

描述金属氢化物反应器中反应-传热耦合现象的理论模型构建

王京¹, 李瑞卿¹, 代敏², 杨福胜¹, Jasmina Grbović NOVAKOVIĆ³, 吴震¹, 张早校¹

(1. 西安交通大学化工学院, 710049, 西安; 2. 重庆嘉陵特种装备有限公司, 400032, 重庆;

3. 贝尔格莱德大学文查核科学研究所, 11000, 塞尔维亚贝尔格莱德)

摘要: 为了完善金属氢化物反应器理论模型, 实现精确描述反应器内部反应过程, 利用经典的 Stefan 问题, 描述金属氢化物反应器内部的氢热耦合现象, 将之简化为反应锋面推进问题。通过结合热势理论和过增元等的热质理论, 提出了一套新的基于热势理论的修正求解方法。该方法在求解耗散函数过程中, 不再依照热位移场与内热源的关系将热位移场区分为两个部分分别求导, 而是对热位移场整体进行求导。结果发现, 与文献结果对比, 热势理论修正方法求得的近似解在结构上涵盖了现有的理论模型, 且具有较高的精度, 与模拟结果的平均误差为 0.6%。研究表明, 利用反应锋面推进模型描述反应器中氢热耦合现象是合理的, 所构建的理论模型可以对不同工况下的反应过程进行合理及精确的预测。

关键词: 金属氢化物反应器; 氢热耦合; 热势理论

中图分类号: TK02 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202505007 **文章编号:** 0253-987X(2025)05-0064-11

Theoretical Model Building for Describing the Reaction-Heat Coupling Phenomenon in Metal Hydride Reactors

WANG Jing¹, LI Ruiqing¹, DAI Min², YANG Fusheng¹,
Jasmina Grbović NOVAKOVIĆ³, WU Zhen¹, ZHANG Zaoxiao¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Chongqing Jialing Special Equipment Company Limited, Chongqing 400032, China;

3. Vinča Institute of Nuclear Science, University of Belgrade, Belgrade 11000, Serbia)

Abstract: In order to improve the theoretical model of metal hydride reactors and achieve an accurate description of the reaction process of the reactor, the classical Stefan problem is utilized to describe the hydrogen-thermal coupling phenomenon inside the metal hydride reactor, simplifying it into a reaction front advance problem. By combining the thermal potential theory and the caloric theory proposed by Guo Zengyuan et al, a new modified method based on the "thermal potential" theory is introduced. In this method, when solving for the dissipation function, instead of differentiating the thermal displacement field into two parts based on its relationship with the internal heat source, the entire thermal displacement field is differentiated as a whole. As a result, it was found that compared

收稿日期: 2024-09-24。 作者简介: 王京(1997—), 男, 博士生; 杨福胜(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52076178); 国家重点研发计划资助项目(2018YFE0202000); 中国-塞尔维亚科技合作委员会第六届例会项目(6-18)。

网络出版时间: 2025-01-13

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250110.1137.004>

with the literature results, the approximate solution obtained by the modified method of thermal potential theory encompassed the existing theoretical models structurally and exhibited high accuracy, with an average error of 0.6% compared to the simulation results. Research has shown that utilizing the reaction front advance model to describe hydrogen-heat coupling phenomena in the reactor is reasonable, and the proposed theoretical model can provide reasonable and accurate predictions for the reaction process under different operating conditions.

Keywords: metal hydride reactor; hydrogen thermal coupling; thermal potential

全球气候问题日益严重,人们开始寻求应用新型的可再生能源技术,高效的储能是发展新能源过程中重要的一环。氢被视作一种具有前景的储能介质,因为它的能量密度高、绿色环保、获得方式多样。目前,储氢技术存在多种技术方案,多种金属或合金(即储氢合金)具有通过可逆反应大量吸收/释放氢气的能力,吸氢产物称为金属氢化物,相应的固态储氢技术也是备选方案之一。金属氢化物具有较高的体积储能密度、可长期安全储能,因此受到众多研究者关注。但是金属氢化物材料颗粒导热系数低($0.1 \sim 1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$),而反应焓值较大(一般大于等于 30 kJ/mol)^[1],在装填材料的反应器中常发生明显的温度突然增加/降低的现象,阻碍了反应的进一步进行。金属氢化物储氢技术的推广应用受制于反应器换热能力,因此研究人员需要在反应器设计中着重考虑更为高效的热管理方案^[2],提出了许多传热强化的方法并应用于金属氢化物反应器中。

目前,增强反应器传热的手段可分为两类:一类是增加金属氢化物床层的导热系数,例如 Klein 和 Groll 对膨胀石墨/金属氢化物压块的使用^[3];另一类是增加反应器中的传热面积,例如增加翅片、换热管和夹套^[4-5]。强化传热的技术手段已十分丰富,但在热设计过程中尚缺乏简单准确的理论工具作为设计指导。Guo 等^[6]类比电学中的“电势能”概念提出了新的物理量“火积”,用来衡量物体对外传热的能力。传热过程中的不可逆损失可以用火积耗散来进行描述,对于特定传热问题更小的火积耗散代表着更小的不可逆损失和更高的传热效率,可以用来指导传热的优化设计。Zhang 等^[7]首次将火积概念引入金属氢化物反应器热设计。目前,描述氢化物反应-传热过程的理论方法普遍是基于稳态假设,例如可接受包络法^[8]、无量纲热导法^[9]和传热控制反应速率法^[10]。这些方法可以方便地进行传热分析,并以平均温度作为优化目标进行传热优化,但也存在如下不足:

(1)利用平均温度作为目标只能进行传热优化,

并不能简单等价于反应优化;

(2)基于稳态假设的方法不能描述反应器内实际发生的瞬态过程,无法判断反应的起止时间和反应速率的实时变化情况。

为此有研究者开发了瞬态模型,例如 Marty 等^[11]提出的反应锋面模型和 Wang 等^[12]提出的判断床层特征尺寸的热扩散模型。受到前人求解 Stefan 问题的启发,Marty 等选择将反应过程简化为反应锋面由换热壁面向绝热壁面推进的过程。虽然,Marty 等并未说明自己采用何种方法得到模型结果,但是从过往研究来看其结果可以通过准静态方法方便地求解得到。准静态方法是对于偏微分方程的一种简化方法,但是其应用范围是受限的。热扩散模型假设第一阶段反应快速发生、床层温度快速上升,第二阶段反应受到传热控制,具体持续时间由热扩散时间决定。但是需要指出,对于金属氢化物反应过程来说,影响传热速率的重要因素应该包括床层热容和金属氢化物材料的反应焓,两者共同决定了反应区域由换热壁面向绝热壁面推进单位距离时反应器需要的热量。反应锋面模型忽略了床层热容,假定矩形反应器反应锋面到换热面的温度分布为线性,极大简化了推导过程,但是温度分布线性假设是否合理是缺乏讨论的。热扩散模型则完全忽略了金属氢化物反应焓的影响,造成了极大的误差。综上所述,影响传热速率的两个重要因素(热容和反应焓)没有在现有模型中同时得到充分讨论,忽略其中一个来简化推导过程将影响预测效果,另外基于偏微分方程推导的结果也难以直接利用实施优化。

