西北大学学报(自然科学版)
2026 年 10 月,第 56 卷第 5 期,Oct. ,2026,Vol. 56,No. 5
Journal of Northwest University (Natural Science Edition)

·能源资源的绿色低碳转化与高效利用·

氢化镁储氢反应器吸氢过程的数值模拟

吴　乐,邸彤彤,何新元,张耀辰,李　阳,丁　鑫,郑　岚,王玉琪

西北大学 化工学院/西安市绿色氢能制储用一体化技术重点实验室,陕西 西安　710069

摘要　氢化镁(MgH_2)的剧烈放热反应会导致床层在储氢过程中温度较高,而高温会导致颗粒团聚,活性表面减少。另外,MgH_2 的吸放氢动力学性能较差,它们缓慢的氢吸收动力学会显著降低储氢性能,导致吸氢反应需要数小时完成。基于此,设计了一个装填 MgH_2 的大型圆柱形反应器,研究操作参数对 MgH_2 反应器储氢性能的影响,以获得能够显著提高反应器性能并降低床层温度的最优参数。通过仿真软件 COMSOL Multiphysics v6. 1a,建立了此反应器的三维数值模型。通过求解该模型,得到了反应器内气体压力、温度和反应分率的分布。数值模拟结果表明,氢气供应压力(p_{in})的增加会引起氢气扩散驱动力增加进而加速了吸氢过程。传热流体(HTF)流速(u_f)的提升显著增强了 HTF 与 MgH_2 床层间的对流传热效率,从而缩短了吸氢反应时间。同时,提高 HTF 入口温度(T_{in})会引起 MgH_2 体系平衡压力上升,导致吸氢反应过程的推动力减小,进而抑制氢化反应动力学过程。根据求解结果确定了 MgH_2 反应器 3 个操作参数的最佳设置,参数对应值为:p_{in} = 1. 8 MPa,T_{in} = 473. 15 K,u_f = 1. 5 m/s。这可将 MgH_2 吸氢时间从小时级缩短至分钟级,降低氢能成本,为工业储氢提供参数设置基准,推动可再生能源发展。

关键词　氢化镁;反应器;传热;储氢;数值模拟

中图分类号:TQ021. 3　　**DOI**:10. 16152/j. cnki. xdxbzr. 2026-05-002

Numerical simulation of hydrogen absorption process in magnesium hydride hydrogen storage reactor

Wu Le, Di Tongtong, He Xinyuan, Zhang Yaochen, Li Yang, Ding Xin, Zheng Lan, Wang Yuqi

School of Chemical Engineering, Xi'an Key Lab of Green Hydrogen Production, Storage & Application Integration Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract　The highly exothermic reaction of magnesium hydride (MgH_2) leads to elevated temperature within the bed during hydrogen storage, which can induce particle agglomeration and reduce active surface area. Additionally, MgH_2 suffers from poor hydrogen absorption/desorption kinetics, and its sluggish hydrogen uptake kinetics significantly degrade storage performance, often requiring several hours to complete the hydrogenation reaction. To address these challenges, we designed a large cylindrical reactor packed with MgH_2 to investigate the influence of operating parameters on its hydrogen storage performance, aiming to identify optimal conditions that enhance reactor efficiency while mitigating bed temperature rise. Using COMSOL Multiphysics v6. 1a, we

收稿日期:2026-01-10　　修回日期:2026-03-08

基金项目:国家自然科学基金(22378328);陕西省自然科学基础研究计划项目(2026-SYS-SYSZD-13);西安市自然科学基金(26ZRKX00017)。

第一作者:吴乐,男,博士,教授,博士生导师,从事绿氢高效存储研究,lewu@ nwu. edu. cn。

developed a 3D numerical model for this reactor. By solving the model, we obtained distributions of gas pressure, temperature, and reaction conversion within the reactor. The numerical simulations revealed that increasing the hydrogen supply pressure (p_{in}) enhances the hydrogen diffusion driving force, thereby accelerating the hydrogen absorption process. Meanwhile, a higher heat transfer fluid (HTF) velocity (u_f) significantly improves convective heat transfer efficiency between the HTF and the MgH_2 bed, reducing the hydrogenation reaction time. However, raising the HTF inlet temperature (T_{in}) increases the equilibrium pressure of the MgH_2 system, weakening the driving force for hydrogen absorption and thus inhibiting the hydrogenation reaction kinetics. Based on the simulation results, we determined the optimal operating parameters for the MgH_2 reactor: $p_{in} = 1.8$ MPa, $T_{in} = 473.15$ K, $u_f = 1.5$ m · s. These conditions reduce the hydrogen absorption time from hours to minutes, lowering hydrogen energy costs and providing a benchmark for industrial hydrogen storage systems, thereby advancing renewable energy applications.

Keywords magnesium hydride; reactor; heat transfer; hydrogen storage; numerical modeling

随着经济的蓬勃发展,中国能源消费不断增加。近年来,国内太阳能和风能等可再生能源的消费需求增长速度已经超过煤炭和石油,然而它们的间歇性会导致能源供需失衡。从国家对能源的需求出发,充分发挥能源资源丰富的优势,需要找到合适的能源载体[1-3]。氢能作为一种二次可再生能源,其资源丰富,能量密度高,是最适合储能的能源之一。如果以氢元素计算,它的储量相当丰富,其单位热值相对较高,被看作一种潜在的储能介质,称其为 21 世纪的"终极能源"。作为一个能源资源短缺的国家,氢能的发展对于中国调整能源结构、加快能源转型新时代具有重要意义[4]。氢能的利用主要包括 3 个环节:氢能的制备、氢能的储运、氢能的使用。其中对于氢能的制备技术已经趋于成熟,氢能的利用也取得了极大的发展,仍在不断拓展。然而,氢能的储存和运输是制约氢能利用的一大技术难题,也是氢能大规模应用的一个瓶颈和挑战[5]。

因此,开发出高效、安全的氢能储运技术是发展氢能的关键所在。目前,有 3 种主要的储存方法:气态、液态和固态。尽管气态氢的储存已经成熟,但存在密度低和压缩能量成本高的问题[6-7]。液氢储存面临着技术障碍和有限的应用[8-9]。固态储氢涉及物理或化学吸附氢气到材料中,提供高密度、安全性和可扩展性[10-11]。因此,固态储氢具有实质性的前景和价值。金属氢化物(Metal Hydride, MH)具有低压、高体积储氢密度、可逆吸收和释放、操作简单且适用于规模化氢气储运的优点,是现阶段应用最广泛且最有前途的固体储氢材料[12-13]。此外,自 1970 年代后期以来,金属氢化物一直被认为是高密度储氢的潜在高效、低风险选择[14]。氢化镁(MgH_2)与其他 MH 储氢材料相比具有很多优势,包括储氢容量大(7.6 wt%)、供应充足、成本低、可逆性相对较好,具有良好的发展和应用前景[15-16]。然而,镁和氢之间的强化学键导致储氢过程的反应温度较高,吸放氢动力学性能较差,它们缓慢的氢吸收动力学会显著降低储存性能。因此,MH 系统中的有效传热对于优化 MgH_2 储氢性能至关重要[17]。

