置。1975 年 Maydanik[1] 发明了环路热管, 并于 1994 年对环路热管的工作原理和应用前景进行了详细的论述[2]。环路热管具有传热效率高、传热距离长、布局灵活、无运动部件、可靠性高等优点。此后, 常温环路热管 (LHP) 广泛应用于航天热控[3-7]和电子芯片散热[8-10]。随着航天事业的发展, 越来越多的航天载荷在深空探测、对地观测和空间超导等应用中需要保证其在 250 K 以下工作。随着制冷机的可靠性、长寿命、小型化发展, 制冷机在越来越多地应用在空间项目中。制冷机对探测器有电磁干扰和机械振动的不利影响, 因此两者之间需要长距离的低温热传输装置。低温环路热管 (CLHP) 由于传热距离长、传热效率高、布局灵活等优点成为解决航天器部件低温传热问题的有效途径。

Lizhan Bai 等[11]对低温环路热管技术进行了全面的回顾, 并将 CLHP 分为五种类型, 其中次回路型低温环路热管适用于空间无重力局部热源散热。Triem T. Hoang 等在 2003 年首次对该结构进行了概念验证[12, 13]和柔性测试[14]。由于该结构不会带来附加的流动阻力、能抵抗环境寄生漏热等优势, 得到了广泛关注和研究。对低温环路热管启动和性能影响因素的研究主要包括: 不同主次蒸发器热负荷[15-21]、不同冷屏温度[13, 22, 23]、不同充装压力[17, 18, 21, 24-29]、不同二次管线布局[30]、平行冷凝器结构[28, 31]、烧结冷凝器结构[32]、跨万向节和小型化[33]、杂质气体[34]、冗余设计[35]、与制冷机耦合[36, 37]等。另外还有主次蒸发器热负荷对 CLHP 热开关性能的影响[38]。上述氢、氖、氮、甲烷 CLHP 的实验和理论研究均采用了容积为 CLHP 自身容积数十倍的气库。其中, 无低温冷屏结构的气库容积为热管自身容积的 30-100 倍, 增加低温冷屏可以将气库容积减至热管自身容积的 10 倍。

然而, 并非所有探测器工作时都具有冷背景, 考虑到卫星资源十分有限, 降低 CLHP

的总重量可以降低热控分系统上消耗的资源,对卫星小型化和提升卫星有效载荷比具有重要的意义。本文对无冷背景的次回路型 CLHP 的启动特性进行研究,研究热管启动时次蒸发器温度与气库容积的匹配关系。实验样机热管自身容积为 46 mL,气库容积为 1000 mL,气库容积仅为热管自身容积的 22 倍,即可使该实验样机顺利启动并稳定运行。

2 实验系统介绍

本研究中的次回路型 CLHP 的结构如图 1 所示。CLHP 包括主回路和次回路。主回路部件包括主储液器、主蒸发器、主冷凝器、主气体管线和主液体管线。次回路部件包括次储液器、次蒸发器和次回路管线。其中主次蒸发器均由毛细芯、蒸汽槽道和蒸汽腔组成。CLHP 的主回路和常温环路热管类似,CLHP 的次回路用于辅助主回路启动。另外,为了保证 CLHP 安全和顺利启动,通常设置一个气库降低系统压力。表 1 列出了实验样机参数。

对于 CLHP,若要保持宽工作温区充液率相同,则各工作温度下气库中存储工质的质量相差较大。以环境温度 298 K 时气库容积为 1000 mL 的乙烯 CLHP 为例,当系统压力分别为 0.10509 MPa 和 1.3196 MPa 时,对应的饱和温度分别 170 K 和 230 K,此时气库内工质的质量分别为 1.197 g 和 16.215 g。若这部分质量差通过主储液器容纳,将需要容积至少为 60 mL 的主储液器。若主储液器仍采用内径 14 mm,长度将需要为 390 mm,难以满足实际应用需求。本实验样机主储液器长度设计为 60 mm,在进行不同温区实验时,通过调整充装压力使 CLHP 充液率均为 70%。

温度传感器采用四线制连接方式,减少引线电阻的影响。PT1000 校准后的温度测量不确定度为 ± 0.15 K。压力传感器的测量范围为 0-1000 psi,精度为 0.25% F.S,因此压力的测量不确定度为 2.5 psi (0.017 MPa)。直流程控电源的电压和电流输出范围分别为 0-60 V 和 0-1.6 A,精度分别为 0.1% F.S 和 0.15% F.S。为了减少来自环境的寄生漏热,所有部件包覆多层置于真空室中,通过真空泵将真空室压力保持在 $4\text{E-}4$ Pa 以下。对实验环境进行控温,并通过温度传感器实时监测,将环境温度保持在 300 ± 1 K。

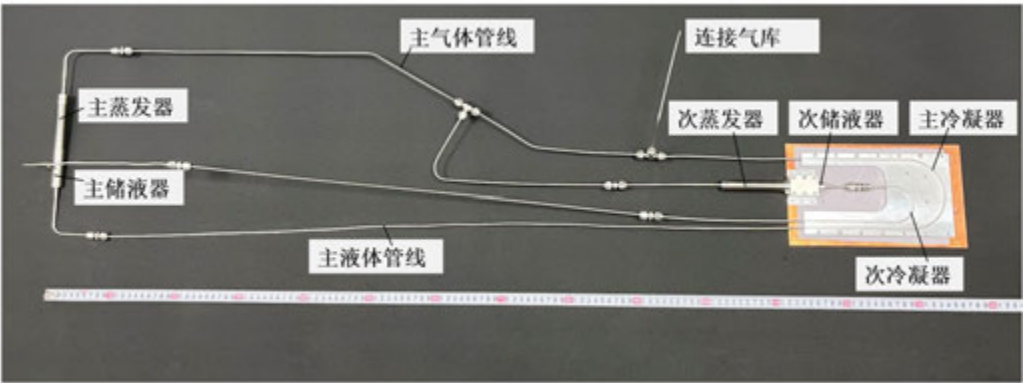


图 1 次回路型低温环路热管结构图

表 1 实验样机参数

部件	结构参数
主/次蒸发器	14 / 15.5 × 80 mm (内径/外径×长度)
主/次毛细芯	外层毛细芯
	5 × 70 / 14 × 75 mm (内径×内长度/外径×外长度)
	1 / 1 × 70 × 12 (槽宽 / 槽深 × 槽长 × 槽道个数)
	2μm (孔径) 0.53 (孔隙率) 镍 (材料)
	内层毛细芯
	3.5 / 5 × 70 mm (内径/外径×长度)

20 μm (孔径) 0.7 (孔隙率) 316L (材料)

主/次储液器	14 / 15.5 \times 60 mm (内径/外径 \times 长度)
主冷凝器	2 / 3 \times 457 mm (内径/外径 \times 长度)
次冷凝器	2 / 3 \times 219 mm (内径/外径 \times 长度)
主液体管线	2 / 3 \times 1210 mm (内径/外径 \times 长度)
主气体管线	2 / 3 \times 1240 mm (内径/外径 \times 长度)
气库	1000 mL

3 实验结果分析

本文实验研究了热沉温度 170-230 K（对应充装压力 1.5-2.3 MPa）条件下，CLHP 的启动特性和主回路启动后的稳态性能。

3.1 启动特性分析

以充装压力 1.5 MPa，开启制冷机后控制热沉温度 170 K 实验工况为例，图 2 为 CLHP 启动过程的典型温度曲线。CLHP 启动过程分为如下三个阶段：

阶段 1（7-118 min）：制冷机开启后热沉开始降温，与热沉直接接触的主冷凝器、次冷凝器和次储液器最先开始降温。与次储液器存在传热传质的次蒸发器滞后跟随降温。

阶段 2（118-157 min）：当次蒸发器毛细芯充满液体时，对次蒸发器施加热负荷，次蒸发器内液体工质蒸发成气体。由于气体通过主毛细芯的流动阻力非常大，因此气体将向流动阻力小的主冷凝器流动，并推动其内部液体进入主液体管线。一段时间后，主蒸发器的毛细芯将会被液体润湿。

阶段 3（157-200 min）：当主蒸发器毛细芯充满液体时，对主蒸发器施加热负荷启动主回路。阶段 3 与常温单回路环路热管的启动行为类似。主回路启动后，低温环路热管进入稳态运行阶段（200 min 以后）。

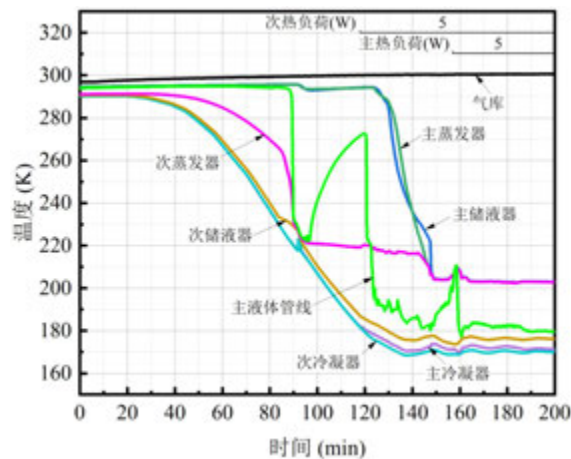


图 2 CLHP 启动过程温度曲线（充装压力 1.5 MPa，热沉温度 170 K）

不同充装压力对工作温区和次蒸发器蒸发温度的影响如图 3 所示。随着热沉温度（工作温区）的升高，所需工质质量增加，对应充装压力增大、次蒸发器蒸发温度也升高。随着气库容积的减小，系统压力升高，次蒸发温度也随之升高。通过增加次蒸发器蒸发温度的设计，可以降低启动阶段对气库容积的需求，使 CLHP 在气库容积仅为热管自身容积 22 倍的情况下顺利启动。在卫星资源允许时，可通过提升次蒸发器温度的方式实现卫星载荷轻量化的目的。

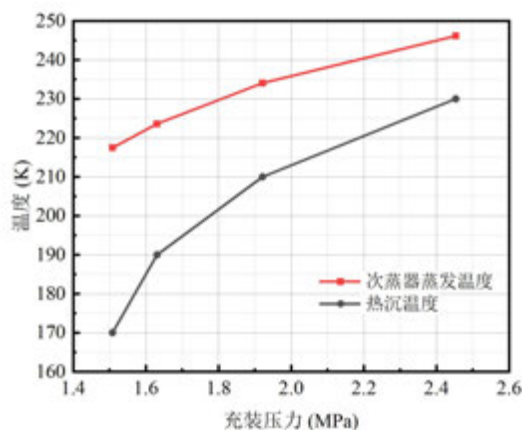


图3 充装压力对次蒸发器蒸发温度的影响

3.2 稳态性能分析

当 CLHP 稳定工作后可关闭次蒸发器加热。图 4 为次蒸发器热负荷为 0 W 时 CLHP 的稳态热阻。当热沉温度不高于 210 K 时，CLHP 主回路独立运行的最小主热负荷为 30 W。这是因为低温下环境辐射漏热对 CLHP 影响明显，主回路液体管线质量流量较大时，才能克服环境漏热的影响。当热沉温度较高（230 K）时，环境辐射漏热影响减弱，CLHP 主回路独立运行的最小主热负荷降低为 20 W。

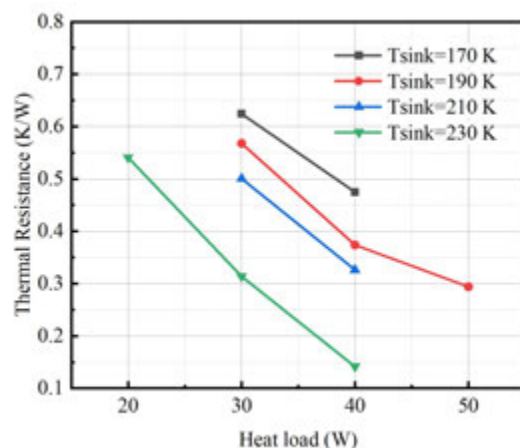


图4 CLHP 的稳态热阻（次蒸发器热负荷为 0 W）

当环境辐射漏热量基本不变，施加次蒸发器热负荷可以增加主液体管线回流液体的质量流量，因此回流液体的过冷度增加，主储液器入口温度降低。当次蒸发器热负荷为 2 W 和 5 W 时，CLHP 的稳态热阻如图 5 和图 6 所示。当次蒸发器热负荷一定时，热阻随着主热负荷的增加而减小，并且随着热沉温度的升高而降低。次蒸发器热负荷为 5 W 时，CLHP 可以在 170-230 K 温区内有效抵抗主热负荷为 5 W 时的环境寄生漏热问题。次蒸发器热负荷为 2 W 时，可以在 190-230 K 温区内减少主热负荷为 10 W 时的环境寄生漏热量。当热沉温度进一步降低至 170 K 温区时，2 W 的次蒸发器热负荷无法抵抗主热负荷为 10 W 时的环境寄生漏热，此时由于回流液体过冷度不足导致 CLHP 失效。

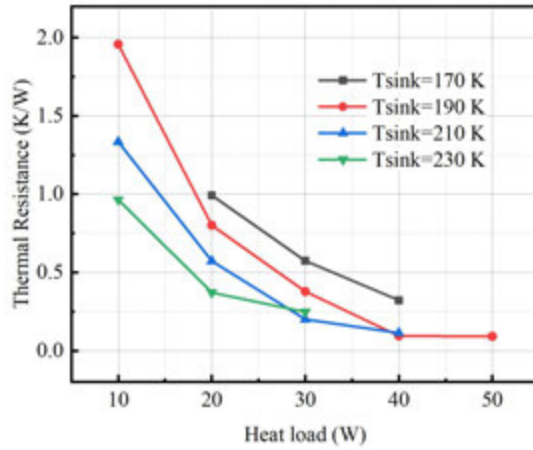


图 5 CLHP 的稳态热阻（次蒸发器热负荷为 2 W）

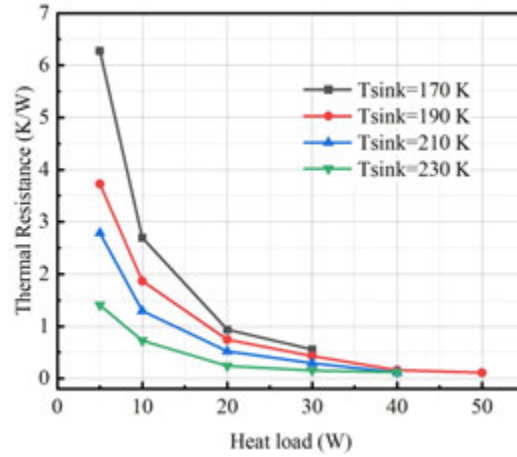


图 6 CLHP 的稳态热阻（次蒸发器热负荷为 5 W）

当热沉温度为 190 K 时，不同次蒸发器热负荷下 CLHP 的稳态热阻如图 7 所示。次蒸发器热负荷为 2 W 和 5 W 时均可抵消部分环境寄生漏热，因此次蒸发器热负荷对 CLHP 稳态性能的影响相差不大。主回路独立运行时 ($Q_2=0$ W)，当主热负荷 $Q_1 \leq 20$ W，CLHP 一方面受到环境寄生漏热的影响，可能会导致回流液体干度下降；另一方面当 CLHP 传热温差较大时，系统压力升高导致气库内工质质量增加，CLHP 可能会因为工质不足而发生失效。主回路独立运行时 ($Q_2=0$ W)，CLHP 最大传热量为 50 W，此时 CLHP 的传热热阻为 0.29 K/W。当次蒸发器热负荷关闭时，CLHP 整体热阻偏大。因此卫星热控设计时需要根据实际情况合理配置资源。

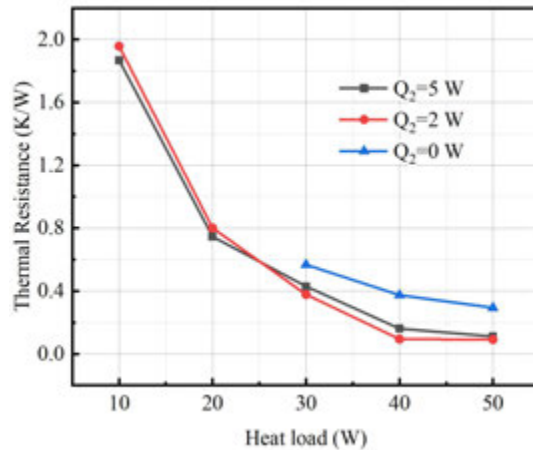


图 7 CLHP 的稳态热阻（热沉温度为 190 K）

4 总结与展望

本文对次回路型低温环路热管的启动特性进行研究,发现增加次蒸发器的启动温度可以减小启动阶段对气库容积的需求。实验样机热管自身容积为 46 mL,气库容积为 1000 mL。

1. 通过增加次蒸发器蒸发温度,可以使 CLHP 在气库容积仅为热管自身容积 22 倍的情况下顺利启动。

2. 施加次蒸发器热负荷可以有效抵抗环境寄生漏热对 CLHP 运行的影响,使 CLHP 可以在小功率下运行。

3. 当热沉温度为 190 K 时,主回路独立运行最大传热量为 50 W,此时 CLHP 的传热热阻为 0.29 K/W,传热距离为 1.2 m。

参考文献

- [1] Y.F. Gerasimov, Y.F. Maidanik, G. Shchegolev, G. Filippov, L. Starikov, V. Kiseev, Y.E. Dolgirev, Low-temperature heat pipes with separate channels for vapor and liquid, *Journal of engineering physics*, 28 (1975) 683-685.
- [2] Y.F. Maidanik, Y.G. Fershtater, N.N. Solodovnik, Loop heat pipes: design, investigation, prospects of use in aerospace technics, in: *SAE Technical Paper*, 1994.
- [3] K. Goncharov, M. Nikitkin, O. Golovin, Y.G. Fershtater, Y.F. Maidanik, S. Piukov, Loop heat pipes in thermal control systems for "OBZOR" Spacecraft, *SAE Technical Papers*, (1995).
- [4] A. Orlov, K.A. Goncharov, E. Kotliarov, T.A. Tyklina, S.N. Ustinov, Y.F. Maidanik, The loop heat pipe experiment on board the 'GRANAT' spacecraft, in: *Sixth European Symposium on Space Environmental Control Systems*, Vol. 400, 1997, pp. 341.
- [5] E.W. Grob, System accommodation of propylene loop heat pipes for the geoscience laser altimeter system (GLAS) instrument, in: *SAE Technical Paper*, 2001.
- [6] H.X. Zhang, M. Mi, J.Y. Miao, L. Wang, Y. Chen, T. Ding, X.W. Ning, Y.H. Huo, Development and on-orbit operation of loop heat pipes on chinese circumlunar return and reentry spacecraft, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 31 (2017) 2597-2605.
- [7] T. Yang, S. Zhao, T. Gao, Z. Zhao, P. Zhang, Effects of External Heat Flux during Orbital Period of Spacecraft on Operating Characteristics of Loop Heat Pipe, in: *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1820, IOP Publishing, 2021, pp. 012089.
- [8] R. Singh, A. Akbarzadeh, C. Dixon, M. Mochizuki, R.R. Riehl, Miniature loop heat pipe with flat evaporator for cooling computer CPU, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 30 (2007) 42-49.
- [9] W. Zimbeck, G. Slavik, J. Cennamo, S. Kang, J. Yun, E. Kroliczek, Loop heat pipe technology for cooling computer servers, in: *2008 11th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, IEEE, 2008, pp. 19-25.
- [10] J. Choi, J. Yoo, B. Sung, C. Kim, D.-A. Borca-Tasciuc, An Experimental Investigation of the Miniature Loop Heat Pipe Cooling Systems for High Power Density Computer Chips, in: *International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, Vol. 44632, 2011, pp. 421-426.
- [11] L. Bai, L. Zhang, G. Lin, J. He, D. Wen, Development of cryogenic loop heat pipes: A review and comparative analysis, *APPLIED THERMAL ENGINEERING*, 89 (2015).
- [12] T.T. Hoang, T.A. O'Connell, J.T. Ku, C.D. Butler, T.D. Swanson, D.K. Khrustalev, Design optimization of a hydrogen advanced Loop Heat Pipe for space-based IR sensor and detector cryocooling, in: J.B. Heaney, L.G. Burriesci (eds.) *Cryogenic Optical Systems and Instruments X*, Vol. 5172, 2003, pp. 86-96.
- [13] T.T. Hoang, T.A. O'Connell, K. Jentung, C.D. Butler, T.D. Swanson, Performance demonstration of hydrogen advanced loop heat pipe for 20-30 K cryocooling of far infrared sensors, *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 5904 (2005) 590410-590411-590410.
- [14] T.T. Hoang, T.A. O'Connell, D.K. Khrustalev, Development of a Flexible Advanced Loop Heat Pipe for Across-Gimbal Cryocooling, (2003).
- [15] L. Bai, G. Lin, H. Zhang, J. Miao, D. Wen, Operating characteristics of a miniature