众所周知,物理问题的描述可以通过偏微分方程,也可以通过变分原理(最小作用量原理)。变分原理相较于偏微分方程能够对物理问题进行整体描述,其变分积分可以是有意义的物理量,对物理过程的描述更简洁且切中要害^[13]。Biot 在 1954 年及之后陆续发表一系列文章^[14-16],通过在传热学领域引入力学中哈密顿原理构造了变分形式的热传导方程,得到了以广义坐标表示的导热问题的拉格朗日

方程。为此 Biot 引入的概念包括: 热位移场 H , 广义热力 Q , 热势 E , 耗散函数 D 等。热势耗散这一概念描述了物体中“传热能力的耗散”。以热势为基础的变分原理研究启发了后续一系列对于热传导过程的研究, 例如热质理论^[17]、火积理论^[18]和传热优化研究^[19-20]。

事实上, 金属氢化物反应器中狭窄反应区域随时间前进的反应-传热耦合现象可以看作一类受到传热控制的自由边界问题, 而相变过程中融化或者凝固的自由边界问题(一般称之为 Stefan 问题), 已经被广泛讨论。这类问题中存在一个或多个界面, 把不同热物性的区域分开, 界面随时间变化而运动, 在界面处能量被释放或者吸收。Stefan 问题是数学和物理领域经久不衰的研究对象, 对于这一问题的解法也是相当丰富的^[21-23]。从金属氢化物反应-传热耦合机理来看, 其反应锋面前进的过程可以被视作一类广义 Stefan 问题。基于热势概念的拉格朗日方程在求解多种实际传热问题(包括 Stefan 问题)的近似解中取得了令人满意的效果^[24], 但是用以求解金属氢化物反应锋面前进问题存在一定争议。

金属氢化物中存在的是一种典型的含内热源的自由边界问题, 该内热源是特殊的, 在一维过程中可以近似认为是随反应锋面前进的移动热源。过增元团队的宋柏等^[25]认为 Biot 的热势理论在处理含源问题时存在缺陷。Biot 将含源问题的热位移场分为两个部分, 并认为其中一部分与内热源无关, 而求解耗散函数时必须从与内热源无关的热位移场中求得。宋柏等对此提出了疑问, 并且构建了一个随时间变化的内热源传热问题, 并利用热质理论进行了变分计算, 求解结果较为符合解析解, 证明 Biot 在热势理论中处理内热源问题的思路存在不足。值得注意的是, Biot 对内热源的处理思路并未被其他研究者应用到处理相变潜热中。其他研究者在利用热势理论处理 Stefan 问题中相变潜热的方法与宋柏等利用热质理论处理内热源问题的方法是相近的。

本文在构建反应模型时同时考虑反应焓值和床层热容, 并通过讨论两者间相对大小来选择合适的温度分布曲线。在求解理论模型的过程中, 将处理内热源的思路应用到热势理论中, 去求解含移动点热源的金属氢化物反应锋面前进问题, 并与热势的原始方法得到的结果进行比较。除此之外, 本文还在模型求解中应用基于偏微分方程的准静态方法, 将其结果与热势理论修正方法进行比较, 同时讨论

了床层热容、反应焓值和温度分布曲线对两种方法的影响。由于利用了热势理论并进行了求解方法的修正, 本模型能够综合考虑床层热容、反应焓值和温度分布曲线等对锋面推进过程的影响, 得到的理论结果符合模拟结果。

1 理论推导

金属氢化物在反应过程中可以分为两个阶段^[12]。第一阶段由初始温度和初始压力控制, 近似呈现反应器整体同步反应的状态, 床层温度可视为快速地均匀升温(或降温)至平衡温度; 第二阶段, 受到传热限制, 反应集中在部分温度略高于(或略低于)平衡温度的狭窄区域, 随着时间不断向内部延伸, 如图 1 所示。

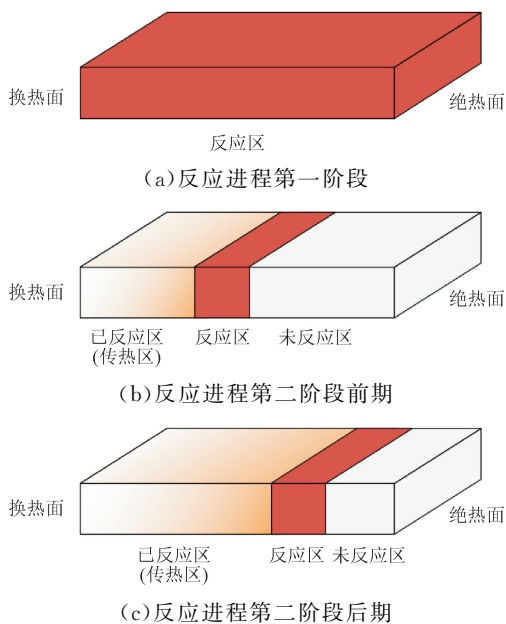


图1 反应器中反应进程

Fig. 1 Reaction area varies over time

出于简化考虑, 将第二阶段反应区域视作厚度无限薄的反应锋面, 且温度无限接近平衡温度。此时, 可以利用 Biot 引入的广义坐标渗透距离来描述反应锋面位置, 进而利用变分原理对反应锋面推进这一导热和反应耦合过程进行理论分析。

1.1 基本假设

反应过程如图 2 所示。本文基本假设包括:

(1) 热量仅沿垂直于换热面的方向由换热面传递到绝热面;

(2) 反应速率仅受热量传递速率控制, 任一时刻传递到反应锋面处的热量仅造成氢气的释放, 不造成反应锋面处的温度上升;

- (3)反应锋面无限窄,在反应锋面前床层完全无反应,反应锋面后床层完全反应;
- (4)反应锋面前床层温度保持为第一阶段结束时吸氢/放氢平衡温度,反应锋面后床层温度由平衡温度逐渐变化为壁面温度;
- (5)忽略床层中氢气扩散的时间,认为床层中氢气压力梯度为 0。