为了研究 MgH_2 反应器传热传质特性,国内外研究人员对 MgH_2 反应器传热传质特性进行了大量的研究。Chaise 等人首先设计了一个小型 MgH_2 储罐,论证了 MgH_2 储氢的可行性,然后验证了由 MgH_2 和膨胀天然石墨(Expanded Natural Graphite, ENG)组成的致密材料可以更好地控制储罐内的热量传递,随着 ENG 含量的增加,复合材料的热导率呈线性增加,可以通过调节 ENG 含量来满足给定的充氢时间[18]。Shen 和 Zhao 设计了一个容量约为 226.08 cm^3 的圆柱形反应器,研究了金属泡沫对 MgH_2 反应器中传热传质的影响,但未考虑传热流体(HTF)的温度变化对反应器性能的影响[19]。结果表明,在反应器中加入孔隙率为 0.92 的泡沫金属,反应时间缩短了 40%,放热功率提高了 60%。Bao 数值研究了一些传热增强测量对填充约 400 g MgH_2 圆柱形反应器的影响[20]。这包括在热交换器管周围引入圆形翅片、将 ENG 添加到压实的 MgH_2 盘中以及将圆形翅片和 ENG 添加到 MgH_2 盘中的组合。总的来说,研究表明,应用的传热增强技术将反应时间减少了 5%。Ye 等人通过数值模型研究了分别填充 30 g MgH_2 粉末和 MgH_2-ENG 复合的压实盘圆柱形反应器,研究了操作条件对反应器内部传热

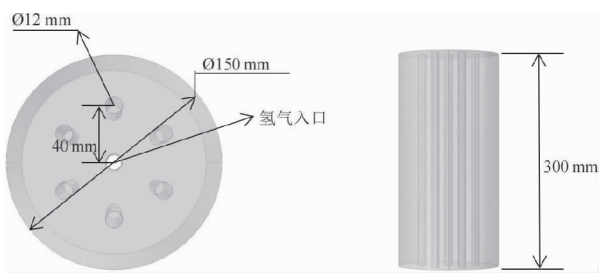
和反应性能的影响[21]。结果表明,导热系数和吸氢压力的增加可以进一步加速吸收过程。Song 等人比较了 3 种传热结构配置,即直接接触冷却氢气的齿形片或平行片,以及具有间接冷却介质的传统反应器[22]。值得注意的是,与平行片状结构和传统反应器相比,齿形结构所需的储存反应时间分别缩短了 40% 和 78%。Shi 等人一种具有双层翅片阵列核心的镁基储氢反应器,反应器中填充了 3.2 kgMg + 6% Ni 储氢合金,数值模拟计算的相应储氢量为 171.98 g[23]。具体来说,在相同的体积分数下,综合调整翅片的高度、宽度、厚度和数量,导致储氢反应时间从 506 s 缩短到 460 s,即完成氢吸收所需的时间缩短了近 9.1%。Shrivastav 等人设计了一个由分别填充 MgH_2 和 PCM 的同心内圆筒和外圆筒组成的反应器,填充了 500 g MgH_2,它可以储存 30 g 氢气[24]。结果表明,氢吸收率随着鳍片数量的增加而增加。与没有翅片的反应器相比,具有 10 个和 30 个翅片的反应器吸收 90% 的时间分别比没有翅片的时间少 86.5% 和 97.3%。

以上研究人员根据多个因素(包括操作参数、反应器结构和储氢材料)研究了 MgH_2 反应器的传热传质特性提高了反应器的储氢性能。根据目前可查的文献,研究大多是用于实验室规模测试的小型 MgH_2 反应器,反应容器尺寸较小、氢气产量低。然而,针对工业应用场景或大规模储能需求的中大型 MgH_2 储氢系统的研究相对缺乏。因此,本文设计了一个内部填充 5 kg MgH_2 材料的可用于工业应用的圆柱形反应器,装置内部设有 6 根直管用作换热流体通道,改善传统反应器的温度均匀性问题以优化热管理性能。研究不同操作参数对反应器的传热传质特性的影响,通过仿真软件 COMSOL Multiphysics v6.1a 建立了此反应器的三维数值模型,通过调整数值模型中气体压力、流体流速、温度等操作参数,确定了该 MgH_2 反应器的最佳操作参数。本研究可以显著提升储氢性能,可将 MgH_2 吸氢时间从小时级缩短至分钟级,降低氢能成本,为工业储氢提供参数设置基准,推动可再生能源发展。

1　反应器建模

本研究采用 COMSOL Multiphysics v6.1a 商业仿真软件,对 MgH_2 储氢体系的吸氢反应过程开展了多物理场耦合数值模拟。研究模型由以下 4 个关键模块构成:首先,针对反应床层内的质量传递过程,重点考察了氢气在多孔介质中的扩散行为。该过程受氢气流动参数(流速、压力)和多孔结构特性(渗透率)的共同影响,为此模型整合了达西定律和 Kozeny-Carman 方程来描述相关传递现象。其次,分析传热行为,考虑到金属氢化物粉末堆积形成的多孔特性,采用了多孔介质传热模块模拟床层内的热量传递。而 HTF 进行热量交换常在流动状态下,采用流体传热模块对其进行分析。第三,针对动量传递过程,研究重点分析了 HTF 流动特性。为了提高换热效率,流体通常处于完全湍流状态。因此,模型中引入了湍流计算模块以准确捕捉流动特征。最后,对于化学反应过程,通过耦合吸氢反应动力学方程与 Vant Hoff 热力学方程,建立了描述金属氢化物与氢气反应行为的数学模型,从而完整表征了储氢体系的化学反应特性。

本研究中讨论的 MgH_2 反应器结构如图 1 所示,形状为圆柱形(直径 150 mm、高度 300 mm),开孔共 7 个,孔径均为 12 mm,其中 6 个孔为 HTF 进出口,1 个为氢气进出口,选择导热油作为 HTF。



(a)俯视图　　(b)侧视图

图 1　MgH_2 反应器示意图

Fig. 1　Diagram of MgH_2 reactor

为了合理简化该计算模型,抽取问题物理本质,本文做出以下假设。

1)局部热平衡是有效的[25]。

2)由于氢化物反应器中的辐射热通量远小于对流热通量,因此忽略辐射热传递[26]。

3)金属氢化物和氢气的热物理性质在氢化过程中没有变化[27]。

4)所提出的 MH 反应器的壁是绝缘的,因此,没有热量在床和环境之间传递[28]。

1.1 控制方程

1.1.1 MgH_2 氢化物的控制方程

反应床层在吸氢过程中所遵循的反应动力学和热力学规律的设定对该模型的建立起着至关重要的作用,该规律在数值模块中进行设定。

MgH_2 床层中质量守恒方程可以表示为

1)对于氢气

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \boldsymbol{u}_g) = -\dot{m} \tag{1}$$