-
- cryogenic loop heat pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55 (2012) 8093-8099.
- [16] L. Bai, G. Lin, H. Zhang, J. Miao, D. Wen, Experimental study of a nitrogen-charged cryogenic loop heat pipe, *Cryogenics*, 52 (2012) 557-563.
- [17] C. Du, L. Bai, G. Lin, H. Zhang, J. Miao, D. Wen, Determination of charged pressure of working fluid and its effect on the operation of a miniature CLHP, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 63 (2013) 454-462.
- [18] Y. Guo, G. Lin, J. He, L. Bai, H. Zhang, J. Miao, Experimental study on the supercritical startup and heat transport capability of a neon-charged cryogenic loop heat pipe, *Energy Conversion and Management*, 134 (2017) 178-187.
- [19] J. He, Y. Guo, H. Zhang, J. Miao, L. Wang, G. Lin, Design and experimental investigation of a neon cryogenic loop heat pipe, *Heat and Mass Transfer*, 53 (2017).
- [20] Y. Guo, G. Lin, L. Bai, J. Miao, G.P. Peterson, Experimental study of the thermal performance of a neon cryogenic loop heat pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 120 (2018) 1266-1274.
- [21] Y.n. Zhao, T. Yan, J. Liang, Experimental Study on Cooling Down Process of a Nitrogen-Charged Cryogenic Loop Heat Pipe, *Journal of Thermal Science*, (2022) 1-13.
- [22] P. Gully, T. Yan, Thermal Management of a nitrogen cryogenic loop heat pipe, in: *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1218, 2010, pp. 1173-1180.
- [23] Y.n. Zhao, T. Yan, J. Liang, Effect of shroud temperature on performance of a cryogenic loop heat pipe, in: . (ed.) *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1434, 2012, pp. 409-416.
- [24] P. Gully, M. Qing, P. Seyfert, P. Thibault, L. Guillemet, Nitrogen cryogenic loop heat pipe: results of a first prototype, in *Proc. of 15th ICC*, (2009).
- [25] T. Yan, Y.-n. Zhao, J. Liang, F. Liu, Investigation on optimal working fluid inventory of a cryogenic loop heat pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 66 (2013) 334-337.
- [26] Y.-n. Zhao, T. Yan, J.-g. Li, J. Wang, J. Liang, Experimental Study on the Secondary Evaporator of a Cryogenic Loop Heat Pipe, in: J.G. Weisend, S. Breon, J. Demko, M. DiPirro, J. Fesmire, P. Kittel, A. Klebaner, J. Marquardt, G. Nellis, T. Peterson, J. Pfothner, S. Yuan, M. Zagarola, A. Zeller (eds.) *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 1573, 2014, pp. 20-27.
- [27] Y. Guo, G. Lin, H. Zhang, J. Miao, Investigation on thermal behaviours of a methane charged cryogenic loop heat pipe, *Energy*, Vol.157 (2018) 516-525.
- [28] J. Lee, D. Kim, J. Mun, S. Kim, Heat-Transfer Characteristics of a Cryogenic Loop Heat Pipe for Space Applications, *Energies*, 13 (2020).
- [29] 郭元东, 周强, 刘欣彤, 苗建印, 张红星, 林贵平, 35 K 深低温制冷与热传输集成系统研究, *真空与低温*, 28 (2022) 353-358.
- [30] L.Z. Bai, G.P. Lin, H.X. Zhang, J.Y. Miao, D.S. Wen, Effect of component layout on the operation of a miniature cryogenic loop heat pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60 (2013) 61-68.
- [31] Y.N. Zhao, T. Yan, J.T. Liang, Experimental study on a cryogenic loop heat pipe with high heat capacity, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54 (2011) 3304-3308.
- [32] H. Cho, L. Jin, S. Jeong, Experimental investigation on performances and characteristics of nitrogen-charged cryogenic loop heat pipe with wick-mounted condenser, *Cryogenics*, 105 (2020).
- [33] D. Bugby, B. Marland, C. Stouffer, E. Krolczek, Across-gimbal and miniaturized cryogenic loop heat pipes, in: M.S. ElGenk (ed.) *Space Technology and Applications International Forum - Staif 2003*, Vol. 654, 2003, pp. 218-226.
- [34] Y. Guo, G. Lin, J. He, L. Bai, Y. Sun, H. Zhang, J. Miao, Experimental analysis of operation failure for a neon cryogenic loop heat pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 138 (2019) 96-108.
- [35] Y. Guo, G. Lin, L. Bai, X. Bu, H. Zhang, J. He, J. Miao, D. Wen, Experimental study on the supercritical startup of cryogenic loop heat pipes with redundancy design, *Energy Conversion and Management*, 118 (2016) 353-363.
- [36] J. He, Y. Guo, J. Miao, T. Ding, H. Zhang, Y. Chen, Y. Zhao, J. Li, G. Lin, Pre-flight thermal performance test of a 35 K cryogenic integrated system, *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*, 98 (2019) 372-380.
- [37] Y. Guo, Q. Zhou, X. Liu, T. Ding, H. Zhang, Z. Fu, J. Miao, J. He, G. Lin, J. Li, Co-designing Cryogenic System with Pulse Tube Cryocooler and Loop Heat Pipe for Infrared Energy Management, *APPLIED THERMAL ENGINEERING*, (2021) 117228.
- [38] H. Cho, L. Jin, S. Kim, S. Jeong, Experimental validation of heat switch capability of

cryogenic loop heat pipe, Cryogenics, 121 (2022) 103403.

太阳能驱动的甲烷重整膜反应器性能研究

沈雷雷^{1, 2}, 王磊¹, 王晶钰^{1*}

(1.西安科技大学能源学院, 西安 710054

2.西安科技大学建筑与土木工程学院, 西安 710054)

(Tel:13991117058, Email:jingyu.wang@xust.edu.cn

摘要: 本文对太阳能驱动的膜反应器内甲烷重整反应展开研究, 通过 ANSYS FLUENT 建立反应器内流动-传热-传质-化学反应多物理场耦合模型, 研究操作参数(反应温度、入口流量、反应侧压力、水碳比)对反应器性能的影响。结果表明: 反应温度对反应动力学影响显著, 高温有利于反应的进行; 入口流量的增加会降低甲烷转化率; 反应侧压力对甲烷转化率的影响与入口流量有关; 而水碳比的影响并不明显。研究结果对于太阳能等可再生能源的利用及节能减排具有重要意义。

关键词: 甲烷重整, 膜式反应器, 热化学储热, 太阳能, 氢能

0 前言

太阳能具有储量丰富、分布广阔、绿色清洁、利用方便等优点, 是最为优质的可再生能源, 但因其不稳定、不连续, 故亟需发展太阳能热储存技术。太阳能热储存有显热、潜热、热化学三种储热方式, 其中热化学储热以其高储能密度和低热损失而优于显热和潜热储热^[1-2]。纵观多种热化学反应, 发现甲烷蒸汽重整反应(SMR)不仅是强吸热反应, 其产物氢气也是清洁能源之一, 因此将甲烷蒸汽重整反应与太阳能储热耦合, 实现太阳能热化学储热, 是实现太阳能等可再生能源利用的重要途径。工业中的甲烷重整反应通常在 1023~1223 K 内进行, 但是目前成熟度最高的抛物槽式太阳能集热技术所能达到的集热温度也仅为 573~673 K^[3], 这个温度远低于 SMR 所需要的高温, 因此如何实现中温下采用甲烷重整反应来储热是需要解决的问题。膜反应器通过对反应产物的选择性渗透, 可打破热力学限制, 根据 Le Chatelier 原理将平衡转向产物的形成^[4], 有望实现中温下甲烷重整反应储热。

近年来, 有许多学者深入研究了甲烷蒸汽重整反应在膜反应器内的机理。Wang 等人^[5]将甲烷重整反应与中低温太阳能热技术相结合, 建立了在具有真空泵和压缩机的钯(Pd)膜反应器中太阳能驱动的甲烷重整反应的数值模型, 计算了高效太阳能甲烷膜重整的最佳甲烷转化率范围, 在考虑实际真空泵和压缩机效率后, 在 400°C 下, 太阳能与燃料的净效率可高达 38.25%。结果表明了将甲烷重整与中低温太阳能热技术相结合的可行性。Alrashed 和 Zahid^[6]对传统蒸汽甲烷重整和钯银基膜蒸汽甲烷重整进行了比较研究, 二者相较之下, 膜 SMR 工艺的最佳操作压力和温度是 30 bar 和 550°C, 而传统 SMR 工艺的最佳操作压力和温度是 23 bar 和 900°C。研究结果表明, 膜 SMR 工艺比传统 SMR 工艺具有更高的甲烷转化率、氢气产量和工艺能效以及更低的成本。Lee 等人^[7]通过全面三维计算流体动力学(CFD)分析, 验证了钯膜反应器对甲烷蒸汽重整的性能。结果分析得到, 运行温度是影响最大的运行参数之一, 气体流量的增加会导致 H₂ 渗透率的减少, 随水碳比从 1 增加到 3, 甲烷转化率从 45%增加到 49%。

目前在膜反应器研究方面, 还缺乏多种因素对反应器内热质传递和反应特性影响机制的系统性研究。本文将通过 FLUENT 建立太阳能驱动的甲烷重整膜反应器内的流

动-传热-传质-化学反应耦合模型，重点分析反应温度、入口流量、反应侧压力、水碳比对膜反应器特性的影响。

1 物理模型

本文所研究的膜反应器为双套管式结构，外管为反应侧，内管为渗透侧，外管中填充催化剂颗粒为甲烷重整反应提供活性位点。外管外径为 25.4 mm，内径为 22.4 mm；内管为多孔材质，外径为 12 mm，内径为 8 mm，钯膜附着在内管外壁上，氢气可穿过多孔管渗透。反应器长度为 70 mm。本研究膜反应器的操作参数范围见表 1。

表 1 操作设计参数

参数	数值
反应温度	723.15~1023.15 K
入口流量	$4.95 \times 10^{-6} \sim 2.81 \times 10^{-5}$ kg/s
反应侧压力（表压）	4~8 bar
渗透侧压力（表压）	-0.65 bar
进料组成（水碳比）	2~3

2 数值方法

2.1 控制方程

本文主要介绍反应侧控制方程，由于反应侧填充催化剂颗粒，故可视为多孔介质。其控制方程描述如下：

连续性方程：

$$\nabla \cdot (\rho_f \vec{v}) = S_m \quad (1)$$

动量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\rho_f \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\mu (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) \right) + S_i \quad (2)$$

式中， \vec{v} 为表观速度矢量， ρ_f 为流体密度， p 为静压， μ 为流体的分子粘度， I 为单位张量， S_m 为由于物质渗透而引起的质量源项，其表达式详见下文， S_i 为动量源项，采用 Ergun 公式^[8]描述。

能量方程：

$$\nabla \cdot (\rho_f c_{p,f} \vec{v} T) = \nabla \cdot \left(k_{\text{eff}} \nabla T - \sum_{i=1}^N h_i \vec{J}_i \right) + S_{\text{chem}} \quad (3)$$

$$S_{\text{chem}} = \sum_{j=1}^m r_j (-\Delta H_j) \eta_j \quad (4)$$

式中， k_{eff} 是多孔介质的有效导热系数， h_i 是表示形成的标准态焓， \vec{J}_i 是物质 i 的扩散通量，定义为 $\vec{J}_i = \rho_f D_{i,m} \nabla Y_i$ 。其中， $D_{i,m}$ 为混合物中第 i 种物质的质量扩散系数， r_j 和 ∇H_j 分别是第 j 个反应的反应速率和反应热， m 是反应的数量， η_j 表示第 j 个反应的有效因子。

物质输运方程：

$$\nabla \cdot (\rho_f \bar{v} y_i) = -\nabla \cdot \bar{J}_i + S_{i,h,chem} + S_{i,m} \quad (5)$$

式中, y_i 是指第 i 个物质的质量分数, $S_{i,h,chem}$ 为由化学反应引起的第 i 个物质的源项, $S_{i,m}$ 为由渗透引起的第 i 个物质的源项, 由于渗透膜具有氢选择性, 只允许氢气透过, 故只有 H_2 物质方程需要考虑 $S_{i,m}$, 对于其他物质, $S_{i,m}=0$ 。由此可得连续性方程中的质量源项即为 H_2 渗透量, 即 $S_m=S_{H_2,m}$ 。

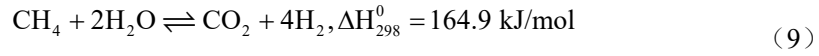
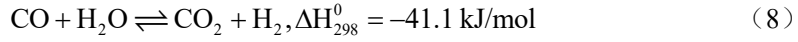
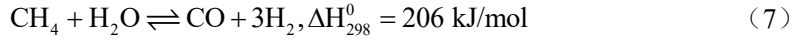
由于物质渗透而引起的质量源项 $S_{H_2,m}$ 由下式表示:

$$S_{H_2,m} = \frac{A_c J_{H_2} M_{H_2}}{V_c} \quad (6)$$

式中, A_c 为网格表面积, J_{H_2} 为氢气渗透通量, M_{H_2} 为氢气摩尔质量, V_c 为网格体积。由于渗透只发生在膜两侧, 故只在与膜相邻的网格上考虑由渗透引起的质量源项, 对于其他网格, $S_{H_2,m}=0$ 。通过钯膜的氢气渗透通量可用 Sievert 公式^[9]表示。

2.2 动力学模型

SMR 过程包括三个反应, 如下表示:



每个反应的反应速率如下^[10]:

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} (p_{CH_4} p_{H_2O} - p_{H_2}^3 p_{CO} / K_1) / DEN^2 \quad (10)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} (p_{CO} p_{H_2O} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_2) / DEN^2 \quad (11)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 p_{CO_2} / K_3) / DEN^2 \quad (12)$$

$$DEN = 1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2} \quad (13)$$

式中, r_1 、 r_2 和 r_3 表示反应的反应速率, k_1 、 k_2 和 k_3 表示反应常数, K_1 、 K_2 和 K_3 表示反应的平衡常数, K_{CH_4} 、 K_{CO} 、 K_{H_2} 和 K_{H_2O} 表示吸附系数, p_{CH_4} 、 p_{H_2} 、 p_{CO} 、 p_{CO_2} 和 p_{H_2O} 表示各物质分压。

2.3 网格划分与模型验证

为减少计算量, 本文将三维膜反应器简化为二维轴对称模型进行研究, 简化后的结构如图 1 所示。在网格划分中, 采用四边形结构化网格, 并在反应器壁面和膜两侧设置边界层网格。湍流模型采用标准 $k-\epsilon$ 模型。

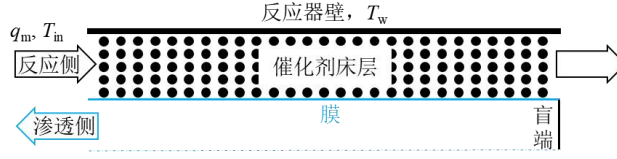


图1 简化的二维轴对称膜反应器示意图

为了验证该模型，本文首先以文献^[11]的实验值作为参考，在 FLUENT 里设置相同几何参数和边界条件，计算得到模拟值。甲烷转化率的实验值与模拟值的比较如图 1 所示，可以看出实验值与模拟值的偏差小于 20%，说明本文的数值模型可靠，可用于开展后续研究。

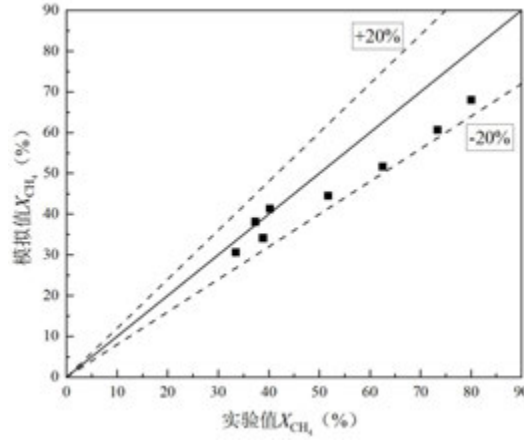


图2 甲烷转化率的模拟值与实验值的对比

3 结果与讨论

本文研究温度、进口流量、进口水碳比、反应侧压力这四个操作参数对膜式反应器内传热与反应特性的影响。选取甲烷转化率 (X_{CH_4})、氢气生成率 (Y_{H_2}) 和氢气回收比 (R_{H_2}) 三个指标作为化学反应特性衡量指标，三个参数的定义分别如下^[12]：

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{inlet} - F_{CH_4}^{outlet}}{F_{CH_4}^{inlet}} \times 100\% \quad (14)$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}^{outlet}}{4 \times F_{CH_4}^{inlet}} \times 100\% \quad (15)$$

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2,per}^{outlet}}{F_{H_2,rec}^{outlet}} \quad (16)$$

式中， $F_{CH_4}^{inlet}$ 、 $F_{CH_4}^{outlet}$ 、 $F_{H_2}^{outlet}$ 、 $F_{H_2,per}^{outlet}$ 和 $F_{H_2,rec}^{outlet}$ 分别为反应器入口处的甲烷摩尔流量、出口处的甲烷摩尔流量、出口的氢气摩尔流量、渗透侧出口的氢气摩尔流量和反应侧出口的氢气摩尔流量 (mol/s)。

3.1 反应温度的影响

将入口温度和壁面温度设置为相同值，分别为 723.15 K、823.15 K、923.15 K 和 1023.15 K，保持水碳比（S/C）为 3，反应侧压力为 4 bar，研究反应温度对反应器性能的影响。图 2 展示了膜反应器在不同温度以及不同入口流量下，甲烷转化率和氢气产率的变化规律。

由图 2 可知，随着温度从 723.15 K 增加到 1023.15 K，甲烷转化率、氢气产率和氢气回收比都在不断增加，温度与甲烷转化率、氢气产率和氢气回收比是正相关的关系。当控制入口流量为 9.9×10^{-6} kg/s，水碳比为 3，反应侧压力为 4 bar 时，甲烷转化率从 18% 提高到 98%，氢气产率从 18% 提高到 89%，氢气回收比从 0.51 提高到 2.22，这反映出温度对反应动力学影响显著，高温有利于甲烷重整反应的进行。

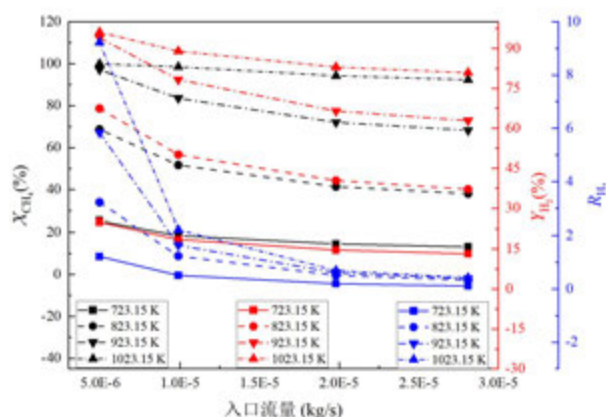


图 3 反应温度对膜反应器性能的影响

3.2 入口流量的影响

根据图 2 分析也能得到，随着入口流量的增加，甲烷转化率、氢气产率以及氢气回收比不断减少。这是因为由于入口管径固定不变，入口流量的变化即是反应物入口速度的变化，当入口速度增大，反应物在反应器内的滞留时间变短，与催化剂颗粒的接触时间缩短，部分反应物还未反应就已经流出。

3.3 反应侧压力的影响

将入口温度和壁面温度均设为 823.15 K，入口水碳比 S/C 设为 3，考查不同流量下，反应侧压力对 X_{CH_4} 、 Y_{H_2} 以及 R_{H_2} 的影响，结果如图 3 所示。由图 3 可知，当入口流量在约 1.5×10^{-5} kg/s 以下时，随着反应侧压力的增加，甲烷转化率和氢气产率同时增大；但当入口流量在约 1.5×10^{-5} kg/s 以上时，随着反应侧压力的增加，甲烷转化率和氢气产率反而减小；对于氢气回收比，压力越大，其值越大。通过分析可知，反应侧压力对反应速率的影响是双重的，由于甲烷重整反应是体积增大的反应，因此压力增大并不利于反应速率的提升；但压力增大后气体密度增大，流速降低，可增强反应物与催化剂之间的接触，有利于提高反应速率。另外，压力增大后，有利于增加反应侧氢气分压，增强渗透，促进反应正向进行。因此，入口流量和反应侧压力之间存在竞争机制，反应侧压力并不是越大越好，需要与入口流量相匹配。

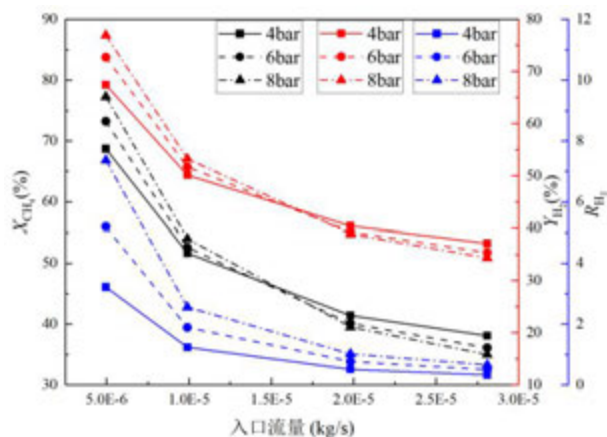


图4 反应压力对膜反应器性能的影响

3.4 水碳比的影响

对入口温度和壁面温度均设置为 823.15 K，反应侧相对压力为 4 bar，考查随反应侧入口流量的增加，不同水碳比对 X_{CH_4} 、 Y_{H_2} 以及 R_{H_2} 的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可知，当其他参数不变时，S/C=3 的甲烷转换率和氢气产率略微高于 S/C=2 的，考虑到 S/C=3 时将水加热到水蒸气所需要的能耗大幅增加，因此选择 S/C=2 更优。

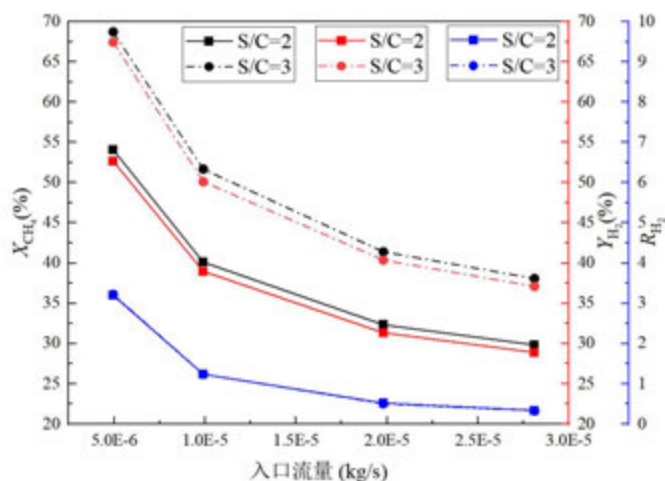


图5 水碳比对膜反应器性能的影响

4 结论

本文采用 FLUENT 建立了甲烷水蒸气重整膜反应器的流动-传热-传质-化学反应多物理场耦合的二维数值模型，系统地研究了反应温度、入口流量、反应侧压力、水碳比对膜反应器性能的影响。研究结果表明：

- (1) 反应温度对反应动力学影响显著，高温有利于反应的进行，当控制其他变量不变，仅升高反应温度，甲烷转化率和氢气产率大幅升高；
- (2) 当控制其他参数不变，仅改变入口流量时，甲烷转化率随入口流量的增加而减少，因此应权衡甲烷转化率和甲烷转化总量，选择合适的入口流量；
- (3) 当仅改变反应侧压力时，当入口流量较小时，甲烷转化率与入口压力成正相关关系；而当入口流量较大时，甲烷转化率与入口压力成负相关关系，因此反应侧压

力并不是越大越好；

(4) 水碳比的升高对甲烷转化率的提高并不明显，相反，提高水碳比反而会增加能耗，因此考虑总体能耗，需选择合适的水碳比。

参考文献

- [1] 肖强强.光热转化相变材料的制备、性能及在太阳能热水系统中的应用[D].华南理工大学,2020.
- [2] 闫霆, 王文欢, 王程遥.化学储热技术的研究现状及进展[J].化工进展,2018,37(12):4586-4595.
- [3] 高志卫, 袁宇, 白章, 胡文鑫.抛物槽式太阳能集热器光热耦合特性数值模拟仿真与分析[J].实验技术与管理, 2022, 39(06): 92-96.
- [4] 李崇虎.Le Chatelier 原理的表述及证明[J].西南师范大学学报(自然科学版), 1987(02): 64-69.
- [5] Wang Hongsheng, Liu Mingkai, Kong Hui, Hao Yong. Thermodynamic analysis on mid/low temperature solar methane steam reforming with hydrogen permeation membrane reactors[J]. Applied Thermal Engineering, 2019,152:925-936.
- [6] Alrashed, Firas, Zahid, Umer. Comparative analysis of conventional steam methane reforming and PdAu membrane reactor for the hydrogen production[J]. Computers & Chemical Engineering,2021,154:107497-1-15.
- [7] Upadhyay, M., Lee, H., Kim, A., Lee, S.-h., Lim, H.. CFD simulation of methane steam reforming in a membrane reactor performance characteristics over range of operating window[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021,46:30402-30411.
- [8] Ergun, S., Fluid flow through packed columns[J]. Chemical Engineering Progress, 1952, 48:89-94.
- [9] Fausto Gallucci, Luca Paturzo, Basile, A. Hydrogen Recovery from Methanol Steam Reforming in a Dense Membrane Reactor: Simulation Study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004,43(10):2420-2432.
- [10] Jianguo Xu, Gilbert F. Froment. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics[J]. AIChE Journal, 1989,35(1):88-96.
- [11] Peng Yan, Yi Cheng. Design and operational considerations of packed-bed membrane reactor for distributed hydrogen production by methane steam reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(86):36493-36503.
- [12] Rong Gu, Jing Ding, Yarong Wang, Qinquan Yuan, Weilong Wang, Jianfeng Lu. Heat transfer and storage performance of steam methane reforming in tubular reactor with focused solar simulator[J]. Applied Energy,2019,234(1):789-801.

