

金属氢化物反应器吸氢过程的热质传递特性分析

鲍泽威¹, 杨福胜¹, 吴震¹, 张早校^{1,2}

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安交通大学苏州研究院, 215123, 江苏苏州)

摘要: 为了研究金属氢化物反应器内吸氢过程的热质传递特性,建立了圆柱形反应器的二维多物理场模型. 新建立的模型考虑了换热流体流速与温度变化对反应器吸氢过程的影响,采用 COM-SOL Multiphysics V3. 5a 软件来求解,并探讨了一些重要参数变化对反应器性能的影响. 结果表明:接近换热管壁处的氢化物床的温度较低,吸氢反应更快,换热流体入口附近床层的吸氢反应比出口附近的快;减小氢化物床层与换热管壁面之间的接触热阻和增加氢化物床层有效导热系数都可以增强换热效果,从而加快吸氢反应,当接触热阻从 $0.002 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 减小到 $0.0005 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时,吸氢反应时间大约缩短了 15.5%;采用强化换热措施可以减少吸氢反应时间,提高反应器平均功率.

关键词: 金属氢化物; 反应器; 热质传递; 多物理场模型

中图分类号: TQ052.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)09-0049-06

Analysis on Heat and Mass Transfer Characteristics of Metal Hydride Reactors During Adsorption

BAO Zewei¹, YANG Fusheng¹, WU Zhen¹, ZHANG Zaoxiao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Suzhou Research Institute, Xi'an Jiaotong University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: The two-dimensional multi-physics model of a cylindrical metal hydride reactor during adsorption was presented to study heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactors. In this model, the effects of velocity and temperature changes of heat transfer fluid on the hydrogen adsorption process were considered. The model was numerically solved using the COMSOL Multiphysics V3. 5a, and the effects of some important parameters on the reactor performance were discussed. The results show that the hydrogen adsorption reaction is faster near the heat exchanger tube wall where the bed temperature is lower. Moreover, the reacted fraction of the bed near the heat transfer fluid inlet is higher than that near the outlet. Both reducing the thermal contact resistance between the hydride bed and the heat exchanger tube wall and increasing the effective thermal conductivity of the hydride bed can improve the heat transfer performance and accelerate the adsorption process. When the thermal contact resistance decreases from $0.002 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ to $0.0005 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, the hydriding time drops by about 15.5%. For metal hydride reactors, adopting heat transfer enhancement measures can reduce the hydriding time and increase the average power.

Keywords: metal hydride; reactor; heat and mass transfer; multi-physics model

收稿日期: 2012-03-27. 作者简介: 鲍泽威(1985—),男,博士生;张早校(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(51106118);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100201110007);苏州市应用基础研究计划资助项目(SYG201019).

网络出版时间: 2012-06-15

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20120615.1044.010.html>

金属氢化物可以与氢气发生可逆的化学反应,在储氢、热泵、蓄热和氢气热压缩等领域具有重要应用价值^[1-4].金属氢化物材料必须装填在相应的反应器内才能实现其功能.金属氢化物反应器是整个系统的核心部件,其设计和运行方式对上述系统的性能影响极大^[5].因此,深刻理解反应器内热质传递特性及其强化规律,提出有针对性的改进措施,对推动金属氢化物的实际应用具有重要意义.考虑成本和安全性等因素,数值模拟是研究金属氢化物反应器性能的有效方法.为此,国内外的研究者提出了很多金属氢化物反应器模型.早在1983年,El-Osery^[6]就建立了金属氢化物反应器的一维模型,但此模型较简单,只包含传热方程和反应动力学方程.Jemni等^[7-8]基于体积平均法建立了圆柱形反应器的二维模型,此模型更加严密,包括了气固相传热方程、气固相连续性方程、气相传质方程和反应动力学方程,并得到了实验验证.随后,Aldas等^[9]把二维模型扩展到三维,其结果表明,在换热壁面处吸氢反应比较快,而在中心区域则反应比较慢.王玉琪等^[10]提出了一种新型的环盘式金属氢化物反应器,并采用有限容积法对反应器的非局部热平衡模型进行了离散求解,模拟结果证明了新型反应器的工作过程较为快速和均匀.MacDonald等^[11]建立了金属氢化物反应器的二维模型,此模型中采用了一维能量方程来描述换热流体的温度变化.Ye等^[12]建立了圆柱形金属氢化物储氢反应器的二维模型并采用有限差分方法进行求解,其结果表明:增大氢气供给压力和降低冷却流体温度,可以加速吸氢反应过程.