式中:ρ_g 为氢气(气相)密度,kg·m^{-3};$\boldsymbol{u}_g$ 为氢气的速度矢量,m·s^{-1};$\dot{m}$ 为单位体积床层吸氢的质量源项,kg·m^{-3}·s^{-1},消耗氢气,方程右侧取负。

2)对于 MgH_2 床层

$$\dot{m} = \frac{\partial \rho_s}{\partial t}(1-\phi) \tag{2}$$

式中:ρ_s 为 MgH_2(固相)密度;ϕ 为床层孔隙率;$1-\phi$ 代表固相体积占比。

MgH_2 床层的能量守恒方程可以表示为

$$(\rho c_p)_e \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{p,g} \boldsymbol{u}_g \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\lambda_e \nabla T) + \dot{m} \cdot \frac{\Delta H}{M_g} \tag{3}$$

式中:$(\rho c_p)_e$ 为床层等效体积热容,J·m^{-3}·K^{-1};$c_{p,g}$ 为氢气定压比热容,J·kg^{-1}·K^{-1};λ_e 为床层等效导热系数,W·m^{-1}·K^{-1};ΔH 为镁氢化反应焓变,J·mol^{-1},取 −75 000 J·mol^{-1};M_g 为氢气摩尔质量,kg·mol^{-1},取 0.002 016 J·mol^{-1}。

其中,有效体积热容为

$$(\rho c_p)_e = \phi \rho_g c_{p,g} + (1-\phi)\rho_s c_{p,s} \tag{4}$$

式中:$c_{p,s}$ 为固态 MgH_2 的定压比热容,J·kg^{-1}·K^{-1}。

有效导热系数为

$$\lambda_e = \phi \lambda_g + (1-\phi)\lambda_s \tag{5}$$

式中:λ_g 为氢气导热系数,W·m^{-1}·K^{-1};λ_s 为 MgH_2 固相导热系数,W·m^{-1}·K^{-1}。

MgH_2 储氢材料的反应平衡压可以通过 Van't Hoff 方程来计算,其中 p_{ref} 指的是参考压力,值为 0.1 MPa,平衡压随温度的变化图在图 2 中给出[18]。

$$p_{eq} = p_{ref} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_s} - \frac{\Delta S}{R}\right) \tag{6}$$

式中:p_{eq} 为吸氢反应的氢气平衡压力,MPa;R 为通用气体常数,取 8.314 J·mol^{-1}·K^{-1};T_s 为固相床层热力学温度,K;ΔS 为反应熵变,J·mol^{-1}·K^{-1},取 135.6 J·mol^{-1}·K^{-1}。

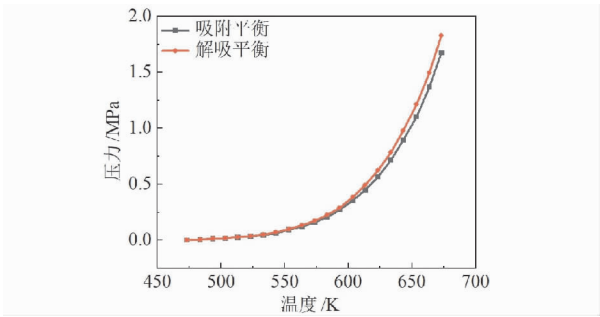


图 2 Mg 系储氢材料的吸放氢平衡压曲线[18]

Fig. 2 Equilibrium pressure curve of Mg hydrogen storage material[18]

氢压与平衡压二者间存在的差值,能够用来表征吸氢反应过程的推动力。

$$\Delta p = p - p_{eq} \tag{7}$$

式中:Δp 为吸氢反应的压力推动力;p 反应器内部局部氢气实际压力;p_{eq} 为平衡压力,MPa。

吸氢反应动力学方程可以表示为[18]

$$\left(\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T}\right)_a = C_a(1-X)\left(\frac{p}{p_{eq}} - 1\right)\exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \tag{8}$$

式中:$\left(\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T}\right)_a$ 为吸氢条件下反应分率随时间变化速率;X 为当前吸氢量/材料饱和最大吸氢量,无量纲,$0 < X < 1$;C_a 为吸氢反应速率常数,s^{-1},取 2.9×10^8 s^{-1};E_a 为吸氢反应活化能,J·mol^{-1},取 130 000 J·mol^{-1}。

其中,X 定义为

$$X = \frac{(\mathrm{H/M})}{(\mathrm{H/M})_{sat}} \tag{9}$$

式中:X 为反应分率,为材料吸收氢气的量与饱合时材料的最大吸氢量之比;H/M 为氢 − 合金原子比。

Darcy's 定律反映了多孔介质内氢气流速与压力之间的内在联系[29]。

$$\boldsymbol{u}_g = -\frac{K}{\mu_g}\nabla p \tag{10}$$

式中:K 为 MgH_2 多孔床层渗透率,m^{-2};μ_g 为氢气动力黏度,Pa·s;负号代表流动方向为压力降低的方向。

其中,气体密度可以通过 Van der Waals 方程来计算[30]。

$$\rho_g = \frac{\rho_g M_g}{R_g T} \tag{11}$$

MgH_2 床层的渗透率可以通过 Kozeny-Carman's

方程来计算[30]。

$$K = \frac{d_p^2 \phi^3}{150(1-\phi)^2} \tag{12}$$

式中:d_p 为 MgH_2 固体颗粒直径,m,取 1.2×10^{-6}。

在能量方程中,ΔH 由 MgH_2 床层内的吸氢反应确定。

$$Mg + H_2 \longleftrightarrow MgH_2 + \Delta H \tag{13}$$

式中:ΔH 是反应焓, - 75 000 J/mol。

1.1.2　HTF 的控制方程

HTF 流动时的连续性方程表述为

$$\nabla \cdot \boldsymbol{u}_f = 0 \tag{14}$$

HTF 的能量平衡方程为

$$(\rho c_p)_w \frac{\partial T_w}{\partial t} + (\rho c_p)_w \boldsymbol{u}_w \cdot \nabla T_w = \nabla \cdot (\lambda_w \nabla T_w) \tag{15}$$

式中:$(\rho c_p)_w$ 为流体体积热容,$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$;$T_w$ 为流体温度,K;$\boldsymbol{u}_w$ 为流体速度矢量;λ_w 为流体有效导热系数,$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。

由于流体和床层之间的传热是强换热效应,因此,换热管中的连续流采用完全湍流模型。在本文中,选用 $\kappa\omega$ 完全湍流模型描述 HTF 的流动状态[31-32]。

