

钛锰系储氢合金吸放氢及纯化性能仿真研究

赵 堃¹, 李建立¹, 赵 峰², 李敬法³, 邱丽娟²

(1. 北京石油化工学院 机械工程学院, 北京 102617; 2. 航天沧州能源环保创新研究院, 河北 沧州 061108;
3. 长江大学 石油工程学院, 湖北 武汉 430100)

摘要:金属氢化物(MH)储氢条件较温和、体积储氢密度高,且能纯化氢气,在高密度储氢与高效氢气纯化集成应用方面具有独特优势。基于圆柱形储罐、外部循环水控温和中心贯通式网管吸放氢的基本设置,建立了钛锰系储氢合金吸放氢及纯化性能仿真三维模型。通过调节换热流体温度、吸放氢压力和对流换热系数等参数,开展了针对吸放氢及纯化性能的3因素5水平仿真研究。结果表明,换热流体温度对吸放氢及纯化性能影响最大,其次是吸放氢压力,再次是对流换热系数。当换热流体温度、吸氢压力和对流换热系数分别在283~303 K、0.8~1.2 MPa和500~1000 W/(m²·K)区间时,可获得较佳的吸氢及纯化性能。当换热流体温度、放氢压力和对流换热系数分别在313~333 K、0.08~0.12 MPa和1000~1652 W/(m²·K)区间时,可获得较佳的放氢性能。对于床层半径为20 cm且无内部换热部件的固态储氢罐,吸氢和放氢时间能分别控制在110 min和200 min左右,吸氢和放氢过程中床层最大温差分别在50 K和30 K以内,纯化后放氢过程的氢气回收率可达88%以上。

关键词:金属氢化物;吸放氢过程;氢气纯化;仿真研究

中图分类号:TK91 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(2026)05-127-12

Simulation study on hydrogen absorption/desorption and purification performances of titanium-manganese hydrogen storage alloys

ZHAO Kun¹, LI Jianli¹, ZHAO Feng², LI Jingfa³, QIU Lijuan²

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Aerospace Cangzhou Energy and Environmental Protection Innovation Research Institute, Cangzhou 061108, Hebei, China; 3. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China)

Abstract: With mild hydrogen storage conditions, high volumetric hydrogen storage density and intrinsic capability for hydrogen purification, metal hydrides (MH) offer unique advantages for the integrated application of high-density hydrogen storage and efficient hydrogen purification. Based on a cylindrical tank configuration with external circulating-water temperature control and a centrally penetrating mesh tube for hydrogen absorption and desorption, a three-dimensional simulation model of the hydrogen absorption/desorption and purification performance of titanium-manganese hydrogen storage alloys was established. By adjusting the temperature of the heat-transfer fluid, the absorption/desorption pressure and the convective heat-transfer coefficient, a three-factor and five-level simulation study on hydrogen absorption, desorption and purification performance was conducted. The results show that the temperature of the heat-transfer fluid has the greatest influence on hydrogen absorption/desorption and purification performance, followed by the absorption/desorption pressure, and then the convective heat-transfer coefficient. When the heat-transfer fluid temperature, hydrogen absorption pressure and convective heat-transfer coefficient range from 283 K to 303 K, 0.8 MPa to 1.2 MPa, and 500 W/(m²·K) to 1000 W/(m²·K), respectively, better hydrogen absorption and purification performance can be achieved. When the heat-transfer fluid temperature, hydrogen desorption pressure and convective heat-transfer coefficient range from 313 K to 333 K, 0.08 MPa to 0.12 MPa, and 1000 W/(m²·K) to 1652 W/(m²·K), respectively, better hydrogen desorption performance can be achieved. For a solid-state hydrogen storage tank with a bed radius of 20 cm and no internal heat-exchange components, the hydrogen absorption and desorption durations can be controlled at approximately 110 min and 200 min, respectively. The maximum temperature differences within the bed during absorption and desorption can be kept within 50 K and 30 K, respectively. After purification, the hydrogen recovery rate during desorption can reach more than 88%.

Keywords: metal hydrides; hydrogen absorption and desorption process; hydrogen purification; simulation study

收稿日期: 2025-05-26; 修回日期: 2025-06-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52372311); 福建省“揭榜挂帅”引导性项目(2023H0054)。

第一作者: 赵 堃(2001—), 硕士研究生, 研究方向为金属氢化物固态储氢装置应用研究, E-mail: 2023520151@bipt.edu.cn。

通信作者: 李建立(1979—), 博士, 副教授, 研究方向为储氢技术, E-mail: lijianli_gz@bipt.edu.cn。

氢气作为清洁能源的重要载体之一,具有能量密度高和零排放等突出优势,可广泛应用于能源、交通和工业等领域^[1]。随着制氢技术的快速发展和终端应用场景的日益扩大,对于高密度氢储运技术和高效氢气纯化技术的需求日益高涨^[2]。储氢合金兼具储放氢和纯化氢气两种功能,且安全性好,在解决高密度氢储运和高效氢气纯化方面独具优势^[3-4]。根据不同应用场景,开发集储氢与纯化两种功能于一体的高效固态储氢装备,可促进氢储运技术及终端应用技术的发展。

通过储氢合金与氢气之间的可逆吸放氢反应进行氢气储存及纯化的示意图见图1。近年来,通过储氢合金与金属氢化物(MH)之间的可逆转化来实现储氢及纯化氢气的技术,在储氢密度提升和循环稳定性改善方面取得了显著进展,但吸放氢速率慢的问题尚未得到有效解决^[5]。调整吸放氢压力、调控合金床层温度和改善热管理效果,是提高吸放氢速率较为有效的方法,研究者对这类方法的实际效果开展了研究。HASNAIN等^[6]建立了二维轴对称模型,以探究充注压力、冷却液温度等操作参数对LaNi₅储氢系统传热传质特性的影响。结果表明,吸氢压力对反应峰温和反应动力学均有影响,冷却液温度对吸附动力学影响较大。BUSQUÉ等^[7]研究了吸收速率常数等参数对吸氢过程的影响。结果表明,对吸氢性能影响较大的是吸收速率常数、活化能和导热系数。MA等^[8]研究了不同换热流体流速(0.5 m/s、1.0 m/s和1.5 m/s)条件下,固态储氢反应器床层中的传热性能。结果表明,增大换热流体流速可以提高反应器的整体换热速率。ANDREASEN等^[9]研究了不同换热温度下反应器平均床层储氢容量的变化。结果表明,换热流体温度是影响反应器放氢性能的关键因素。CHANDRA等^[10]对比了不同操作条件下锥形翅片反应器的放氢性能,发现适当调控换热流体的流速和温度可以增大反应推动力。传统上MH多用于氢气储存,其纯化氢气的功能近来也引起了较多关注^[11-14]。TALAGAÑIS等^[11]建立了氢气纯化过程的集总参数模型,旨在优化系统的整体性能。KOUA等^[12]利用Matlab/Simulink软件建立并验证了氢气净化的集总参数模型。结果表明,增大总传热系数、增大储氢材料填充量、提高供氢压力和降低环境温度均可提高氢气回收率。MINKO等^[13]建立数学模型研究了储氢合金多孔床厚度对其氢气纯化性能的影响,并进一步研究了在床层中增加铝制泡沫对其氢气纯化性能的影响。GUO等^[14]引

入吸氢效率和有效MH利用率来评价反应器的氢气回收净化性能。以上研究多聚焦于储氢或氢气纯化某一方面,同时对这两方面开展研究的报道还较少。

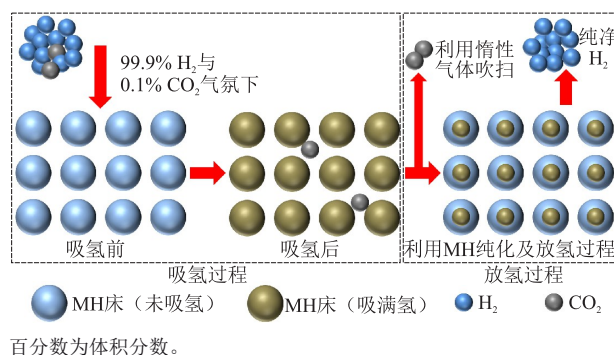


图1 储氢合金氢气储存和纯化机理示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of hydrogen storage and purification mechanism of hydrogen storage alloys

