

COMSOL 在金属氢化物贮氢罐传热传质模拟中的应用

林羲¹, 朱琦², 李谦^{1,3,*}

1. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海, 中国

2. 上海大学机电工程与自动化学院, 上海, 中国

3. 上海大学材料科学与工程学院及省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海, 中国

* 通讯作者: 李谦 shuliqian@shu.edu.cn

摘要: 本文面对贮氢罐的实际指标(吸氢速率 1.5 L min^{-1}), 采用 COMSOL 软件中的多孔介质传热、地下流动以及数学模块, 构建吸氢过程中的传热、传质及反应动力学方程, 并进行耦合求解。贮氢罐中填充的合金为 ZrCo 合金, 通过与实验数据的对比, 验证计算模型的准确性和可靠性。通过参数化扫描的手段, 得到贮氢罐不同直径 d ($4 < d < 20 \text{ cm}$)、高度 L ($4 < L < 20 \text{ cm}$)、粉末床孔隙率 ($0.4 < \varepsilon < 0.6$)下, 贮氢罐整体吸氢容量和吸氢速率分布。通过模拟得到的吸氢速率分布, 筛选出符合速率指标的贮氢罐直径和高度和孔隙率的组合。

关键词: 金属氢化物; 贮氢罐; 数值模拟;

1. 简介

传统化石能源的不可持续性、高污染性等问题阻碍了人类社会的可持续发展。因此, 加快能源结构转型, 使用清洁能源替代化石燃料能源, 是未来全球能源发展的必然趋势。在氢能、太阳能、风能、核能等众多清洁能源中, 氢及其同位素扮演着重要的角色。一方面, 氢能作为二次能源, 具有燃烧值高且无污染的优点, 是传统化石能源的替代品之一; 另一方面, 氢的同位素氘是热核聚变反应堆的主要原材料之一。

在氢能应用过程中, 目前的主要瓶颈是氢及同位素的高效存储、释放的问题。在目前主要的氢存储方式中, 金属氢化物因其安全性高, 循环性能好的优点, 得到广泛的研究。但由于金属氢化物吸放氢反应的热效应、粉末床的传热和传质特性较差等问题, 贮氢罐的吸放氢速率下降严重, 成为限制应用的主要因素。

最近几十年, 针对贮氢罐吸放氢速率的问题, 研究者们进行了大量的研究[1-4]。研究发现, 贮氢罐吸放氢速率可以通过以下几类方法进行改进: (1)强化传热特性, 如添加高热导率骨架、添加冷却管、粉末压块等方式; (2)强化传质特性, 如添加滤管等; (3)贮氢罐外部形状和尺寸。

而对贮氢罐吸放氢速率的研究一般可以通过实验研究和数值模拟研究两种方法。其中, 由于数值模拟的方法可以较为准确的预报贮氢罐的吸放氢性能, 同时节约实验成本和实验

时间, 从而得到了广泛的研究。在过去的几十年里, 发展了一维、二维和三维的数值模型[1,5,6]。这些模型考虑了吸放氢的热效应、氢气在粉末床间的流动、温度的传递等物理化学过程。通过有限元方法或格爾玻尔兹曼方法, 对模型进行耦合求解, 预报了贮氢罐的吸放氢速率、温度和压力等变化过程, 模拟的结果与实验结果吻合良好。因此, 数值模拟方法成为研究贮氢罐吸放氢过程的有效手段。

本文针对热核聚变堆中实际需求的贮氢罐吸氢速率指标 1.5 L min^{-1} , 通过数值模拟的方法研究了 ZrCo 储氢合金在不同贮氢罐结构参数(如直径、高度和孔隙率)下的吸氢速率。通过筛选得到符合速率指标的贮氢罐结构。

2. 数值模型

图 1 给出了本文采用的贮氢罐结构示意图。贮氢罐为圆柱形贮氢罐, 直径为 d , 高度为 L 。贮氢罐中填充着金属氢化物(MH), 其孔隙率为 ε 。氢气从顶部恒压流入贮氢罐, 压力为 P_0 。贮氢罐底部和外表面均与恒定温度为 T_f 的换热流体接触并通过换热流体进行对流换热, 有效换热系数为 h_c 。