换热管内 HTF 的动能和能量方程为

$$\rho_w(u_w \cdot \nabla)u_w = \nabla\mu\left[-\rho_w \boldsymbol{I} + (\mu_w + \mu_T)(\nabla u_w + (u_w)^T) - \frac{2}{3}(\mu + \mu_T)(\nabla u_w) - \frac{2}{3}\rho_w k \boldsymbol{I}\right] \tag{16}$$

$$\rho_w(u_w \cdot \nabla)k = [\nabla \cdot (\mu_w + \mu_T \sigma_k{}^*)\nabla k] + P_k - \rho_w \beta_0{}^* k\omega \tag{17}$$

式中:$\rho_w(u_w \cdot \nabla)\omega = [\nabla \cdot (\mu_w + \mu_T \sigma_\omega)\nabla \omega] + a\frac{\omega}{k}P_k - \rho_w \beta_0 k\omega^2$ (18)

$$\mu_T = \rho_w \frac{k}{\omega} \tag{19}$$

$$P_k = \mu_T\left[\nabla u_w : (\nabla u_w + (\nabla u_w)^T) - \frac{2}{3}\nabla u_w{}^2\right] - \frac{2}{3}\rho_w k \nabla u_w \tag{20}$$

式(16) ~ 式(20) 中:a,β_0,$\beta_0{}^*$,$\sigma_k{}^*$ 和 σ_ω 均为常数;$\boldsymbol{I}$ 为单位张量;μ_w 为流体分子动力黏度,Pa · s;μ_T 为湍流动力黏度,Pa · s;ω 为湍流比耗散率,s^{-1};P_k 为湍动能生成项,流体剪切产生湍流。

1.1.3　*初始条件*

在反应时间为 0 的条件下,HTF 与氢气均处于静止状态。

$$u_{g,0} = u_{f,0} = 0 \tag{21}$$

反应初始时,HTF 入口温度、MgH_2 床层内部各处温度、压力、MgH_2 的密度和反应分率都是一定的,设定值如下:

$$T_s = T_g = T_w = T_{in} = T_{out} = T_L,\quad p_g = p_{eq}, \rho_s = \rho_0, X = X_0 \tag{22}$$

1.1.4　边界条件

反应器采用轴对称设计,其端部采用绝热边界条件,确保无热传导发生。

$$\frac{\partial T_s}{\partial n} = 0, \frac{\partial T_w}{\partial n} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial n} = 0, \frac{\partial p_g}{\partial n} = 0, \frac{\partial p_f}{\partial n} = 0 \tag{23}$$

氢气入口边界为

$$\frac{\partial T_g}{\partial n} = 0 \tag{24}$$

当 $t < 5$ s　$p_g = p_0 + (p_{in} - p_0)/5t$　(25)

当 $t \geqslant 5$ s　$p_g = p_{in}$　(26)

式(24) ~ 式(26) 中:p_0 为初始氢气压力,MPa;p_{in} 氢气供应入口压力,MPa;5 s 内线性升压,$t \geqslant 5$ s,压力恒定维持供氢压力。

HTF 入口边界条件为

$$T_f = T_{in} \tag{27}$$

HTF 出口边界条件为

$$\nabla \cdot (\lambda_f \nabla T_f) = 0 \tag{28}$$

反应器与环境间的热交换被认为是自然对流,MgH_2 反应器外边界设定为

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial n} = h_{air}(T_s - T_{ext}) \tag{29}$$

$$\lambda_{air} \frac{\partial T_{ext}}{\partial n} = h_{air}(T_{ext} - T_s) \tag{30}$$

式(29) ~ 式(30) 中:h_{air} 为空气自然对流换热系数,$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$;$T_{ext}$ 为反应器外部环境空气温度,K;λ_{air} 为空气导热系数。

2　模型验证

本研究基于前述控制方程构建了三维数值仿真模型,各模型方程中的参数详见表 1 所列。

采用 Chaise 等人[18]研究的 MgH_2 储氢反应器的实验结果来对数值模型进行验证,反应器内部填充 123 g 储氢材料。在吸氢过程中,Chaise 等人通过实验得到的床层温度值与本文通过仿真软件计算得到的模拟值的对比如图 3 所示。计算时使用的操作条件参数与实验使用的相同,且相

对误差和绝对误差分别设置为小于 10^{-3} 和 10^{-4}。在 t = 9 000 s 时出现轻微偏差,可归因于为便于模拟而采用的某些简化假设以及当前研究中使用的近似材料特性,但这种观察到的偏差相对较小,且经过计算得到平均绝对误差(MAE)为 1.06。因此,本文所选用的数值模型能够有效地表征 MgH_2 储氢反应器的实际吸氢反应过程。

表 1 MgH_2 模型方程中的相关物理参数[18, 28, 33-34]

Tab. 1 Relevant physical parameters in MgH_2 model equations[18, 28, 33-34]

参数	符号	值
HTF 入口温度	T_{in}	523.15 K
供氢压力	p_{in}	1.2 MPa
HTF 速度	u_f	1 m · s^{-1}
HTF 密度	ρ_f	730 kg · m^{-3}
HTF 有效导热系数	λ_f	0.093 7 W · m^{-1} · K^{-1}
HTF 动力黏度	μ_f	0.000 24 Pa · s^{-1}
反应速率常数	C_a	2.9 × 10^8 s^{-1}
活化能	E_a	130 kJ · mol^{-1}
MgH_2 的比热	$c_{p,s}$	1 545 J · kg^{-1} · K^{-1}
反应焓变	ΔH	−75 000 J · mol^{-1}
反应熵变	ΔS	−135.6 J · K · mol^{-1}
颗粒直径	d_p	1.2 × 10^{-6} m
孔隙率	ϕ	0.5
MgH_2 的密度	ρ_s	1 800 kg · m^{-3}
热导率	λ	4.2 W · m^{-1} · K^{-1}
氢气分子量	M	0.002 016 kg · mol^{-1}
氢气的比热	$c_{p,g}$	14 000 J · kg^{-1} · K
气体常数	R_g	8.314 J · mol^{-1} · K^{-1}

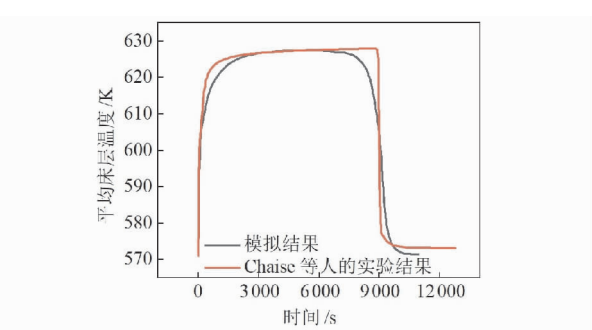


图 3 吸氢实验值与模拟值对比

Fig. 3 Comparison between experimental and simulated values of hydrogen absorption