悬索桥主缆内除湿过程流动及传热传质特性研究

何琛, 徐阳, 尹航, 郑章靖^{*}

(中国矿业大学 低碳能源与动力工程学院, 江苏 徐州, 221116)

(Tel: 0516-83592000, E-mail: zhengzj@cumt.edu.cn)

摘要：主动除湿技术可以有效解决悬索桥主缆内部的钢丝腐蚀问题。由于主缆外部要进行涂层包覆，实验测试过程难以进行，因此采用数值模拟的方法对主缆除湿过程进行研究。在采用数值模拟时，主缆内钢丝数量众多，钢丝实体结构难以画出，本文提出了多孔介质流动-传热传质模型，考虑了松散态与紧束态两种不同的堆积状态，并考虑液态水与水蒸气之间的相转换，分析了主缆内是否含有液态水以及入口流速对除湿过程的影响。结果表明：主缆截面速度分布呈现出非均匀现象，松散区的平均速度与紧束区速度相差 64.8%。当考虑主缆内存在液态水时，所用模型更好地还原了除湿过程，与未添加液态水模型相比，两者除湿时间相差 95.82%。另外，除湿时间随着湿空气入口速度的增大而减少，主缆内空气流速为 0.139 m/s 比 0.125 m/s 除湿完成时间缩短 32.5%，阻力增加 47.45%。

关键词：悬索桥，主缆除湿，传热传质，多孔介质模型，数值模拟

0 前言

悬索桥具有跨域能力大的优势，是跨河、跨海桥梁常用的结构形式之一^[1,2]。主缆是悬索桥的主要承重结构，由直径为 5 mm 左右的高强度钢丝按照一定的形状编制而成^[3]。由于主缆制造成本较高且不易更换，即使局部损坏，也很难进行维修，其使用寿命直接决定着悬索桥的使用寿命。主缆长期暴露在烟尘、灰尘以及高湿度等环境下^[4]，遭受着各种不利因素的影响，导致主缆内部钢丝易产生腐蚀。其中高湿度环境是因为在前期施工时雨水的残留以及悬索桥使用过程中有水分渗透到主缆内部^[5]。当水分进入主缆内部后会造成主缆内部钢丝产生严重锈蚀，减少了主缆的索股面积^[6]，还降低主缆的强度，甚至造成断丝的情况。并且使悬索桥使用寿命缩短，增加悬索桥使用周期的成本^[7]。

主缆的防护措施主要分为两个方向，一个是密封^[8]，另一个是除湿。传统防腐技术是对主缆进行密封即为被动防腐技术，防止外部水汽进入主缆内部。传统防腐技术仅能延缓腐蚀速度，无法从根本上解决主缆内部钢丝腐蚀问题^[9]。当主缆内部相对湿度超过 60% 时，主缆内部发生腐蚀的速率将急剧升高^[10]。因此提出主动除湿技术，向主缆内通入相对湿度较低的空气，通过置换与混合的方式来降低主缆内相对湿度至非腐蚀的水平。主动除湿方法不仅改变了主缆内的水汽环境^[11]，而且确保主缆内部为正压，正压会阻止

基金项目：本文得到中国矿业大学研究生创新计划项目（2023WLJCRCZL216）和国家自然科学基金资助项目（No. 52176215）的资助。

水分与湿气的进入^[12]，以此进行有效除湿。

目前对主缆主动除湿过程研究主要之集中在主缆内气体流动阻力预测方面。魏等^[13]通过实验研究了各种工况下，空气沿轴向流动的阻力分析，得出气体在主缆内流动时的进出口阻力、沿程阻力以及索夹局部阻力的半经验公式。由于主缆内钢丝数量较多，流动较为复杂，Tu 等^[14] 将主缆中的气流视为多孔介质中的气流，对悬索桥主缆除湿过程中的阻力系数进行简化计算，结合数学推导、实验研究及数值模拟，得出半经验流动阻力公式，最终通过实测值对半经验公式进行验证。在将主缆内部当作是多孔介质时，姚等^[15]通过对不同区域设置不同孔隙率的方法，考虑了主缆内不同堆积态对气体流动的影响，结果表明孔隙率较大的松散态会改变主缆截面的速度分布。为控制主缆截面内水分的含量，Jia 等^[16]建立了一个实验台，通过实验确定悬索桥主缆通风除湿过程中的传质系数，在实验研究的基础上，得出了传质系数的经验公式；并且与国内悬索桥主缆除湿系统实测数据进行对比，从而验证经验公式得正确性。魏等^[17]则通过数值模拟研究了主缆除湿过程，获得了不同进气参数下主缆内水分蒸发量以及传质系数，并与实验研究进行对比，对传质系数公式进行修正得到半经验公式。但其在数值模拟研究中对主缆内液体水未进行考虑。

从目前的成果分析，主动除湿技术可以有效解决主缆内部钢丝腐蚀问题，针对悬索桥主缆主动除湿技术也已经开展了相关实验以及数值模拟研究，主要是集中在确定通入空气量，主缆内轴向流动阻力研究并提出相应的经验公式方面，未考虑进气结构对速度在截面分布特性影响，未能准确描述主缆内松散区与紧束区边界。除此之外水与水蒸气的传热传质过程也非常重要，目前对于主缆内水与水蒸气相变过程关注较少。因此，本文在研究径向通气时流动特性的基础上，提出一种适用于悬索桥内复杂结构下的气液相变转换算法，构建流动-传热-传质模型，通过数值模拟的方法对主缆内传热传质过程进行研究。展示湿度分布在主缆横截面的动态分布，研究主缆内湿度随时间的变化以及分析湿空气入口流速、相对湿度对除湿过程的影响。

1 物理模型

本文研究的物理模型如图 1 和图 2 所示。悬索桥主缆通常是由六边形钢丝束组成，而在工程实际中，会将主缆挤压使其截面呈现形状呈现为圆形如图 1 所示。在这种挤压作用下，主缆外围钢丝束容易散开，进而在贴近主缆外壁附近形成一层松散钢丝层，称为松散区，松散区内部间隙较大，根据钢丝数量以及松散区面积计算得出其孔隙率为 22.42%。主缆内部含完整钢丝束的区域为紧束区，其孔隙率为 18.57%。主缆内总钢丝根数 11557 根，主缆截面要求平均孔隙率为 20%^[18]，计算得出主缆直径 d_1 为 0.6m。由于悬索桥主缆总长达百米，本文取入口处长度 L_1 为 1 m 进行研究，左侧出口为 $z=0$ 处。向主缆内送入湿空气，湿空气流动方向如图 2（a）红色箭头显示。湿空气首先通过送气夹，在充满送气夹之后，一部分气体沿径向流入主缆，另一部分气体则沿着送气夹轴向流入送气夹两侧主缆内部。送气夹入口直径为 0.1 m，长度为 0.1 m。送气夹截面直径 d_a 与长度 L_a 分别为 0.68 m 与 0.4 m。

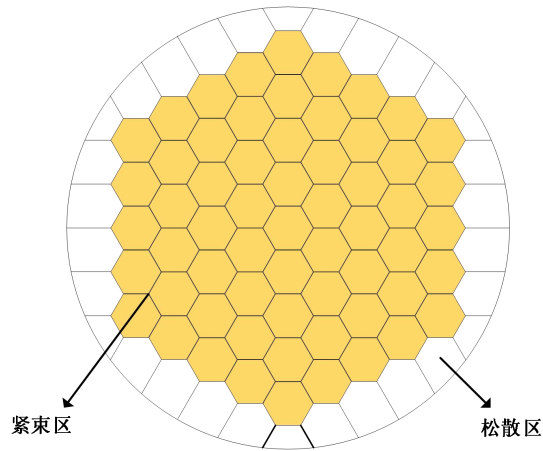


图 1 主缆截面示意图

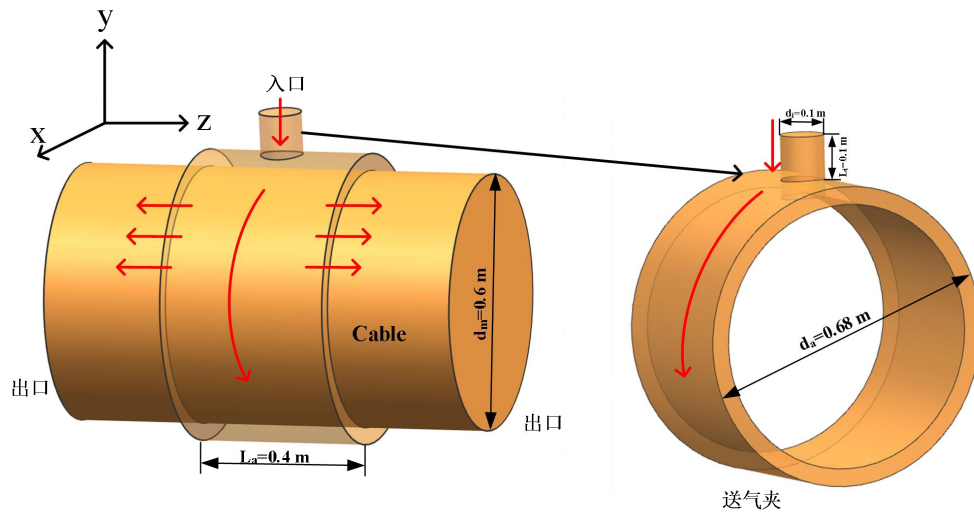


图 2 三维主缆及送气夹模型

2 数学模型

2.1 控制方程

由于悬索桥主缆内部钢丝数量众多，建立钢丝实体结构较为复杂，因此使用多孔介质模型，将主缆内部区域视为具有阻力源项的流体区域，通过在动量方程后增加源项实现固体的影响。通入气体为湿空气，考虑流体为不可压缩流体，层流。采用多孔介质模型与组分运输模型，控制方程如下所示：

连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = S_m \quad (1)$$

式中： u 、 v 、 w 为 x 、 y 、 z 方向速度； S_m 为质量守恒方程源项，计算公式如 6-2 所示：

$$S_m = m \quad (2)$$

式中：公式（2）右侧 m 为蒸发量。

动量方程：

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} + S_u \quad (3)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial y} + S_v \quad (4)$$

$$S_u = -\frac{\mu}{K}u - \frac{\rho C_2}{2}|u|u \quad (5)$$

$$S_v = -\frac{\mu}{K}v - \frac{\rho C_2}{2}|v|v \quad (6)$$

方程（3）和（4）右边第三项为描述多孔介质阻力源项。其具体描述为方程（5）与（6），第一项为黏性阻力项，第二项为惯性阻力项。 $1/K$ 为黏性阻力系数， C_2 为惯性阻力系数。以上两个惯性阻力系数通过 Ergun 公式（公式（7））推导出公式（8）和（9）计算。

$$\frac{|\Delta p|}{\Delta n} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{D_p^2 \varepsilon^3} V_s + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} V_s^2 \quad (7)$$

式中： Δn 为多孔介质厚度（m）， D_p 为颗粒直径（m）， V_s 为表观速度（m/s）， μ 为动力粘度（kg/(s·m)）， ρ 为密度（kg/m³）， ε 为孔隙率。

$$\frac{1}{K} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{D_p \varepsilon^3} \quad (8)$$

$$C_2 = \frac{3.5(1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (9)$$

将主缆内气体轴向流动看作是当量圆管流动，圆管中压降如公式（10）所示：

$$\frac{\Delta P_y}{L} = \frac{\lambda \rho w_p^2}{2d_e} \quad (10)$$

式中： ΔP_y 压降（Pa）， L 为长度（m）， w_p 为 z 方向物理速度（m/s）， d_e 为当量直径（m），计算公式如式（11）所示， λ 沿程阻力系数，计算公式为式（12）。

$$d_e = 4 \frac{A}{\chi} = 4R_h \quad (11)$$

式中： A 为总流通面积（m²）， χ 是湿周（m）， R_h 为水力直径（m）。

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad Re = \frac{\rho w_p d_e}{\mu} \quad (12)$$

轴向动量方程为：

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} + S_w \quad (13)$$

其中源项通过轴向压降公式可以得出：

$$S_w = -\frac{\rho C_2}{2} |w| w \quad (14)$$

C_2 根据表观速度 w 与物理速度的关系 w_p ： $w = \epsilon w_p$ ，以及公式 (10)、(13) 和 (14) 得出：

$$C_2 = \frac{\lambda}{d_e \epsilon^2} \quad (15)$$

能量方程^[21]：

$$\left[(1-\epsilon)(\rho c_p)_s + \epsilon(\rho c_p)_{ha} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_h \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k_{eff} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + S_T \quad (16)$$

式中：下标 s 代表固体， ha 代表湿空气； T 为温度； k_{eff} 为有效导热系数； S_T 为能量方程源项，如式 17 所示：

$$S_T = mL \quad (17)$$

式中： L 为蒸发潜热 (kJ/kg)。

组分运输模型控制方程如式 18^[22,23]：

$$\rho \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + \frac{\partial (uY_i)}{\partial x} + \frac{\partial (vY_i)}{\partial y} + \frac{\partial (wY_i)}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial J_i}{\partial x} + \frac{\partial J_i}{\partial y} + \frac{\partial J_i}{\partial z} \right) + S_i \quad (18)$$

式中： Y_i 组分 i 的质量分数； J_i 为浓度差产生的扩散通量； S_i 第 i 种物质组分的源项如式 19 所示。

$$S_i = m \quad (19)$$

控制方程采用有限体积法求解。选用 SIMPLE 算法求解压力-速度耦合，梯度选取 Green-Gauss Cell Based 方法，压力离散格式采用 PRESTO! 方法；动量方程、能量方程与组分方程均采用二阶迎风格式离散；采用速度入口作为入口边界条件；出口边界条件为压力出口，出口相对压力为 0 Pa；密度采用不可压缩理想气体求解；进入主缆内的湿空气温度为 298.15 K，水蒸气质量分数 0.00608；主缆内初始温度为 288.15 K，相对湿度为 80%（水蒸汽的质量分数 0.0088），根据工程实践可知，主缆内孔隙水分占孔隙的 5%，因此计算出主缆内水分为 2.82 kg/m，均匀分散在每个网格。

2.2 数值方法

首先对于本研究提出的将主缆截面内的钢丝及其间隙视为多孔结构，采用固定网格的处理方式，通过编程的方式赋予不同网格不同的多孔介质参数，如孔隙率、黏性阻力

参数等，实现方式流程图如图 3（a）所示，首先划分网格，对计算域区域实现离散化处理，如图 3（b）中所示；随后逐个调用网格点 P_n 的中心坐标 (x_{pn}, y_{pn}) （ n 的取值范围为 $1 \sim m$ ， m 为计算域内网格数量），判断其是否在钢丝束区域 ε_1 或钢丝束间隙区域 ε_2 内，最后根据网格所在的区域赋予不同的多孔介质参数，直到判断完所有网格。

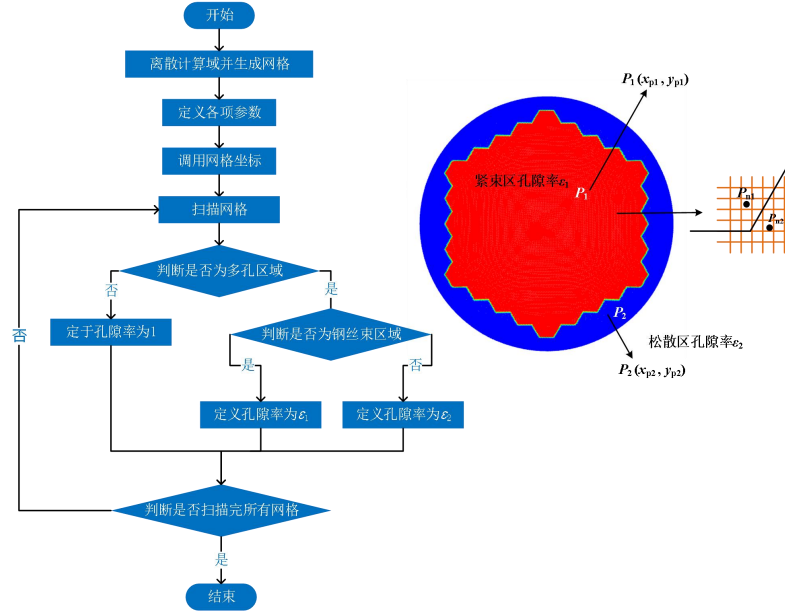


图 3 （a）固定网格处理方式流程图（b）网格孔隙率定义的判定方法

对于主缆中的水分，通过编程的方法赋予；对于水分蒸发时的能量与质量传递，采用加入源项的方法实现。假设当网格中有水存在时，按照到一个准稳态时的最大蒸发量

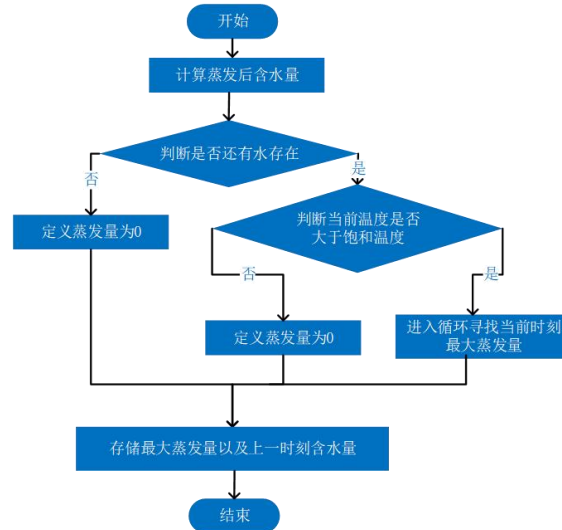


图 4 寻找最大蒸发量流程图

进行蒸发，利用图 4 中的流程图来寻找最大蒸发量以及存储主缆中所剩含水量。首先计算主缆内含水量，当主缆内没有水分时，定义蒸发量为 0。当网格内有水分时，要判断能否蒸发，计算当前温度与饱和温度的差值，当两者差值小于 0.1% 时，此时无法蒸发，

设置蒸发量为零；否则进入循环，在循环体内，对蒸发后的温度进行计算，判断温度与饱和温度大小，当蒸发后温度大于饱和温度时，证明蒸发不足，增加蒸发量；当蒸发后温度低于饱和温度时，证明蒸发过量，要减少蒸发量。以此不断修正蒸发量的值，直到找到最大蒸发量，然后将最大蒸发量与上一时刻的含水量存储。

3 网格考核及模型验证

3.1 网格考核

由于网格数量对计算资源与计算结果精确度会造成影响，因此要进行网格无关性验证来消除网格数量的差异对计算结果的影响。对上述带气夹模型建立结构化网格，模型左右两侧边界条件设置为压力出口，进气口边界条件设置为速度入口，其余面设置为壁面边界条件。在主缆内气体速度为 0.139 m/s 的条件下，选取 4 种不同尺寸的网格系统，使得网格数量分别为：27512、55236、108504 与 234960。图 5 为不同网格数量下主缆进出口压力差的变化情况，横坐标表示网格数量，纵坐标表示进口和出口的压力差值 ΔP 。从图中可以看出，随着网格数量的增加，进出口压差的数值先是逐渐增大，然后趋于平缓。当网格数量为 108504 个（图中用红色虚线标出）时，其进出口压差的数值和网格数量为 234960 个时的压差数值较为接近，二者的进出口压力差值相差不到 1%，因此模拟中使用的网格数量为 108504。