本研究基于圆柱形罐体结构、外部循环水控温方式和中心贯通式网管吸放氢设置,建立钛锰系储氢合金吸放氢及纯化性能仿真三维模型;分别调整换热流体温度、吸放氢压力和对流换热系数等参数,对其吸放氢及纯化性能开展3因素5水平仿真研究,旨在为固态储氢及纯化一体化设备研制及工艺条件优化提供参考。

1 仿真模型及验证

1.1 反应器几何结构

床层中传热传质过程对储氢合金的吸放氢效率及纯化效果影响显著。为了突出问题本质、提高仿真效率,基于简单圆柱形储氢罐,忽略罐壁导热热阻,建立了几何模型(图2)。几何模型高度(H)为80 cm、半径(R)为20 cm,中央网管(氢管)半径为2 cm。选择综合性能较好的钛锰系合金粉末进行填充压实^[15],储氢合金床层抽象为多孔介质区域。

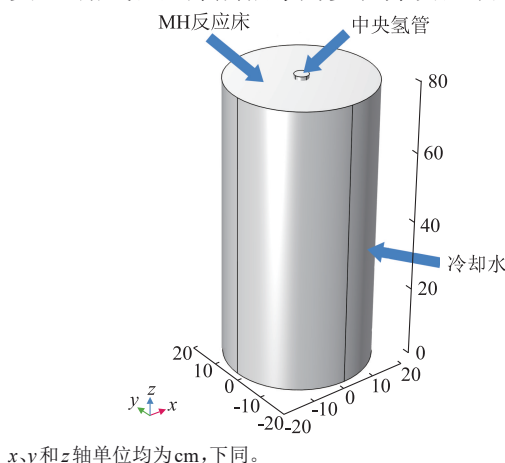


图2 储氢罐几何模型

Fig. 2 Geometric model of hydrogen storage tank

1.2 模型假设

为建立数学模型描述钛锰系储氢合金吸放氢及纯化氢气,提出如下假设^[14-15]:(1)将MH床层看作各向同性多孔介质,进氢管道中氢气流动对床层吸放氢反应影响较小,可忽略不计;(2)因储氢罐半径较小,且氢气扩散流动性较好,氢气能在较短时间内扩散至最外层,故认为床层各处吸放氢反应同时开始;(3)MH的比热、热导率等物理性质在吸放氢过程中保持不变;(4)模型涉及气体均为理想气体;(5)忽略MH中的自然对流和热辐射,忽略罐体壁的导热热阻;(6)MH已完全活化,可达到最大质量储氢密度(质量分数,下同);(7)氢源中CO₂含量(1%,体积分数)很低,不考虑MH中毒现象。

1.3 数学模型

1.3.1 吸放氢反应动力学方程

吸放氢反应动力学方程见式(1)和式(2),分别描述了吸氢过程和放氢过程。

$$m = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln \frac{p_{H_2}}{p_{eq}} (\rho_{ss} - \rho_s) \quad (1)$$

$$m = C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \left(\frac{p_{H_2} - p_{eq}}{p_{eq}}\right) (\rho_s - \rho_0) \quad (2)$$

式中, m 为特定操作温度和操作压力下单位体积、单位时间的反应质量,kg/(m³·s); C_a 为吸氢速率系数,59.187 s⁻¹; E_a 为吸氢活化能,J/mol; R 为通用气体常数,8.314 J/(mol·K⁻¹); T 为温度,K; p_{H_2} 为氢气压力,Pa; p_{eq} 为吸放氢过程材料的平衡氢压,Pa; ρ_{ss} 和 ρ_s 分别为MH的饱和密度和反应过程中的瞬时密度,kg/m³; C_d 为放氢速率系数,9.57 s⁻¹; E_d 为放氢活化能,J/mol; ρ_0 为MH的初始密度,kg/m³。

1.3.2 动量方程

动量方程见式(3)和式(4)。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \nabla \cdot (\rho v v) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + \rho g + F \quad (3)$$

$$\tau = \mu \left[(\nabla v + \nabla v^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot v \cdot I \right] \quad (4)$$

式中, ρ 为密度,kg/m³; v 为速度,m/s; p 为静压力,Pa; τ 为应力张量,Pa; ρg 为重力体积力,kg/(m²·s²); F 为外部体积力,kg/(m²·s²); μ 为动力黏度,Pa·s; $\mu \left(\frac{2}{3} \nabla \cdot v \cdot I \right)$ 为体积膨胀效应,Pa; I 为单位张量。

多孔介质源项 F_i 的计算方法见式(5)。

$$F_i = -\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_j - \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |v_j| v_j \quad (5)$$

式中, D 为黏性损失项矩阵; C 为惯性损失项矩阵;下标 i,j 代表方向。

1.3.3 能量方程

求解能量方程可得到反应器内床层温度分布。描述合金床层吸放氢过程的能量守恒方程见式(6)~式(8)。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot [v(\rho E + p)] = \nabla \cdot \left(k_{\text{eff}} \nabla T - \sum_j h_j J_j \right) + Q \quad (6)$$

$$E = H - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (7)$$

$$Q = -\sum_j \frac{H_j^0}{M_j} \cdot m_j \quad (8)$$

式中, $\nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T)$ 为热传导引起的能量传递,W/m²; k_{eff} 为有效热导率,W/(m·K); $\nabla \cdot \sum_j h_j J_j$ 为物种扩散引起的能量传递,W/m²; J_j 为物种的扩散通量,kg/(m²·s); Q 为化学反应的发热,W/m³; H 为显热焓,J/kg; H_j^0 为物质的生成焓,J/mol; M_j 为物质的摩尔质量,kg/mol; m_j 为物质生成的速率,kg/(m³·s)。

1.3.4 杂质气体迁移方程

杂质气体迁移方程见式(9)。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_i) + \nabla \cdot (\rho w_i v) = \nabla \cdot (\rho D_{i,\text{eff}} \nabla w_i) + S_i \quad (9)$$

式中, w_i 为气体物种的局部质量分数; $D_{i,\text{eff}}$ 为有效扩散系数,m²/s; S_i 为杂质转移速率,kg/(m³·s)。

1.3.5 氢气回收率

储氢合金纯化氢气效率主要通过氢气回收率(RE_{H₂},%)评价,氢气回收率的计算方法见式(10)。

$$\text{RE}_{H_2} = \left(1 - \frac{m_{\text{MH-vf}} - m_{\text{MH-ai}}}{m_{\text{MH-af}} - m_{\text{MH-ai}}} \right) \times 100\% \quad (10)$$

式中, $m_{\text{MH-vf}}$ 为放氢过程结束时的合金床层质量,kg; $m_{\text{MH-ai}}$ 为吸氢初始时刻的合金床层质量,kg; $m_{\text{MH-af}}$ 为吸氢末了时刻的合金床层质量,kg。

1.4 网格无关性验证及模型验证

1.4.1 网格无关性验证

为确保计算准确性和精度,并提高计算效率,利用COMSOL软件对几何模型(图2)进行网格划分,得到粗化、常规、细化和超细化4种网格模型(图3)。分别基于这4种网格模型进行吸氢仿真计算,通过质量储氢密度随时间的变化曲线进行网格无关性验证,结果见图4。除粗化网格,其他3种网格模型得到的曲线高度重合。这说明,网格划分从常规到超细化的变化对吸氢仿真结果无明显影响。下文选择常规网格划分方式(网格数198172)进行仿真计算,兼顾了计算效率与结果精度。