本文采用非结构化的四面体网格来划分仿真模拟的计算单元,通过分析网格单元数对计算结果的影响,进行了网格独立性检验。从图 4 中可以看出,当网格数超过 574 016 时,网格单元数对计算结果的影响可以忽略不计。也就是说,当计算网格数超过 574 016 时,该模型能够满足对 MgH_2 反应器动态行为预测的精度要求。但是,为了减少计算时间,本研究中的模型使用 574 016 个网格。

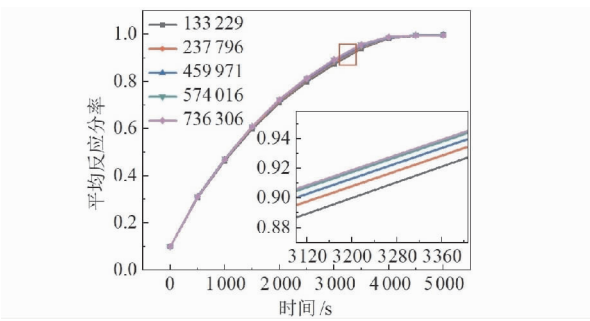


图 4 网格独立性检验

Fig. 4 Grid independence test

3 结果与讨论

3.1 气体压力、温度和反应分率的分布

通过对模型的求解,得到了反应器内气体压力、温度和反应分率的分布。图 5 给出了在 5 个时刻(分别为 t = 1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 s)下反应器中气体压力的分布。从图 5 可以看出,反应过程中进气端压力最高,沿轴向逐渐降低,氢气从中心管逐渐扩散,中心管附近的压力几乎等于供氢压力。

图 6 显示了在 5 个时刻,t = 1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 s 时反应器中的温度分布。氢化反应的强放热效应导致 MgH_2 床层温度在初始阶段急剧上升,峰值温度可达 680 K,如图 6 所示。值得注意的是,换热管壁附近区域的 MgH_2 床温明显低于其他区域,这主要受换热管冷却作用的影响。随着反应热传递到 HTF,MgH_2 床从热交换管的周边到靠近反应器壁的区域逐渐冷却,在 5 000 s 时,MgH_2 床的温度降至初始温度。

图 7 显示了在 5 个时刻,t = 1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 s 时下 MgH_2 床中的反应分率的分布。在热交换器管壁附近,反应分率较高,在那里可获得足够的冷却。在 2 000 s 时,靠近换热管壁区域的吸氢反应已接近饱和,而远离换热壁区域 MgH_2 的反应转化率仍维持在较低水平。如

图 7 所示,吸氢反应过程中,来自热交换管周边区域的氢气逐渐向反应器壁附近的未饱和 MgH_2 床层扩散迁移。

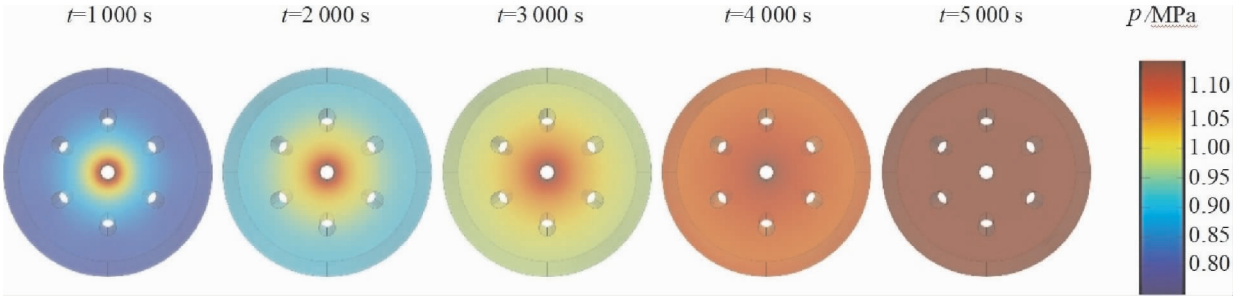


图 5　1 000、2 000、3 000、4 000 和 5 000 s 时反应器中的气体压力分布

Fig. 5　Gas pressure distribution in the reactor at 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 and 5 000 s

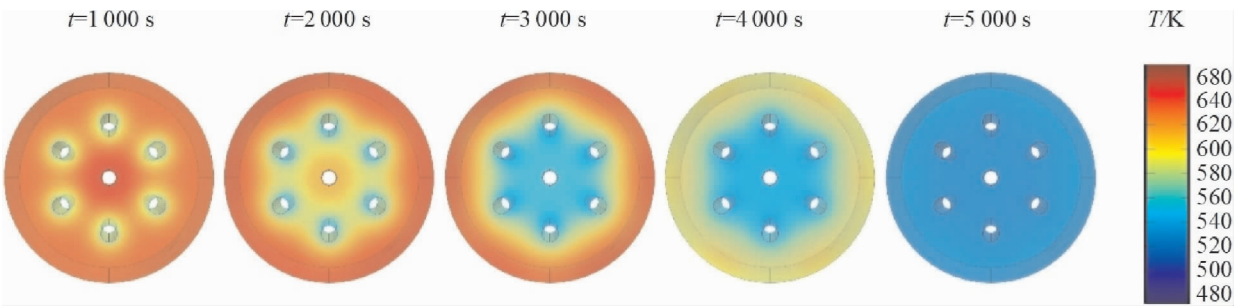


图 6　1 000、2 000、3 000、4 000 和 5 000 s 时反应器中的温度分布

Fig. 6　Temperature distribution in the reactor at 1 000, 2 000, 3 000, 4 000, and 5 000 s

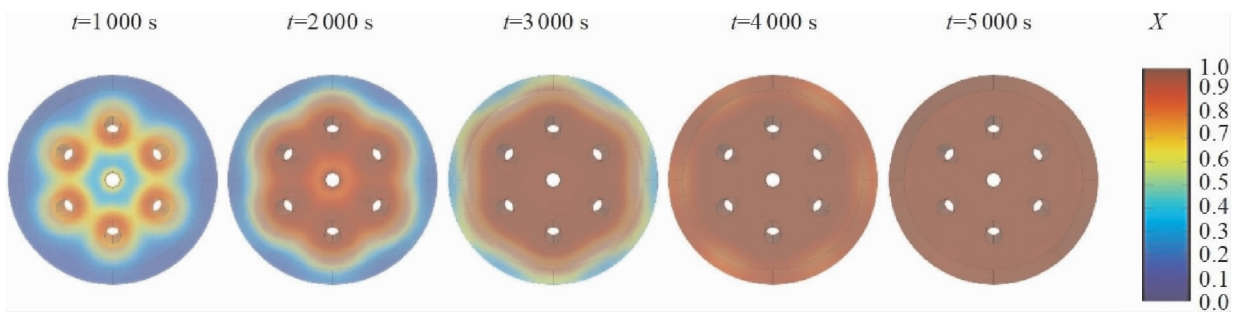


图 7　1 000、2 000、3 000、4 000 和 5 000 s 时反应器中 MgH_2 床中反应分率的分布

Fig. 7　Distribution of reaction fraction in the MgH_2 bed at 1 000, 2 000, 3 000, 4 000 and 5 000 s