出于简化考虑,在一开始的推导过程中,反应锋面后的床层温度分布假设为线性,其合理性将在 1.5 节中详细讨论,并在 3.1 节考虑更为复杂的温度分布。在本文的推导过程中,认为反应器中只发生了吸氢反应。

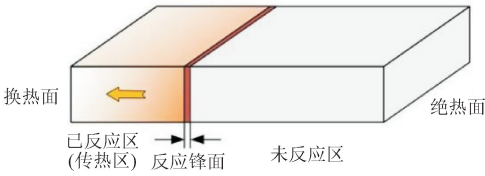


图 2 理论模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of theoretical model

1.2 边界条件

模型左侧换热壁面为第一类边界条件(温度恒定)

$$t_w = t_0 + t_{eq} \tag{1}$$

式中: t_w 为壁面温度; t_0 为过余温度,即换热边界处壁面温度减去平衡温度; t_{eq} 为材料平衡温度,该参数可由金属氢化物材料的范特霍夫方程求得。模型右侧绝热壁

$$\left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x_{max}} = 0 \tag{2}$$

式中: t 为温度; x 为在热量传递方向上的位移量; x_{max} 为最大床层厚度。

1.3 线性温度分布假设下的 Biot 原始热势理论

Stefan 问题描述的是一种非线性现象。通常研究者通过假设各种温度曲线来解决这个问题,并使用热平衡方程来确定界面的运动^[21]。如 1.1 节提到的,反应锋面后的温度分布假设为线性分布。在构建金属氢化物反应-传热耦合模型的研究中,线性温度分布假设是被采用过的一种温度分布情况^[16]。线性温度分布假设可以被描述为

$$t = t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) \tag{3}$$

式中: δ 为渗透距离,是时间的函数,代表了反应锋面的瞬时位置。不同时间下的温度分布见图 3,图中

温度曲线的转折处的横坐标即为渗透距离 $\delta_1 - \delta_2$, x_{wall} 为壁面位置。吸氢过程中壁面温度低于平衡温度,过余温度 t_0 为负值,放氢过程反之。

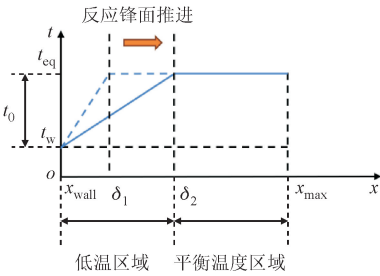


图 3 线性温度分布随时间变化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of linear temperature distribution changing over time

已知 Biot 得到的热传导过程的拉格朗日方程如下

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} + \frac{\partial D}{\partial \delta} = Q \tag{4}$$

式中: E 为热势,描述物体对外传热的能力,其作用与位势(位能)相类似; D 为在纯粹的热的课题(不考虑热功转换)中的耗散函数; Q 为广义热力,是温度 t 在热流场中虚位移方向上所作的功; δ 为渗透距离对时间的导数。式(4)为 Biot 首先提出的在传热过程中的变分方程,公式形式类比分力学中的拉格朗日方程,描述了热传递过程中的“热的势能”的积累($\partial E / \partial \delta$)、耗散($\partial D / \partial \delta$)与传递(Q)。为求解这一方程,首先引入热位移场 H , 其定义为在任意点关于时间的导数为热流密度

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = q \tag{5}$$

式中: τ 为时间; q 为热流密度。

带有 H 的能量守恒方程可以描述为

$$c\rho t + \dot{q}' = -\text{div} H \tag{6}$$

式中: c 为床层比热容; ρ 为床层密度; $\dot{q}'$ 为内热源强度,其意义为渗透距离前进单位长度时,床层中反应需要吸收的热量。能量守恒方程右手边为热位移场的散度,由于热位移场为热流在时间上的积分,该项代表此单位空间热流的散度在时间上的积分。根据能量守恒方程可得热位移场 H 为

$$H = \frac{1}{2} \rho c t_0 \delta \left(1 - \frac{x}{\delta} \right)^2 + \dot{q}' \delta \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) \tag{7}$$

观察式(7)可以发现,热位移场依据与内热源的关系分为两个部分

$$H = H^+ + H^* \tag{8}$$

式中: H^+ 为与内热源无关的热位移场,代表受床层

热容影响而发生变化的热位移场; H^* 为内热源造成的热位移场, 代表受内热源影响而发生变化的热位移场。据此, 可知

$$H^+ = \frac{1}{2} \rho c t_0 \delta \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 \quad (9)$$

$$H^* = \dot{q}' \delta \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (10)$$

式(10)表示在渗透距离处, 热通量等于反应吸收的热量。Biot 认为内热源造成的热位移场 H^* 不能对广义坐标即渗透距离 δ 求偏导。因此, 耗散函数与无内热源的耗散函数产生区别, 含内热源耗散函数项可以描述如下

$$\frac{\partial D}{\partial \delta} = \frac{\partial D^+}{\partial \delta} - Q^+ \quad (11)$$

$$D^+ = \frac{1}{2} \int \frac{1}{k} (\dot{H}^+)^2 dV \quad (12)$$

$$Q^+ = - \int \frac{1}{k} \frac{\partial H^+}{\partial \delta} \dot{H}^* dV \quad (13)$$

式中: D^+ 为由热位移场 H^+ 引起的耗散函数; Q^+ 为由内热源造成的广义热力。为了计算的简单, 这里需要进行一个代换

$$\frac{\partial H^+}{\partial \delta} = \frac{\partial \dot{H}^+}{\partial \delta} \quad (14)$$

综合式(11)~(14), 可以求得

$$\frac{\partial D}{\partial \delta} = \left(\frac{2}{15k} \rho^2 c^2 t_0^2 + \frac{1}{3k} \rho c t_0 \dot{q}' \right) \delta \dot{\delta} \quad (15)$$

除此之外, 热势的定义和它的求解过程如下

$$E = \frac{1}{2} \int \rho c t^2 dV = \frac{1}{2} \int_0^\delta \rho c t_0^2 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 dx = \frac{1}{6} \rho c t_0^2 \delta \quad (16)$$

热势对渗透距离的偏导, 可得

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} = \frac{1}{6} \rho c t_0^2 \quad (17)$$

广义热力亦可求得

$$Q = \int_t \frac{\partial H}{\partial \delta} dS = \int_{t_0} \frac{\partial H}{\partial \delta} dS = \frac{1}{2} \rho c t_0^2 + \dot{q}' t_0 \quad (18)$$

将式(16)~(18)代入式(4), 可得

$$\delta(\tau) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k((1/3)\rho c t_0^2 + \dot{q}' t_0)}{(2/15)\rho^2 c^2 t_0^2 + (1/3)\rho c t_0 \dot{q}' \tau}} \quad (19)$$