尽管已经建立了许多金属氢化物反应器模型,但其中绝大部分模型忽略了换热流体的温度变化^[6-12].本文建立了一个圆柱形金属氢化物反应器吸氢过程的多物理场模型.此模型的计算区域包括了金属氢化物床层、换热管和换热流体3部分,分别采用能量方程和Navier-Stokes方程来求解得到换热流体的温度场和速度场,可以处理吸氢反应、传热和流动等多物理场耦合的复杂过程.数值仿真结果与文献中的实验结果吻合较好,证明了新建立模型的正确性,并对氢化物床层温度和反应分数的瞬态分布情况进行了分析.同时,对文献中很少关注的氢化物床层与换热管壁之间接触热阻变化对反应器性能的影响做了讨论.

1 数学模型

本文所研究的圆柱形反应器由不锈钢304制

造,内部填充有 LaNi_5 材料,采用了二维轴对称模型,如图1所示.主要假设如下:①金属氢化物床层为多孔介质,满足局部热平衡条件^[8];②反应器内温度不高,因此忽略辐射换热;③反应器吸氢反应过程中氢化物及换热流体热物性变化很小,因此假设热物性恒定;④换热流体(水)是不可压缩的;⑤反应器外壁一般安装有较厚的保温材料,因此忽略反应器与外界环境换热;⑥由文献^[8]可知对于本文所研究的反应器,可以忽略氢化物床层内氢气的压力梯度和对流换热效应.

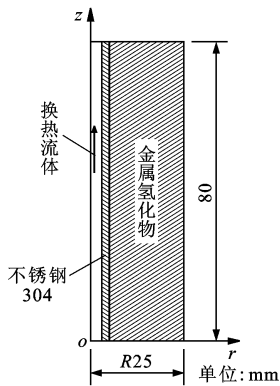


图1 金属氢化物反应器的物理模型

1.1 氢化物床层

氢化物床能量方程为

$$[\epsilon \rho_g c_{pg} + (1 - \epsilon) \rho_s c_{ps}] \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\lambda_e \nabla T) = \frac{\rho_s w_t (1 - \epsilon)}{M_g} [\Delta H + T(c_{pg} - c_{ps})] \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

式中: ϵ 为孔隙率; ρ_g 为氢气密度; c_{pg} 为氢气比定压热容; ρ_s 为氢化物密度; c_{ps} 为氢化物比定压热容; T 为床层温度; t 为时间; λ_e 为氢化物床有效导热系数; w_t 为储氢量; M_g 为氢气的相对分子质量; ΔH 为反应焓; X 为反应分数.

反应动力学方程采用文献^[7]中推荐的公式,即

$$\frac{dX}{dt} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p_g}{p_{eq}}\right) (1 - X) \quad (2)$$

式中: C_a 为反应动力学系数; E_a 为活化能; R 为通用气体常数; p_g 为氢气压力; p_{eq} 为平衡压力.

P-C-T方程如下

$$p_{eq} = \exp\left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303}\right)\right] \sum_{i=0}^7 a_i (X)^i \quad (3)$$

式中: a_i 为多项式系数,具体参数见文献^[13].

金属氢化物的反应动力学和P-C-T特性往往在最初的活化过程中变化较大,而后趋于稳定.对于本文的 LaNi_5 材料,式(2)、(3)描述的即是其活化后

的特性,文献[14]的实验结果表明,这些特性在之后的上千次反复吸放氢反应过程中是近似稳定的.式(2)、(3)适用于描述已活化的 LaNi_5 材料在上千次循环内的动力学和 P-C-T 特性.

1.2 换热装置

换热管壁导热方程为

$$\rho_r c_{pr} \frac{\partial T_r}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_r \nabla T_r) \quad (4)$$

式中: ρ_r 为换热管密度; c_{pr} 为换热管比定压热容; T_r 为换热管温度; λ_r 为换热管导热系数.