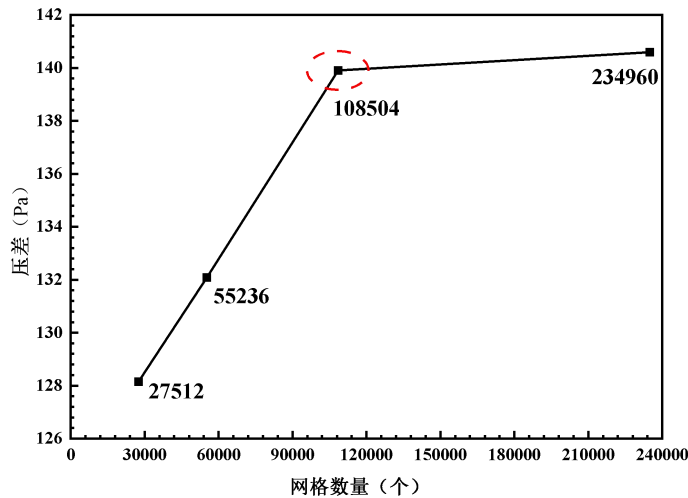


图 5 网格考核结果

3.2 模型验证

本文主要考虑的是多孔介质中的强制对流问题，选取 Liu 等人^[24]的管道内强制对流模型的解析解并与其结果进行对比，以验证所用数值模拟模型的准确性。选取宽为 0.01 m ，长为 0.05 m 的矩形计算域。对进出口分别设置速度入口和压力出口，其他边设置为壁面。空气密度为 1.225 kg/m^3 ，黏度为 $1.7894 \times 10^{-5} \text{ kg/(m s)}$ ，来流速度设置为 1 m/s 。针对不同孔隙密度，对流体经过多孔介质的速度进行计算并无量纲化，结果如图 6 所示。图中展示出不同孔隙率速度分布的解析解与模拟值对比，可以看出模拟结果曲线与论文中解析解曲线趋势基本相同。因此验证了本文中使用的数值模拟结果的准确性。

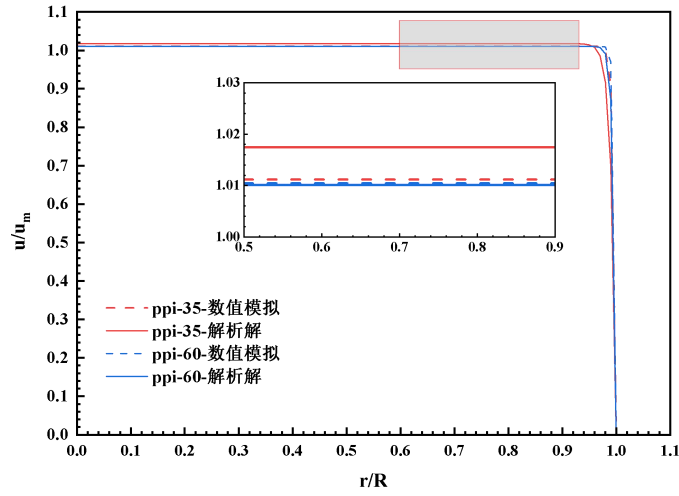


图 6 模型验证结果

为了验证轴向流动模型的正确性，本文与 Tu 等^[14]的实验数据进行了对比。选取直径为 0.4332 m，高 6 m 的圆柱形计算区域。空气密度为 1.225 kg/m^3 ，粘度为 $1.789 \times 10^{-5} \text{ kg/(m s)}$ ，孔隙率设置为 19.8%，针对 0.02 m/s，0.03 m/s，0.04 m/s，0.05 m/s，0.06 m/s 不同物理速度进行数值模拟，数值模拟结果与实验数据对比结果如图 7 所示，可以发现数值解与实验解趋势相同。与实验结果相比，平均相差 7.9%，因此验证了将主缆内轴向流动视为当量直径圆管内的流动时可靠的。

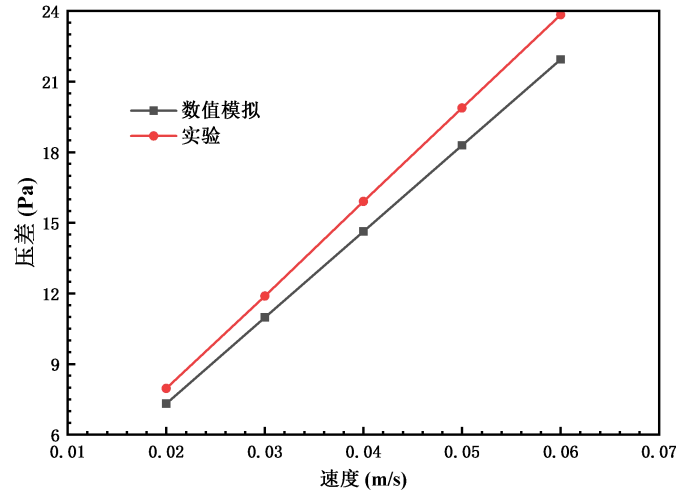


图 7 数值模拟结果与实验结果对比

4 结果与讨论

4.1 除湿过程中主缆内流动及阻力特性研究

孔隙的分布会影响多孔介质内的流动，本文利用固定网格的方法，对不同钢丝束区域赋予不同的孔隙率以及多孔介质阻力参数，可以准确划分松散区与紧束区边界。在温

度 298.15 K、相对湿度 30%、主缆内气体速度 0.125 m/s 的条件下，对主缆内流动特性进行数值模拟研究。图 8 给出了 $z=200$ 处主缆截面速度分布云图，从图中可以看出，主缆截面速度分布不均匀，当孔隙率越大时，其速度越大，松散区速度与紧束区相差 64.8%。这是因为松散区孔隙率较大，更多气体从最外层松散态区域流过，导致中间紧束区气体流量减少，速度降低。主缆内中心处的速度降低，也会导致主缆中心水分较难除去。

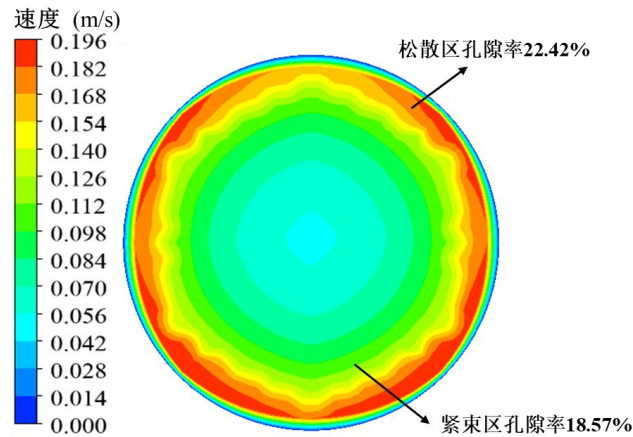


图 8 $z=200$ 处主缆截面速度分布

入口处中心在 $z=0.5$ m，气夹在 0.3-0.5 处。对于主缆内部多孔介质区域轴向流动进行研究，选取 0.083 m/s、0.097 m/s、0.111 m/s、0.125 m/s、0.139 m/s 不同入口速度，研究其主缆内紧束区速度分布， $x=0$ ， $y=200$ 处轴向速度分布结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出，主缆内轴向速度从入口中心处到气夹两侧主缆处，速度逐渐增大，且气夹所覆盖主缆处速度明显小于两侧主缆内速度，因为当气体从入口进入气夹并充满气夹后，由于紧束区孔隙率小，阻力大，仅有少量气流进入气夹所覆盖的主缆内部，大部分气流从气夹流入两侧主缆之后，再进入主缆内部。

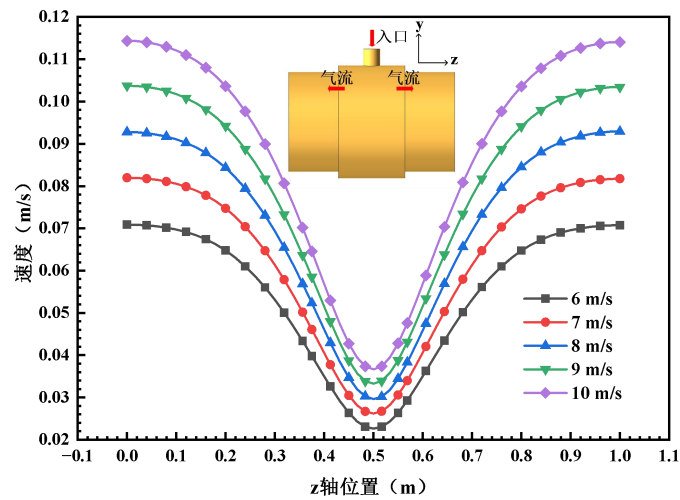


图 9 不同入口速度下轴向速度分布

4.2 添加水分对除湿过程的影响

在主缆内流体速度为 0.125 m/s 以及通入的湿空气温度为 298.15 K, 相对湿度为 30% 条件下, 对添加液态水与不添加液态水除湿过程进行数值模拟, 质量分数随时间的变化对比如图 10 所示。从图中可以看出, 当不添加液态水时, 主缆内水蒸气质量分数迅速减少, 除湿过程所需时间极短, 而加入液态水后, 主缆内水蒸气质量分数先增加, 后逐渐减少 (如图 10 中放大图所示) 除湿过程所需要的时间较长。这是因为在加入液态后, 不断有液态水蒸发为水蒸气, 此时未有因此主缆内水蒸气质量会先上升, 由于进入主缆内的湿空气相对湿度较低, 可以吸收水蒸气, 形成饱和和水蒸气向外排出, 伴随着湿度较低的空气不断吸收水蒸气的过程, 使得主缆内部相对湿度降低。添加水分与不添加水分两者除湿过程所需时间相差 95.6%, 这也说明添加水分可以更好的还原主缆内部除湿过程。

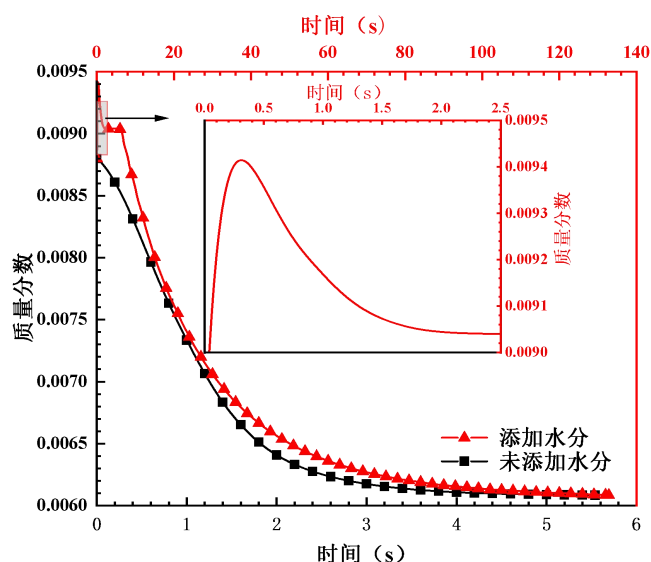


图 10 水蒸气质量分数随时间的变化

图 11 为 $z=200$ 处主缆截面添加水分时主缆截面的质量分数云图, 从 15 s 的云图中可以看出水蒸气质量分数相对于水蒸气质量分数初始值 0.0088 有所增加 (中心部分颜色加深), 这是由于在前期由于水分的蒸发逐渐导致水蒸气质量分数升高。从 35 s 的云图中可以看出, 主缆中心部分颜色逐渐变浅, 这是因为在水分蒸发量逐渐减小, 随着相对湿度较低的湿空气不断吸收水蒸气, 水蒸气质量分数不断减少。从图中还可以看出, 除湿过程存在一定的非均匀性, 由于松散区孔隙率较大, 湿空气先进入松散区, 再逐渐进入紧束区。从 15 s-45 s 的云图中可以看出, 越到除湿后期, 最难除湿的区域位于主缆紧束区中心位置, 其水蒸气质量分数较高, 这是由于紧束区孔隙率小, 阻力较大, 气流难以进入而无法除湿。

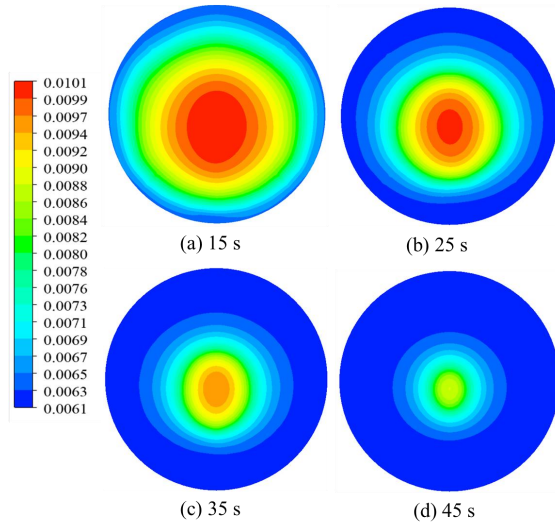


图 11 $z=200$ 处主缆截面添加水分后水蒸气质量分数云图

4.3 不同流速对除湿过程的影响

为研究入口来流速度对除湿过程的影响，在通入湿空气温度为 298.15 K，相对湿度为 30% 的条件下，改变主缆内流体速度，分别取速度为 0.083 m/s、0.097 m/s、0.111 m/s、0.125 m/s、0.139 m/s 进行数值模拟。不同速度下含水量的变化如图 12 所示，从图中可以看出，速度越大，含水量蒸发完成需要的时间就越少。同样，从图 13 水蒸气质量分

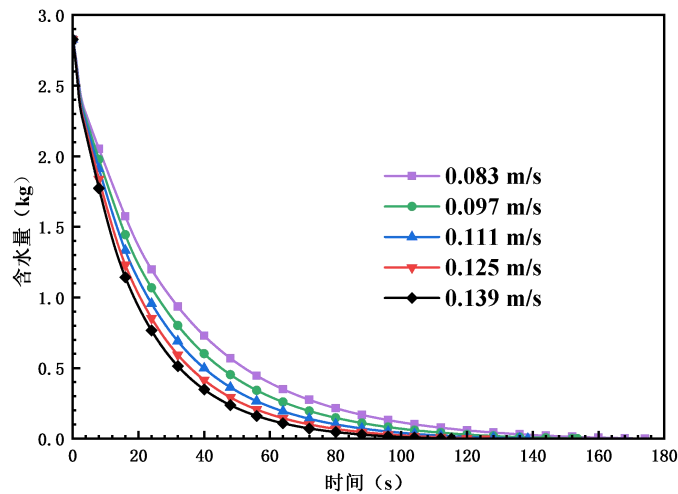


图 12 不同速度下含水量随时间的变化

数变化图中可以看出，在除湿刚开始时，水蒸气质量伴随着水变为水蒸气而增加，当速度增加时，水蒸气的质量分数减少所需的时间也在逐渐缩短，来流速度为 10 m/s 比 6 m/s 除湿完成的时间缩短了 32.5%，但其阻力增加 47.45%。除此之外，从图 12 与 13 也可以看出，同一时间下，当速度越大时，主缆中的水分与水蒸气的质量分数则越小。这是因为入口流速增大，湿空气气流流量增大，湿空气带走更多的水分，强化了气液两相之

间的传质。

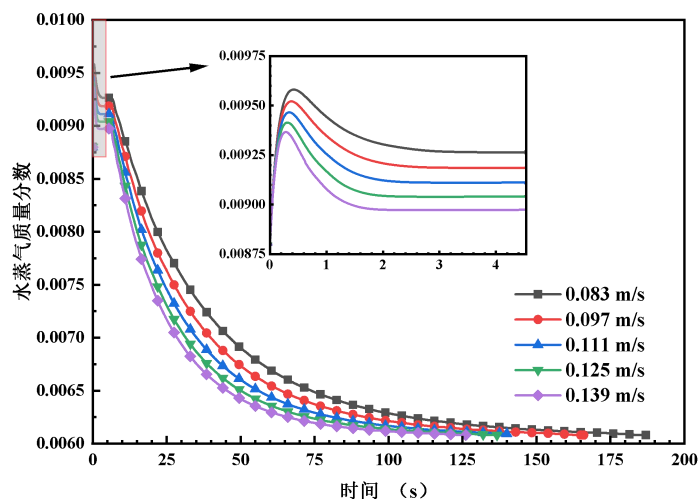


图 13 不同速度下水蒸气质量分数随时间变化情况

5 结论

本文利用多孔介质模型首先对主缆内流动特性进行了研究,在流动特性研究基础上,对主缆内除湿过程中的气液两相传质部分展开了分析,根据主缆内部是否添加液态水,分析了添加液态水对除湿过程的影响;在考虑含有水分的情况下,研究了湿空气不同入口流速对除湿状况的影响。主要结论如下:

(1) 主缆截面流动呈现非均匀性,孔隙率越大,速度也越大。在主缆内部,松散区孔隙率大于紧束区,更多气体从孔隙率较大的松散区流过,其速度也就大于紧束区速度,松散区平均速度与紧束区相差 64.8%。紧束区速度较小,是较难除湿的区域。

(2) 与不添加水分模型相比,添加水分模型可以更好的还原除湿过程,两者除湿过程所需时间相差 95.82%。在有水分的情况下,水分蒸发为水蒸气,水蒸气质量分数增加;当水分蒸发完成时,由于进入主缆内的湿空气相对湿度较低,不断吸收水蒸气,使得水蒸气质量分数减少,达到除湿的目的。

(3) 在考虑添加水分模型的基础上,分别选取速度为 0.083 m/s、0.097 m/s、0.111 m/s、0.125 m/s、0.139 m/s 进行数值模拟,研究来流速度对除湿状况的影响。随着流速的增大,水分蒸发所需的时间越短;且在同一时刻下,速度越大,所含有的含水量以及水蒸气质量分数越少。来流速度为 0.139 m/s 比 0.125 m/s 除湿完成的时间缩短了 33.8%,阻力增加了 47.45%。

参考文献

- [1] Ostenfeld K H. Evolution of suspension bridges[J]. Hormig. Y Acero, 2019, 70(289): 103-113.
- [2] Defraeye T. Advanced computational modelling for drying processes – A review[J]. Applied Energy, 2014, 131: 323-344.
- [3] Yang Y, Fahmy M F M, Guan S, et al. Properties and applications of FRP cable on long-span cable-supported bridges: A review[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 190: 107934.

- [4] Zhang M, Huang S, Li P, et al. Application of dehumidification as anti-corrosion technology on suspension bridges: A review[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 199.
- [5] 高有德. 悬索桥主缆除湿控制系统[J]. *中国交通信息化*, 2021, No.261(09): 139-142.
- [6] Jiang C, Wu C, Jiang X. Experimental study on fatigue performance of corroded high-strength steel wires used in bridges[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 187: 681-690.
- [7] Korpela T, Kuosa M, Sarvelainen H, et al. Waste heat recovery potential in residential apartment buildings in Finland's Kymenlaakso region by using mechanical exhaust air ventilation and heat pumps[J]. *International Journal of Thermofluids*, 2022, 13.
- [8] Xue S, Shen R, Chen W, et al. The corrosion-fatigue measurement test of the Zn-Al alloy coated steel wire[J]. *Structures*, 2020, 27: 1195-1201.
- [9] Chen W, Shen R L, Que M, et al. New dehumidification system design and dehumidification test for the main cable of suspension bridge[J]. *JOURNAL OF CIVIL STRUCTURAL HEALTH MONITORING*, 2021, 11(5): 1321-1335.
- [10] Bloomstine M, Sorensen O, Thomsen J. Main Cable Corrosion Protection by Dehumidification[J]. *IABSE Symposium Report*, 2006: 1-8.
- [11] 黄军军. 悬索桥主缆防腐除湿系统施工技术探讨[J]. *交通世界*, 2021, No.593(35): 92-94.
- [12] 赖嘉华, 朱军, 潘晓惠, 等. 悬索桥主缆除湿防腐一体化技术[C]. *中国公路学会桥梁和结构工程分会 2017 年全国桥梁学术会议 论文集*, 2017: 964-968.
- [13] 魏子杰, 缪小平, 隋鲁彦. 悬索桥主缆干燥空气除湿法流动阻力的试验研究[J]. *中外公路*, 2015, 35(01): 198-203.
- [14] Tu Z, Peng F, Wei Z, et al. Simplified Calculation of Flow Resistance of Suspension Bridge Main Cable Dehumidification System[J]. *Fluid Dynamics & Materials Processing*, 2021, 17(5): 1195-1211.
- [15] 姚志安, 康壮苏, 倪雅, 等. 不同钢丝堆积态下悬索桥主缆除湿性能[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(09): 3807-3813.
- [16] Jia D Y, Sui L Y, He M L. Experimental Study on Mass Transfer Coefficient of Dry Air in Main Cable of Suspension Bridge[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 461: 151-154.
- [17] 魏子杰, 彭福胜, 缪小平, 等. 悬索桥主缆通风除湿数值计算及实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2016, 37(12): 2495-2501.
- [18] Beabes S, Faust D, Cocksedge C: Suspension bridge main cable dehumidification – an active system for cable preservation, 2015: 3-18.
- [19] Zheng Z-J, Yang C, Xu Y, et al. Effect of metal foam with two-dimensional porosity gradient on melting behavior in a rectangular cavity[J]. *Renewable Energy*, 2021, 172: 802-815.
- [20] Das A, Das R S, Das K. Numerical analysis of liquid desiccant dehumidification system with novel trapezoidal baffled surface[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2023, 145: 457-466.
- [21] 李鑫. 多孔介质模型在散热器数值模拟中的应用[J]. *区域供热*, 2022, No.220(05): 136-141.
- [22] Thorpe G R. The application of computational fluid dynamics codes to simulate heat and moisture transfer in stored grains[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2008, 44(1): 21-31.
- [23] Ma H, Cai L, Si F, et al. Exploratory research on annular-arranged moist media to improve cooling

capacity of natural draft dry cooling tower and thermo-flow characteristics of its radiators[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 172: 121123.

- [24] Lu W, Zhao C Y, Tassou S A. Thermal analysis on metal-foam filled heat exchangers. Part I: Metal-foam filled pipes[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(15-16): 2751-2761.