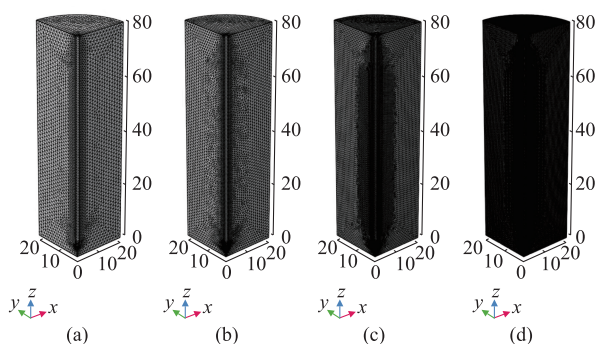


图3 网格模型:粗化(a)、常规(b)、细化(c)和超细化(d)

Fig. 3 Mesh models: Coarse (a), conventional (b), refined (c) and ultra-refined (d)

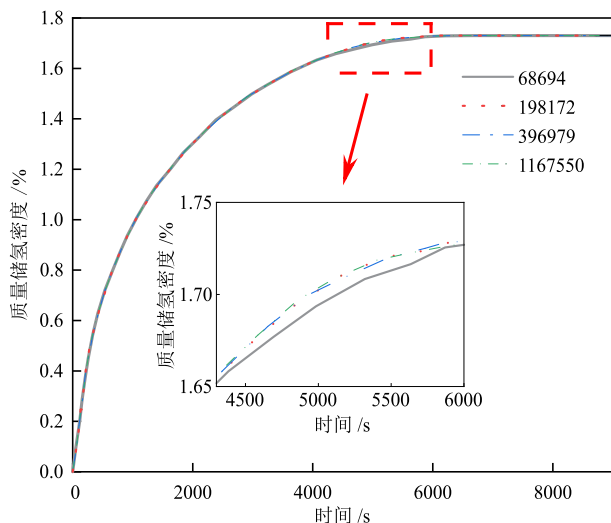


图4 基于不同网格模型的质量储氢密度随时间的变化曲线

Fig. 4 Curves of mass hydrogen storage density versus time based on different mesh models

1.4.2 模型验证

储氢合金吸放氢时,质量储氢密度随时间的变化能间接反应吸放氢速率的动态变化,而床层温度随时间的变化一方面能直观呈现热管理效果,另一方面也能为吸放氢速率的动态变化提供分析参照。钛锰系合金在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 初始床层温度和 4 MPa 氢压条件下,基于本文模型所得床层平均温度-时间曲线与HERBRIG等^[16]所得实测曲线的对比见图5(a)。虽然模拟曲线与文献中实测曲线存在一定偏差,但二者变化趋势基本一致,考虑仿真计算忽略了部分次要因素,这种偏差处于可接受范围。钛锰系合金在

$40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 初始床层温度和 3 MPa 氢压条件下,基于本文模型所得吸氢量-时间曲线与应强等^[17]所得实测曲线的对比见图5(b),二者吻合程度良好。图5(a)和图5(b)分析均表明,本文建立的仿真计算模型可用于开展不同因素对储氢罐吸放氢及纯化性能影响的参数化研究。

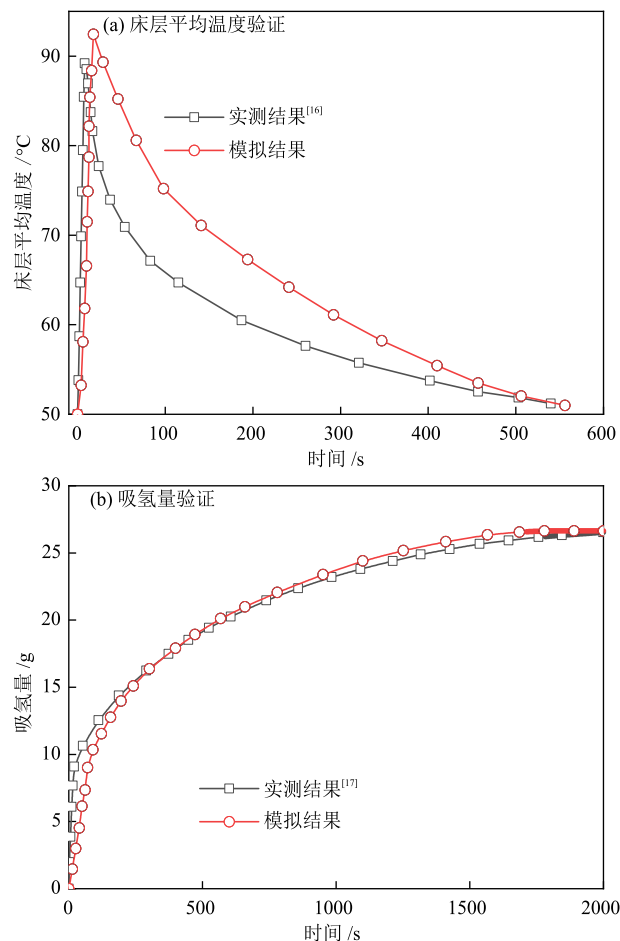


图5 模型仿真结果验证

Fig. 5 Validation of model simulation results

1.5 算例工况设定

通过30个仿真算例对吸放氢过程进行了3因素5水平仿真研究。以换热流体温度、吸放氢压力和对流换热系数3个因素为变量,每个因素分别取5个不同设定值,从而探究因素变化对仿真结果的影响,具体设置见表1。其中算例1~15对应吸氢过程,算例16~30对应放氢过程。

表1 仿真参数设置

Table 1 Simulation parameter settings

算例	换热流体温度 /K	吸放氢压力 ^① /MPa	对流换热系数 / ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)	算例	换热流体温度 /K	吸放氢压力 ^① /MPa	对流换热系数 / ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
1	273	1.0	1652	16	293	0.10	1652
2	283			17	303		

表 1 仿真参数设置(续)
Table 1 Simulation parameter settings (continued)

算例	换热流体温度 /K	吸放氢压力 ^① / MPa	对流换热系数 / (W·m ⁻² ·K ⁻¹)	算例	换热流体温度 /K	吸放氢压力 ^① / MPa	对流换热系数 / (W·m ⁻² ·K ⁻¹)
3	293			18	313		
4	303	1.0	1652	19	323	0.10	1652
5	313			20	333		
6		0.6		21		0.06	
7		0.8		22		0.08	
8	293	1.0	1652	23	313	0.10	1652
9		1.2		24		0.12	
10		1.4		25		0.14	
11			100	26			100
12			500	27			500
13	293	1.0	1000	28	313	0.10	1000
14			1652	29			1652
15			2000	30			2000

注：①算例 1~15 为进气口压力，算例 16~30 为放氢压力。

2 结果与讨论

2.1 吸氢过程的基本特征分析

采用钛锰系合金作为储氢材料，换热流体温度设定为 293 K，容器外壁采用水强制对流换热，对流换热系数参照文献^[18]取 1652 W/(m²·K)，进气组成为 $V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2) = 1:99$ ，进气压力取 1 MPa，仿真计算得到了吸氢过程不同时刻床层内部温度、质量储氢密度和杂质气体物质的量的分布。

2.1.1 温度分布

吸氢过程不同时刻床层内部温度分布见图 6。由图 6 可知，吸氢过程中，氢气与合金发生氢化反应，释放可观的反应热，引起床层温度升高；床层外表面冷却效果最好，温度最低；从外表面向内，随着半径减小，热传导距离增大、热积累时间延长，综合作用下使得床层温度升高，芯部温度最高，比外表面温度高 60 K 左右。这种温度分布特征和温升历程，对吸氢速率产生了直接影响。吸氢过程床层径向不同位置温度随时间的变化曲线见图 7。初始阶段床层温度较低，吸氢速率较快，放热量大，故床层温升明显；吸氢开始 207 s 后，床层各处（不同半径）的温度达到峰值，外表面峰值温度为 310 K，半径小于 15 cm 各处的峰值温度均超过 350 K；在循环水强制对流换热作用下，距离外表面约 5 cm 以内处的温度达到峰值后迅速回落，距离外表面 10 cm、15 cm 和 18 cm（芯部）处的温度达到峰值后分别经过 834 s、2008 s 和 3418 s 才开始回落。在循环水的持续冷却作用下，各处终温均回归初始温度。