换热流体连续性方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{V}_f = 0 \quad (5)$$

式中: $\mathbf{V}_f$ 为换热流体速度场.

采用 Naive-Stokes 方程来描述换热流体的流动情况,如下式

$$\frac{\partial \mathbf{V}_f}{\partial t} + \rho_f \mathbf{V}_f \nabla \mathbf{V}_f = \nabla \cdot [\eta (\nabla \mathbf{V}_f + (\nabla \mathbf{V}_f)^T)] - \nabla p_f \quad (6)$$

式中: ρ_f 为换热流体密度; η 为换热流体动力黏度系数; p_f 为换热流体压力.

换热流体能量方程为

$$\rho_f c_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{V}_f T_f) = \nabla \cdot (\lambda_f \nabla T_f) \quad (7)$$

式中: c_{pf} 为换热流体比定压热容; T_f 为换热流体温度; λ_f 为换热流体导热系数.

1.3 初始与边界条件

初始时反应器参数处于平衡状态,反应器的初始温度和换热流体入口温度相等.金属氢化物床层与换热管壁面之间的接触热阻 $R_c = 0.001 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}^{[2]}$,忽略换热流体和换热管壁之间的接触热阻.

绝热壁面

$$\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = 0; \frac{\partial T_r}{\partial \mathbf{n}} = 0; \frac{\partial T_f}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad (8)$$

式中: $\mathbf{n}$ 为外法线矢量.

氢气注入边界

$$\frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad (9)$$

换热流体入口处

$$u_f = 0; v_f = \frac{4Q_V}{\pi d_i^2}; T_f = T_{in} \quad (10)$$

式中: u_f 、 v_f 分别为速度分量; Q_V 为换热流体流量; d_i 为换热管内径.

2 模型求解与验证

模型中换热流体入口温度取为环境温度,即

$T_{in} = 293 \text{ K}$, $Q_V = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$,可保证在吸氢反应过程中换热流体流过反应器后有较大的温升,更符合金属氢化物热泵或蓄热工况.氢气供给压力参考热泵系统工作压力范围取为 $p_g = 1.5 \text{ MPa}$,其他参数的取值源于文献[8,13-16].本文建立的模型采用商业软件 COMSOL Multiphysics V3.5a 求解.整个求解区域采用非结构化三角形网格离散,经过网格独立性测试确定采用的单元数目为 429.相对误差和绝对误差分别限定为 10^{-3} 和 10^{-4} .

Jemni 等^[8]在 1999 年对圆柱形反应器进行了实验研究,本文采用他们的实验结果来检验此模型的有效性.实验和仿真结果的对比如图 2 所示.从图中可知,模拟与实验的结果吻合得很好,验证了新建模型的有效性.

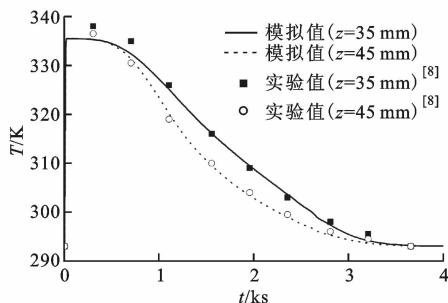


图2 实验与仿真结果比较

3 模拟结果与分析

图 3 给出了反应时间分别为 100、1 000、3 000、5 000 s 时的反应床温度场.吸氢过程是放热反应,因此吸氢反应开始后反应床的温度会快速急剧升高.从图 3 可知,在 100 s 时,床层绝大部分区域的温度达到了 350 K 以上.由于换热流体的冷却效果,靠近换热管的区域温度较低,但由于氢化物床层的有效导热系数很低,所以床层冷却过程很缓慢,当进行到 5 000 s 时,远离换热管区域的温度依然非常高.此外,在换热流体出口附近的床层温度比换热流体入口处的高,这是因为本文所建立的模型考虑了换热流体的温度变化,出口处换热流体的温度有所升高,由于传热温差减小从而影响了换热效果.