在本文的模拟过程中, 采用以下假设: (1)氢气为理想气体; (2)粉末床合金颗粒均为球形且分布均匀; (3)局部热平衡假设, 并忽略辐射散热; (4)合金和氢气的热物性质保持不变。在采用假设的基础上, 给出描述传热、传质、合

金吸氢热力学和动力学方程及相关的参数方程。

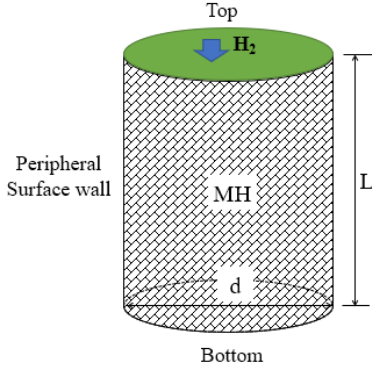


图 1 贮氢罐结构示意图

2.1 传热方程

传热方程考虑对流传热和热导的作用,其方程如下:

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g C_{pg} \vec{u} T) = \nabla \cdot (\lambda_e \nabla T) + S \quad (1)$$

其中, ρC_p 为有效密度和比热容乘积, ρ_g 为氢气密度, C_{pg} 为氢气比热容, u 为氢气流速, λ_e 为粉末床有效热导率, S 为方程源项。 S 的值与吸氢动力学有关, 其计算方程为:

$$S = \frac{\rho_s (1 - \varepsilon) M_H}{M_{H_2} M_s} \frac{\partial (H/M)}{\partial t} \Delta H \quad (2)$$

其中, M_{H_2} 为氢气的相对摩尔质量, ΔH 为吸氢焓变值。

2.2 传质方程

对于传质过程, 我们将粉末床作为多孔介质处理, 其动量方程符合达西定律:

$$\vec{u} = -\frac{K}{\mu_g} \nabla P \quad (3)$$

其中, K 为粉末床渗透率, μ_g 为氢气粘度系数。其连续性方程为:

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}) = -S \quad (4)$$

其中连续性方程的源项 S 为:

$$S = \rho_s (1 - \varepsilon_0) \frac{M_H}{M_s} \frac{\partial H/M}{\partial t} \quad (5)$$

其中, ε_0 为粉末床初始孔隙率, M_H 为氢原子相对摩尔质量。

2.3 热力学和动力学方程

对于合金的吸氢热力学方程, 主要是通过

合金的吸氢 PCT (压力-成分-温度曲线) 结合 Van't Hoff 方程得到。合金的平衡压 P_{eq} 计算方程为:

$$P_{eq} = f(H/M) \exp\left(-\frac{\Delta H}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (6)$$

其中, R_g 为气体状态常数, T_{ref} 为参考温度, $f(H/M)$ 为参考温度下 PCT 曲线的多项式拟合方程, 代表参考温度下的平衡压和 H/M 的关系。对于 ZrCo 合金, 其在参考温度 433 K 下的 $f(H/M)$ 为 [7,8]:

$$\begin{aligned} f(H/M) = & -242 + 3728H/M - 16673H/M^2 \\ & + 41866H/M^3 - 65004H/M^4 + 65867H/M^5 \\ & - 44522H/M^6 + 19703H/M^7 - 5217H/M^8 \\ & + 627H/M^9 \end{aligned} \quad (7)$$

合金的动力学过程, 使用等温吸放氢动力学模型对吸氢方程的动力学进行描述。对于 ZrCo 合金, 其吸氢动力学符合 JMAK 模型 $n=1$ 时的方程 [9], 相应的 H/M 对时间 t 的偏导为:

$$\frac{\partial (H/M)}{\partial t} = k(H/M_{max} - H/M) \quad (8)$$

其中, k 为速率常数, H/M_{max} 为下的最大吸氢量。 k 的值和吸氢温度、压力有关:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) \quad (9)$$

