



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,*}

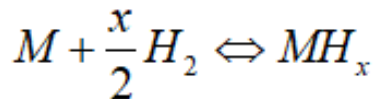
1. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海, 中国
2. 上海大学机电工程与自动化学院, 上海, 中国
3. 上海大学材料科学与工程学院及省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海, 中国

目录

- 1、研究背景
- 2、模型建立
- 3、模拟结果
- 4、结论



金属氢化物贮氢罐---氢气及其同位素的长期储存、吸放装置



- 燃料电池汽车应用
- 热核聚变中氘和氚的存储
- 固定式储能装置
-



ZrCo贮氢罐性能指标

性能	指标
储氢量 n_{H_2}	>5 mol
吸氢压力P	5 kPa
吸氢温度T	60°C (333 K)
吸氢速率Rate	1.5 NL min ⁻¹

主要改变的结构或填充参数:

- 贮氢罐直径d
- 贮氢罐高度L
- 粉末床孔隙率 ϵ

储氢量
(计算得到)

操作条件

- 温度T
- 压力P

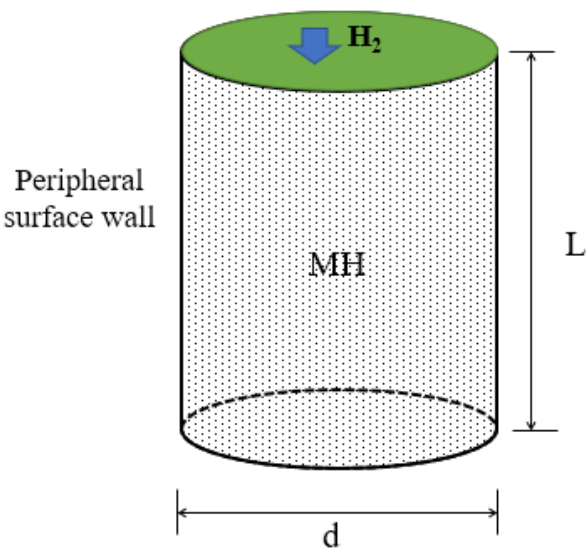
吸氢速率
(模拟得到)

吸氢速率的影响因素及其规律

性能指标	影响因素	一般规律	贮氢罐性能指标不足的原因
吸氢速率/ 放氢速率	温度T（主要因素）	T↑, 速率↓	粉末床有效热导率低至 $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 传热特性差
	压力P（主要因素）	P↑, 速率↑	粉末床渗透率低至 $10^{-13} - 10^{-15} \text{ m}^2$, 传质特性差

- 粉末床传热、传质特性是影响吸氢速率的最主要的因素；
- 以ZrCo吸氢为例，合金材料的可以在 60°C 下，5 min内完成吸氢。但是在贮氢罐中，由于粉末床温度升高（平均温度升高约 $100^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ ）和压力减小（平均压力下降到平衡压），贮氢罐的吸氢速率无法达到指标要求！

数值模拟模型及基本假设



贮氢罐示意图

基本物理化学过程

- 氢气在粉末床中流动，顶部入口压力恒定
- 粉末床中合金发生吸氢反应，放出热量并消耗氢气
- 热量粉末床中传热，并被外表面和底部的换热流体带走

动量及连续性方程
+
恒压、无滑移边界

热力学和动力学方程

传热方程

+
绝热、对流换热边界

基本假设

- 氢气为理想气体
- 粉末床作为多孔介质处理，符合达西定律
- 局部热平衡假设，并忽略辐射传热
- 热物性质保持不变



传热方程及绝热、对流换热边界

- 传热方程

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

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

缩写

• C_p	比热容	• s	固体
• ρ	密度	• g	气体
• λ	热导率	• H	氢原子
• ΔH	吸氢焓变	• H ₂	氢分子
• β	颗粒体积比	• e	有效的
• ε	孔隙率	• M	合金
• ξ	反应分数	• 0	初始
• h	换热系数		
• H/M	氢原子和合金分子摩尔比		