室内多孔织物热湿耦合下甲醛传质特性

卢溜, 杨肖虎, 周晓骏

(西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

(Tel: 13201622059, Email: xiaohuyang@xjtu.edu.cn)

摘要: 室内多孔织物如窗帘、寝具及地毯等因高承载率及大比表面积对挥发性有机化合物 VOCs 存在较强的吸附作用, 由其脱附形成的二次源效应会加剧室内空气污染并延长污染周期。本文通过对公共建筑室内纤维织物内部的湿组分相态进行细化分析, 构建多孔纤维织物热湿耦合计算模型, 得到多相态湿组分体积分数。分析了织物承载率、织物类型、温湿度等因素对室内 VOC 传质特性的影响机制, 对指导室内空气污染的控制、保障人体的健康安全提供理论支撑。

关键词: 挥发性有机化合物; 多孔织物; 室内环境; 热湿耦合; 传质特性

0 前言

人们一生中 90% 以上的时间都在室内度过^[1], 因此室内空气质量对保持身体健康至关重要。当长期接触浓度超过一定水平的挥发性气体时, 这些气体可通过口服、吸入和皮肤穿透进入人体, 对眼睛及呼吸道造成刺激。长期接触还会损害中枢神经系统, 导致疲劳、喉咙痛、皮肤炎症等症状和其他健康并发症, 特别是对慢性阻塞性肺疾病患者、儿童和老年人等易感人群^[2]。

尽管存在这些风险, 但多孔材料如人造板家具和织物被广泛应用于建筑中, 以满足日常需求和提高美学吸引力^[3]。人造板材和家具是室内 VOCs 的主要来源, 通常采用防潮涂料处理, 并覆盖密集的贴面, 其会导致室内产生的 VOCs 的产生, 而织物具有多孔吸附性能, 使其对室内热湿变化更加敏感, 延长室内 VOC 污染期^[4]。室内 VOCs 源和汇对 VOCs 分子的释放和吸附, 使室内 VOC 分子的迁移机制更加复杂, 需要考虑吸湿/放湿和水分扩散的机理到包括液态水的毛细芯吸收, 以及冷凝、蒸发等各种复杂现象和机理的综合。此外, Esparza 等人^[5]证明湿织物具有优异的热性能, 但温度的变化会破坏织物的湿组分结构。这些复杂性增加了预测和评估室内 VOC 浓度的难度。

现有对家具的研究多集中在结构相对简单的建筑材料上且绝大多数是分别对温度和相对湿度的影响进行分析^[5, 6]或者通过长时间实验获得其迁移规律^[7, 8], 如木质桌椅、散热器、室内涂料等, 对织物等柔性材料 VOC 汇特性的研究相对较少。因此, 本文旨在提出一种新的织物 VOC 传质特性参数优化方法, 构建动态湿热环境下室内 VOC 传质模型, 阐明室内湿热环境下织物 VOC 动态源汇特性规律。

1 研究方法

1.1 模型简化

棉、丝、聚酯织物广泛用于建筑室内装饰材料（如地毯、挂毯、窗帘）和日常生活用品（如床罩、睡衣）。这些织物由三个阶段组成：固体（纱线纤维），液体（液态水）和气体（水蒸气）。为了建立更准确和通用的纤维织物热、湿、传质模型，本研究进一步将织物内部湿组分细化为纱线隙中的液态水和水蒸气以及纤维隙中的液态水和水蒸气，如图 1 所示。由于本文旨在数值模拟结果中获取室内 VOC（甲醛）织物热湿环境下迁移机制，为了计算成本最小化，将模型合理简化为一维进行仿真计算，并将孔隙率附载在控制方程中。假设室内空气混合均匀，温度分布均匀，没有人为干扰，织物的两个外表面是对称的，对称轴可以认为是绝热的绝对质量边界。

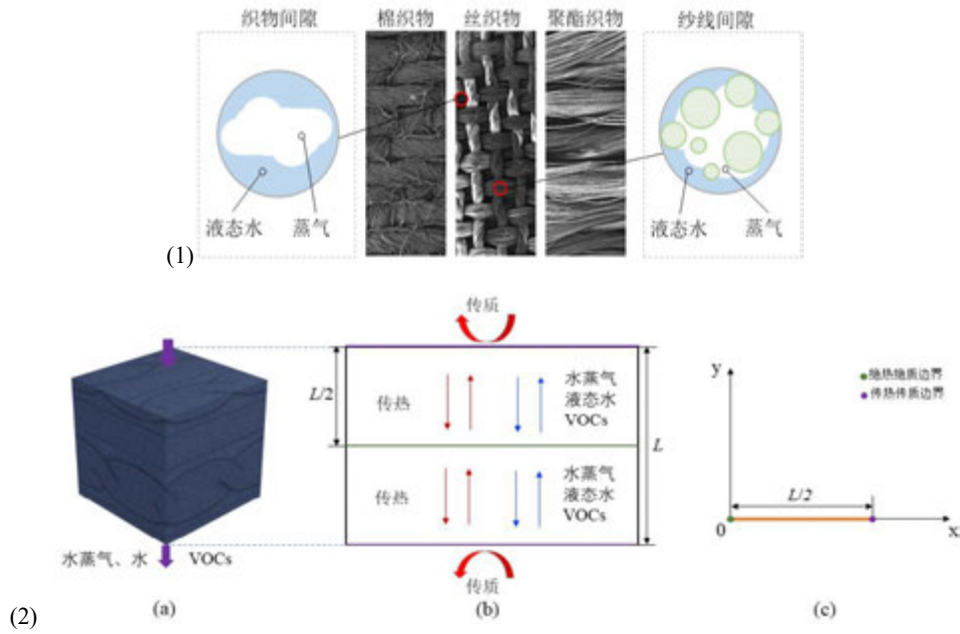


图 1 研究对象湿成分分布和模型简化，(a)织物单元，(b)平面传热传质示意图，(c)简化模型

1.2 控制方程

根据织物的实际特性，作如下假设：

- (1) 纱线均匀，热学和物理性能保持不变。
- (2) 有机纤维因含水量变化而产生的几何变形可以忽略不计。
- (3) 织物内部满足局部热平衡，即织物内部各点的温度是时间和空间的函数，与其状态（固体、液体、气体）无关。
- (4) 认为室内多孔纤维的内部孔隙呈线性分布。
- (5) 室内多孔织物各相流体的惯性力可以忽略。
- (6) 织物的热、湿和传质是一维发生的。

水蒸气质量方程^[9]：

$$\varepsilon_a \frac{\partial C_v}{\partial t} + w_1 \cdot \varepsilon_f \frac{\partial C_f}{\partial t} - h_{mw} \cdot S_v (C_e - C_a) = \frac{D_v \cdot \varepsilon_a}{\tau_a} \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中， ε_a 和 ε_f 分别为织物缝隙中水蒸气和织物纤维的体积分数； C_v 、 C_f 、 C_e 和 C_a

分别为织物缝隙中水蒸气的浓度、纤维的含湿量、环境饱和和空气中 VOC 浓度； w_1 和 w_2 分别为织物纤维吸附的水蒸气和液态水的比例； h_{mw} 为水分传递系数； S_v 为单位体积的蒸发表面积； D_v 为织物的水汽扩散系数； τ_a 为织物空间水汽扩散的修正系数。

液相水的质量方程式^[9, 10]：

$$\rho_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial t} + w_2 \cdot \varepsilon_f \frac{\partial C_f}{\partial t} - h_{mw} \cdot S_v (C_e - C_a) = \frac{D_l \cdot \rho_l}{\tau_l} \frac{\partial^2 \varepsilon_l}{\partial x^2} + a_l \cdot \rho_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial x} \quad (2)$$

$$\begin{cases} \varepsilon_l + \varepsilon_a = 1 - \varepsilon_f = \varepsilon \\ w_1 = 1 - w_2 \end{cases} \quad (3)$$

式中， ρ_l 为液态水密度； ε_l 为织物间隙中液态水的体积分数； D_l 为织物中水的扩散系数； τ_l 是织物间隙中液态水扩散的修正系数； a_l 为织物的转水系数。

能量守恒方程式^[9]：

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = K_{mix} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \varepsilon_a \cdot \lambda \cdot h_{mw} \cdot S_v (C_e - C_a) + (w_1 \cdot \lambda_a \cdot \varepsilon_f + w_2 \cdot \lambda_l \cdot \varepsilon_f) \frac{\partial C_f}{\partial t} \quad (4)$$

式中， K_{mix} 为织物导热系数； λ ， λ_a 和 λ_l 分别为蒸发潜热、水蒸气和液态水在纤维表面吸收热量。

室内环境中 VOC 传质控制方程：

$$V \frac{\partial C_a}{\partial t} = A_b \cdot m + 2A_f \cdot b_o - N \cdot V (C_a - C_0) \quad (5)$$

式中 V 为建筑体积； A_b 为建筑材料表面积； m 为建筑材料 VOC 排放率； b_o 为建筑材料边界 VOC 排放率； C_0 为建筑材料边界 VOC 排放率。

纤维织物内部 VOC 传质控制方程：

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad (6)$$

式中， C_m 为织物 VOC 浓度； D_m 为织物的表现有效扩散系数。

结合式-，构建织物的热湿耦合传递模型和 VOC 输运模型，预测棉织物、真丝织物和聚酯织物三种织物的室内甲醛吸收/解吸特性和室内浓度变化。

1.3 材料及特性参数

1.3.1 材料参数

织物具有多孔结构，容易受到内部自然对流、水分蒸发等现象的影响。然而，每种材料的微观结构是不同的。实验结果如表 1 所示为真丝、棉、聚酯织物的特征参数。

表 1 织物材料参数

参数	值		
	棉织物	丝织物	聚酯织物
孔隙率 ε	0.723	0.713	0.649
密度 ρ_m (kg·m ⁻³)	407	354	482

导热系数 K_{mix} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.071	0.052	0.084
容积热容量 C_{vf} ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1.86×10^6	1.37×10^6	1.85×10^6

1.3.2 室内甲醛释放率 m

通常情况下，新房装修和家具安装完成后，建筑材料中的 VOC 会逐渐释放，直到室内 VOC 浓度达到一定的低水平，这通常需要较长的时间。因此，研究新建房屋内 VOC 浓度的变化必须考虑排放率的影响，排放率随室内湿热环境和时间的变化而变化。针对这一问题，本研究引入了传质傅里叶数的计算，建筑材料的甲醛释放率可采用 Xiong 等人^[11]提出的公式计算。该公式使用建筑材料扩散系数、分配系数、初始排放浓度、傅里叶数进行计算，表示为：

$$m(t) = E_1 \cdot T_e^{0.75} \cdot \exp(E_2 \cdot \varphi_e - \frac{E_3}{T_e} - 2.36Fo_m) \quad (7)$$

式中， E_1 、 E_2 和 E_3 为常数，分别为 1.48×10^{11} 、2.78、 7.45×10^3 ； T_e 和 φ_e 分别为环境温度和相对湿度； Fo_m 为传质的傅里叶数。

1.3.3 织物扩散系数 D_e

在假设分子扩散占主导地位的基础上，Deng 等人^[12]在假设分子扩散占主导地位的基础上推导出与实验数据相符的新的扩散系数 D_e 的相关公式，如式。图 2 的拟合结果非常吻合，棉、丝、聚酯面料的 COD 拟合值分别为 0.99065、0.97329、0.99815。

$$\frac{D_e}{T^{1.25}} = B_1 \cdot \exp \frac{B_2}{T}, D_m = \frac{D_e}{K_m} \quad (8)$$

式中， K_m 为织物 VOC 分配系数， D_e 为织物的有效扩散系数， B_1 和 B_2 分别为指定 VOC 和材料的常数， D_m 为多孔单一传质介质的扩散系数， T 为环境温度。

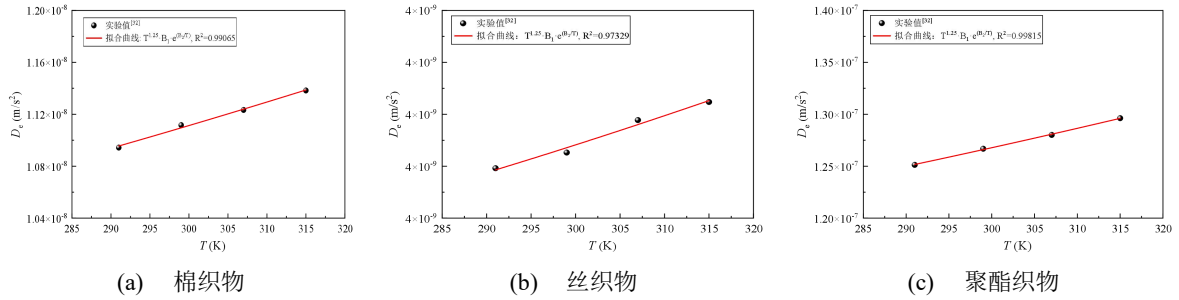


图 2 织物有效扩散系数的拟合验证

1.3.4 织物分配系数修正 K_m

织物的累积孔体积在宏观孔面积上呈明显的上升趋势，但在微观孔面积上缓慢^[13]，其微观孔隙中的传质阻力大于宏观孔隙中的传质阻力。因此，在织物的整个传质过程中，可以忽略微观孔隙中的传质。微观孔隙分布在织物纱线上，气体分子在纱壁和织物孔隙（宏观孔隙）中的吸附势能较弱，可以认为织物缝隙中的水蒸气与室内空气中的水蒸气是一致的^[12]。综上所述，织物孔径大，势能场弱，分子距离比大，气体分子间作用力的范德华力弱。因此，织物中 VOC 的分配系数 K 仅反映了纤维骨架和液态水对 VOC 分子的吸附。基于式^[13]，从湿组分 VOC 分子吸附项的水分回收率中减去不吸附 VOC 分

子的湿组分的质量与织物密度之比，即织物中水蒸气的质量与织物密度之比，如式。将三种织物的特征参数值代入计算，分别得到棉、丝、聚酯织物的修正分配系数表达式。

$$K_m = P_1 \cdot T^{0.5} \cdot e^{\left(\frac{P_2}{T}\right)} + \frac{\rho_m}{\rho_w} (W - W_{ref}) K_w \quad (9)$$

$$K_m = P_1 \cdot T^{0.5} \cdot \exp\left(\frac{P_2}{T}\right) + \frac{\rho_m}{\rho_w} (W - W_{ref} - \left(\frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_{a-ref}) \cdot A \cdot \rho_{air} + (w_1 - w_{1-ref}) \cdot \varepsilon \cdot A \cdot \rho_{air}}{\rho_m}\right)) K_w \quad (10)$$

其中， P_1 和 P_2 分别为恒定的大气相对湿度下 VOC 和物质的常数； ρ_m 、 ρ_{air} 和 ρ_w 分别为织物密度、室内空气密度和织物密度； W 为织物在参考温度下的平衡回潮率； W_{ref} 为织物在参考温度条件下的平衡回潮率； K_m 和 K_w 分别为织物的 VOC 分配系数和化合物的水气分配系数； ε_{a-ref} 为标准温度条件下织物空隙中水蒸气的体积百分比； w_{1-ref} 为参考温度条件下织物纤维吸附水蒸气的比例。

1.4 边界条件

由于织物的两侧同时暴露在室内空气中，因此可以认为多孔织物的两个外侧的室内热湿参数差异极小。为了提高计算效率，本研究只模拟织物沿厚度方向的一半长度。因此，织物沿厚度方向的中点代表绝热、绝湿、绝质边界。在实际室内环境中，模型的第二边界可以考虑为式中所示的对流边界条件。由于室内气流场的运动导致室内织物表面形成的气流速度。

$$\begin{aligned} \frac{D_a}{\tau_a} \frac{\partial(\varepsilon_a C_a)}{\partial x} &= -h_m (C_a - C_{ab}), \quad \frac{D_l(\varepsilon_l)}{\tau_l} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l)}{\partial x} = -h_{mw} (C_e - C_{ab}) \\ K_{mix} \frac{\partial T}{\partial x} &= -h_T (T - T_e) - h_{mw} \cdot \lambda (C_e - C_{ab}), \quad -D_m \cdot \nabla C_m = h_m \left(\frac{C_m}{K} - C_a\right) \end{aligned} \quad (11)$$

1.5 模拟方法

采用 COMSOL Multiphysics6.0 软件对控制方程进行求解，采用简化的计算模型，同时考虑了初始条件和边界条件。采用有限体积法对连续方程、动量方程和能量方程进行离散化。为保证精度，对方程采用严格的收敛准则（ 10^{-5} ）。

2 模型验证

2.1 网格和步长独立验证

分别验证三组网格数量（网格 1（4）、网格 2（15）和网格 3（100））和三个不同的时间步长（360 s、1200 s 和 6000 s）。结果表明，三种网格类型之间的传热、湿度传递和传质计算值差异可以忽略不计，曲线几乎重合。同样，时间独立性测试使用时间步长为 1200 s 和 6000 s 的模拟结果之间的差异小于 0.02%。因此，选择时间步长为 1200 s 和网格 2（15）进行后续的数值模拟。这一决定是为了减少计算负担，同时确保模型的准确性，符合公认的学术规范和标准。

2.2 相关参数验证

为了验证模型的正确性，本研究采用室内温度为 26°C，将 K 的模拟值与 Zhou 等人^[13]的实验数据进行对比，采用温度为 26°C，相对湿度为 22%、35%、55%、75%，以及室内相对湿度为 55%时干球温度为 18°C、26°C、34°C、42°C等多种室内条件。如图 3

所示，仿真结果表明， K 模型的数值与实验值的相对误差在 $\pm 15\%$ 的范围内^[14]，误差来源于数值模拟中不可避免的理论模型误差，在构建控制方程前提出假设条件。但是这个模型可以被认为适用的，其误差范围符合公认的学术规范和标准^[14]。

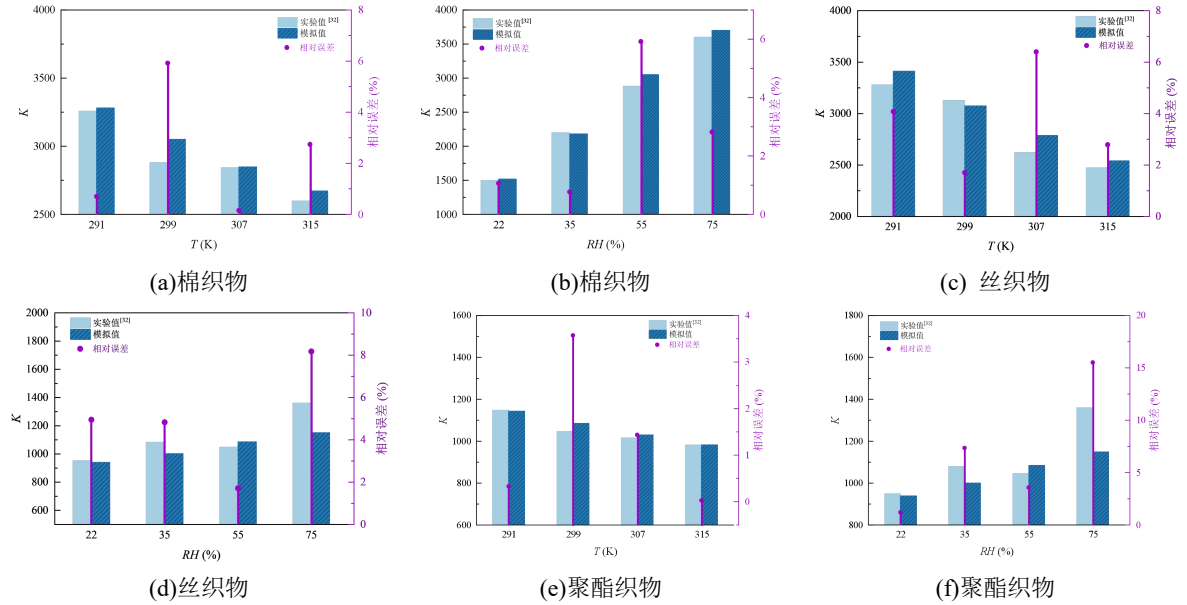


图 3 织物中 K 值的实验值与模拟值的相对误差

3 结果与讨论

3.1 多孔织物中温度分布

室内多孔纤维织物的温度对于室内 VOC 传质规律影响至关重要，其会随着室内温度的变化而变化。但由于其自身材料热阻的存在，热量传递再同一时刻会存在滞后。为了更加清晰看出多孔纤维织物的温度与室内温度的规律和差别，将室内温度的变化设置为 $8 \cdot \sin(3.14 \cdot t / 43200) + 299$ 。如图 4 所示，在升温阶段，织物内部温度低于环境温度；在室内温度下降时，织物内部温度高于环境温度。室内温度下降之时室内 VOC 的二次源污染相比升温阶段更为严重。而传热传质边界与绝热绝质边界的同一 x 轴温度相同，在不同 x 轴方向的热传递存在梯度。

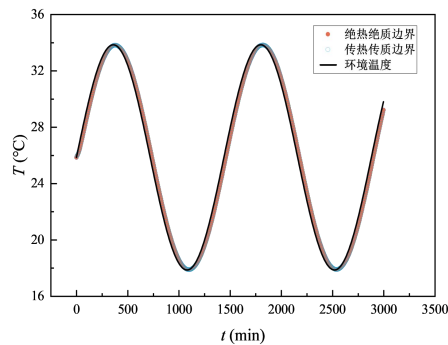


图 4 动态正弦温度变化下多孔织物传热传质边界、绝热绝质边界温度和室温

3.2 温度对不同织物湿成分分布的影响

选取室内环境中常用的三种织物，即棉、丝、聚酯进行数值模拟，从而确定在不同

的稳态温度下织物中四种湿成分的体积分数。结果表明，在不同的稳态温度下，三种纤维中湿组分的体积分数不同，特别是在室内相对湿度为 60%和室内温度为 18℃、26℃和 32℃时。研究了在相同室内相对湿度条件下，室内干球温度对织物缝隙中液态水体积分数的影响。结果表明:随着内部干球温度的升高，棉织物缝隙中液态水的体积分数减小;例如，在室内干球温度为 18℃、26℃和 32℃时，棉织物缝隙中液态水的体积分数分别为 12.72%、11.95%和 11.07%。观察到的现象可以归因于织物暴露在室内环境中，这使得织物内部的温度通过传热和传导发生变化，直到达到稳定状态。随着织物内部温度的升高，更多的液态水在织物间隙中挥发，导致织物间隙中液态水的体积分数随着温度的升高而降低。织物间隙中水蒸气的体积分数由式计算。随着室内温度的升高，织物的有限空间导致织物间隙中液态水的体积分数降低，而织物间隙中水蒸气的总含量随着纤维中体积比例的增大而增加。在不稳定过程中，纱线通过自身结构的浓度差和气孔获得织物间隙中的水蒸气和液态水，导致纱线间隙中液态水和水蒸气的形成。纱线间隙中液态水和水蒸气的分布与织物间隙中观察到的相似。根据液态水在棉、丝、聚酯织物中的体积分数，由表 2 可以看出，棉织物对温度干扰的抵抗能力最弱，其次是丝织物，其次是聚酯织物。