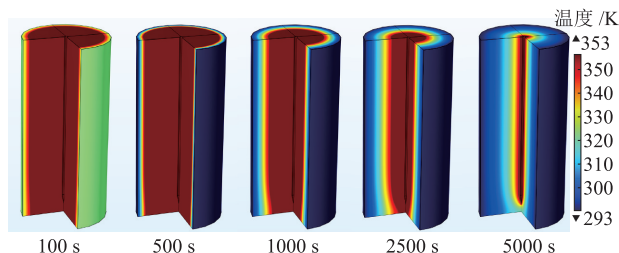
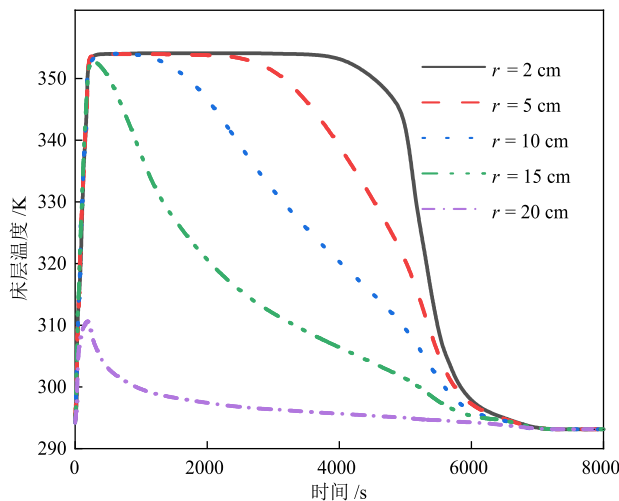


图 6 吸氢过程不同时刻床层内部温度分布

Fig. 6 Distribution of temperature inside bed at different time during hydrogen absorption



r 为径向距离。

图 7 吸氢过程床层径向不同位置温度随时间的变化曲线

Fig. 7 Curves of temperature at different radial positions of bed versus time during hydrogen absorption

2.1.2 质量储氢密度分布

吸氢过程不同时刻床层内部质量储氢密度分布见图 8。由图 8 可知，从外表面到芯部，随着温度

逐渐升高,吸氢反应速率降低,不同时刻的质量储氢密度分布从外表面到芯部均越来越小。吸氢过程床层径向不同位置质量储氢密度随时间的变化曲线见图9。因为温控效果较好,外表面附近吸氢速率较快,仅1263 s便接近吸氢饱和状态,半径15 cm处在吸氢2472 s后达到吸氢饱和状态,芯部则经过6297 s才达到吸氢饱和状态。床层各处均达到吸氢饱和时,吸氢放热趋于0,内热源消失,整个吸氢过程持续约110 min。

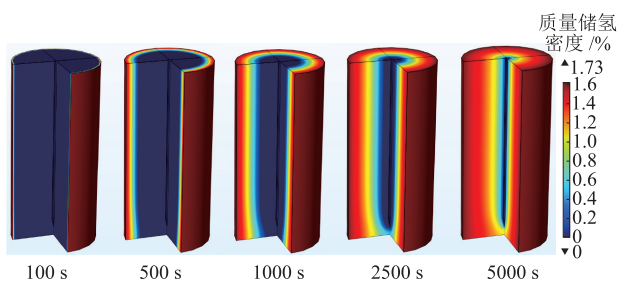


图8 吸氢过程不同时刻床层内部质量储氢密度分布

Fig. 8 Distribution of mass hydrogen storage density inside bed at different time during hydrogen absorption

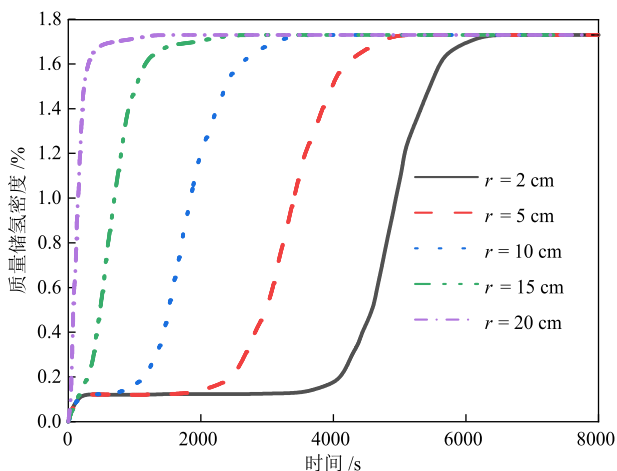


图9 吸氢过程床层径向不同位置质量储氢密度随时间的变化曲线

Fig. 9 Curves of mass hydrogen storage density at different radial positions of bed versus time during hydrogen absorption

2.1.3 杂质气体物质的量分数分布

吸氢过程不同时刻床层内部杂质气体物质的量分数分布见图10。吸氢过程床层径向不同位置杂质气体物质的量分数随时间的变化曲线见图11。由图10和图11可知,吸氢过程中,储氢合金对氢气的反应特性(高选择性)阻挡了杂质气体向合金床层内部的扩散。随着吸氢反应进行,中央氢管中杂质气体物质的量分数增大,而杂质气体在中央氢管处聚集过久会向床层内部渗透。吸氢开始后4300 s,半径为2.0 cm处杂质气体物质的量分数达到最大值并开始向合金床层内部渗透,导致床层中杂质气体物质的量分数增大。吸氢结束时,半径为3.8 cm

处床层中可以检测到杂质气体。这表明吸氢结束时,杂质气体扩散前锋到达半径为3.8 cm处,而半径大于3.8 cm的区域无杂质气体。杂质气体的该扩散特征非常有利于除杂。吸氢结束时,维持床层的低温状态,同时打开放氢端的废气释放阀,能够有效去除中央氢管中的杂质气体;再配合一定时长的抽真空,可强化除杂效果。这也是本文选择贯通式中央氢管构型的原因。

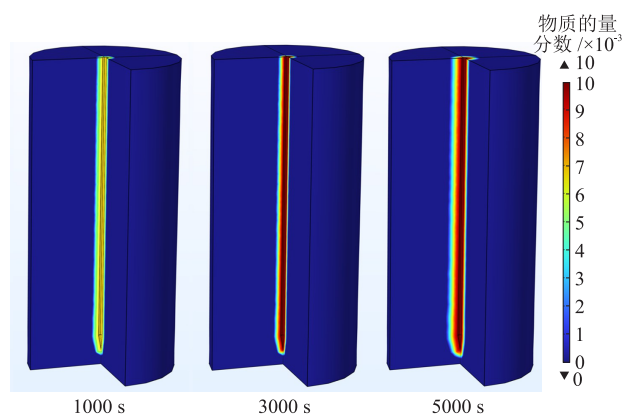


图10 吸氢过程不同时刻床层内部杂质气体物质的量分数分布

Fig. 10 Distribution of impurity gases mole fraction inside bed at different time during hydrogen absorption

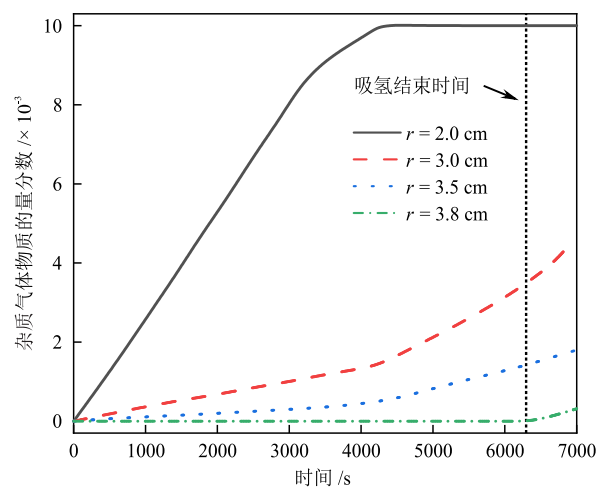


图11 吸氢过程储氢床径向不同位置杂质气体物质的量分数随时间的变化曲线

Fig. 11 Curves of mole fraction of impurity gases at different radial positions of bed versus time during hydrogen absorption