1.4 线性温度分布假设下的热势理论修正方法

宋柏等^[25]基于热质理论^[26]提出一套新的拉格朗日方程, 对导热问题进行了一系列分析, 其具体形式与 Biot 的方程存在较大差异。但是, 两者同样利用拉格朗日方程求解内热源导热过程, 而且结构相类似, 宋柏等对耗散函数的讨论仍有借鉴意义。宋

柏等认为热位移场分为与内热源有关和无关的两部分没有必要, 这一处理的具体意义不明, 故对热位移场进行整体求导, 求解了随时间变化的含内热源导热过程, 取得了较好的效果。其实从本文 1.3 节的推导过程中可以发现, 从 H^* 的公式看, 它与 H^+ 一样包含了渗透距离 δ , 因此从数学上讲, H^* 对 δ 进行偏导计算不存在障碍。本文使用宋柏的思路对热势理论处理内热源的方式进行修正。

热势理论修正方法下的热位移场与原始热势理论不存在区别, 但是前者需要对热位移场进行整体求导, 导致耗散函数不同

$$\dot{H} = \frac{\partial H}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \rho c t_0 \dot{\delta} \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 + \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \frac{\dot{\delta} x}{\delta} + \dot{q}' \dot{\delta} \quad (20)$$

$$D = \frac{1}{2} \int \frac{1}{k} |\dot{H}|^2 dV =$$

$$\left(\frac{1}{15k} \rho^2 c^2 t_0^2 + \frac{1}{3k} \rho c t_0 \dot{q}' + \frac{1}{2k} \dot{q}'^2 \right) \dot{\delta}^2 \delta \quad (21)$$

进一步, 还会导致拉格朗日方程中耗散项出现差别

$$\frac{\partial D}{\partial \delta} = \left(\frac{2}{15k} \rho^2 c^2 t_0^2 + \frac{2}{3k} \rho c t_0 \dot{q}' + \frac{1}{k} \dot{q}'^2 \right) \dot{\delta} \delta \quad (22)$$

除了耗散项之外, 热势理论修正方法热势 E 和广义热力 Q 的方程与原始热势理论是一样的。将此 3 项代入拉格朗日方程, 最终结果如下

$$\delta(\tau) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k((1/3)\rho c t_0^2 + \dot{q}' t_0)}{(2/15)\rho^2 c^2 t_0^2 + (2/3)\rho c t_0 \dot{q}' + \dot{q}'^2 \tau}} \quad (23)$$

从结果上看, 主要区别在于根号下分式分母不同, 热势理论修正方法相较于原始热势理论多出了 $\frac{1}{3} \rho c t_0 \dot{q}' + \dot{q}'^2$, 即内热源产生的热位移场对渗透距离 δ 进行求导的结果。Lardner 等在处理融化相变中的 Stefan 问题时^[24], 构建的热位移场结构与本文的相类似: 一部分是相变造成的热位移场, 热量用于相变潜热; 另一部分是相变无关的热位移场, 两部分均采取对 δ 求导的同一处理方法。Biot 引用了 Lardner 的工作^[16]并未对其处理方法提出异议。从傅里叶导热定律求解问题的传统方法来看, 由反应造成的热源和潜热造成的热源在性质上是相同的, 在处理方法上不应该存在区别。但是, 在利用变分原理求解含内热源的问题时, 原始热势理论在处理反应造成的热源和潜热造成的热源上产生了差异。这种处理方法的差异在内热源数值较大时将引起大的计算误差, 必须进行合理性的讨论。

1.5 线性温度分布假设下的准静态方法

除了前面所述的利用变分原理近似求解金属氢化物反应锋面前进这类广义 Stefan 问题,利用偏微分方程同样可以进行 Stefan 问题的近似求解。在求解问题之前,估计并假设其温度分布状态是同样重要的。需要注意的是,在利用微分方程求解经典相变 Stefan 问题时,通常认为:在截面恒定的情况下,当固体层中的显热与界面处吸收的潜热相比较小时,平面固体中的温度分布几乎是线性的^[21]。经典 Stefan 问题中引入了 Stefan 数(S_{ste})来定义固体层中显热与潜热的比值^[21],其公式如下

$$S_{\text{ste}} = \frac{ct_0}{h} \quad (24)$$

式中: h 为融化潜热。当显热与潜热相比较小($S_{\text{ste}} < 1$)时,导热微分方程中的瞬态项可忽略,传导过程几乎与稳态相同。忽略瞬态项意味着固液混合物中温度近似处于稳态分布(在一维问题中代表线性分布)。这一条件下,时间的影响只能通过相变界面的缓慢移动来体现,Stefan 问题呈现准稳态形式。已有研究将准静态方法应用到含有内热源的 Stefan 问题求解中^[27-28],这一思路同样可以应用到金属氢化物反应过程中的广义 Stefan 问题。类比 Stefan 数,本文构建无量纲参数“广义 Stefan 数”(S_{gste})描述反应锋面前进过程中显热与反应潜热的比值,定义如下

$$S_{\text{gste}} = \frac{ct_0 M_{\text{MH}}}{\Delta H} \quad (25)$$

式中: ΔH 为金属氢化物反应焓; M_{MH} 为金属氢化物的摩尔质量。通过计算可以发现,在金属氢化物领域,普遍小于 1。以 LaNi_5 为例,取温差 t_0 为 10°C ,此时广义 Stefan 数为 0.06,远小于 1。说明这种情况下利用线性温度分布作为模型基本假设是合理的。

反应发生后,渗透距离内床层中积累的显热 Q^+ 为

$$Q^+ = \int_0^\delta \rho c t dV = \int_0^\delta \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) dx = \frac{1}{2} \rho c t_0 \delta \quad (26)$$

渗透距离前进 $d\delta$ 时,床层温度分布发生变化,床层中增加的显热 dQ^+ 可以求得

$$dQ^+ = \int_0^{\delta+d\delta} \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) dx - \int_0^\delta \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) dx = \frac{1}{2} \rho c t_0 d\delta \quad (27)$$

同时,厚度为 $d\delta$ 的床层发生了反应,这部分反应需要的热量为

$$dQ^* = \dot{q}' d\delta \quad (28)$$

由傅里叶导热定律可知,外界提供的热流近似为

$$\dot{Q} = k \frac{dt}{dx} = k \frac{t_0}{\delta} = \left(\frac{1}{2} \rho c t_0 + \dot{q}'\right) \frac{d\delta}{d\tau} \quad (29)$$