图 4 给出了反应时间分别为 100、1 000、3 000、5 000 s 时反应床的反应分数分布情况.从图中可知,接近换热管壁区域的反应分数比较高,这是因为此处的温度较低,可以加快吸氢反应过程.在 1 000 s 时,靠近换热管壁处反应床的吸氢反应已经基本完成,然而远离此处的反应分数仍然非常低.从 100~5 000 s,吸氢反应从换热壁面处向反应器壁

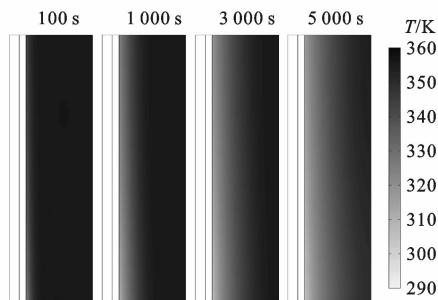


图3 反应床内不同时刻的温度分布

面逐渐完成,在5 000 s时整个反应床的吸氢反应基本完成.与图3相比可以发现,在5 000 s时床层温度依然比较高,而此时吸氢反应已经基本完成,这说明换热过程制约着吸氢反应过程.

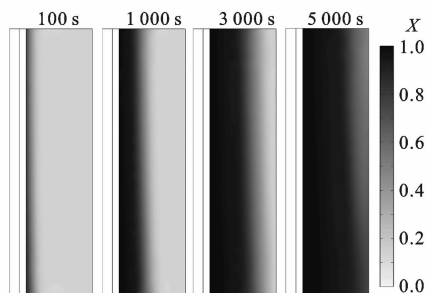


图4 反应床内不同时刻的反应分数分布

金属氢化物床层与换热管壁面之间的接触热阻(以下简称接触热阻)对反应器换热过程影响较大.图5a给出了接触热阻变化对氢化物床的平均反应分数的影响,可以看出,接触热阻减小会加快吸氢反应.当接触热阻为 $0.002 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时,大约经过7 960 s吸氢反应完成;当接触热阻减小到 $0.000 5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时,只需经过6 730 s即可完成吸氢反应.图5b给出了接触热阻变化对反应床平均温度的影响.随着接触热阻的降低,反应床平均温度有所降低.这是因为换热效果有所改善,从而反应热被更快地传递给换热流体.此外,可以注意到床层平均温度降低到初始温度的时间有所缩短.图5c给出了接触热阻变化对换热流体的出口平均温度的影响.在初始阶段,换热流体出口温度急剧升高,直至达到最高值.当接触热阻分别为 0.002 、 0.001 、 $0.000 5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时,可以达到的最高温度分别为297.1、298.1、298.7 K.随后,温度逐渐下降到换热流体初始温度.当接触热阻为 $0.002 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时,出口平均温度从升高到最高值后回到初始温度这个过程大约需要10 700 s;然而,当接触热阻降低到 $0.000 5$

$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 后,则只需要9 080 s.

图6给出了金属氢化物床层有效导热系数变化对床层平均反应分数、平均温度和换热流体出口温度的影响.图6a表明有效导热系数的增加可以加快吸氢反应过程.这是因为导热系数的增加可以强化换热,使反应热更快速地传递给换热流体.图6b表明有效导热系数的增加可以使床层平均温度更快速地降低到初始温度.当导热系数从 $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高到 $6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时,床层平均温度冷却到初始温度这个阶段所需要的时间从12 740 s降低到5 950 s,大约减少了53.3%.图6c说明有效导热系数的增加可以缩短换热流体出口温度从升高到回到初始温度这个阶段所需要的时间.综上所述,增加金属氢化物床层有效导热系数是强化吸氢反应的有效方法.不过,当有效导热系数大于 $4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 后,再增加导热系数的强化效果不是十分明显,这是因为在这种条件下接触热阻成为整个传热过程的主要热阻.

本文所研究的金属氢化物材料本身的反应速率很大,当假定床层温度恒定为293 K时,求解式(2)可以得到其本征反应动力学曲线.接触热阻的减小和氢化物床层有效导热系数的增加可以加快吸氢反应.关于床层有效导热系数方面的研究较多,主要包括压块、添加泡沫铝和石墨等几种,有效导热系数一般可以提高到 $6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上.不过,关于减小换热管壁与氢化物之间接触热阻方面的研究很少.本文模拟仿真了当有效导热系数被强化到 $6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,同时接触热阻降低到 $0.000 5 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ 时的吸氢反应情况,并与未强化和本征反应情况进行了对比,见图7.从图7可知,采用强化措施后,吸氢反应速率有较大提高,但是与本征反应相比还是慢很多,要进一步缩短吸氢反应时间,需要在反应器优化设计和材料性能强化等多方面综合研究.