3.2　氢气供应压力的影响

图 8 和图 9 示出了氢气供应压力(p_{in})对平均反应分率和平均床层温度的影响。图 8 显示,p_{in}的增加加速了吸收过程。此外,更高的氢气供应压力允许 MgH_2 更高的平衡温度。因此,由于反应器和 HTF 之间的更大温度梯度而实现反应器更有效的冷却。根据参考文献[35]更有效的冷却效果导致更快的吸收反应。

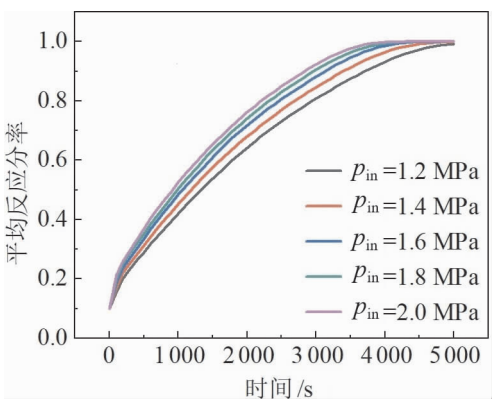


图 8　供氢压力对平均反应分率的影响

Fig. 8　Influence of hydrogen supply pressure on average reaction fraction

从图 9 中可以看出,当 p_{in}达到 2.0 MPa 的高值时,平均床层温度达到峰值,并更快地返回到初始值。当 p_{in}为 1.2、1.4、1.6、1.8 和 2.0 MPa 时,平均床层温度最高值分别为 630.8、641.2、650.4、657.8 和 665 K。由于氢化反应放热,速率会随压力升高而增加(遵循热力学定律:压力升高促进 Mg 与 H_2 的化合反应,$\Delta H<0$,释热量增大),较高的氢气供应压力会导致较高的床层温度。值得注意的是,MgH_2 在热力学上的反应温度不超过 673.15 K,当温度超过该值时,MgH_2 将发生热分解($MgH_2 \rightarrow Mg + H_2$),同时伴随金属颗粒烧结现象(晶粒长大导致活性表面积减小)[36],这将降低储氢容量。因此,将床层的最高温度限制在 673.15 K。基于公式(6),求得对应的平衡压力约为 1.8 MPa,从图 10 中可以看出 2.0 MPa 时的床层温度超过了限制的床层温度。此外,也可以看出 2.0 MPa 较 1.8 MPa 对吸收时间的改善影响很小,因此选择最佳供氢压力为 1.8 MPa。

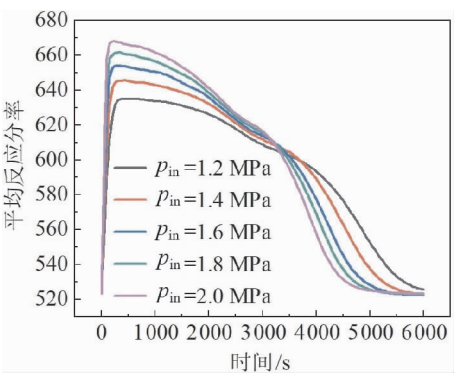


图 9 供氢压力对平均床层温度的影响

Fig. 9 Effect of hydrogen supply pressure on average bed temperature

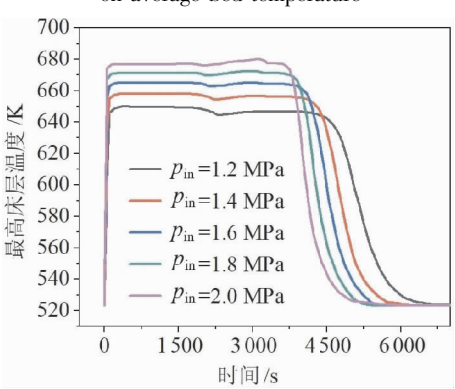


图 10 供氢压力对最高床层温度的影响

Fig. 10 Effect of hydrogen supply pressure on maximum bed temperature

3.3 HTF 入口温度的影响

为了研究 HTF 入口温度(T_{in})对平均反应分率的影响,将 473.15、523.15、573.15、623.15 K 的温度视为 T_{in}。在所有模拟中,u_f 和 p_{in}均设置为 1.0 m·s 和 1.8 MPa。图 11 显示了不同 HTF 入口温度下平均反应分率随时间的变化。从图 11 可以看出,当 T_{in}在 623.15 ~473.15 K 范围内变化时,氢化时间明显减少。这是因为较高的 T_{in}导致 MgH_2 的平衡压力较高,会减慢吸氢反应速率,参见式(6)和式(8)。但是,如果冷却能力太强,镁的温度将太低,也会降低氢化速率。因此,温度应保持在一定范围内。

T_{in}的减少加速了吸收过程,这也降低了床层温度。当 T_{in}值为 473.15 K,可获得较好的 MgH_2 吸氢速度。

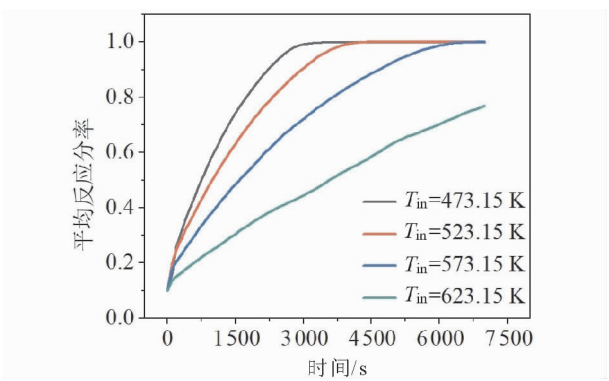


图 11 HTF 入口温度对平均反应分率的影响

Fig. 11 Influence of HTF inlet temperature on average reaction fraction

3.4 HTF 速度的影响

HTF 速度(u_f)对平均反应分率的影响如图 12 所示。在所有模拟中,T_{in}和 p_{in}分别设置为 473.15 K 和 1.8 MPa。从图 12 中可以看出,u_f 的增加加速了氢吸收过程。当 u_f 从 0.5 增加到 2.5 m/s,氢化时间在减少。然而,当速度 u_f 大于 1.5 m/s 时,增加 u_f 的效果变得不那么明显,因为在这种情况下 MH 床的热导率成为反应控制步骤。因此,最佳 u_f 值选定为 1.5 m/s。