- 传热方程中相关参数方程

密度热容乘积:

$$\overline{\rho C_p} = \varepsilon \rho_g C_{Pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{Ps}$$

有效热导率:

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

- 考虑吸氢过程的体积膨胀:

文献中普遍未考虑体积膨胀的对孔隙率的影响, 我们引入孔隙率随反应分数变化为:

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

- 绝热及对流换热边界

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



动量方程、连续性方程及恒压、无滑移边界

- 动量方程(达西定律)

$$\vec{u} = -\frac{K}{\mu_g} \nabla P$$

- 连续性方程

考虑体积膨胀后，对连续性方程源项进行修正

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

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

- 动量方程中相关参数方程

氢气粘度系数:

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

- 恒压、无滑移边界

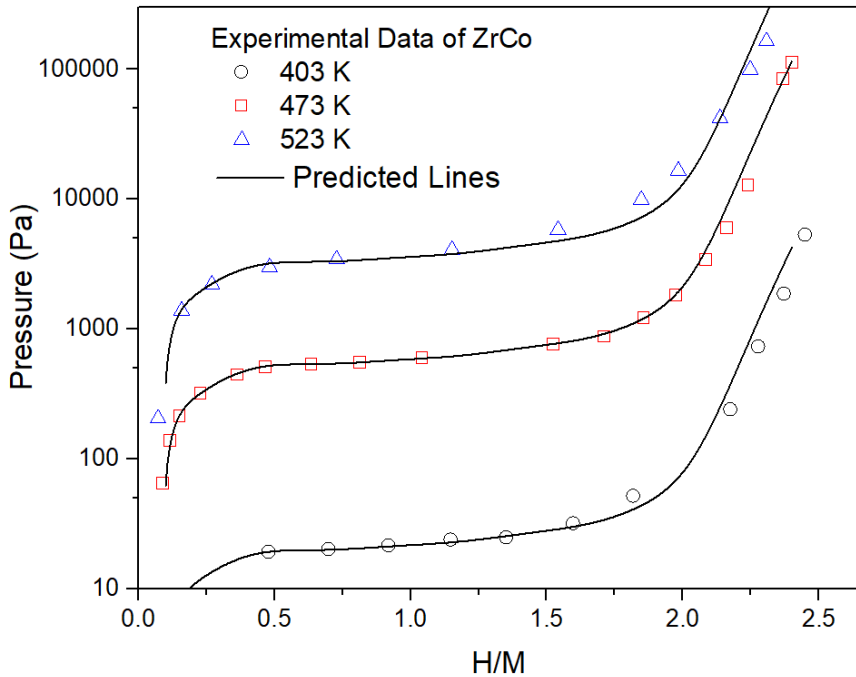
$$P = P_0 \quad \frac{\partial P}{\partial n} = 0$$

缩写

- μ_g 粘度系数



热力学方程



合金吸氢的PCT曲线

- 平衡压和温度、吸氢量的关系曲线；
- 压力低压当前温度的平衡压，吸氢反应停止；
- 平衡压影响吸氢动力学；

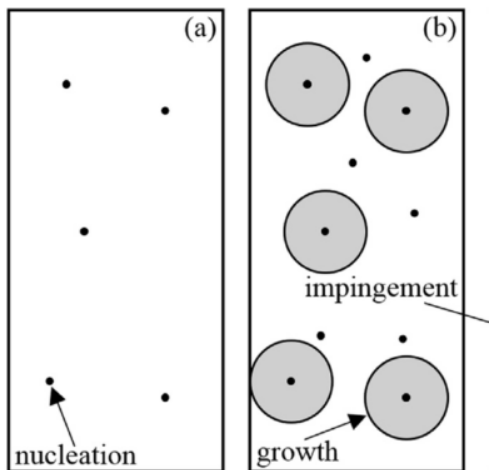
- 热力学方程

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

- $f(H/M)$ 为参考温度下的 P_{eq} - H/M 关系，通过多项式拟合得到
- ZrCo在433K下的 $f(H/M)$

$$f(H/M) = -242 + 3728H/M - 16673H/M^2 + 41866H/M^3 - 65004H/M^4 + 65867H/M^5 - 44522H/M^6 + 19703H/M^7 - 5217H/M^8 + 627H/M^9$$