随着反应的进行,热流在时间上的积累等于渗透距离前进 $d\delta$ 所需要的热量总和,即

$$\dot{Q} d\tau = dQ^* + dQ^+ \quad (30)$$

最终可以求得跟变分方法类似的结果为

$$\delta = \sqrt{2} \sqrt{\frac{kt_0}{(1/2)\rho c t_0 + \dot{q}'\tau}} \quad (31)$$

2 参数与模拟验证结果

2.1 金属氢化物反应器模型构建与 LaNi_5 物性参数

LaNi_5 作为应用最为广泛的储氢合金之一,本文选取其做为数值模型验证的参考材料,模型由 COMSOL Multiphysics 5.6 构建。本文模型的离散化方法采用向后微分公式(BDF),方程的主要参数采用二阶离散化精度,离散计算域采用非结构化三角网格,单元格数为 1 282,模型的相对容差为 10^{-4} ,方程的收敛准则由相对容差控制。模型计算结果与实验结果验证后,说明本文使用的求解器设置是可接受的。考虑到实际的瞬态反应过程,在制定模型时做了以下假设:①模型中忽略对流换热与辐射换热,床层和壁面之间的接触热阻为 0;②金属氢化物的热物性保持不变且各向同性;③氢气与金属氢化物材料保持局部热平衡;④忽略金属氢化物反应器中氢气流动引起的压力波动。

LaNi_5 材料的反应动力学方程为

$$\dot{m} = k \exp\left(-\frac{E_a}{Rt}\right) \ln\left(\frac{p_0}{p_{\text{eq}}}\right) (\rho_{\text{sat}} - \rho_s) \quad (32)$$

式中: $\dot{m}$ 为氢气释放速率; k 为指前因子; E_a 为活化能; R 为理想气体常数; p_0 为吸氢压力; p_{eq} 为平衡压力; ρ_{sat} 为饱和状态的金属氢化物密度; ρ_s 为当下金属氢化物密度。该材料的平衡压力可由范特霍夫方程求解

$$\ln\left(\frac{p_{\text{eq}}}{p_{\text{ref}}}\right) = a - \frac{b}{T} \quad (33)$$

式中: p_{ref} 为参考压力,取值为 1 MPa; a 为范特霍夫公式中常数,取值为 10.7; b 为范特霍夫公式中常数,取值为 3 704.6 K。数值模型的其他主要控制方程等具体细节可参考团队已发表文献^[29], LaNi_5 物性参数^[30-31]见表 1。

表 1 LaNi₅ 物性参数

Table 1 LaNi₅ physical property parameter

参数	数值
吸收速率常数 A/s^{-1}	59.187
吸氢反应活化能 $E_a/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	21 179.600
反应焓 $\Delta H/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	30 100
饱和金属氢化物密度 $\rho_{\text{sat}}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	8 526
储氢合金密度 $\rho_{\text{emp}}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	8 400
材料有效导热系数 $k/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.087
金属氢化物材料比定压热容 $c_{ps}/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	419
床层孔隙率 ϵ	0.500
摩尔质量 $M_{\text{MH}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	432.373

2.2 参数验证

将表 1 参数代入式(19)、(23)、(31),推导得到的结果均可写为如下形式

$$\delta(\tau) = \beta \sqrt{\tau} \tag{34}$$

式中: β 为 Stefan 问题解的系统。

可见,式(34)符合传统 Stefan 问题中解的一般形式。当 t_0 分别为 10、20、40 K 时,讨论 3 种方法得到的 β ,具体结果可以参考表 2。

表 2 各理论方法得到的 β

Table 2 Values of β obtained by various theoretical methods

t_0/K	$\beta/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1/2})$		
	原始热势理论	热势理论修正方法	准静态方法
10	1.294×10^{-3}	1.500×10^{-4}	1.495×10^{-4}
20	1.292×10^{-3}	2.107×10^{-4}	2.093×10^{-4}
40	1.289×10^{-3}	2.940×10^{-4}	2.904×10^{-4}

随着 t_0 增加,热势理论修正方法和准静态方法得到的 β 均逐渐增大,这一趋势符合物理规律:温差 t_0 越大,推动锋面前进的势差越大,锋面前进速率越快,表现为 β 越大。原始热势理论得到的结果与此趋势相反,证明其不符合物理机理,是错误的。从数值上看,热势理论修正方法与准静态方法得到的结果接近,且均与原始热势理论结果相差巨大,几乎达到一个数量级的差别。通过数值模拟金属氢化物吸氢过程,选取反应速率最高的位置作为假想的反应锋面,将模拟结果与推导结果比较,最终结果如图 4 所示。

图 4 表明,热势理论修正方法和准静态方法可以较为精确地衡量锋面前进的情况,而原始热势理论的结果大大偏离了实际情况。从参数分析中发现,单位长度反应内热源的数值较大,约为单位长度床层显热(床层热容和温差决定)的 20 倍,这一点即反映在广义 Stefan 数中。修正方法中如实体现了反应内热源的巨大影响,基本可忽略床层显热变化

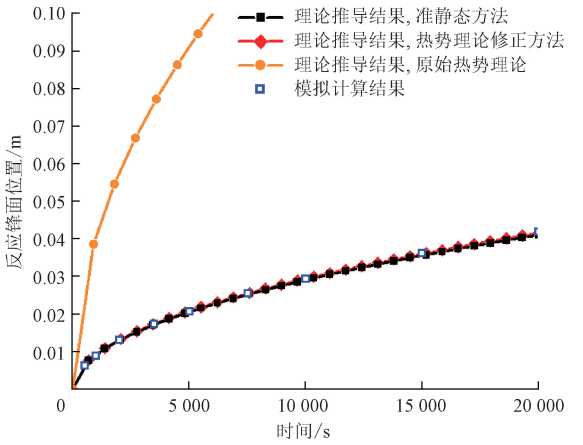


图 4 反应锋面位置随时间变化

Fig. 4 Position of the reaction front changes over time

对渗透距离前进速率的影响;Biot 原始热势理论缺少了 $\frac{1}{3}\rho c t_0 \dot{q}' + \dot{q}'^2$ 项,内热源的影响没有充分考虑,预测耦合过程由床层显热主导,其结果偏离了实际的情况。

3 结果与讨论

3.1 温度分布假设对结果的影响

与 1.3.1 节不同,这一节中反应锋面到换热边界之间的床层的温度分布假设为抛物线型分布。从文献中可知,研究人员用热势理论求解无内热源的问题时,采用的即为抛物线型温度分布^[16]。在本研究中,可以认为内热源强度趋近于 0 时,温度分布为抛物线型,描述为

$$t = t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 \tag{35}$$

不同时间下的温度分布可以表示为图 5。可以确定,当温差不为 0 而内热源强度趋近于 0 时,广义 Stefan 数将趋近于正无穷。尝试将热势理论修正方法和准静态方法的温度假设更换为抛物线假设并重新推导。