2.2 影响吸氢过程的主要因素分析

吸氢过程能够持续进行,基本条件是吸氢压力大于床层温度对应的平衡压。吸氢过程持续时间长短和吸氢速率快慢,不但与推动氢气在床层中扩散的驱动力(吸氢压力与平衡压之间差值)有关,还与吸氢反应释放的热能是否能被及时导出有关。“平衡压”和“驱动力”都与床层温度直接相关,而床层温度的动态变化受制于换热单元的控温效果。

吸氢压力、床层温度、吸氢反应速率、吸氢放热强度和氢的扩散系数等参数相互影响。本文选择初始床层温度(等于设定的换热流体温度)、吸氢压力和

对流换热系数 3 种可主动调节的工艺变量,通过单因素参数化仿真,分析了其对吸氢及纯化性能的综合影响,结果见表 2 和图 11。

表 2 换热流体温度、吸氢压力和对流换热系数对吸氢及纯化性能的影响

Table 2 Effects of heat-transfer fluid temperature, hydrogen absorption pressure and convective heat-transfer coefficient on hydrogen absorption and purification performance

算例	换热流体温度 /K	吸氢压力 /MPa	对流换热系数 $/(W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1})$	吸氢时间 /s	纯化时间 /s	床层平均温度峰值 /K	床层最大温差 /K
1	273			4457	3704	339.0	66.0
2	283			5013	4383	341.9	58.9
3	293	1.0	1652	6198	519	345.7	52.7
4	303			7437	5445	349.2	46.2
5	313			11257	5939	352.3	39.3
6		0.6		8208	5696	329.9	36.9
7		0.8		6909	5453	338.0	45.0
8	293	1.0	1652	6198	5193	345.7	52.7
9		1.2		5451	4719	349.7	56.7
10		1.4		5083	4511	354.4	61.4
11			100	10554	6834	352.2	59.2
12			500	6842	5622	349.2	56.2
13	293	1.0	1000	6406	5403	347.6	54.6
14			1652	6198	5193	345.7	52.7
15			2000	6033	5044	345.4	52.4

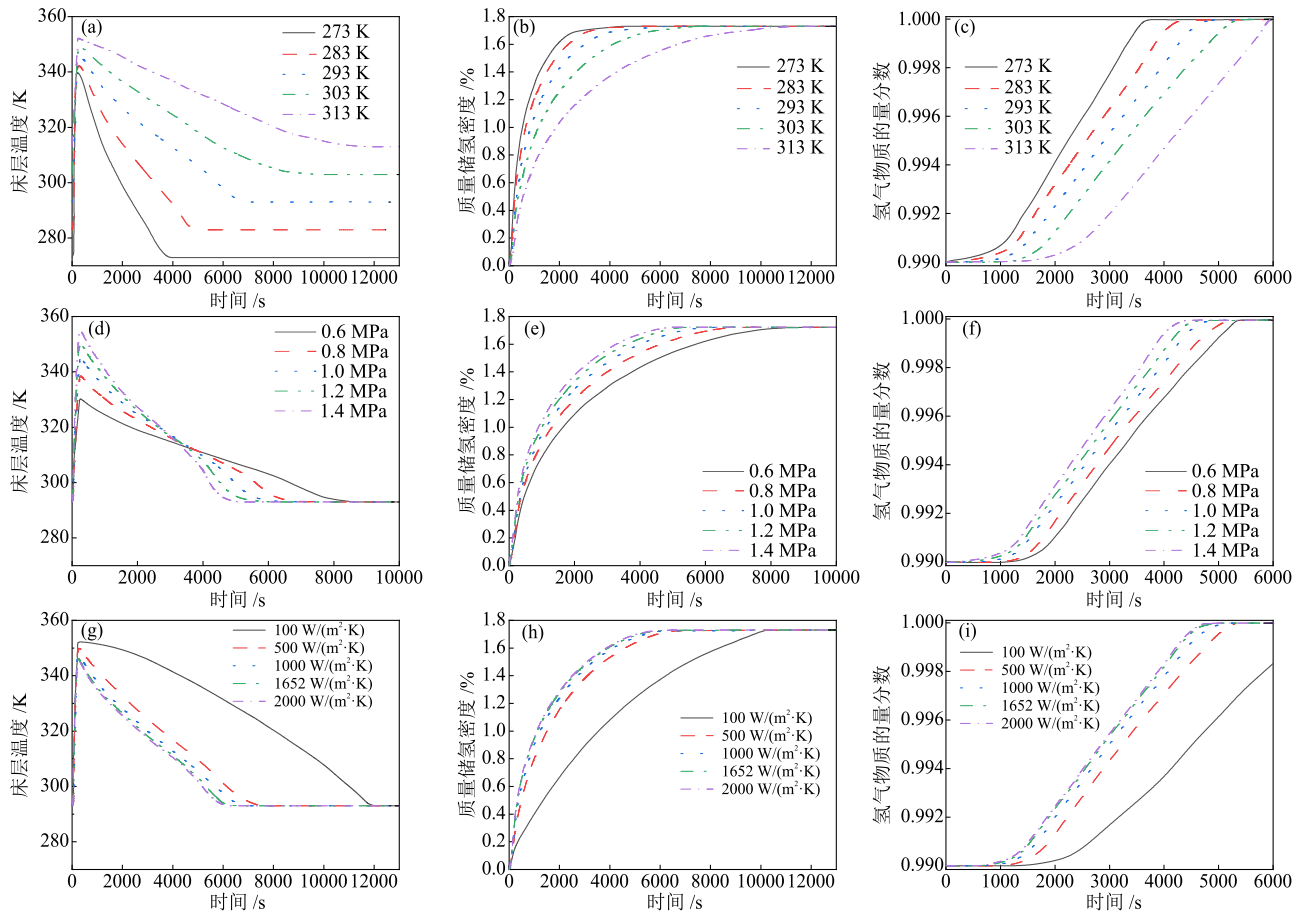


图 12 吸氢过程换热流体温度(a)-(c)、吸氢压力(d)-(f)和对流换热系数(g)-(i)对床层温度、质量储氢密度和氢气物质的量分数的影响
Fig. 12 Effects of heat-transfer fluid temperature ((a)-(c)), hydrogen absorption pressure ((d)-(f)) and convective heat-transfer coefficient ((g)-(i)) on bed temperature, mass hydrogen storage density and hydrogen mole fraction during hydrogen absorption

由表2、图12(a)~图12(c)可知,给定吸氢压力为1.0 MPa、对流换热系数为1652 W/(m²·K),当换热流体温度从313 K以10 K间隔降低至273 K,床层平均温度的峰值从352.3 K持续降低至339.0 K,从峰值回落的速率不断加快,吸氢饱和时床层的平衡温度也降低(最终等于循环水的温度);床层各处质量储氢密度和氢气物质的量分数的平均值增速加快,吸氢达到饱和和所需时间显著缩短,从11257 s缩短至4457 s。从313 K开始,换热流体温度每下降10 K所引起的图中曲线斜率的改变程度、曲线上拐点位置的变化量不断减小。即在一定范围内,通过降低换热流体温度加速吸氢过程和限制吸氢温升幅度,其效果不断减弱。