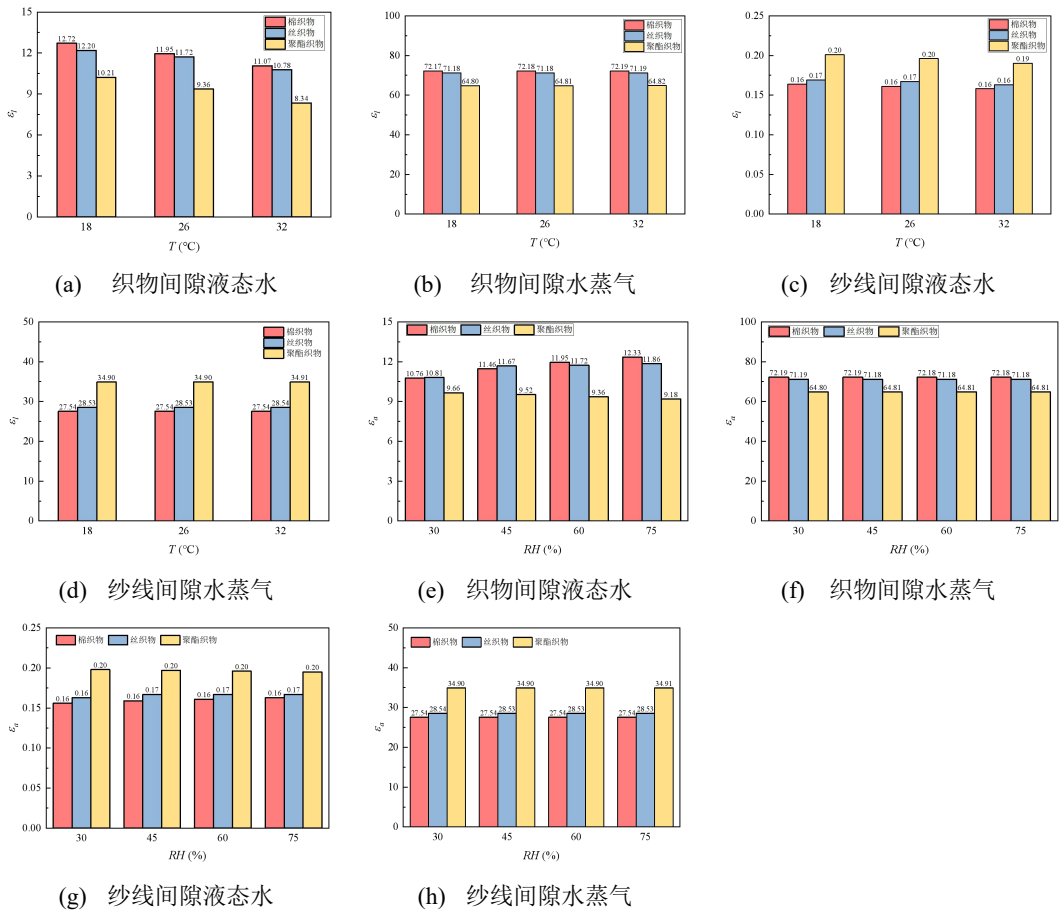


图 5 不同室内温度下织物湿组分体积分数及不同相对湿度下织物湿组分体积分数

3.3 湿度对不同织物湿成分分布的影响

为了研究不同相对湿度环境下棉、丝、聚酯织物中湿组分的分布，通过数值模拟得到了相对湿度为 30%、45%、60%、75% 时织物中四种湿组分的体积分数，如图 5(e)~(h) 所示。在相同温度条件下，织物缝隙中液态水的体积分数随室内相对湿度的增加而增加。其中，织物缝隙中液态水体积分数随相对湿度的增加而增加 15%，但随着相对湿度的增加，织物缝隙中液态水体积分数的增长趋势放缓。这种现象可以归因于高相对湿度下空气中的水分子增加，而织物内部的浓度较低。这导致高浓度向低浓度运动，导致水分子积聚，在织物内部形成液态水。由式可知，织物缝隙中的总水蒸气含量减小，但仍占纤维中最大的体积比例。根据棉、丝、聚酯织物中液态水体积分数的大小和变化趋势，由表 2 可以看出，棉织物的吸湿性更强，因此相对于丝、聚酯织物受相对湿度变化的影响更大。相反，聚酯织物受相对湿度变化的影响最小。

表 2 三种织物在不同温度和湿度下液态水体积分数的差异

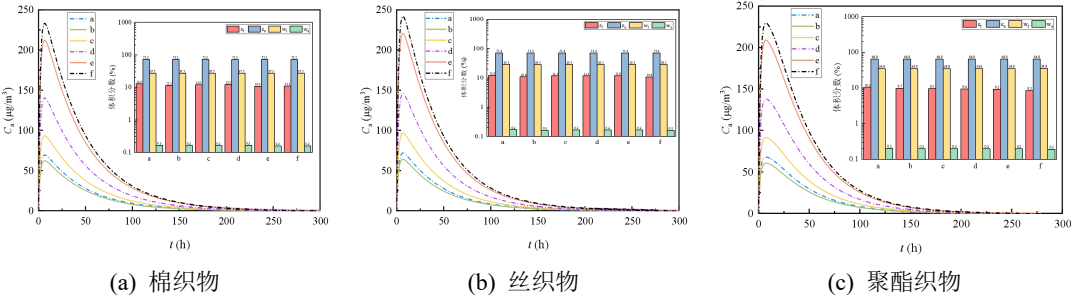
织物种类	$ \varepsilon_{L-T18}-\varepsilon_{L-T18} $	$ \varepsilon_{L-T26}-\varepsilon_{L-T32} $	$ \varepsilon_{L-RH30}-\varepsilon_{L-RH45} $	$ \varepsilon_{L-RH45}-\varepsilon_{L-RH60} $	$ \varepsilon_{L-RH60}-\varepsilon_{L-RH75} $
棉织物	0.77	0.88	0.70	0.49	0.38
丝织物	0.45	0.94	0.66	0.05	0.14
聚酯织物	0.85	1.02	0.14	0.24	0.18

3.4 温度和湿度对织物室内甲醛迁移的耦合影响

室内湿热环境利用织物表面的多孔吸水特性，导致 VOC 分子的吸收和释放，从而影响室内 VOC 浓度。通过数值模拟得到静态热、湿环境对棉、丝、聚酯织物室内 VOC 和甲醛浓度的影响，如表 3 和图 6 所示。在室内干球温度恒定的条件下，室内相对湿度的增长会引起室内甲醛浓度升高，棉织物、真丝织物和聚酯织物甲醛浓度升高。相反，在室内相对湿度恒定的情况下，室内干球温度的升高会导致室内甲醛浓度的降低，导致上述织物中的甲醛浓度升高。值得注意的是，与室内空气相比，织物内甲醛浓度的峰值出现在明显滞后之后。此外，室内环境中聚酯织物的存在导致甲醛浓度降低最快。相反，棉、真丝织物的甲醛浓度降至 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，比聚酯织物低约 1.2 倍。

表 3 静态热和湿度条件

工况	a	b	c	d	e	f
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	18	26	26	26	26	32
相对湿度 (%)	60	30	45	60	75	60



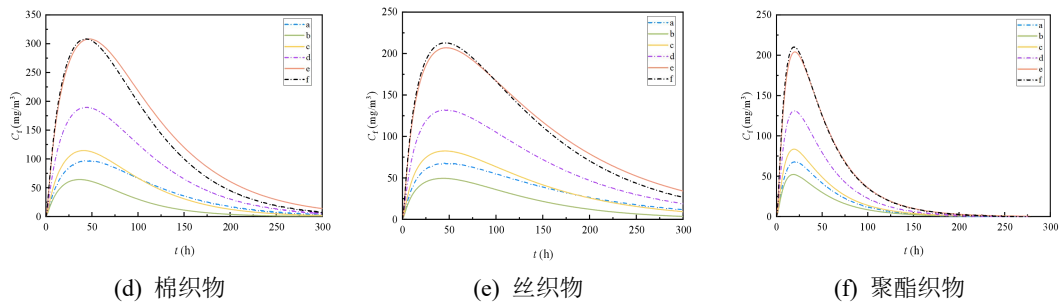


图 6 不同静态热和湿度环境下室内甲醛浓度和织物中的甲醛浓度

3.5 室内织物负荷率对室内甲醛迁移的影响

根据图 7 所示的结果，很明显，在室内环境中没有织物时，VOC 的浓度比有织物时更高。织物在室内的承载率（ L_d ）在 0.5~2 之间时，室内 VOC 浓度降低，无织物时室内 VOCs 浓度最高。其中，棉、丝、聚酯与无面料的 VOC 浓度差值分别为 66.72 ug/m^3 、 52.83 ug/m^3 、 74.60 ug/m^3 。在室内装修完成后，织物充当了 VOC 的载体，为 VOC 分子提供了空间，导致室内 VOCs 浓度随着织物携带率的增加而降低。然而，随着时间的推移，高和低织物承载率的室内 VOCs 浓度差异逐渐减小，并有超过无织物负荷情况下的浓度的趋势。对比不同面料，在相同条件下，聚酯织物面料的室内甲醛浓度最低，而真丝面料因不同织物承载率导致的室内甲醛浓度差异最小。最后，棉织物的甲醛浓度比真丝织物下降得更快。

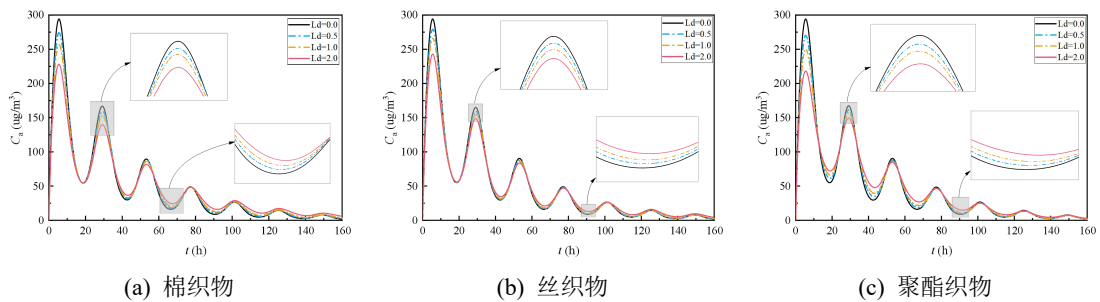


图 7 不同织物承载率下室内甲醛浓度

4 结 论

本研究通过探索棉、丝、聚酯织物湿组分传递规律，系统构建织物热、湿、VOCs 耦合传质模型，为室内环境设计提供了科学指导。

- 1) 提出了一种改进的织物传质特性参数计算方法，以考虑湿组分不同相和热湿耦合效应对 VOCs 迁移的影响。
- 2) 温度从 18°C 上升到 32°C 时，聚酯织物受温度影响最大，其次是棉和真丝织物。而且，棉织物的吸湿性能更强，约为聚酯织物的 2 倍，是真丝织物的 3 倍。
- 3) 棉、丝、聚酯与无面料的 VOC 浓度差值分别为 66.72 ug/m^3 、 52.83 ug/m^3 、 74.60 ug/m^3 。聚酯织物对 VOC 的吸附比棉丝织物弱。

参考文献

- [1] KLEPEIS N E, NELSON W C, OTT W R, et al. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS):

- a resource for assessing exposure to environmental pollutants [J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2001, 11(3): 231-52.
- [2] POLIZZI V, ADAMS A, PICCO A M, et al. Influence of environmental conditions on production of volatiles by *Trichoderma atroviride* in relation with the sick building syndrome [J]. *Building and Environment*, 2011, 46(4): 945-54.
 - [3] ULKER O C, ULKER O, HIZIROGLU S. Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Coated Furniture Units [J]. *Coatings*, 2021, 11(7): 806.
 - [4] WON D, CORSI R L, RYNES M. New indoor carpet as an adsorptive reservoir for volatile organic compounds [J]. *Environmental science & technology*, 2000, 34(19): 4193-8.
 - [5] ESPARZA-LÓPEZ C J, POZO C E-D, AL-OBAIDI K M, et al. Improving the thermal performance of indirect evaporative cooling by using a wet fabric device on a concrete roof in hot and humid climates [J]. *Energies*, 2022, 15(6): 2213.
 - [6] MYERS G E. The effects of temperature and humidity on formaldehyde emission from UF-bonded boards: a literature critique [J]. *Forest Products Journal*, 1985, 35(9): 20-31.
 - [7] LIU Y, ZHOU X, WANG D, et al. A prediction model of VOC partition coefficient in porous building materials based on adsorption potential theory [J]. *Building and Environment*, 2015, 93: 221-33.
 - [8] LIANG W, YANG C, YANG X. Long-term concentrations of volatile organic compounds in a new apartment in Beijing, China [J]. *Building and environment*, 2014, 82: 693-701.
 - [9] ZHU Q Y, XIE M H, YANG J, et al. A fractal model for the coupled heat and mass transfer in porous fibrous media [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(7-8): 1400-9.
 - [10] LU L, XIAO T, YANG X, et al. Refinement and predicting formaldehyde concentrations of indoor fabric: Effects of temperature and humidity [J]. *Chemosphere*, 2023, 342: 140096.
 - [11] XIONG J, ZHANG P, HUANG S, et al. Comprehensive influence of environmental factors on the emission rate of formaldehyde and VOCs in building materials: Correlation development and exposure assessment [J]. *Environmental Research*, 2016, 151: 734-41.
 - [12] DENG Q, YANG X, ZHANG J. Study on a new correlation between diffusion coefficient and temperature in porous building materials [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(12): 2080-3.
 - [13] ZHOU X, DONG X, MA R, et al. Characterizing the partitioning behavior of formaldehyde, benzene and toluene on indoor fabrics: Effects of temperature and humidity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125827.
 - [14] GUO Q, ZHU Y, TANG Y, et al. CFD simulation and experimental verification of the spatial and temporal distributions of the downwash airflow of a quad-rotor agricultural UAV in hover [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2020, 172: 105343.

致密多孔介质内微气泡 CO₂-咸水稳态两相 渗流特性研究

王思佳^{a,b}, 饶中浩^{a,b}, 蒋兰兰^c, 宋永臣^c

^a河北先进储能技术与装备河北省工程研究中心, 能源与环境工程学院, 河北工业大学, 天津, 300401

^b河北工业大学河北省热能科技与能源清洁利用重点实验室, 能源与环境工程学院, 河北工业大学, 天津, 300401

^c大连理工大学海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 中国大连, 116024

王思佳: sijia.wang21@outlook.com Tel:13029440093

摘要: CO₂-咸水相间流体运移过程中相间稳定流动, 气液非平衡态等传质过程在控制咸水层碳封存效率方面发挥了重要作用。研究基于核磁共振刻画了致密岩心内 CO₂-咸水两相流动规律, 定性与定量分析了多孔介质内 CO₂-油相界面演变特性与多孔介质内 CO₂ 饱和度, 阐述不同流体注入参数, 与注入速度对稳态 CO₂ 渗流特性的影响规律。发现微气泡 CO₂ 驱替前沿可实现较高的气体扫掠面积, 最大 CO₂ 饱和度提高了 11.9%。该研究对提高碳封存与探索新型注入策略的应用具有启示意义。

关键词: CO₂ 封存, 两相渗流, 孔隙利用效率, 强化传质

0 前言

为实现全球温室气体排放到 2050 年达到净零排放目标, 以使全球变暖保持在 1.5°C 以下, 需要大幅减少化石燃料的总体消耗^[1,2]。碳捕集与封存 (CCS) 技术的部署可有效促进高校碳封存目标, 咸水层是封存 CO₂ 的理想目标储层之一。通常情况下, 岩石孔隙空间内部被咸水饱和, CO₂ 最初以羽流的形式向上运移。气体的流动路径受各种因素的影响, 如压力梯度、流体浮力改变、储层孔渗特性和非湿润相相关注入参数等^[3-5]。最大限度地提高 CO₂ 孔隙利用效率对优化碳储存能力至关重要。

在深层咸水层中, 孔隙利用率低是由于注入低粘度的 CO₂ 导致相界面不稳定造成的^[6,7]。如何加速 CO₂ 的溶解速度, 以及提高孔隙利用率, 是当前亟待解决的技术难题。本工作探索了一种微气泡 CO₂ 注入策略以提高碳封存效率, 而无需使用额外的化学注入。在储层发生残余俘获时, 微气泡往往集中在渗透率较高的区域, 然后在渗透率较低的区域产生 "阻塞效应", 这将极大扩展 CO₂ 的扫掠面积^[4]。

尽管在全球范围内开展的试点项目不多, 但研究人员验证在孔隙内使用微小的 CO₂ 气泡驱替湿润相可更容易地钻入小孔隙, 并进一步提高气液界面的稳定性。Liu 等人^[8]通过加强孔板喷射装置, 建立一个水-气分散系统实现了这一结论。Telmadarreie 等人^[9]

基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 52176092, NO. 52176057) 和辽宁省优秀青年基金 (2022YQ-12) 对本研究的支持。

研究了微气泡 CO_2 在液相的存活能力和持久性，并确定它们可以在 2000 psi 的最低压力和 323 K 的温度下稳定存在。但超过极限值，气泡的稳定性会逐渐减弱。在我们之前的研究工作中，通过分析人造介质内的流体运输特性，分析了不同粒径多孔介质对 CO_2 孔隙利用率的影响。结果表明，在低渗透性介质中， CO_2 的封存效率更高^[4]。天然储层中大多数岩石都是致密和强非均质性的，研究 CO_2 微气泡在多变量注入参数下如何在低渗透介质中迁移至关重要。

这项工作探讨了通过原位产生微气泡 CO_2 来实现碳封存的新兴策略，重点研究了介质差异和注入流量对流动性的影响。

1 研究方法

本研究结合利用高场核磁 MRI 可视化实验系统与低场核磁 NMR 实验系统，定性与定量进行了致密岩心内微气泡 CO_2 -咸水相界面演变特性与孔隙利用率等参数描述。其中使用的反应釜由非磁性材料聚甲基丙烯酸甲酯制成，不会干扰磁共振成像系统的射频场。其内径为 15 mm，高度为 45 mm。部分装置的实物图如图 1 所示。MRI 设备能够对对流混合过程进行成像和流体信号检测。本文将利用多孔介质内部成像和横向弛豫时间 T_2 分布特征跟踪微气泡 CO_2 -咸水的动态渗流过程，结合不同核磁采集序列探讨稳态两相流强化传质过程。

整个实验系统的温度由恒温油浴控制，反应釜外有温度夹套，在夹套内循环氟油（不含 ^1H 质子，因此不影响成像）以实现样品的温度控制。三台 ISCO 泵分别用于注入 CO_2 、咸水和控制背压。高精度热电偶和压力传感器的数据监测系统分别用来监测反应釜入口及出口的温度和压力。在温度 320 K，压力 12.5 MPa 下进行渗流驱替实验，为了获得两种气泡驱替咸水的对比效果，分别用常规 CO_2 和微气泡 CO_2 以 0.05 mL/min 的速度向上驱替咸水。多次重复上述步骤直到获得可靠数据。

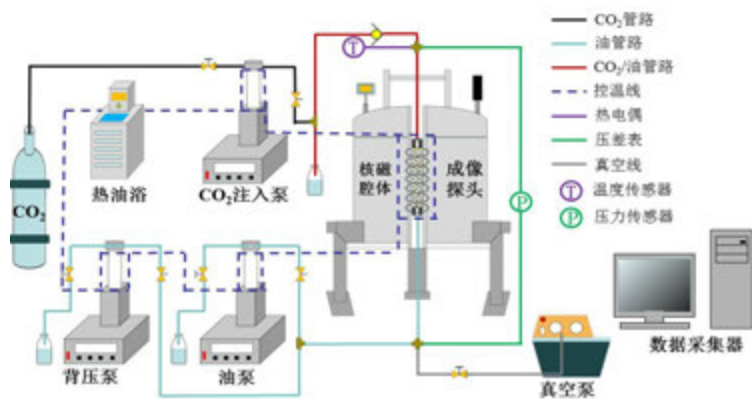


图 1 微气泡 CO_2 稳态流动实验系统示意图

1.2 CO_2 微气泡稳定性验证

在探究微气泡 CO_2 -咸水稳态流动的研究中，选用一块特殊的致密多孔板放置反应釜

一侧以产生原位微气泡 CO_2 。作为比较,在反应釜的另一端放置了一个可以产生常规 CO_2 气泡的常规多孔板。本文对微气泡的分布特性与上浮速度进行了量化,图 2 分别是致密多孔板在常压下产生的 N_2 微气泡和 3.5 MPa 下产生的 CO_2 微气泡在水中的气泡分布,结合不同注入速度下的 CO_2 微气泡上浮速度的统计。本文使用的致密多孔板与 Xue 等人^[10]的研究中使用的多孔板材质相同,切割形状可能不同,均由日本制造。本文将液体中小于 $100\ \mu\text{m}$ 的气泡定义为微气泡,大于 $100\ \mu\text{m}$ 的气泡被定义为常规气泡。基于以上可初步判断本研究选用的致密多孔板可以持续在水相溶液产生研究级别的微气泡。