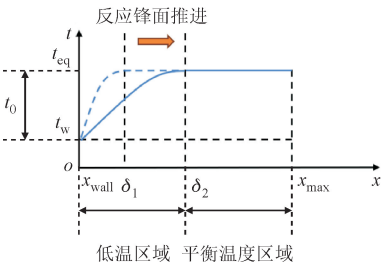


图 5 抛物线型温度分布随时间变化示意图

Fig. 5 Schematic diagram of parabolic temperature distribution over time

3.1.1 抛物线型温度分布假设下的热势理论修正方法

根据能量守恒方程可得热位移场 H 为

$$H = \frac{1}{3}\rho c t_0 \delta \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^3 + \dot{q}' \delta \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (36)$$

热位移场对渗透距离求导为

$$\begin{aligned} \dot{H} &= \frac{\partial H}{\partial \tau} = \\ &\frac{1}{3}\rho c t_0 \dot{\delta} \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^3 + \rho c t_0 \frac{\delta x}{\delta} \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 + \dot{q}' \dot{\delta} \end{aligned} \quad (37)$$

耗散函数和拉格朗日方程耗散项可求得

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2} \int \frac{1}{k} |\dot{H}|^2 dV = \\ &\left(\frac{13}{630k} \rho^2 c^2 t_0^2 + \frac{1}{6k} \rho c t_0 \dot{q}' + \frac{1}{2k} \dot{q}'^2 \right) \delta^2 \delta \quad (38) \\ \frac{\partial D}{\partial \delta} &= \left(\frac{13}{315k} \rho^2 c^2 t_0^2 + \frac{1}{3k} \rho c t_0 \dot{q}' + \frac{1}{k} \dot{q}'^2 \right) \delta \delta \end{aligned} \quad (39)$$

除此之外,热势的定义和它的求解过程如下

$$E = \frac{1}{2} \int \rho c t^2 dV = \frac{1}{2} \int_0^\delta \rho c t_0^2 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^4 dx = \frac{1}{10} \rho c t_0^2 \delta \quad (40)$$

热势对渗透距离的偏导,可得

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} = \frac{1}{10} \rho c t_0^2 \quad (41)$$

广义热力亦可求得

$$Q = \int t \frac{\partial H}{\partial \delta} dS = \int_{t_0} \frac{\partial H}{\partial \delta} dS = \frac{1}{3} \rho c t_0^2 + \dot{q}' t_0 \quad (42)$$

将式(40)~(42)代入拉格朗日方程式(4),可得

$$\delta(\tau) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k((7/30)\rho c t_0^2 + \dot{q}' t_0)}{(13/315)\rho^2 c^2 t_0^2 + (1/3)\rho c t_0 \dot{q}' + \dot{q}'^2} \tau} \quad (43)$$

3.1.2 抛物线型温度分布假设下的准静态方法

需要强调的是,假设内热源强度趋近于0时广义 Stefan 数趋近于正无穷,严格意义上准静态方法并不适用这种情况。为了讨论抛物线型温度分布假设在问题求解中的重要性,本节进行了这一并不精确的推导,借此分析温度分布假设对结果的影响。事实上,在修正方法中应用抛物线型温度分布同样存在一定不严谨的问题。因为对于抛物线型温度分布来说,在反应锋面(渗透距离)处温度梯度(曲线斜率)为0。基于傅里叶导热定律进行分析会发现,反应锋面该处的热流密度亦为0。从这一角度看,反应区域并没有进行任何热量的传递,反应锋面也不

应该推进。研究者讨论过这一问题^[24]。这是由于,在变分公式中,热位移场 H 的时间导数表示热通量而不是温度梯度。傅里叶传导定律在变分原理中并不直接使用,而是由变分原理近似。抛物线型温度分布假设是出于近似计算的需要,同时研究者们也研究过指数型、三次方型曲线等^[32]。总的来说,抛物线型温度分布应用最为广泛、计算方便、精度较高。

与1.5节推导过程类似,反应发生后渗透距离内床层积累显热 Q^+ 为

$$Q^+ = \int \rho c t dV = \int_0^\delta \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 dx = \frac{1}{3} \rho c t_0 \delta \quad (44)$$

当渗透距离前进 $d\delta$ 时,床层温度分布发生变化,床层中增加的显热 dQ^+ 为

$$\begin{aligned} dQ^+ &= \int_0^{\delta+d\delta} \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 dx - \int_0^\delta \rho c t_0 \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2 dx = \\ &\frac{1}{3} \rho c t_0 d\delta \end{aligned} \quad (45)$$

同时,厚度为 $d\delta$ 的床层发生了反应,对应需要的热量为

$$dQ^* = \dot{q}' d\delta \quad (46)$$

由傅里叶导热定律可知,外界提供的热流近似为

$$\dot{Q} = k \frac{dt}{dx} = k \frac{2t_0}{\delta} = \left(\frac{1}{3} \rho c t_0 + \dot{q}' \right) \frac{d\delta}{d\tau} \quad (47)$$

最终可以求得结果

$$\delta = \sqrt{2} \sqrt{\frac{k t_0}{(1/3)\rho c t_0 + \dot{q}'}} \tau \quad (48)$$

单纯比较不同方法、不同温度分布假设下求得的4个渗透距离的表达式(式(23)、式(31)、式(43)和式(48))是困难的,需要结合影响传热过程的重要参数来讨论其合理性。对传热过程影响最明显的参数包括材料的反应热和床层显热,同时这也是直接决定广义 Stefan 数大小的两个关键参数。

3.2 内热源强度对结果的影响

从前人的研究可知,在内热源强度趋近于0时或者说广义 Stefan 数趋近于正无穷时,求近似解采用抛物线型温度分布进行计算是合理的。将4个结果的内热源强度取值为0,即将式(23)、式(31)、式(43)和式(48)中的 $\dot{q}'$ 取值为0,可得线性温度分布下热势理论修正方法及准静态方法的 δ 表达式

$$\delta = 2.24 \sqrt{a\tau} \quad (49)$$

$$\delta = 2.00 \sqrt{a\tau} \quad (50)$$

抛物线型温度分布下,热势理论修正方法及准

静态方法的 δ 表达式

$$\delta = 3.36\sqrt{\alpha\tau} \quad (51)$$

$$\delta = 3.46\sqrt{\alpha\tau} \quad (52)$$

式中: α 为热扩散系数, 等价于 $k/\rho c$ 。

从式(49)~式(52)可以看出, 在无内热源的假设下, 采用线性温度分布计算的两种方法的结果差距较大, 而采用抛物线型温度分布得到的两种方法的结果差距相对较小。从前人研究可知, 原始热势理论的抛物线型温度分布的精度较高, 而去掉内热源影响后, 原始热势理论和热势理论修正方法在机理上是等价的, 因此可以认为式(51)的结果是合理的近似解。无内热源假设下原本的 Stefan 问题可以被视为另一简单问题 A, 即原有均匀温度 t_{eq} 的半无限大平板, 其边界温度突然变为 t_w 且保持恒定, 求解温度变化情况。问题 A 存在精确解^[33], 任意时刻、任意位置的温度分布的表达式如下

$$t = t_{eq} + t_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{\alpha\tau}}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (53)$$