其中, k_0 为标准速率常数, E_a 为吸氢活化能。

2.4 参数方程及材料热物性参数

ZrCo 合金的吸氢过程发生体积膨胀, 体积膨胀比 β 为 1.2 [10], 因此必须考虑吸氢过程中的体积膨胀。假设吸氢过程中, 粉末床总体积保持不变, 因此吸氢过程中孔隙率和颗粒半径的变化通过下述方程进行计算:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_0)[1 + (\beta - 1)\xi] \quad (10)$$

$$R = R_0[1 - (\beta - 1)\xi]^{1/3} \quad (11)$$

其中, R 为合金颗粒半径, ξ 为反应分数。反应分数定义为 t 时刻时的 H/M 和最大吸氢量 H/M_{max} 的比。

粉末床中的有效热导率、有效密度和比热容乘积分别用下述方程进行计算:

$$\lambda_e = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (12)$$

$$\overline{\rho C_p} = \varepsilon \rho_g C_{p_g} + (1-\varepsilon) \rho_s C_{p_s} \quad (13)$$

其中, λ_g 和 λ_s 分别是氢气和合金的热导率, C_{p_g} 和 C_{p_s} 分别是氢气和合金的比热容。氢气的粘度为[11]:

$$\mu_g = 9.05 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{293}\right)^{0.68} \quad (14)$$

粉末床的渗透率 K 与颗粒尺寸和孔隙率有关:

$$K = \frac{\varepsilon^3 D_p^2}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (15)$$

其中, D_p 为颗粒直径。

氢气密度通过标准气体状态方程进行计算, 而材料的热物性参数在表 1 中给出。

表 1 ZrCo 和 H₂ 的热物性参数

参数	参数值	参考文献
密度 ρ (kg m ⁻³)	ZrCo	7628 [12]
	ZrCo	381 [13]
比热容 C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	H ₂	1489 [14]
		0
热导率 λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	ZrCo	3.140 [13]
	H ₂	0.167 [14]
吸氢焓变 ΔH (kJ mol ⁻¹)	ZrCo	- [15]
吸氢活化能 E_a (kJ mol ⁻¹)	ZrCo	74.66 [9]
标准速率常数 k_0 (s ⁻¹)	ZrCo	0.15 [9]
颗粒体积比 β	ZrCo	1.20 [10]

2.5 初始和边界条件

在本文的模拟工作中, 贮氢罐的初始温度为 T_0 为 333 K, 初始压力为 P_0 为 5 kPa, 初始 H/M 值为 0。

根据图 1 的贮氢罐结构图, 给出相应的边界条件为:

(1) 上部边界

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0, P = P_0 \quad (16)$$

氢气压力恒定为 P_0 , 温度自由。

(2) 下部和左右圆面

$$-\lambda_e \frac{\partial T}{\partial n} = h_e (T - T_f), \frac{\partial P}{\partial n} = 0 \quad (17)$$

其中, h_e 为有效换热系数, T_f 为换热流体温度。换热流体温度恒定为 T_0 。由于贮氢罐安置在恒温静止的水浴中, 假设其换热系数为 $100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

3. 模拟结果

本文上述的方程在 COMSOL Multiphysics 5.3 软件中进行二维轴对称建模、耦合求解。在建模过程中, 采用了 COMSOL 软件中的多孔介质传热、达西定律和域常微分和微分代数方程模块。网格采用的是流体动力学下的较细化网格。求解器采用全耦合下的自动高度非线性对模型进行求解。

3.1 模型验证

本文将模拟结果与文献中贮氢罐的实验数据进行对比验证。对比结果如图 2 所示。结果发现, 模拟计算的结果和实验结果基本符合。这说明了模型计算的可靠性和准确性。

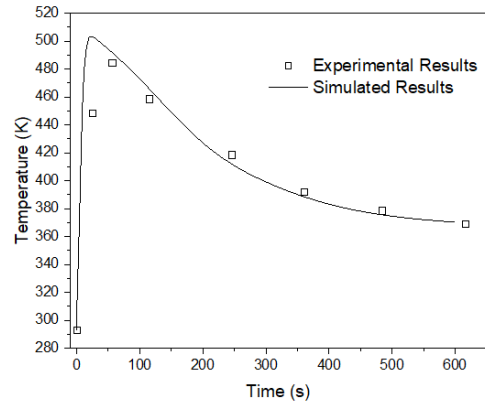


图 2 ZrCo 贮氢罐模拟结果和实验数据[16]的对比

3.2 不同结构参数下的吸氢性能

图 3 给出了不同 d 、 L 和 ε 值下的吸氢容量分布情况。随着 d 和 L 从 4 增加 20 cm, 孔隙率从 0.6 减小 0.4, 粉末床中合金的量增加, 贮氢罐的最大吸氢容量也增加, 从最小的 1.12 mol, 增加到 210.60 mol。