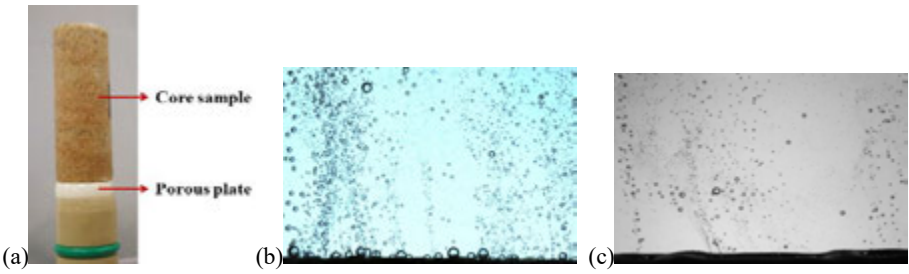


图 2 微气泡在水中的产生和分布: (a) 布板方式; (b) 常压下 N_2 微气泡; (c) 3.5 MPa 下 CO_2

2 结果与讨论

2.1 微气泡 CO_2 稳态流动前沿

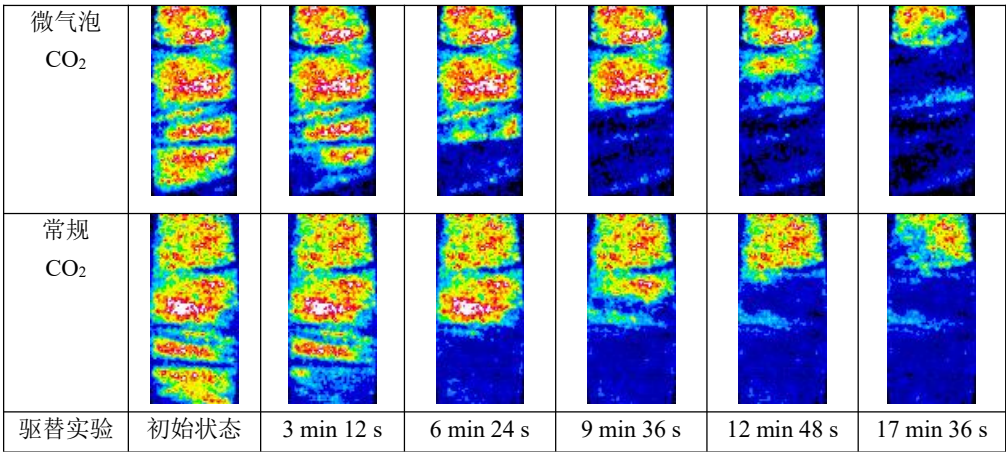


图 3 CO_2 -咸水渗流空间演化与分布对比

图 3 为 CO_2 向上注入时 $0.05\text{mL}/\text{min}$ 注入速度下的 CO_2 -咸水相界面驱替过程 MRI 图像。原始灰度图像经过降噪处理后转换为校准的彩色图像。根据图像将 CO_2 -咸水的界面形态分为两种主要形态: 稳定前沿和不稳定前沿。结合归一化的 MRI 信号强度值,可将驱替过程分为四个阶段来描述: 扩散和溶解阶段, CO_2 进入成像视野 (FOV) 和驱替咸水阶段, CO_2 突破时和稳定阶段。通常 CO_2 在进入 FOV 前会在咸水中扩散与溶解,将导致信号强度值在此阶段存在缓慢下降的趋势。Zhai 等人^[11]讨论了 CO_2 气泡流的两个运

移阶段。高通量的 MB CO₂ 先占据大孔，有明显的气体运移轨迹，第二阶段为低通量 MB CO₂ 流再次积聚在大孔中，并在局部压力梯度的作用下逐渐渗透到小孔隙或喉道。此外一些较大尺寸的微泡可以堵塞狭窄喉道^[12]。这可能会降低局部气泡流的流动能力和影响气泡的持续积累。不同尺寸孔喉的“排序效应 (Sorting effect)”促进或抑制 CO₂ 的局部富集。本研究中，由于低渗介质内较大的毛细管压差和 MB CO₂ 的高溶解特性，注入微气泡 CO₂ 的情况下在气体突破时 (17 min 36 s) 沿驱替路径的 CO₂ 的饱和度更高。

2.2 不同注入流速下的 CO₂ 饱和度

图 4 对比了不同流速下 (0.02-0.15 mL/min) 的纵截面微气泡 CO₂ 饱和度随时间的变化。CO₂ 因毛细管力作用在大孔隙中或者连通性好的通道和孔隙中驱替咸水。随后，进入一些较小的孔隙，孔隙中的咸水被排出。从图中可以发现，无论是较高的速率下还是较低的速率下，CO₂ 驱替前沿都是不稳定的。较低流速下，CO₂ 驱替前沿首先占据较大的孔隙空间，随后逐渐向邻近区域的孔隙空间发展，形成相对平坦的前沿形态；在 0.05 mL/min 的速率下，前沿会在邻近更大的区域面积上扩散。但在较高的速率下，前沿始终沿着较大的孔隙空间经过直至突破。在速率为 0.15 mL/min 时，驱替前沿会更偏向于走大孔径的路线而迅速到达反应釜顶部。CO₂ 的面积分数代表了图像中 CO₂ 所占的面积与整个图像面积的比值，这一比值涉及到 CO₂ 的波及效率和孔隙空间利用率。较大的 CO₂ 饱和度对应着大面积分数，意味着在多孔介质中 CO₂ 与盐水有较大的接触面积，表示此时 CO₂ 驱替咸水的效果越好，有较高的扫掠效率以及孔隙空间利用率。本研究中，0.05 mL/min 注入速度下对应最大的 CO₂ 饱和度和面积分数为 0.67。相较于 0.15mL/min 注入速度下提升约 11.9%。

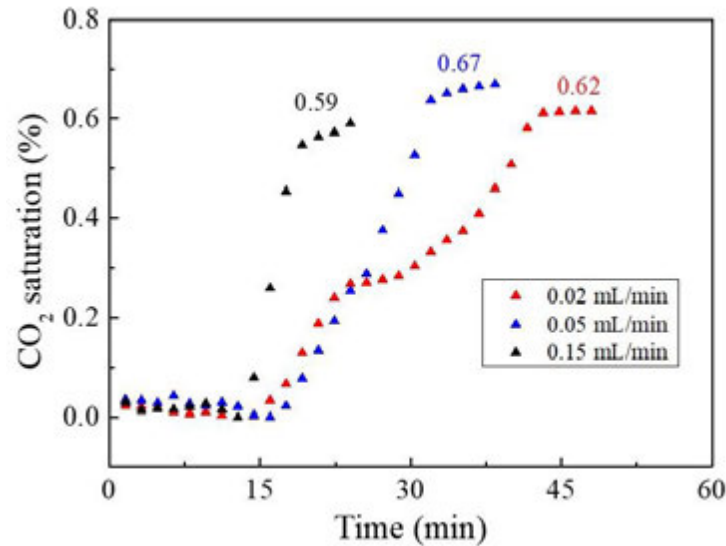


图 4 不同流速下的纵截面微气泡 CO₂ 饱和度

3 结论与展望

为了比较微气泡 CO₂ 和常规 CO₂ 在稳态驱替过程中的界面行为和碳封存性能。本研

究首先验证了原位气泡多孔板产生气泡的有效性，随后在 12.5MPa/320 K 工况条件下，在致密岩心中利用核磁共振成像技术进行了渗流驱替研究。

注微气泡 CO₂ 显著改善稳态流动的孔隙利用率。由于微气泡 CO₂ 较高的溶解度和更容易进入更狭窄的孔隙内部等特点，与注入常规 CO₂ 相比，微气泡 CO₂ 驱替的界面前沿更加均匀。驱替相的面积分数随 CO₂ 注入体积的增大而增大。在 0.05 mL/min 的速率下，前沿会在邻近更大的区域面积上扩散。但在较高的速率下，前沿始终沿着较大的孔隙空间经过直至突破。，0.05 mL/min 注入速度下对应最大的 CO₂ 饱和度和面积分数为 0.67。相较于 0.15mL/min 注入速度下提升约 11.9%。研究可为致密多孔岩石内的碳封存新的注入策略提供一种新思路。

参考文献

- [1] Bui M, Adjiman C, Bardow A, et al. & Mac Dowell, N.(2018). Carbon capture and storage (CCS): The way forward [10.1039/C7EE02342A] [J]. Energy & Environmental Science, 11(5): 1062-176.
- [2] Sunny N, Mac Dowell N, Shah N. What is needed to deliver carbon-neutral heat using hydrogen and CCS? [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 4204-24.
- [3] Zhang G, Ranjith P, Huppert H E. Direct Evidence of Coal Swelling and Shrinkage with Injecting CO₂ and N₂ Using in-situ Synchrotron X-ray Microtomography [J]. Engineering, 2022.
- [4] Wang S, Li S, Liu D, et al. Study of the impact of various porous media on pore space utilization and CO₂ storage by injection of microbubbles into oil reservoirs [J]. Applied Energy, 2023, 339: 120947.
- [5] Lv P, Liu Y, Liu F, et al. Morphological and Euler characteristics of nonwetting phases in porous media [J]. Physics of Fluids, 2023, 35(1): 012006.
- [6] Liu Y, Iglauer S, Cai J, et al. Local instabilities during capillary-dominated immiscible displacement in porous media [J]. 2019.
- [7] Lv P-F, Liu Y, Liu F, et al. Pore-based architecture and representative element volume evaluation in artificial sand packs and natural rock cores [J]. Petroleum Science, 2022, 19(4): 1473-82.
- [8] Liu N, Chen X, Ju B, et al. Microbubbles generation by an orifice spraying method in a water-gas dispersion flooding system for enhanced oil recovery [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 198: 108196.
- [9] Telmadarreie A, Doda A, Trivedi J J, et al. CO₂ microbubbles—a potential fluid for enhanced oil recovery: bulk and porous media studies [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 138: 160-73.
- [10] Xue Z, Yamada T, Matsuoka T, et al. Carbon dioxide microbubble injection—Enhanced dissolution in geological sequestration [J]. Energy Procedia, 2011, 4: 4307-13.
- [11] Zhai H, Xue Z, Park H, et al. Migration characteristics of supercritical CO₂ microbubble

flow in the Berea sandstone revealed by voxel-based X-ray computed tomography imaging analysis [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 77: 103233.

- [12] Storjohann A. The shifted number system for fast linear algebra on integer matrices [J]. Journal of Complexity, 2005, 21(4): 609-50.

基于膜电极组件 CO₂ 还原电解池的传质特性研究

杨康, 徐国梁, 段静静*

南京理工大学, 南京, 210094

(Tel: 19825046661, Email: jingjing.duan@njust.edu.cn)

摘要: 膜电极组件 (MEA) 是电催化二氧化碳还原 (eCO₂RR) 的关键部分, 它将二氧化碳转化为有价值的化学品和燃料。本文提出了一种基于膜电极组件 CO₂ 还原电解池的结构设计, 同步实现 CO₂ 的扩散和产物一氧化碳 (CO) 的及时排出。实验考察了不同流道构型对于反应体系的催化活性、产物分布以及电流密度的影响, 结果表明叶脉型仿生流道在 2.5 V 槽压时, 实现了高达 96.72 % 的 CO 法拉第效率, 电流密度为 115 mA/cm²。结合数值模拟, 建立起 CO₂ 传质与电化学反应的耦合关系。

关键词: 膜电极, 叶脉型仿生, 传质, 电流密度, CO₂ 分布

0 前言

二氧化碳 (CO₂) 是人类活动排放的主要温室气体之一, 直接导致了全球气候变暖 and 环境污染等问题^[1-3]。电化学二氧化碳还原反应 (eCO₂RR) 不仅可以将二氧化碳转化为高附加值的燃料和化学品, 而且可以消除碳污染, 因此被认为是一种非常有前途的碳中和技术^[4-6]。

电催化二氧化碳还原反应是一个涉及多质子耦合、多电子转移的多步骤过程, 通常发生在电极-电解质界面, 一般包括四个基本步骤^[7]: (1) CO₂ 分子在电极表面的化学吸附; (2) CO₂ 活化形成中间自由基 CO₂•⁻ (-1.9 V, 相对于标准氧化还原电位); (3) 形成碳氧/氢化物的多重电子/质子转移过程; (4) 从电极表面解吸产物^[8]。通过不同的反应路径可形成一系列产物, 包括一氧化碳 (CO)、甲酸 (HCOOH)、甲烷 (CH₄)、乙烯 (C₂H₄)、乙醇 (CH₃CH₂OH) 等^[9-11]。由于中间自由基 CO₂•⁻ 的形成需要较大的负电位, 析氢反应成为了主要的竞争反应, 因此需要构建合适的反应微环境和活性位点以提高含碳产物的选择性^[12]。除了热力学性质外, 影响 eCO₂RR 进展的另一个因素是动力学性质, CO₂ 作为直线型分子, 其稳定的结构具有一定的化学惰性, 键能为 1606 kJ mol⁻¹。室温常压下 CO₂ 在水系电解液中的溶解度很低 (33 mM L⁻¹), 同时其扩散系数仅为 2.04 × 10⁻⁹ m²s⁻¹, 进一步导致其反应速率受限^[13, 14]。当前大多数研究停留在 H 型电解池和三腔体碱性液流电解池体系, 主要是研究催化剂调控、反应微环境、反应机理等, 然而过大的电解槽槽压和较差的反应稳定性限制了其在 CO₂ 规模化转化中的应用^[15-18]。在这样的背景

基金项目: (国家自然科学基金青年科学基金项目; 电解水催化中二维导电金属-有机化合物阵列的微结构设计、制备及机理研究, No. 52006105)

下，含膜电极组件的 CO_2 还原电解池由于其可打破 CO_2 在水溶液中的质量传输限制，具备整体槽压较小，能量转化效率高等优势，逐渐受到大量学者的广泛研究^[19-22]。

在膜电极电解池体系中，如何避免离子交换膜的毒化和提高 CO_2 的传质扩散是提高该系统 eCO_2RR 活性的重要问题^[23]。Wang 等人发现在长期电解 CO_2 的过程中，甲酸产物的积累会极大影响离子交换膜的性能，严重阻碍商业化应用^[24]。而 Cook 等人在此基础上首先提出了一种微流控电解池，在此装置中阴阳极被电解液分隔，离子交换膜仅需防止液体产物流通到阳极侧造成交叉污染^[11]。值得注意的是，当电解池在阴极碱性环境和阳极酸性环境下运行时，双极膜的设计是非常有必要的，含咪唑基团的新型膜材料在降低产物过电位和抑制副反应析氢方面表现出优异性能^[25]。而关于阴极侧 CO_2 气体供给的研究也正在兴起，目的是改善在催化剂层界面的物质传质限制，其中的物质传输与反应耦合的机制正在被学者们所重视^[26, 27]。

因此，本文提出了一种基于电极组件 CO_2 还原电解池的流道结构设计，依托商业化纳米银颗粒作为催化材料，实验考察了不同流道构型对于反应体系的催化活性、产物分布以及电流密度的影响，并借助数值模拟等手段，建立起 CO_2 传质与电化学反应的耦合关系，解释了流道构型如何宏观调控阴极侧 CO_2 气体传质，为进一步推动二氧化碳电催化还原技术的开发和实际应用提供了理论和实践上的支持。

1 实验

1.1 析氧阳极材料的制备

采用钛网作为阳极电极的支持层，先后用去离子水和无水乙醇进行超声清洗，随即利用稀盐酸刻蚀钛网。然后，将氯化铱 (IrCl_3) 溶解到异丙醇中形成前驱体溶液，浸涂钛网，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 10 分钟制备成阳极电极^[28]。

1.2 阴极气体扩散电极制备

考虑到整体装置的广泛适用性，阴极催化剂直接采用商业银纳米颗粒，加入全氟磺酸树脂 (Nafion) 粘结剂 (5 wt%)、乙醇以及水的混合溶液中，超声分散 30 分钟，形成均匀无沉淀的分散液。随即，采用喷涂方法将浆料逐层喷涂到碳纸表面以形成阴极气体扩散层。其中，催化剂的负载量为 2 mg/cm^2 ，催化反应面积为 $1\times 1\text{ cm}^2$ 。X 射线衍射 (XRD) 谱图和扫描电镜图 (SEM) 如图 1 所示，表明纳米银颗粒成功负载到气体扩散电极 (GDE) 上。

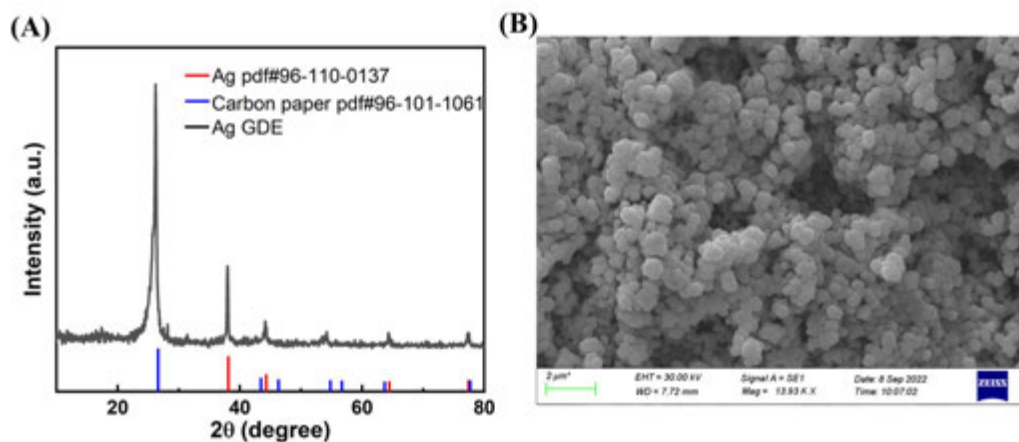


图1 阴极催化剂表征. (A)XRD 谱图; (B)SEM 图像

1.3 基于膜电极组件 CO₂ 还原电解池的设计

本文设计了一款基于膜电极组件的 CO₂ 还原电解池，如图 2 所示，该电解池包括阳极电极、阴极气体扩散电极、以及离子交换膜组成的膜电极组件，阳极集流板，阴极集流板，密封垫圈等，其中离子交换膜为 FAA 系列阴离子交换膜。实现了 CO₂ 与电解液在阴极气体扩散电极催化剂层的合理分配，形成稳定的三相反应界面。

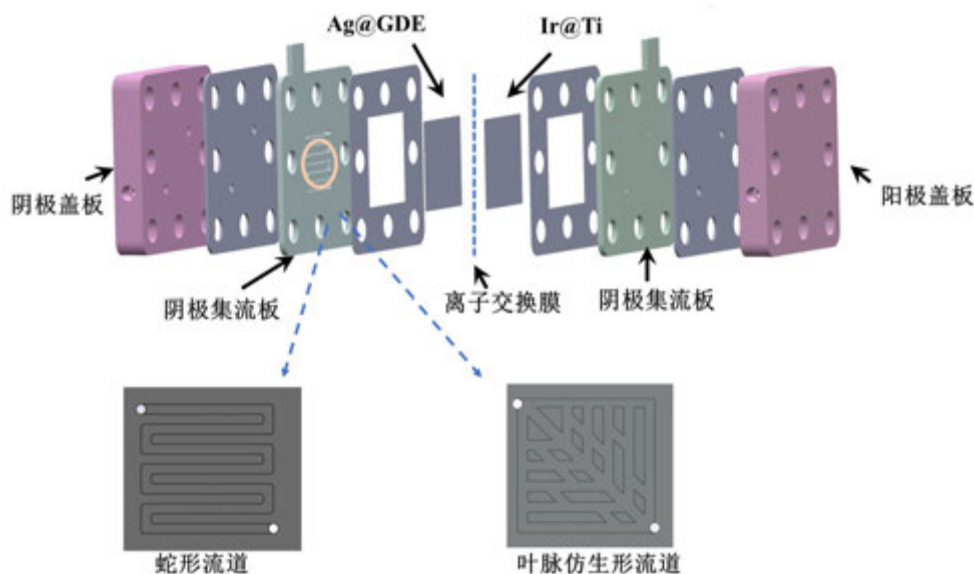


图2 基于膜电极组件 CO₂ 还原电解池的结构示意图

1.4 基于膜电极组件 CO₂ 还原电解池的电化学测试

在反应过程中，阳极电解液（1 M KHCO₃）以 3 ml/min 的流速通入阳极集流板，在阴极集流板处则通入高纯的 CO₂ 气体（去离子水加湿，99.999 %），电解池控制在室温条件下。电化学工作站（Autolab Nova）用于施加槽压（2 V ~ 4 V），利用气相色谱仪进行产物检测。

1.5 膜电极组件 CO₂ 还原电解池的活性解析

膜电极组件 CO₂ 还原电解池的活性源于阴极极化、阳极极化以及电解质的欧姆极化。本文重点研究流道构型对于 CO₂ 还原的性能影响，主要根据产物法拉第效率、电流密度等指标进行分析。

1.6 流道构型对于膜电极组件 CO₂ 还原电解池的活性以及产物分布的影响

在恒电压测试模式下，在不同的流道构型（蛇形、叶脉型仿生流道）下，产物 CO 及副产物 H₂ 的法拉第效率和总电流密度随施加槽压的变化如图 3 所示，可见，在 2 V ~ 4 V 槽压范围内，两种流道构型的 CO 法拉第效率都呈现正态分布，均在 2.5 V 槽压时达到最高的法拉第效率，副产物 H₂ 则呈现相反规律。相比于蛇形流道，叶脉仿生形流道整体性能更加，在 2.5 V 槽压时，实现了高达 96.72 % 的 CO 法拉第效率，电流密度为 115 mA/cm²。进一步分析，如图 4 所示，在整个槽压变化范围内，叶脉型仿生流道在 CO 法拉第效率和 CO 分电流密度两个方面均存在明显优势。