动力学方程



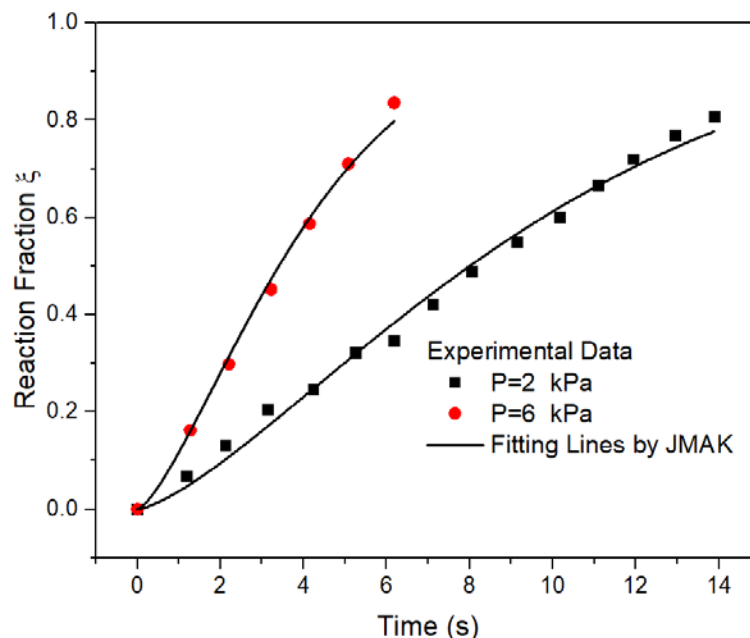
JMAK模型假设-形核长大

- JMAK模型 $\xi = 1 - e^{-(kt)^n}$
- ZrCo(基于JMAK方程 $n=1$ 的形式)

$$\frac{\partial(H/M)}{\partial t} = k[(H/M)_{\max} - (H/M)_t] \quad k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right)$$

缩写

- | | | | |
|------------|------|-------|----|
| • E_a | 活化能 | 下标 | |
| • P_{eq} | 平衡压 | • eq | 平衡 |
| • k_0 | 速率常数 | • max | 最大 |