图 13 介绍了 u_f 对平均床层温度的影响。由于吸氢反应的放热效应,平均床层温度在初始阶段迅速升高并达到最大值。随后,随着反应热逐渐传递到传热流体,平均床层温度缓慢降低到初始温度。u_f 增大平均床层温度降低的越快,当流速 u_f 大于 1.5 m/s 时,增加 u_f 平均床层温度的变化显著降低。

增加 p_{in}、减少 T_{in}和增加 u_f 均加速吸收过程。

综上所述,3 个操作参数的最佳值为:p_{in} = 1.8 MPa,T_{in} = 473.15 K,u_f = 1.5 m · s。3 个操作参数的基线值列于表 1 中。图 14 示出了在基线设置和最佳操作参数下模拟的平均反应分率随时间的演变。结果表明,在优化设定下,反应器的吸氢速率有了很大的提高,吸氢时间由 5 000 s 缩短至 3 000 s,即由小时级缩短到分钟级。

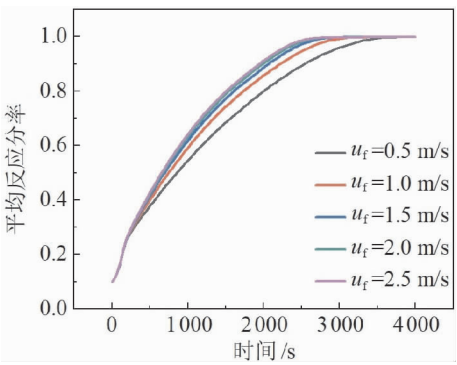


图 12　HTF 流速对平均反应分率的影响
Fig. 12　Influence of HTF flow rate on average reaction fraction

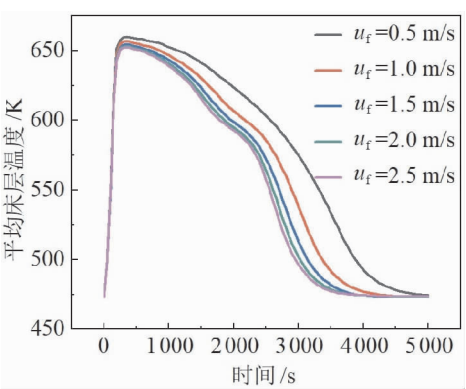


图 13　HTF 速度对平均床层温度的影响
Fig. 13　Effect of HTF velocity on mean bed temperature

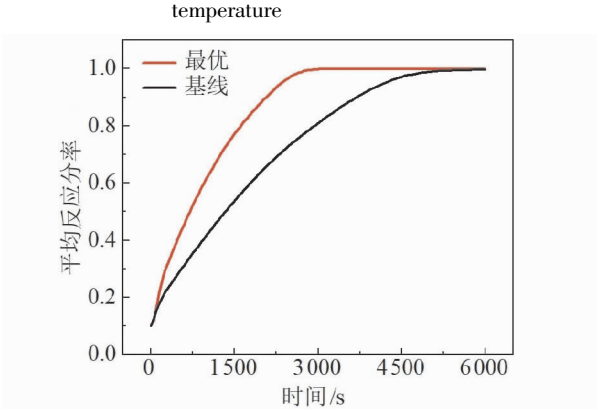


图 14　在基线和主要操作参数的最佳设置下,模拟的平均反应分率的时间演变
Fig. 14　Time evolution of the simulated mean response fraction at the optimum setting of baseline and major operating parameters

4　结论

本文采用 COMSOL Multiphysics v6.1a 商用软件建立了可适用于工业应用的大型 MgH_2 反应器的三维数值模型,已有的研究大都是用于实验室规模测试的小型 MgH_2 反应器,MgH_2 的量一般以克为单位,并且反应容器尺寸较小、氢气产量低。本文研究得到了不同操作条件下反应器内的传热传质过程,获得了吸氢反应的最佳操作参数,这大大提升了 MgH_2 的储氢性能,能够将能耗最小化,延长储氢材料循环寿命,为工业储氢提供参数设置基准,推动可再生能源发展。另外,本文得到如下一些结论。

1)吸氢反应过程中,由于传热的影响,热量不能及时散出,使得反应床层温度分布不均匀,导致反应分率在反应床内的不均匀分布,换热过程制约着吸氢反应过程。

2)提高供氢压力(p_{in})、降低 HTF 入口温度(T_{in})和提高 HTF 流速(u_f)均能促进吸氢过程。供氢压力和 HTF 入口温度对吸收过程的影响较大,流体流速对氢吸收过程的影响不是很明显。因此,供氢压力(p_{in})和 HTF 入口温度是影响吸氢反应的主要因素。

3)根据该数值模型确定了该 MgH_2 反应器 3 个操作参数的最佳设置值:p_{in} = 1.8 MPa,T_{in} = 473.15 K,u_f = 1.5 m · s。模拟结果表明,在最佳操作参数下,反应器的吸氢速率得到了很大的提高,吸氢时间由 5 000 s 缩短至 3 000 s。

本文只注重了单一目标优化即如何实现快速吸氢,但未同时考虑容量、速率、循环稳定性和能耗等,后续研究将以多目标优化策略研究以上目标的相互协同。

符号说明

B—— 吸氢反应动力学的中间设定量
C_a—— 反应速率常数,s^{-1}
c_p—— 比热,$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
d_p—— 颗粒直径
E—— 活化能
H/M—— 氢气与金属原子的比例
ΔH—— 反应焓变,$J \cdot mol^{-1}$
h—— 对流给热系数,$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
k—— 湍流动能,$m^2 \cdot s^{-2}$
$kappa$—— 床层渗透率

M—— 摩尔质量,kg · mol^{-1}
$\dot{m}$—— 反应中吸收或放出的氢气质量,kg · m^{-3} · s^{-1}
$\boldsymbol{n}$—— 法向量
p—— 压力,MPa
q—— 热通量,W · m^{-2}
R_g—— 理想气体常数,J · mol^{-1} · K^{-1}
ΔS—— 反应熵变,J · mol^{-1}
T—— 温度,K
ΔT—— 温度差,K
t—— 时间,s
U—— 速度,m · s^{-1}
$\boldsymbol{u}$—— 速度矢量,m · s^{-1}
X—— 反应分率
ϕ—— 反应床层孔隙率
μ—— 动力黏度,Pa · s^{-1}
σ—— 黑体辐射常数,W · m^{-2} · K^{-4}
$\in$ —— 表面折射率
ρ—— 密度,kg · m^{-3}
λ—— 热导率,W · m^{-1} · K^{-1}
κ—— 渗透率

下角标

0——初始状态
a——吸氢
e——有效值
eq——平衡值
F——最终状态
f——换热流体
g——气体
in——入口
ref——参考值
s——氢化镁
sat——饱和
w——换热管壁

参考文献

[1] 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 Enegry, 2024, 71: 1045-1055.