4 结 论

本文建立了圆柱形金属氢化物反应器的二维多物理场模型,新建立的模型考虑了换热流体温度与流速变化对反应器吸氢过程的影响,保证了换热流体流场与床层反应过程的耦合,通过与文献中的实验结果对比验证了模型的有效性,主要结论如下.

(1)接近换热管壁处氢化物床的换热效果较好,温度较低,吸氢反应更快;换热流体在流动中其温度逐渐升高,由此降低了换热流体与床层间的传热温差,影响了换热效果.因此,换热流体出口附近床层的吸氢反应比入口附近的慢.

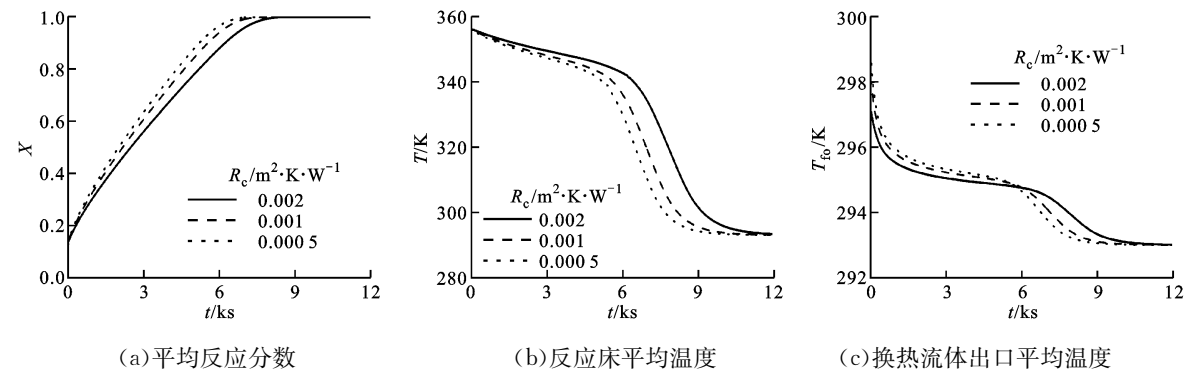


图 5 接触热阻变化对吸氢过程的影响

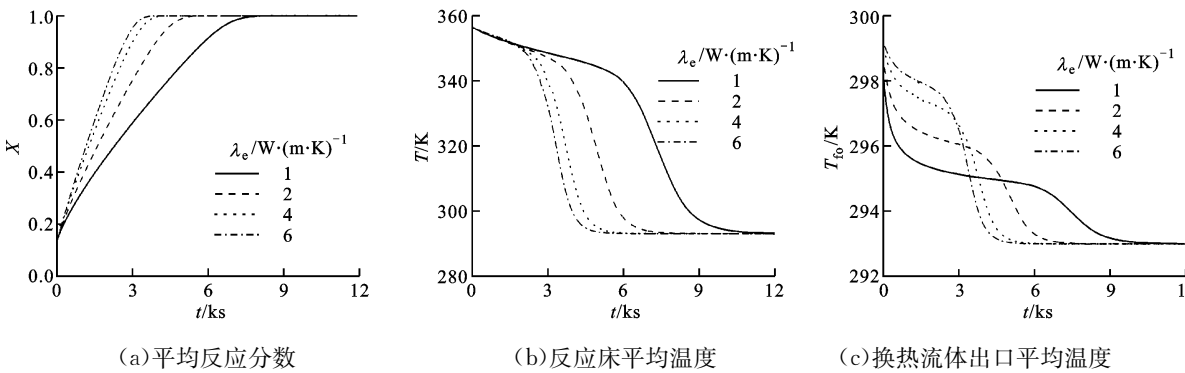


图 6 有效导热系数变化对吸氢过程的影响

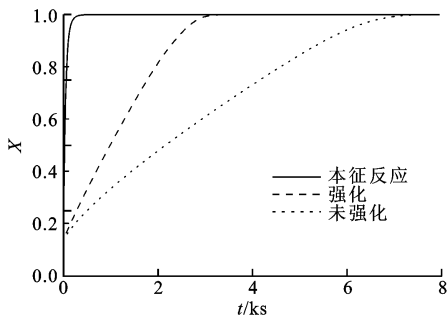


图 7 未强化、强化后和本征反应情况的比较

(2)减小金属氢化物床层与换热管壁面之间的接触热阻,可以加快吸氢反应.当接触热阻从 $0.002\text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 减小到 $0.000\ 5\text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 时,只需经过 $6\ 730\text{ s}$ 即可完成吸氢反应,反应时间大约缩短了 15.5% .金属氢化物床层有效导热系数的增加可以强化换热,从而加快了吸氢反应过程.对于储氢反应器,吸氢反应的加快可以减少充氢时间.对于热泵和蓄热反应器,吸氢反应的加快可以提高系统的平均功率.

(3)对于所研究的反应器,采用强化措施后吸氢反应速率比未强化的情况有了很大提高,但还是远远小于本征反应速率,还有很大的提高空间,后续应

该综合反应器优化设计和材料性能强化等多方面措施来进一步优化反应器性能.

参考文献:

[1] 梁博,张早校,王玉琪.升温型金属氢化物热泵性能分析[J].西安交通大学学报,2004,38(1):89-92.
LIANG Bo,ZHANG Zaoxiao,WANG Yuqi. Performance analysis to metal hydride heat pumps for temperature upgrading [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University,2004,38(1):89-92.

[2] MUTHUKUMAR P,GROLL M. Metal hydride based heating and cooling systems: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2010,35(8):3817-3831.

[3] CAO D L,CHEN D M,LIU Y,et al. Structure and hydrogen storage performance of $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2011,21(3):517-522.

[4] 阳明,覃峰,陈江平,等.新型金属氢化物板式反应床的传热特性[J].上海交通大学学报,2009,43(9):1456-1460.
YANG Ming,QIN Feng,CHEN Jiangping,et al. Heat transfer characteristic for a new plate metal hydride reactor [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University,

- 2009,43(9):1456-1460.
- [5] YANG F S, WANG G X, ZHANG Z X, et al. Design of the metal hydride reactors: a review on the key technical issues [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3832-3840.