图 4 给出了不同 d 、 L 和 ε 值下的吸氢速率分布情况。 $d=L=20 \text{ cm}$, $\varepsilon=0.6$ 时具有最大吸氢速率, 其值为 $15.77 \text{ NL min}^{-1}$, 此时储氢量为 140.34 mol。图 4 中, 黑色区域是吸氢速率不满足 1.5 NL min^{-1} 指标的贮氢罐结构参数。

其他范围的吸氢速率均满足指标要求。显然 ZrCo 贮氢罐可以在较大 d 、 L 和 ε 范围内满足吸氢性能的指标要求。因此，我们可以通过数值模拟的方法筛选出满足性能指标的参数，优化贮氢罐结构参数。

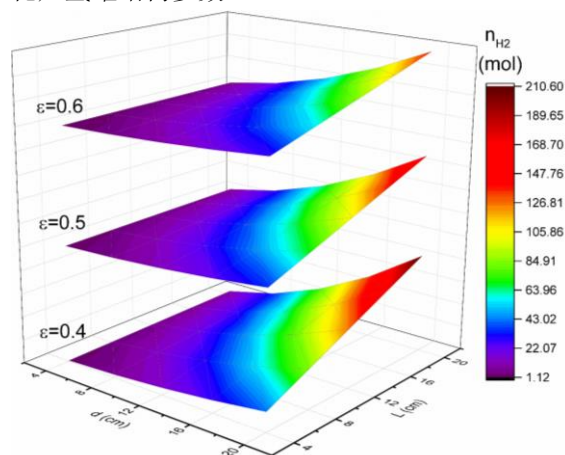


图 3 不同 d 、 L 和 ε 对贮氢罐吸氢容量的影响

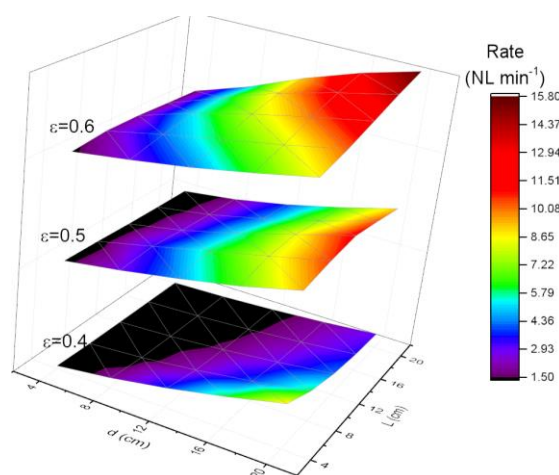


图 4 不同 d 、 L 和 ε 对贮氢罐吸氢速率的影响

表 2 不同 d 和 L 取值范围内，吸氢速率随 ε 值的变化规律

序号	d 取值范围	L 取值范围	速率随 ε 值变化
①	$4 < d < 12$ cm	$4 < L \leq 8$ cm	ε 增加，速率增加
②	$12 \leq d < 20$ cm	$4 < L \leq 8$ cm	ε 增加，速率先增后减
③	$4 < d < 12$ cm	$8 < L < 20$ cm	ε 增加，速率增加
④	$12 \leq d < 20$ cm	$8 < L < 20$ cm	ε 增加，速率增加

根据图 4 中的吸氢速率值，可以得到不同 d 和 L 取值范围内，吸氢速率随 ε 值的变化规律，如表 2 所示。对比①和②，发现当 L 较小时， d 取值对速率影响不同。当 d 较小时，随着孔隙率增加，吸氢速率也增加，但是当 d 较大时，吸氢速率随着孔隙率的增加而先增后减。我们知道，在 d 较大的时候，径向传热距离较大。此时，由于孔隙率增加导致的热导率下降，传热的影响更加明显，导致吸氢速率出现孔隙率增加吸氢速率先增后减的情况。