由表2、图12(d)~图12(f)可知,给定换热流体温度为293 K、对流换热系数为1652 W/(m²·K),当吸氢压力从0.6 MPa增大至1.4 MPa,床层平均温度的峰值从329.9 K升高至354.4 K,从峰值回落的速率不断加快;床层各处质量储氢密度和氢气物质的量分数的平均值增速加快,吸氢达到饱和和所需时间缩短,从8208 s缩短至5083 s;而吸氢饱和时床层平衡温度相等(最终等于循环水的温度)。从0.6 MPa开始,吸氢压力每增大0.2 MPa所引起的图中曲线斜率的改变程度、曲线上拐点位置的变化量不断减小。即在一定范围内,通过增大吸氢压力加速吸氢过程,其效果不断减弱。

由表2、图12(g)~图12(i)可知,给定换热流体温度为293 K、吸氢压力为1.0 MPa,当对流换热系数从100 W/(m²·K)增大至2000 W/(m²·K),床层平均温度的峰值从352.2 K降低至345.4 K,从峰值回落的速率相差无几;床层各处质量储氢密度和氢气物质的量分数的平均值增速加快,吸氢达到饱和和所需时间缩短,从10554 s缩短至约6033 s。当对流换热系数从100 W/(m²·K)增大至500 W/(m²·K),吸氢时间缩短约3700 s;当其从500 W/(m²·K)增大至1000 W/(m²·K),吸氢时间仅缩短了436 s;当其从1000 W/(m²·K)增大至2000 W/(m²·K),吸氢时间仅缩短了363 s,其效果同样是不不断减弱。综合看来,就吸氢时间而言,换热流体温度的影响最大,其次是吸氢压力,最后是对流换热系数;就吸氢过程中床层峰温而言,吸氢压力影响最大,其次是换热流体温度,最后是对流换热系数。

此外,在吸氢过程的不同时刻,床层内部各处的温度梯度不仅影响各处吸氢动力学效应的一致性,进而影响吸氢的同步性和总吸氢时间,还影响

床层自身结构的稳定性。这归因于储氢合金在吸氢和放氢过程中伴随着不同程度的体积变化。这种体积变化会在床层内部,以及床层与罐体、换热部件等的接触部位产生不可忽视的机械应力,影响设备的结构安全性和完整性。不同算例中,床层最大温差在36.9~66.0 K之间变化,其中有11种算例对应的床层最大温差大于50 K。应进一步探索工艺优化策略,并从储罐结构设计角度采取措施限制吸氢过程的床层最大温差。实际工程中,调节换热流体温度将改变热能的消耗量,调节吸氢压力将改变与上游氢源的压力适配性和节流损失,调节对流换热系数将改变循环介质流速、流道设计和泵送功率。由本节仿真结果可知,这3种工艺变量都存在相对较佳的取值范围。就本文采用的材料种类、储罐结构、规格大小和换热方式,较佳吸氢工艺条件为初始温度283~303 K、吸氢压力0.8~1.2 MPa、对流换热系数500~1000 W/(m²·K)。

2.3 放氢过程的基本特征分析

设定合金床层初始温度为313 K、换热流体温度为313 K,容器外壁采用循环水强制对流换热,对流换热系数为1652 W/(m²·K),放氢压力为0.10 MPa,仿真计算得到了放氢过程不同时刻床层内部温度和质量储氢密度的分布。

2.3.1 温度分布

放氢过程不同时刻床层内部温度分布见图13。

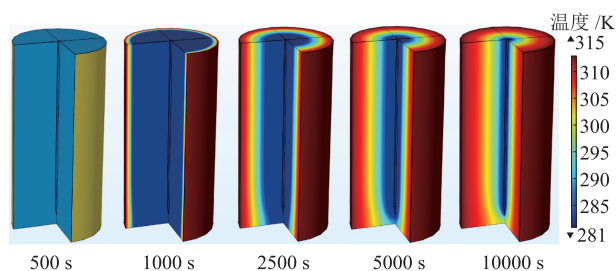


图13 放氢过程不同时刻床层内部温度分布

Fig. 13 Distribution of temperature inside bed at different time during hydrogen desorption

由图13可知,放氢过程中,床层解吸出氢气,吸收大量热量,氢气向芯部扩散,并经中央氢管和放氢阀外排;从外表面向内,随着半径减小,床层温度降低,芯部温度比外表面温度低约40 K。放氢过程床层径向不同位置温度随时间的变化曲线见图14。始阶段床层温度较高,放氢速率快、床层温度降低明显;放氢开始后约250 s,不同半径处床层温度达到最低值,外表面的最低温度为302 K,半径为15 cm处最低温度为282 K,半径10 cm以内各处最

低温度均低至 281 K;在强制对流换热作用下,距离外表面约 5 cm 范围内床层温度在达到最低值后迅速回升,距离外表面 10 cm、15 cm 和 18 cm(芯部)处的温度达到最低值后要分别经过 1237 s、3329 s 和 6523 s 才开始回升。在外表面循环水的持续作用下,各处温度最终均回归初始温度。

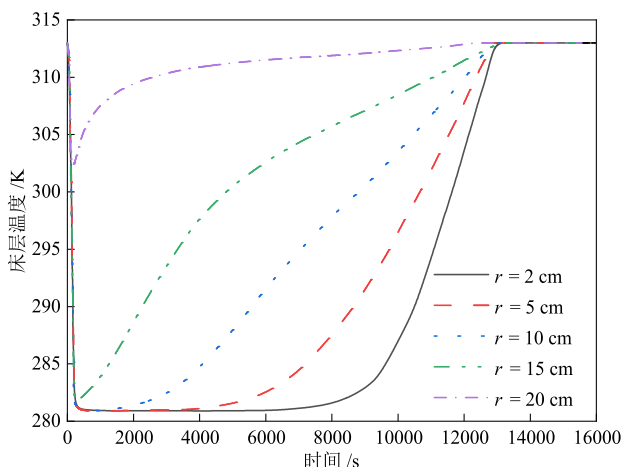


图 14 放氢过程床层径向不同位置温度随时间的变化曲线
Fig. 14 Curves of temperature at different radial positions of bed versus time during hydrogen desorption

2.3.2 质量储氢密度分布

放氢过程不同时刻床层内部质量储氢密度见图 15。

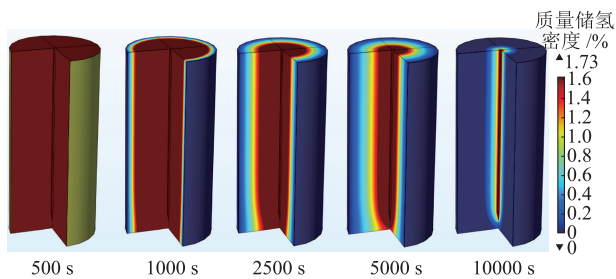


图 15 放氢过程不同时刻床层内部质量储氢密度分布
Fig. 15 Distribution of mass hydrogen storage density inside bed at different time during hydrogen desorption

由图 13 和图 15 可知,该固态储氢罐由外部控温且结构简单,半径较大处的温度较高,解吸反应速率较快,放氢及时,质量储氢密度迅速减小;越靠近芯部,床层温度越低,解吸反应速率越慢,剩余质量储氢密度越大。放氢过程床层径向不同位置质量储氢密度随时间的变化曲线见图 16。在外表面附近,由于初始阶段温度较高,放氢速率持续较快,仅 1835 s 便完成了放氢过程,而芯部则需要 11329 s 才能完成放氢过程。高温区域快速完成放氢,低温区域缓慢完成放氢,整个放氢过程持续约 200 min。