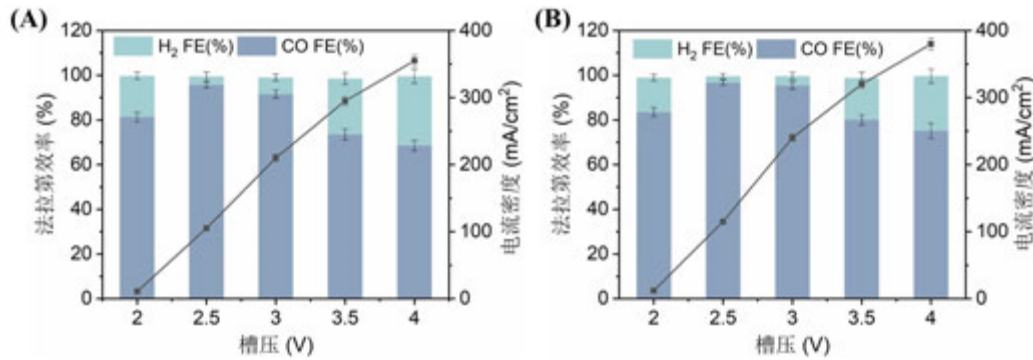


图 3 电催化 CO₂ 还原产物的法拉第效率和总电流密度随施加槽压的变化结果。（A）蛇形流道；（B）叶脉型仿生流道

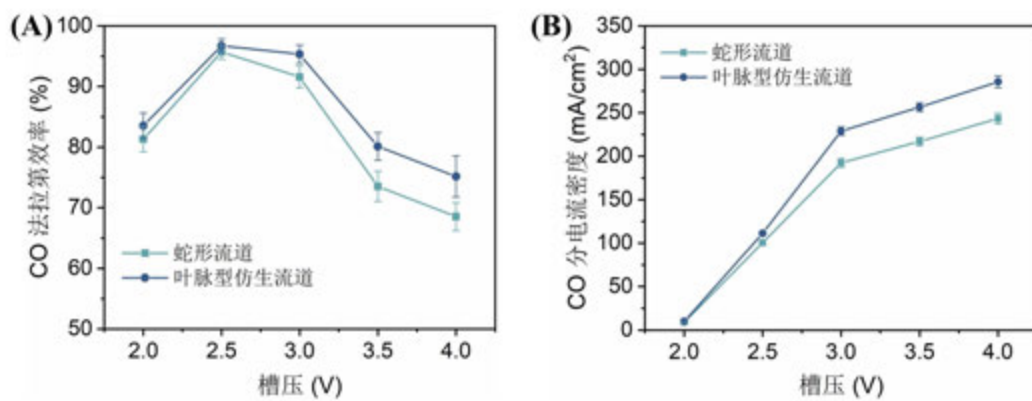


图 4 两种流道构型下，电催化 CO₂ 还原产物的 CO 法拉第效率（A）和 CO 电流密度（B）随施加槽压的变化结果对比。

2 流道构型影响膜电极组件 CO₂ 还原电解池性能的机理研究

利用 COMSOL 软件构建两种流道构型，在施加理想槽压（V = 1.8 V）的工况条件

下,通过分析流道中 CO_2 分子的动力学行为,建立起 CO_2 传质与电化学反应的耦合关系。模型的边长为 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, 电极区域为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。如下图 5 所示,主要包括 1.阳极流道; 2.阳极扩散层; 3.阴极催化层; 4.阴极扩散层; 5.阴极流道。

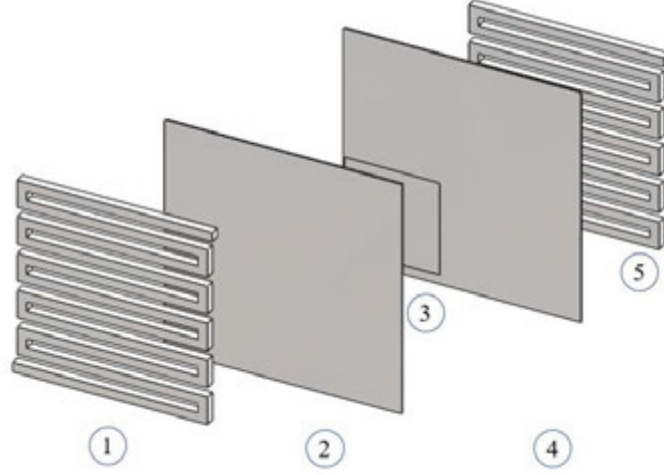
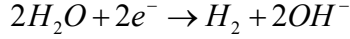
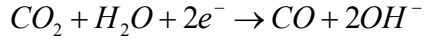


图 5 模型示意图

阴极发生 CO_2 的还原反应以及氢气析出反应, 主要方程式为:



其中产物 CO 与 H_2 的分电流密度由 Tafel 方程决定:

$$i_k = i_{o,k} \prod_j \left(\frac{c_j}{c_{j,ref}} \right)^{\gamma_{j,k}} \cdot \exp \left(- \frac{\alpha_{c,k} F}{RT} \eta_k \right)$$

其中 k 为 CO , H_2 , $i_{o,k}$ 为交换电流密度(mA/cm^2), c_j 为反应物的摩尔浓度(mol/L), $\alpha_{c,k}$ 为

阴极传递系数, η_k 为过电势(V), 且为:

$$\eta_k = (\varphi_s - \varphi_l) - \left(U_k^0 - \frac{2.303RT}{F} PH \right)$$

其中 U_k^0 为产物 k 反应的平衡电势(V)。

多孔介质区域, 及扩散层、催化层区域的流体运动可以用质量守恒方程以及达西定律来描述:

$$\nabla \rho_p u_p = Q_p$$

$$u_p = -\frac{\psi_{m,p}^{eff}}{\mu_p}$$

其中 $\psi_{m,p}^{eff}$ 为多空层的有效渗透率(m^2), μ_p 为流体动力粘度($Pa \cdot s$)。

阴极侧通入浓度为 99 % 的 CO_2 气体, 流速为 50 sccm, 阳极侧则通入浓度为 1 M 的 $KHCO_3$ 电解液, 在阳极扩散层/阳极流道一侧设置其电势为 0, 阴极流道/阴极扩散层一侧为工作电压 V, 参考压力及工作压力均为 1 atm, 工作温度为 298 K, 并且各个区域之间物质传递连续, 其余边界通量为 0.

2.1 模型验证和可靠性分析

控制方程在 COMSOL Multiphysics 6.0 软件中进行计算, 依据在膜电极中不同的结构的 CO_2 流道设计计算区域, 通过设立二次电流模块、流动模块、物质传递模块、液态水模块、化学模块来进行研究 CO_2 的传质问题, 通过对不同部分进行结构和材料的设置后进行三维稳态的计算, 对阴极催化层设置了一个域探针来监测电流密度变化, 从而得到电池的极化特性曲线, 其中, 蛇形流场作为网格独立性验证的模型, 分别采用网格数目为 146434, 317269, 908791, and 5355576 来进行研究, 如下图 63 所示。在大气压为 1 atm, 电压为 -2.8 V 时分别得到其电流密度大小为 101.50、101.56、101.55、101.55 mA/cm^2 , 当网格数在 908791 以上时, 误差极小, 因此, 选取网格数为 908791 为蛇形流道的研究对象。同理为叶脉型仿生流道选取网格数目为 912356 来进行研究。

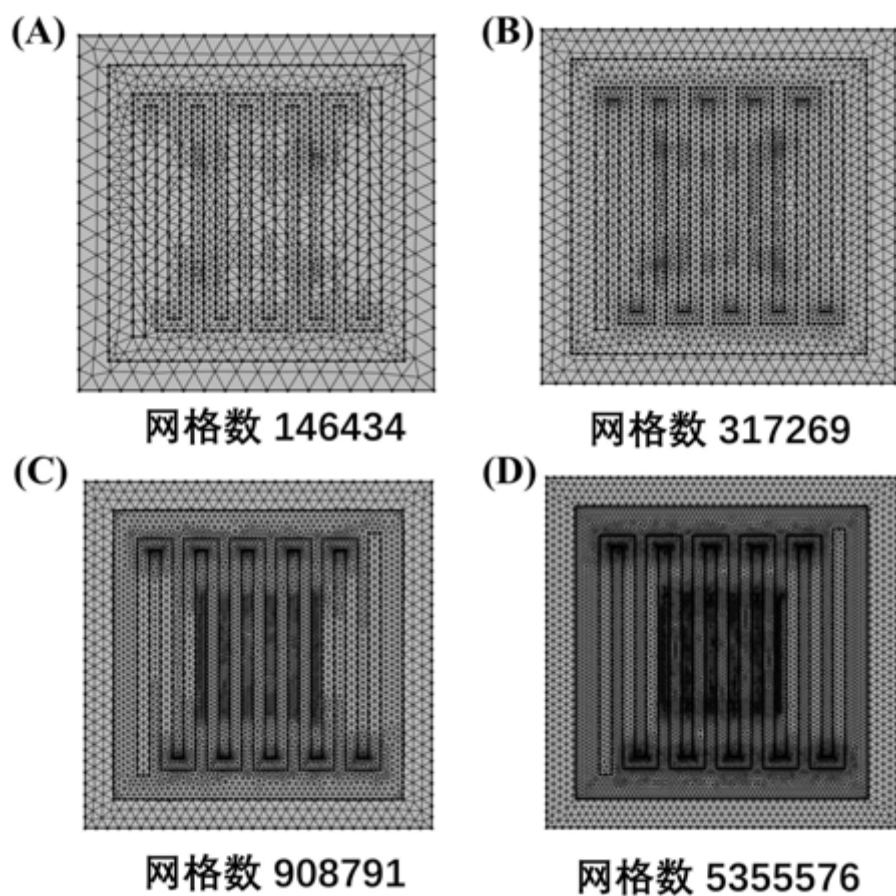


图 6 不同网格数量下的模型示意图

本课题组在以前的研究中制备了膜电极反应器，为了验证本模型的数据的准确性，本文的数据模型实验得到的极化曲线进行对比，其中初始条件为，大气压力为 1 atm，运行温度为 293 K，阳极电解液流速为 5 ml/min，阴极的二氧化碳流速为 50 sccm，选取蛇形流道的极化特性曲线作为模型验证的因素，在上述条件中，如图 7 所示，可以看到极化特性曲线与模拟曲线吻合度较高，误差在 15 %以内，因此，可以认为，本模型的准确度较高。

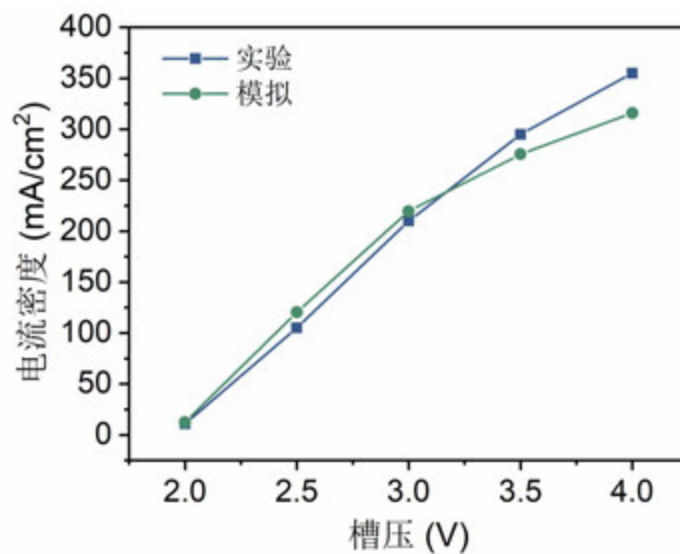


图 7 模型验证

2.2 两种流道构型中的 CO₂ 气体和 CO₂ 溶解相分布

如图 8 所示，两种流道构型中的 CO₂ 摩尔分数分布以及溶解相的 CO₂ 分布。叶脉型仿生流场中 CO₂ 沿着主流道对称分布，越靠近主流道，CO₂ 气体的分布越密集，而末端几乎为零。其中，电极区域内较低 CO₂ 气体摩尔数以及较高的溶解相 CO₂ 摩尔数表明该构型的流道是有利于电化学反应的进行，对电流密度的提升是至关重要的。如图 9 所示，两种流道中的 CO₂ 传质路线云图进一步印证了叶脉型仿生流场中 CO₂ 沿着主次流道扩散，各流道单元间可形成分流以及合流，扰动气流促使更多的 CO₂ 气体扩散至催化剂层，利于提升电解池性能。

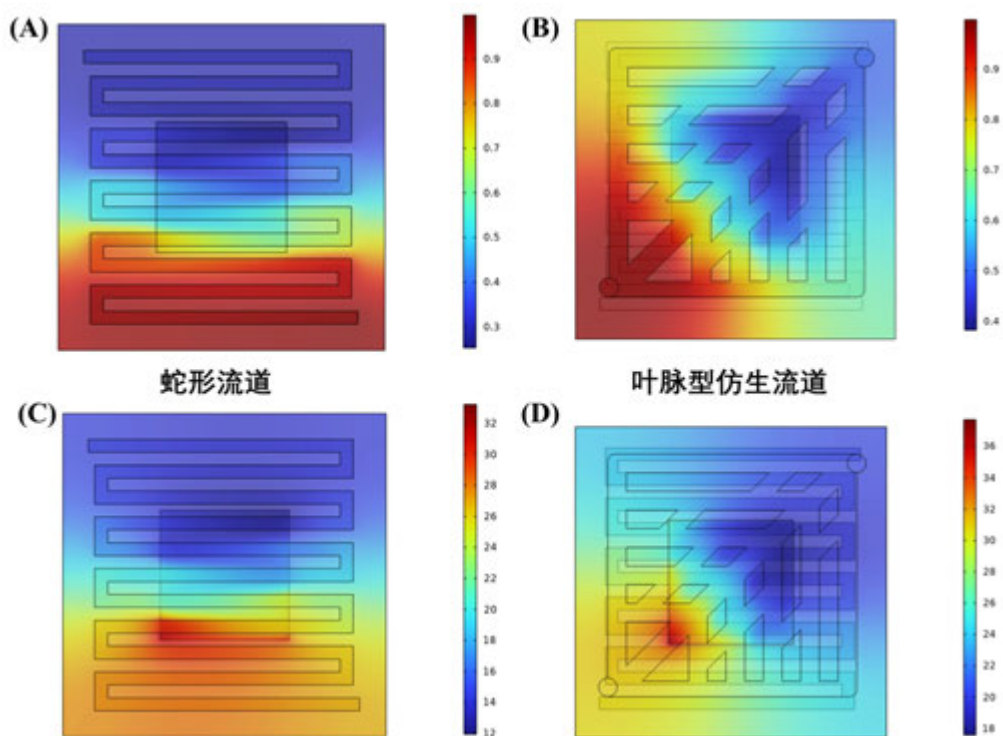


图 8 $E = 1.8 \text{ V}$ 时，(A)，(B) CO_2 摩尔分数分布和 (C)，(D) 溶解相 CO_2 摩尔数分布 (mol/m^3) .

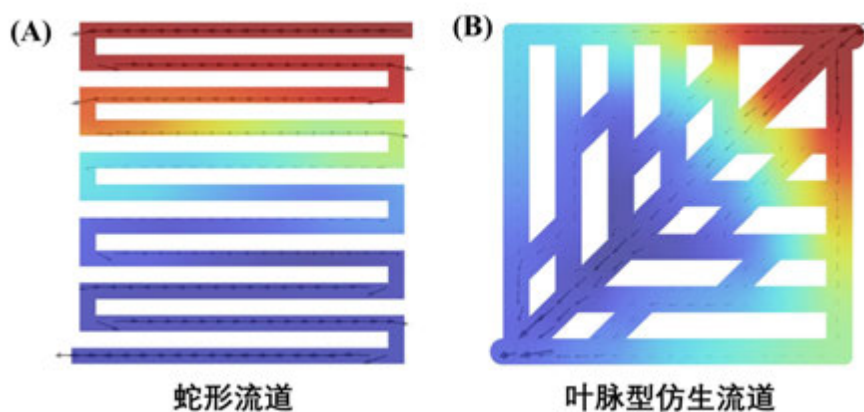


图 9 $E = 1.8 \text{ V}$ 时，(A) 蛇形流道，(B) 叶脉型仿生流道的 CO_2 传质路线.

2.3 两种流道构型中的 CO 气体摩尔分数分布

如图 10 所示，两种流道构型中的 CO 摩尔分数分布。叶脉型仿生流场中 CO 沿着主流道对称分布，利于产物的及时排除，避免由于 CO 浓度过高影响 CO_2 扩散到催化剂层，进而抑制 CO_2 的电化学转化性能。

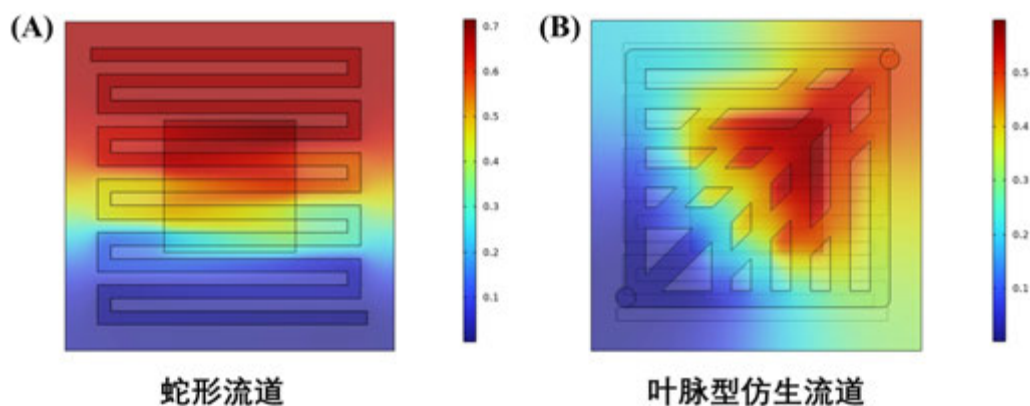


图 10 $E = 1.8 \text{ V}$ 时，(A) 蛇形流道，(B) 叶脉型仿生流道 CO 摩尔分数分布

3 结 论

本文提出了一种基于膜电极组件 CO_2 还原电解池的流道结构设计，通过对两种流道构型的实验结合数值模拟的研究，可以得到如下结论：

- 1) 相对蛇形流道而言，叶脉型仿生流道的主次流道设计更加有利于 CO_2 气体的传质扩散，让其与电解质在催化剂层构建稳定的三相反应界面，实现更高的装置电流密度和产物法拉第效率。
- 2) 通过数值模拟研究，建立起 CO_2 传质与电化学反应的耦合关系，维持反应物 CO_2 扩散与产物 CO 排出的动态平衡。

参考文献

- [1] De Luna P, Hahn C, Higgins D, et al. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? [J]. Science, 2019, 364(6438).
- [2] Han N, Wang Y, Yang H, et al. Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO_2 reduction to formate [J]. Nature communications, 2018, 9(1): 1-8.
- [3] Ross M B, De Luna P, Li Y, et al. Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling [J]. Nature Catalysis, 2019, 2(8): 648-658.
- [4] Dinh C-T, Burdyny T, Kibria M G, et al. CO_2 electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface [J]. Science, 2018, 360(6390): 783-787.
- [5] Dai L, Qin Q, Wang P, et al. Ultrastable atomic copper nanosheets for selective electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. Science advances, 2017, 3(9): e1701069.
- [6] Li W, Yin Z, Gao Z, et al. Bifunctional ionomers for efficient co-electrolysis of CO_2 and pure water towards ethylene production at industrial-scale current densities [J]. Nature Energy, 2022, 7(9): 835-843.
- [7] Schwarz H A, Dodson R W. Reduction potentials of CO_2 -and the alcohol radicals [J]. The

- Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(1): 409-414.
- [8] Garza A J, Bell A T, Head-Gordon M. Mechanism of CO₂ reduction at copper surfaces: pathways to C₂ products [J]. *Acs Catalysis*, 2018, 8(2): 1490-1499.
 - [9] Verma S, Lu S, Kenis P J A. Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoeconomics due to low electricity consumption [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 466-474.
 - [10] Lee S Y, Jung H, Kim N-K, et al. Mixed copper states in anodized Cu electrocatalyst for stable and selective ethylene production from CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(28): 8681-8689.
 - [11] Cook R L, MacDuff R C, Sammells A F. High rate gas phase CO₂ reduction to ethylene and methane using gas diffusion electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137(2): 607.
 - [12] Liang S, Altaf N, Huang L, et al. Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 35: 90-105.
 - [13] Raciti D, Livi K J, Wang C. Highly dense Cu nanowires for low-overpotential CO₂ reduction [J]. *Nano letters*, 2015, 15(10): 6829-6835.
 - [14] Sharma P P, Zhou X D. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels: a review on the interaction between CO₂ and the liquid electrolyte [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2017, 6(4): e239.
 - [15] Popović S, Smiljanić M, Jovanović P, et al. Stability and degradation mechanisms of copper - based catalysts for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(35): 14844-14854.
 - [16] Wu X, Guo Y, Sun Z, et al. Fast operando spectroscopy tracking in situ generation of rich defects in silver nanocrystals for highly selective electrochemical CO₂ reduction [J]. *Nature communications*, 2021, 12(1): 660.
 - [17] Sheng W, Kattel S, Yao S, et al. Electrochemical reduction of CO₂ to synthesis gas with controlled CO/H₂ ratios [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(5): 1180-1185.
 - [18] Li Y, Huo C-Z, Wang H-J, et al. Coupling CO₂ reduction with CH₃OH oxidation for efficient electrosynthesis of formate on hierarchical bifunctional CuSn alloy [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107277.
 - [19] Ge L, Rabiee H, Li M, et al. Electrochemical CO₂ reduction in membrane-electrode assemblies [J]. *Chem*, 2022.
 - [20] Gabardo C M, O'Brien C P, Edwards J P, et al. Continuous carbon dioxide electroreduction to concentrated multi-carbon products using a membrane electrode assembly [J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2777-2791.
 - [21] Rabiee H, Ge L, Zhang X, et al. Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(4): 1959-2008.

- [22] Gabardo C M, Seifitokaldani A, Edwards J P, et al. Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(9): 2531-2539.
- [23] Larrazábal G O, Okatenko V, Chorkendorff I, et al. Investigation of Ethylene and Propylene Production from CO₂ Reduction over Copper Nanocubes in an MEA-Type Electrolyzer [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(6): 7779-7787.
- [24] Wang Q, Dong H, Yu H. Fabrication of a novel tin gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid [J]. *RSC advances*, 2014, 4(104): 59970-59976.
- [25] Liu Z, Masel R I, Chen Q, et al. Electrochemical generation of syngas from water and carbon dioxide at industrially important rates [J]. 2016, 15: 50-56.
- [26] Gao F-Y, Liu S-N, Ge J-C, et al. Nickel–molybdenum–niobium metallic glass for efficient hydrogen oxidation in hydroxide exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Catalysis*, 2022.
- [27] Tufa R A, Chanda D, Ma M, et al. Towards highly efficient electrochemical CO₂ reduction: Cell designs, membranes and electrocatalysts [J]. *Applied Energy*, 2020, 277: 115557.
- [28] Hua W, Sun H, Lin L, et al. A hierarchical Single-Atom Ni-N₃-C catalyst for electrochemical CO₂ reduction to CO with Near-Unity faradaic efficiency in a broad potential range [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137296.