对比③和④，结果发现，在 L 较大的时候，不管 d 的大小，吸氢速率均是随着孔隙率的增加而增加。这是由于在 L 较大的时候，压力成为主要的限速因素。因此随着孔隙率从 0.4 增加 0.6，在不同的 d 取值范围内，吸氢速率均是增加的。

4. 结论

本文构建了 ZrCo 贮氢罐吸氢传热、传质、热力学和动力学方程来描述贮氢罐的吸氢过程。通过 COMSOL 软件对构建的方程进行求解，模拟得到不同贮氢罐直径 d 、高度 L 和孔隙率 ε 值下的吸氢容量和吸氢速率值。对比贮氢罐的吸氢速率指标，筛选优化出符合要求的贮氢罐结构。同时，对比了不同直径和高度范围内，吸氢速率随孔隙率的变化规律，发现吸氢压力是主要的影响因素。而在 d 较大， L 较小时，温度的作用也会突显。

参考文献

- Jemni A, Nasrallah SB, Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 43-52 (1995)
- Botzung M, Chaudourne S, Gillia O, et al., Simulation and experimental validation of a hydrogen storage tank with metal hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 98-104 (2008)
- Mayer U, Groll M, Supper W, Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results, *Journal of the Less Common Metals*, 131, 235-244

- (1987)
4. Na Ranong C, Hohne M, Franzen J, et al., Concept, design and manufacture of a prototype hydrogen storage tank based on sodium alanate, *Chemical Engineering & Technology*, 32, 1154 (2009)
 5. Supper W, Groll M, Mayer U, Reaction kinetics in metal hydride reaction beds with improved heat and mass transfer, *Journal of the Less Common Metals*, 104, 279-286 (1984)
 6. Mohammadshahi S, Gray EM, Webb C, A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3470-3484 (2016)
 7. Yoo H, Ko J, Ju H, A numerical investigation of hydrogen absorption phenomena in thin double-layered annulus ZrCo beds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7697-7703 (2013)
 8. Ferekh S, Gwak G, Kyoung S, et al., Numerical comparison of heat-fin-and metal-foam-based hydrogen storage beds during hydrogen charging process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 14540-14550 (2015)
 9. Penzhorn RD, Sirch M, Perevezentsev AN, et al., Hydrogen Sorption Rate by Intermetallic Compounds Suitable for Tritium Storage, *Fusion Technology*, 28, 1399-1403 (1995)
 10. Sei-Hun Y, Seungyon C, Min Ho C, et al., Experimental determination of selected thermo physical properties of ZrCo and ZrCoH_x, *Fusion Science and Technology*, 60, 373-378 (2011)
 11. White FM, Fluid mechanics, McGraw-Hill New York, (2001)
 12. Zhang G, Sang G, Xiong R, et al., Effects and mechanism of Ti, Ni, Sc, Fe substitution on the thermal stability of zirconium cobalt-hydrogen system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 6582-6593 (2015)
 13. Shim M, Chung H, Kim K, et al., Heat analysis on the initial reference design of ZrCo hydride beds for ITER, *Fusion Engineering and Design*, 83, 1433-1437 (2008);
 14. Wang Y, Adroher XC, Chen J, et al., Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds, *Journal of Power Sources*, 194, 997-1006 (2009)
 15. Konishi S, Nagasaki T, Okuno K, Reversible disproportionation of ZrCo under high temperature and hydrogen pressure, *Journal of Nuclear Materials*, 223, 294-299 (1995)
 16. Kang H-G, Cho S, Lee M-K, et al., Fabrication and test of thin double-layered annulus metal hydride bed, *Fusion Engineering and Design*, 86, 2196-2199 (2011)

致谢

感谢国家自然科学基金(51671118), 上海市科技委员会(16520721800, 16DZ2260601)和“111”计划(D16002)等项目的支持。