[2] 石涵笑, 韦安磊, 朱娅绮, 等. 榆林市工业二氧化碳与大气污染物排放控制协同效应研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2024,54(3):424-433.
Shi H X, Wei A L, Zhu Y Q, et al. Study on the synergistic effect of industrial carbon dioxide and atmospheric pollutant emission control in Yulin City[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 2024,54(3):424-433.

[3] 刘艺欣, 李永坤, 张力, 等. 变化环境下城市流域径流演变及响应研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2024,54(3):345-354.
Liu Y X, Li Y K, Zhang L, et al. Urban watershed runoff evolution and the response under changing environment[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 2024,54(3):345-354.

[4] Zhang G M, Jiang Z Q. Overview of hydrogen storage and transportation technology in China[J]. Unconventional Resources, 2023, 3: 291-296.

[5] 姬晓隆. 镁基固态储氢材料温和条件制备技术探索[D]. 烟台:烟台大学, 2023.

[6] Cho S M, Kim K S, Kim W, et al. Application of PET as a non-metallic liner for the 6.8 L type-4 cylinder based on the hydrogen cycling test[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022,47(10): 6965-6973.

[7] Barthelemy H, Weber M, Barbier F. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(11): 7254-7262.

[8] Wijayanta A T, Oda T, Purnomo C W, et al. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019,44(29): 15026-15044.

[9] Jiang W B, Sun P J, Li P, et al. Transient thermal behavior of multi-layer insulation coupled with vapor cooled shield used for liquid hydrogen storage tank[J]. Energy, 2021, 231: 120859.

[10] Abdalla A M, Hossain S, Nisfindy O B, et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 165: 602-627.

[11] Yang F S, Wang J, Zhang Y, et al. Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(21):11236-11249.

[12] Tang D, Tan G L, Li G W, et al. State-of-the-art hydrogen generation techniques and storage methods: A critical review[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 64: 107196.

[13] 钱鑫, 陈义武, 刘超, 等. 固体储氢材料研究进展

及展望[J]. 现代化工, 2024,44(3):74-78.
Qian X, Chen Y W, Liu C, et al. Research progress and prospects of solid hydrogen storage materials[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(3): 74-78.

[14] Bellosta Von Colbe J, Ares J R, Barale J, et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(15): 7780-7808.

[15] Shao H Y, He L Q, Lin H J, et al. Progress and trends in magnesium-based materials for energy-storage research: A review [J]. Energy Technology, 2018, 6(3): 445-458.

[16] Gambini M, Stilo T, Vellini M. Selection of metal hydrides for a thermal energy storage device to support low-temperature concentrating solar power plants[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(53): 28404-28425.

[17] Yan W J, Tao Y B, Ye H. Numerical study and optimization on porosity distribution of metal hydrides storage reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 86: 1154-1170.

[18] Chaise A, de Rango P, Marty P, et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(12): 6311-6322.

[19] Shen D, Zhao C Y. Thermal analysis of exothermic process in a magnesium hydride reactor with porous metals[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 98: 273-281.

[20] Bao Z W. Performance investigation and optimization of metal hydride reactors for high temperature thermochemical heat storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(16): 5664-5676.

[21] Ye Y, Zhang Z Y, Liu J J, et al. Experiment and simulation study on transfer phenomena and performance optimization of MgH_2 based hydrogen storage reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 86: 649-661.

[22] Song Y H, Liu Y N, Zou Z W, et al. Fast Mg-based hydrogen storage with flow-through hydrogen as a cooling medium: A numerical study [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 235-246.

[23] Shi J X, Gao J L, Xiong L, et al. Study on the impact of heat exchange structures on hydrogen storage performance in magnesium-based hydrogen storage reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 112: 468-481.

[24] Shrivastav A P, Kanti P K, Mohan G, et al. Design and optimization of metal hydride reactor with phase change material using fin factor for hydrogen storage [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 77: 109975.

[25] Wu Z, Yang F S, Zhang Z X, et al. Magnesium based metal hydride reactor incorporating helical coil heat exchanger: Simulation study and optimal design [J]. Applied Energy, 2014, 130: 712-722.

[26] Chung C A, Lin C S. Prediction of hydrogen desorption performance of Mg_2Ni hydride reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(23): 9409-9423.

[27] Guan S N, Gao X, Wang Y Q, et al. Design optimization and performance evaluation of spherical hydrogen storage reactor[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 211: 115228.

[28] Bao Z W, Yang F S, Wu Z, et al. Simulation studies on heat and mass transfer in high-temperature magnesium hydride reactors[J]. Applied Energy, 2013,112: 1181-1189.

[29] Brown T M, Brouwer J, Samuelsen G S, et al. Accurate simplified dynamic model of a metal hydride tank [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(20): 5596-5605.

[30] Wijayanta A T, Nakaso K, Aoki T, et al. Effect of pressure, composition and temperature characteristics on thermal response and overall reaction rates in a metal hydride tank [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(5): 3529-3536.

[31] Bao Z W, Wu Z, Nyamsi S N, et al. Three-dimensional modeling and sensitivity analysis of multi-tubular metal hydride reactors[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 52(1): 97-108.

[32] Du T T, Chen Q, Du W J, et al. Performance of continuous helical baffled heat exchanger with varying elliptical tube layouts[J]. International Journal of Heat and Mass Transfeer, 2019, 133: 1165-1175.

[33] Kapischke J, Hapke J. Measurement of the effective thermal conductivity of a Mg-MgH_2 packed bed with oscillating heating[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 1998, 17(4): 347-355.

[34] Wang W, Zhang M, Xu W, et al. Numerical simulation on the hydrogen storage performance of magnesium hydrogen storage reactors [J]. Acs Omega, 2023, 8(5): 4586-4596.

[35] 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 Ener-

gy, 2010, 35(8): 3832-3840.
[36] Bhouri M, Büerger I, Linder M. Feasibility analysis of a novel solid-state H_2 storage reactor concept based on thermochemical heat storage: MgH_2 and $Mg(OH)_2$ as reference materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(45): 20549-20561.

(编 辑 张 欢)

作者简介



吴乐,西北大学化工学院教授,博士生导师,任 EI 源期刊《石油学报(石油加工)》《西北大学学报(自然科学版)》青年编委。入选陕西省青年科技新星、陕西省科协青年人才托举计划和西北大学青年学术英才。主要从事过程系统工程领域的研究,研究方向为:可再生能源系统的建模与设计;化工过程智能设计和优化;化工过程的模拟、优化和全生命周期分析。主持国家自然科学基金重点项目子课题、国家自然科学基金面上项目及青年项目、陕西省科技厅项目等 30 余项。以第一作者/通讯作者发表 SCI/EI 论文 60 余篇,参加国际国内会议 30 余次,授权发明专利 3 项。