- [6] EL-OSERY I A. Theory of the computer code RET1 for the calculation of space-time dependent temperature and composition properties of metal hydride hydrogen storage beds [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1983, 8(3): 191-198.
- [7] JEMNI A, NASRALLAH S B. Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20(1): 43-52.
- [8] JEMNI A, NASRALLAH S B, LAMLOUMI J. Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(7): 631-644.
- [9] ALDA K, MAT M D, KAPLAN Y. A three-dimensional mathematical model for absorption in a metal hydride bed [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 27(10): 1049-1056.
- [10] 王玉琪, 杨福胜, 张早校, 等. 金属氢化物反应器的设计与过程模拟[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(7): 831-835.
WANG Yuqi, YANG Fusheng, ZHANG Zaoxiao, et al. Design and process simulation of metal hydride reactors [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(7): 831-835.
- [11] MACDONALD B D, ROWE A M. A thermally coupled metal hydride hydrogen storage and fuel cell system [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(1): 346-355.
- [12] YE J H, JIANG L J, LI Z N, et al. Numerical analysis of heat and mass transfer during absorption of hydrogen in metal hydride based hydrogen storage tanks [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8216-8224.
- [13] YANG F S, MENG X Y, DENG J Q, et al. Identifying heat and mass transfer characteristics of metal hydride reactor during adsorption: improved formulation and further discussion about parameter analysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(4): 1852-1861.
- [14] JOSEPHY Y, BERSHADSKY E, RON M. Investigation of LaNi_5 after prolonged cycling [J]. Journal of the Less-Common Metals, 1991, 172/173/174(3): 997-1008.
- [15] 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.
- [16] WANG Y Q, YANG F S, MENG X Y, et al. Simulation study on the reaction process based single stage metal hydride thermal compressor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(1): 321-328.

(编辑 荆树蓉)