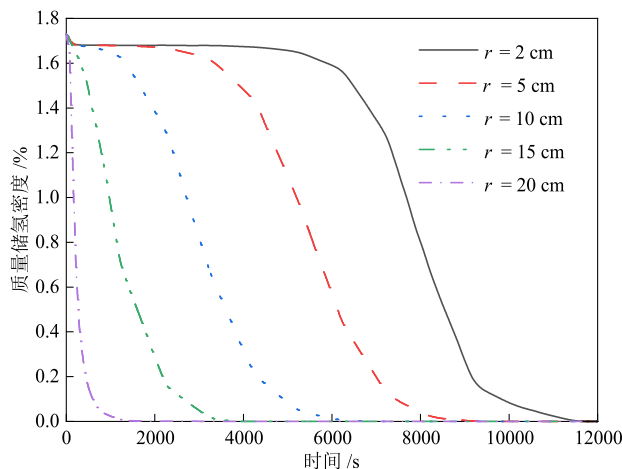


图 16 放氢过程床层径向不同位置质量储氢密度随时间的变化曲线

Fig. 16 Curves of mass hydrogen storage density at different radial positions of bed versus time during hydrogen desorption

2.4 影响放氢过程的主要因素分析

放氢压力小于床层温度对应的平衡压,是放氢过程能够持续进行的基本条件。放氢过程持续时间长短和放氢速率快慢,除了与平衡压与放氢压力之间差值有关,还与放氢反应所需热能能否被及时补充有关。“平衡压”和“驱动力”都与床层温度直接相关,而床层温度的动态变化受制于换热单元的控温效果。放氢压力、床层温度、放氢反应速率、放氢吸热强度和氢气的扩散系数等参数相互影响。本节选择放氢初始床层温度(等于设定的换热流体温度)、放氢压力和对流换热系数作为可主动调节的工艺变量,通过单因素参数化仿真,分析其对放氢性能的影响,结果见表 3 和图 17。

由表 3、图 17(a)~图 17(c)可知,给定放氢压力为 0.10 MPa、对流换热系数为 1652 W/(m²·K),当换热流体温度从 293 K 以 10 K 间隔升高至 333 K,床层平均温度最低值逐渐从 282.1 K 升高至 289.5 K,且升温速率不断加快,最终与换热流体温度达到一致;床层放氢速率加快,放氢时间从 33885 s 缩短至 5686 s,而氢气回收率的增长速率随着温度升高由快变慢。当换热流体温度高于 293 K,每升温 10 K 导致图中曲线斜率降幅及拐点位移量均不断减小。这表明,当换热流体温度超过阈值后,继续提升换热流体温度对加速放氢过程的效果减弱。

由表 3、图 17(d)~图 17(f)可知,给定换热流体温度为 313 K、对流换热系数为 1652 W/(m²·K),当放氢压力从 0.14 MPa 减小至 0.06 MPa,床层平均温度最低值持续从 296.6 K 降低至 274.6 K,且升温速率逐渐变快;放氢时间从 17205 s 显著缩短至 6162 s;氢

气回收率显著增大,而氢气回收率增大速率随着放氢压力降低由快变慢。这表明当放氢压力降低到一定阈值后,继续降低放氢压力以加速放氢过程的效果减弱。

表3 换热流体温度、放氢压力和对流换热系数对放氢及氢气回收性能的影响

Table 3 Effects of heat-transfer fluid temperature, hydrogen desorption pressure and convective heat-transfer coefficient on hydrogen desorption and hydrogen recovery performance

算例	换热流体温度 /K	放氢压力 /MPa	对流换热系数 /($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)	放氢及回收时间 /s	氢气回收率 /%	床层平均温度	
						最低值 /K	床层最大温差 /K
16	293			33885	81.6	282.1	10.9
17	303	0.10	1652	19686	88.1	283.9	19.1
18	313			11709	93.7	284.8	28.2
19	323	0.10	1652	8664	96.4	287.4	35.6
20	333			5686	96.7	289.5	33.5
21		0.06		6162	95.8	274.6	38.4
22		0.08		8312	95.1	279.4	33.6
23	313	0.10	1652	11709	93.7	284.8	28.2
24		0.12		14859	88.7	291.2	21.8
25		0.14		17205	82.2	296.6	16.4
26			100	17671	82.9	282.1	30.9
27			500	12751	87.6	282.6	30.4
28	313	0.10	1000	12246	91.4	283.3	29.7
29			1652	11709	93.7	284.8	28.2
30			2000	10882	94.6	285.1	27.9

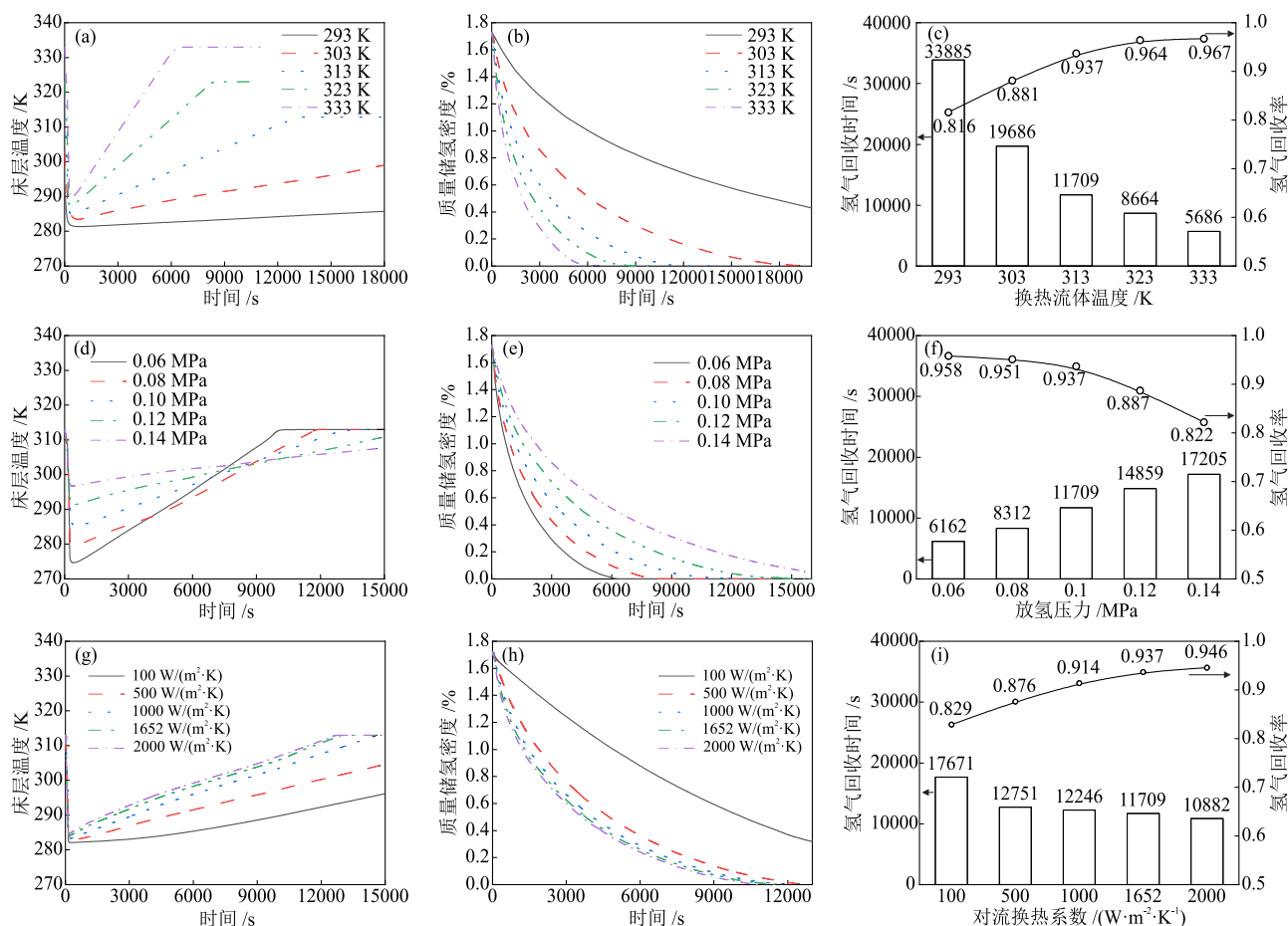


图17 放氢过程换热流体温度(a)~(c)、放氢压力(d)~(f)和对流换热系数(g)~(i)对床层温度、质量储氢密度、氢气回收时间和回收率的影响

Fig. 17 Effects of heat-transfer fluid temperature ((a)~(c)), hydrogen desorption pressure ((d)~(f)) and convective heat-transfer coefficient ((g)~(i)) on bed temperature, mass hydrogen storage density, hydrogen recovery time and recovery rate during hydrogen desorption