ZrCo动力学拟合曲线

- H/M_{\max} 为T和P下热力学最大吸氢量，其通过热力学方程逆函数进行计算得到

- 假设网格内的温度、压力均匀，因此对于某一个网格，所有合金颗粒的吸氢过程符合材料动力学方程。



材料的热物性参数

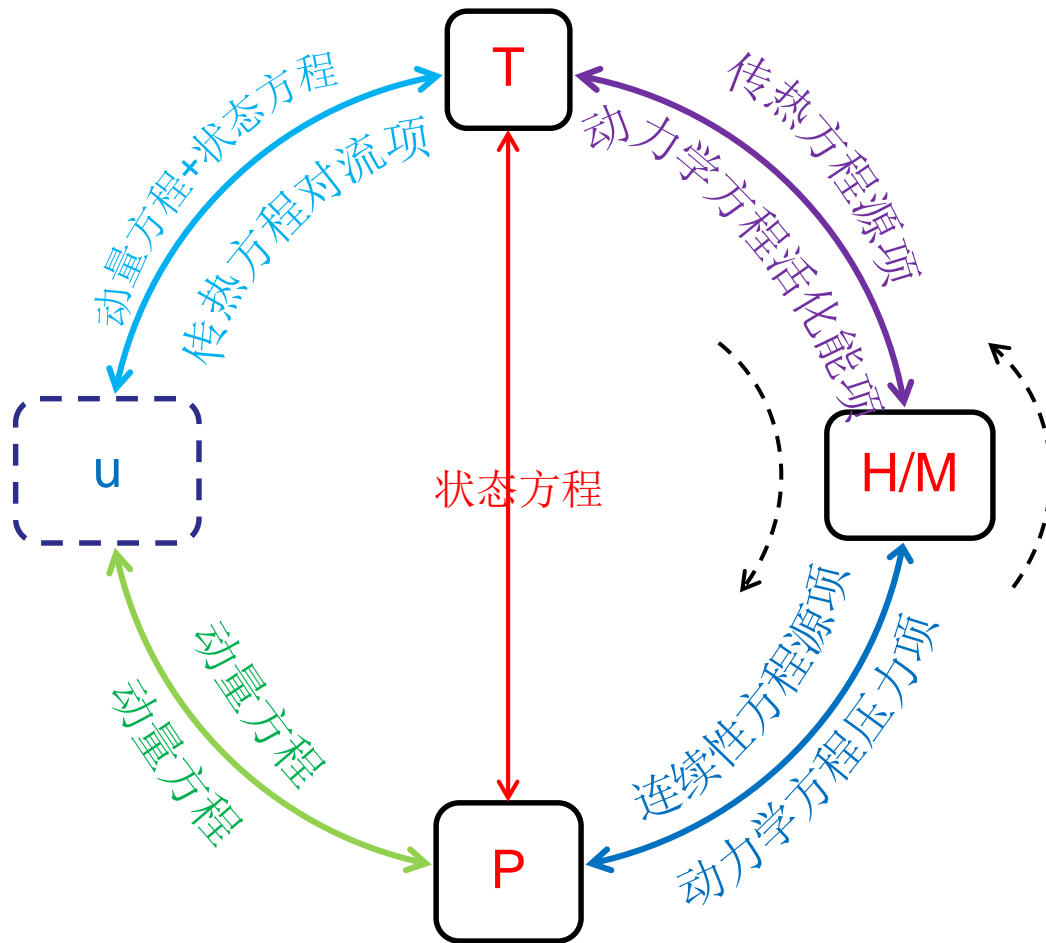
参数	参数值	
密度 ρ (kg m ⁻³)	ZrCo	7628
比热容 C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ZrCo	381
	H ₂	14890
热导率 λ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	ZrCo	3.140
	H ₂	0.167
吸氢焓变 ΔH (kJ mol ⁻¹)	ZrCo	-74.66
吸氢活化能 E_a (kJ mol ⁻¹)	ZrCo	13.00
标准速率常数 k_0 (s ⁻¹)	ZrCo	0.15
颗粒体积比 β	ZrCo	1.20

模拟相关参数

参数名	参数值及单位	参数名	参数值及单位
贮氢罐内径 d	4-20 cm	初始孔隙率 ϵ_0	0.4, 0.5, 0.6
贮氢罐高 L	4-20 cm	有效换热系数 h_e	100 W m ⁻¹ K ⁻¹
初始温度 T_0	333 K	换热流体温度 T_f	333 K
初始氢压 P_0	5000 Pa	初始吸氢量 H/M_0	0