将各近似解与精确解比较, 可求得近似解存在的误差。式(49)~式(52)误差分别为 11.3%、15.7%、1.8% 和 1.5%, 可见采用线性温度分布假设的两个解误差较大, 都达到了 10% 以上, 而且两者之间的差距也很大。采用正确温度分布假设的两个解误差均小于 2%, 是合理的近似解。综上所述, 在内热源趋近于 0 这一特殊情况下, 选取了合适温度分布假设的热势理论修正方法和准静态方法是合理的。需要注意的是, Wang 等^[12]得出的判断床层特征尺寸的热扩散模型在反应第二阶段忽略了反应焓值对反应过程的影响, 其结果 ($\delta = \sqrt{\alpha\tau}$) 与式(49)~式(52)在形式上是一致的。求解过程极为简化, 并未对温度分布假设等做出讨论, 与精确解的误差达到 48.0%, 远超过本文讨论的 4 种近似解结果。但是, 抛开其精度问题, 该模型与问题 A 的描述是一致的, 在金属氢化物理论模型构建上启发了新的思路。

3.3 床层显热对结果的影响

从前人研究可知, 在床层显热为 0 时或者说广义 Stefan 数趋近于 0 时, 采用线性温度分布假设是合理且精确的, 应用准静态方法得到的解可以视作精确解^[21]。在这一节, 将 4 个结果中的床层显热取值为 0, 即将式(23)、式(31)、式(43)和式(48)中的床层热容 c 取值为 0, 可得线性温度分布下热势理论修正方法及准静态方法的 $\delta(\tau)$ 为

$$\delta(\tau) = 1.41 \sqrt{\frac{kt_0}{\dot{q}}\tau} \quad (54)$$

$$\delta(\tau) = 1.41 \sqrt{\frac{kt_0}{\dot{q}}\tau} \quad (55)$$

抛物线型温度分布下热势理论修正方法及准静态方法的 $\delta(\tau)$ 为

$$\delta(\tau) = 1.41 \sqrt{\frac{kt_0}{\dot{q}}\tau} \quad (56)$$

$$\delta(\tau) = 2 \sqrt{\frac{kt_0}{\dot{q}}\tau} \quad (57)$$

前面已经提到, 应用线性温度分布假设的准静态方法得到的式(55)是该情况下的精确解, 因此 4 个结果误差分别为 0、0、0 和 41.8%。比较发现, 应用线性温度分布假设得到的两个解相等, 说明温度分布假设符合真实情况时得到的结果合理; 应用抛物线型温度分布假设的热势理论修正方法得到的结果也与精确解相同。这说明热势理论修正方法在显热等于 0 或接近于 0 的情况下, 即使选择了不准确的温度分布假设仍可以得到准确的解。结合 3.2 节分析结果可以发现, 热势理论修正方法选用两种温度分布假设得到的近似解相差不大, 而准静态方法只有选择准确合理的温度分布假设时才能得到合理的近似解。Marty 等^[11]提出的反应锋面模型同样忽略了床层热容对反应过程的影响, 其结果与线性温度分布的准静态方法得到的解(式(55))是等价的。

金属氢化物反应器中存在的反应锋面推进现象更为接近广义 Stefan 数趋近于 0 的情况, 但是床层热容仍可能对反应情况存在影响, 讨论床层热容为 0 假设下得到的近似结果与图 4 中模拟结果之间的差距是有必要的。将表 1 中 LaNi_5 材料的主要参数代入式(55)求得 β 为 $3.011 \times 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$ 。该 β 求得反应锋面位置与模拟结果平均误差为 3.1%, 未做该简化假设的热势理论修正方法近似解平均误差为 0.6%, 准静态方法近似解平均误差为 0.6%, 这两种求解方法的精度要高于采用了忽略热容假设的近似解结果。

有必要从物理角度分析内热源强度、床层显热和两者之间的相对大小(广义 Stefan 数)在反应器氢热耦合现象中的作用。从热量分配的角度看, 外界热源提供的热量(或冷量)一部分供给床层内热源用于脱氢反应(或吸氢反应), 一部分被床层吸收导致其自身温度上升(或下降)。当外界热源提供的热流一定的情况下, 单位时间内反应热和床层显热需

要的总热量恒定。广义 Stefan 数的大小体现了两者之间热量分配的情况。当内热源强度不变,如果床层热容越小,那么床层显热对传热过程的影响越小,外界热源提供的热量几乎全部流至反应区域供给吸放氢反应。对于矩形反应器来说,此时床层的温度分布曲线接近平直的线性分布,第一类边界条件下反应区域的移动将更为快速。这反映了金属氢化物反应特性和热物性对传热过程的影响。

在广义 Stefan 数趋近于 0 和趋近于正无穷两种特殊情况下,热势理论修正方法在选择合理温度分布假设时,得到的结果都是合理的;当选择了不合理的温度分布假设时,得到的结果精度仍比准静态方法要高。综上所述,热势理论修正方法对不同工况条件都具有较好的适应性和精确性,是求解金属氢化物反应器反应过程理论模型的合适方法。

4 结 论

(1)热势理论修正方法求解的理论模型的结果与数值模型结果相比平均误差为 0.6%,证明该理论模型具有准确性和合理性。该理论模型可以应用到吸放氢速率估计、储氢系统设计和未来的导热优化中。原始热势理论不能完整地描述内热源作用对渗透距离的影响,偏离了实际物理过程,求解得到的结果证明 Biot 将与内热源有关的热位移场单独处理的方法并不合理。

(2)理论模型的推导结果显示锋面位置与时间的平方根、导热系数的平方根成正比,表明热势理论修正方法所求得的解符合传统的 Stefan 问题中解的一般形式。

(3)分别利用热势理论修正方法和准静态方法在不同温度分布假设下求解理论模型,4 个求解结果记作:热势理论修正方法-线性温度分布,准静态方法-线性温度分布,热势理论修正方法-抛物线型温度分布,准静态方法-抛物线型温度分布。广义 Stefan 数趋近于正无穷时,4 个结果误差分别为 11.3%、15.7%、1.8% 和 1.5%。广义 Stefan 数趋近于 0 时,4 个结果误差分别为 0、0、0 和 41.8%。