由表3、图17(g)~图17(i)可知,给定换热流体温度为313 K、吸氢压力为0.10 MPa,当对流换热系数从 $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 增大至 $2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,床层平均温度最低值逐渐从282.1 K升高至285.1 K,且升温速率逐渐变快,最终与换热流体温度达到一致;放氢时间从17671 s显著缩短至10882 s。当对流换热系数从 $100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 增大至 $500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,放氢时间缩短4920 s;当其从 $500 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 增大至 $2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,放氢时间仅缩短了1869 s。氢气回收率随对流换热系数增大而增大,其增大速率随对流换热系数增大由快变慢。综合来看,就放氢时间而言,换热流体温度的影响最大,其次是放氢压力,最后是对流换热系数。

由本节仿真结果可知,3种工艺变量都存在相对较佳的取值范围,就本文采用的材料种类、储罐结构、规格大小和换热方式而言,较佳放氢工艺条件为换热流体温度313~333 K、放氢压力0.08~0.12 MPa和对流换热系数 $500 \sim 1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。此外,在放氢过程中不同时刻,床层内部各处的温度差异(或温度梯度)不仅影响各处放氢动力学效应的一致性,进而影响放氢的同步性和总放氢时间,还影响床层自身结构的稳定性。不同算例中,床层最大温差在10.9~38.4 K,多数算例对应的床层最大温差在30 K以内,具有进一步缩小的空间。纯化后放氢过程的氢气回收率大于88%。

3 结论

本文建立了储氢合金吸放氢及纯化反应器数学模型,以钛锰合金作为储氢介质,将仿真结果与文献中实验结果进行对比,验证了模型的准确性,进而分别改变换热流体温度、吸放氢压力和对流换热系数等参数,开展了针对吸放氢及纯化性能的3因素5水平仿真研究,得到如下主要结论。

(1)吸氢过程中,换热流体温度对吸氢及纯化性能影响最大,其次是吸氢压力,再次是对流换热系数。当换热流体温度、吸氢压力和对流换热系数分别在283~303 K、0.8~1.2 MPa和 $500 \sim 1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 区间时,具有较好的吸氢及纯化性能。吸氢过程中床层最大温差低于50 K。对于床层半径为20 cm且无内部换热部件的固态储氢罐,吸氢时间可以控制在110 min以内。在有效吸氢时间内,杂质气体向床层内部的扩散距离小于3.8 cm。

(2)放氢过程中,换热流体温度对放氢及氢气回收性能的影响最大,其次是放氢压力,再次

是对流换热系数。当换热流体温度、放氢压力和对流换热系数分别在313~333 K、0.08~0.12 MPa和 $1000 \sim 1652 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 区间时,具有较好的放氢性能;放氢过程中床层最大温差低于30 K;对于床层半径为20 cm且无内部换热部件的固态储氢罐,放氢时间可以控制在200 min左右;纯化后放氢过程的氢气回收率大于88%。

(3)对于无内部换热部件的固态储氢罐,忽略氢气传质阻力(即吸氢和放氢同时从整个床层开始),吸放氢速率主要受两个因素影响:一是边界换热效应沿床层径向的传递速率,二是床层平均温度对应的平衡压与吸放氢压力之间的压差。换热流体温度和对流换热系数的设置决定了贯穿床层的换热速率,进而影响床层的平均温度和温度梯度。若要显著提高吸放氢过程的热效应速率,需减小床层的传热距离(或厚度)。当罐体直径增大时,必须增设内部换热部件。

总体而言,储氢合金兼具良好的储存和纯化氢气性能,在灰氢提纯、高效氢储运、绿氢纯化和现场储存等领域具有较好应用前景。集储氢和纯化两种功能于一体的高效固态储氢装备已成为研究热点,未来需进一步深入研究吸放氢过程调控技术,以提升对床层温度的调控速率和精度,提高吸放氢速率和氢气纯化效率,并尽可能做到装置结构紧凑、质量储氢密度高。

参考文献

- [1] HASSAN Q, ALGBURI S, SAMEEN A Z, et al. RETRACTED: Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 137: 651.
- [2] DONG Y, ZHANG Y W, LIU S J. The impacts and instruments of energy transition regulations on environmental pollution [J]. *Environmental Impact Assessment Review*, 2024, 105: 107448.
- [3] NIKOLAIDIS P, POULLIKKAS A. A comparative overview of hydrogen production processes [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 597-611.
- [4] MIURA S, FUJISAWA A, ISHIDA M. A hydrogen purification and storage system using metal hydride [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(3): 2794-2799.
- [5] ZHANG X, ZHAO Y Y, ZHOU S J, et al. Preparation and hydrogen storage properties of single-phase Ce_2Ni_7 -type La-Sm-Y-Ni based hydrogen storage alloy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(20): 7181-7191.
- [6] HASNAIN M, SEZER H, MASON J H. Modeling heat and

- mass transfer in metal hydride hydrogen storage systems: Impact of operating parameters and reactor geometry [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 71: 1045-1055.
- [7] BUSQUÉ R, TORRES R, GRAU J, et al. Effect of metal hydride properties in hydrogen absorption through 2D-axisymmetric modeling and experimental testing in storage canisters [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(30): 19114-19125.
- [8] MA J C, WANG Y Q, SHI S F, et al. Optimization of heat transfer device and analysis of heat & mass transfer on the finned multi-tubular metal hydride tank [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(25): 13583-13595.
- [9] ANDREASEN G, MELNICHUK M, RAMOS S, et al. Hydrogen desorption from a hydride container under different heat exchange conditions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(30): 13352-13359.
- [10] CHANDRA S, SHARMA P, MUTHUKUMAR P, et al. Strategies for scaling-up LaNi₅-based hydrogen storage system with internal conical fins and cooling tubes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(36): 19031-19045.
- [11] TALAGAÑIS B A, MEYER G O, AGUIRRE P A. Modeling and simulation of absorption-desorption cyclic processes for hydrogen storage-compression using metal hydrides [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(21): 13621-13631.
- [12] KOUA K A J, TONG L, YANG T, et al. High purity hydrogen production by metal hydride system: A parametric study based on the lumped parameter model [J]. *Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science*, 2021, 36(1): 127-135.
- [13] MINKO K B, ARTEMOV V I, YAN' KOV G G. Numerical simulation of sorption/desorption processes in metal-hydride systems for hydrogen storage and purification. Part II: Verification of the mathematical model [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 68: 693-702.
- [14] GUO L L, WU Z, WANG H, et al. Efficient hydrogen recovery and purification from industrial waste hydrogen to high-purity hydrogen based on metal hydride powder [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140689.
- [15] KUMAR A, MUTHUKUMAR P, SHARMA P, et al. Absorption based solid state hydrogen storage system: A review [J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2022, 52: 102204.
- [16] HERBRIG K, RÖNTZSCH L, POHLMANN C, et al. Hydrogen storage systems based on hydride-graphite composites: Computer simulation and experimental validation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(17): 7026-7036.
- [17] 应强, 李建立, 李敬法, 等. 外部控温圆柱形固态储氢罐吸放氢性能实验研究[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(4): 149-156.
- YING Q, LI J L, LI J F, et al. Experimental study on hydrogen absorption and release performance of external temperature-controlled cylindrical solid-state hydrogen storage tanks [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(4): 149-156.
- [18] GKANAS E I, GRANT D M, KHZOUZ M, et al. Efficient hydrogen storage in up-scale metal hydride tanks as possible metal hydride compression agents equipped with aluminium extended surfaces [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(25): 10795-10810.