方程间的耦合

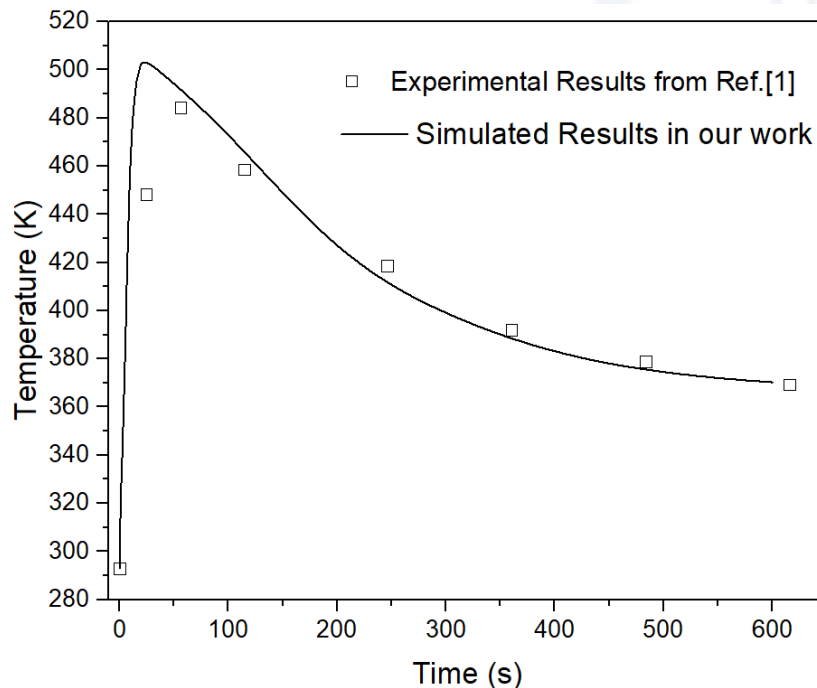


变量间的关系线

- 内圈顺时针循环：
H/M → P → u → T
- 外圈逆时针循环
H/M → T → u → P
- 温度与压力
T ↔ P

- COMSOL Multiphysics 5.3软件进行二维轴对称建模
- 采用了多孔介质传热、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。