(4)结论 3 说明,广义 Stefan 数趋近于正无穷时,抛物线型温度分布假设是合理的;广义 Stefan 数趋近于 0 时,线性温度分布假设是合理的。对于金属氢化物材料的反应器来说,其广义 Stefan 数的值普遍小于 1,线性温度分布假设是合理的,此时床层显热对反应锋面推进过程影响有限。以 LaNi_5 材料为例,如果忽略床层显热利用热势理论修正方法求

解理论模型,其结果与模拟结果相比误差为 3.1%。

(5)热势理论修正方法和准静态方法在选择合理的温度分布假设时才能得到精确的近似解。当选择的温度分布假设与实际温度分布情况偏差较大的情况下,两种方法得到的结果误差较大。此时,热势理论修正方法的近似解误差总体小于准静态方法,因此可以在不确定实际温度分布情况下进行近似求解,但是其计算过程是复杂的。

参考文献:

- [1] SREEDHAR I, KAMANI K M, KAMANI B M, et al. A bird's eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 838-860.
- [2] AFZAL M, MANE R, SHARMA P. Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: a review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(52): 30661-30682.
- [3] KLEIN H P, GROLL M. Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(14): 1503-1511.
- [4] BAI Xiaoshuai, YANG Weiwei, ZHANG Wanyu, et al. Hydrogen absorption performance of a novel cylindrical MH reactor with combined loop-type finned tube and cooling jacket heat exchanger [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(52): 28100-28115.
- [5] ASKRI F, BEN SALAH M, JEMNI A, et al. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(2): 897-905.
- [6] GUO Zengyuan, ZHU Hongye, LIANG Xingang. Entransy: a physical quantity describing heat transfer ability [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50(13/14): 2545-2556.
- [7] ZHANG Shiwei, YANG Fusheng, ZHOU Lu, et al. A novel multilayer fin structure for heat transfer enhancement in hydride-based hydrogen storage reactor [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(12): 3837-3850.
- [8] CORGNALE C, HARDY B J, TAMBURELLO D A, et al. Acceptability envelope for metal hydride-based hydrogen storage systems [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(3): 2812-2824.
- [9] VISARIA M, MUDAWAR I, POURPOINT T, et al. Study of heat transfer and kinetics parameters influen-

- cing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(9/10): 2229-2239.
- [10] YANG Fusheng, MENG Xiangyu, DENG Jianqiang, et al. Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption: parameter analysis and numerical study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(3): 1014-1022.
- [11] MARTY P, DE RANGO P, DELHOMME B, et al. Various tools for optimizing large scale magnesium hydride storage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580, Supplement 1: S324-S328.
- [12] WANG Chunsheng, BRINKERHOFF J. Is there a general time scale for hydrogen storage with metal hydrides or activated carbon? [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(21): 12031-12034.
- [13] 程新广, 李志信, 过增元. 热传导中的变分原理 [J]. *工程热物理学报*, 2004, 25(3): 457-459.
CHENG Xinguang, LI Zhixin, GUO Zengyuan. Variational principles in heat conduction [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2004, 25(3): 457-459.
- [14] BIOT M A. Theory of stress-strain relations in anisotropic viscoelasticity and relaxation phenomena [J]. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25(11): 1385-1391.
- [15] BIOT M A. New methods in heat flow analysis with application to flight structures [J]. *Journal of the Aeronautical Sciences*, 1957, 24(12): 857-873.
- [16] BIOT M A. Variational principles in heat transfer [M]. Oxford, UK: Oxford University Press, 1970.
- [17] 宋柏, 吴晶, 过增元. 基于热质理论的 Hamilton 原理 [J]. *物理学报*, 2010, 59(10): 7129-7134.
SONG Bai, WU Jing, GUO Zengyuan. Hamilton's principle based on thermomass theory [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(10): 7129-7134.
- [18] 程新广. (火积)及其在传热优化中的应用 [D]. 北京: 清华大学, 2004.
- [19] 夏再忠. 导热和对流换热过程的强化与优化 [D]. 北京: 清华大学, 2001.
- [20] 程新广, 夏再忠, 李志信, 等. 导热优化: 热耗散与最优导热系数场 [J]. *工程热物理学报*, 2002, 23(6): 715-717.
CHENG Xinguang, XIA Zaizhong, LI Zhixin, et al. Optimization of heat conduction: thermal dissipation and optimal thermal conductivity distribution [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2002, 23(6): 715-717.
- [21] LOCK G S H. Latent heat transfer: an introduction to fundamentals [M]. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [22] 姜礼尚. 二相 Stefan 问题: I [J]. *数学学报*, 1963, 13(4): 631-646.
- [23] 姜礼尚. 二相 Stefan 问题: II [J]. *数学学报*, 1964, 14(1): 33-49.
- [24] LARDNER T J. Approximate solutions to phase-change problems [J]. *AIAA Journal*, 1967, 5(11): 2079-2080.
- [25] 宋柏, 吴晶, 过增元. 基于拉格朗日方程的含源导热问题分析 [J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(1): 141-144.
SONG Bai, WU Jing, GUO Zengyuan. Analysis of heat conduction problem involving heat source using Lagrangian equation [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2011, 32(1): 141-144.
- [26] WU Jing, GUO Zengyuan, SONG Bai. Application of Lagrange equations in heat conduction [J]. *Tsinghua Science & Technology*, 2009, 14(S2): 12-16.
- [27] CREPEAU J, SIAHPUSH A. Approximate solutions to the Stefan problem with internal heat generation [J]. *Heat and Mass Transfer*, 2008, 44(7): 787-794.
- [28] MCCORD D, CREPEAU J, SIAHPUSH A, et al. Analytical solutions to the Stefan problem with internal heat generation [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 103: 443-451.
- [29] WANG Jing, LIU Jiaxuan, WU Zhen, et al. A novel design for fin profile in metal hydride reactor towards heat transfer enhancement: considering the limitation of the entransy theory in practical application [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 235: 126221.
- [30] BAO Zewei, YANG Fusheng, WU Zhen, et al. Optimal design of metal hydride reactors based on CFD-Taguchi combined method [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 65: 322-330.
- [31] MACDONALD B D, ROWE A M. Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(12): 1721-1731.
- [32] LARDNER T J. Biot's variational principle in heat conduction [J]. *AIAA Journal*, 1963, 1(1): 196-206.
- [33] ECKERT E R G. Analysis of heat and mass transfer [M]. [S. l.]: McGraw-Hill, 1972.

(编辑 杜秀杰)