• ZrCo贮氢罐模拟结果和实验结果对比

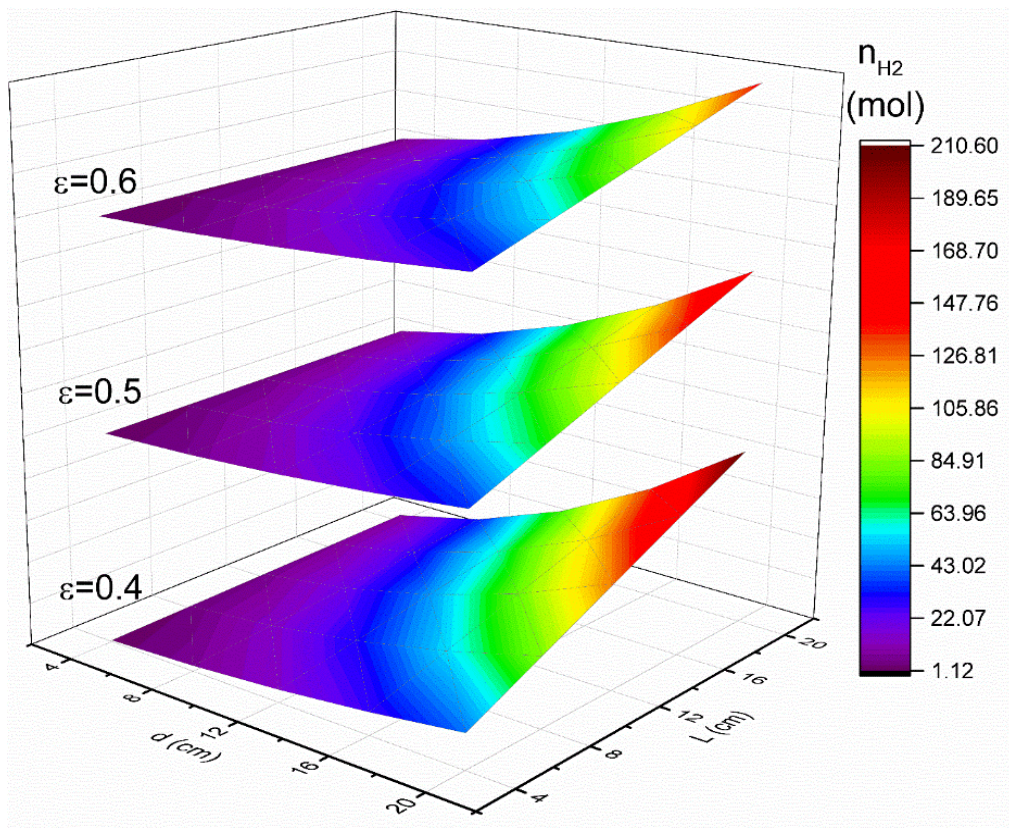


ZrCo贮氢罐模拟和实验数据对比

- 模拟结果和实验结果对比良好，说明ZrCo模型的可靠性和准确性



ZrCo贮氢罐吸氢容量



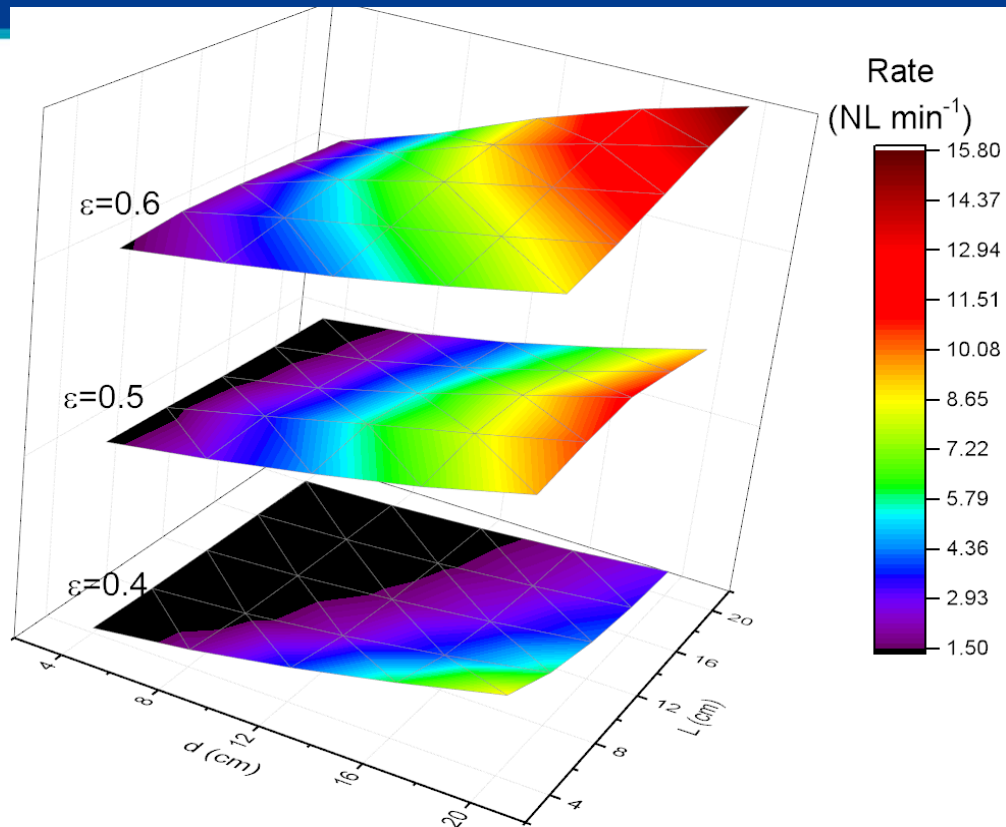
d、L和 ϵ 对ZrCo 吸氢量的影响

- d 和 L 的增加，贮氢罐容积增加，可填充的合金体积增加，吸氢量增加
- 孔隙率降低，相同体积下可存储的合金量增加，吸氢量增加
- $d=L=20$ cm、 $\epsilon=0.4$ 时具有最大吸氢量210.60 mol



ZrCo贮氢罐吸氢速率

- ②组孔隙率对速率影响的不同，主要是由于： L 较小和 d 较大时，压力和温度均是主要影响因素，当孔隙率增加时，热导率下降，渗透率增加，吸氢速率出现向增后减的情况。
- $d=L=20$ cm, $\epsilon=0.6$ 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
- 当储氢量为 5 mol 左右时，具有最大吸氢速率的参数值为： $d=8$ cm, $L=4$ cm, $\epsilon=0.5$ ，此时储氢量为 5.61 mol ，吸氢速率为 2.79 NL min^{-1}



速率变化规律

d 、 L 和 ϵ 对ZrCo吸氢速率的影响

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

总结

- 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。
- 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 较小的时候，温度的作用也会突显。



上海大学

SHANGHAI UNIVERSITY

谢谢！

