

升温型金属氢化物热泵性能分析

梁 博, 张早校, 王玉琪

(西安交通大学环境与化学工程学院, 710049, 西安)

摘要: 考虑到金属氢化物床的传热和换热器间显热回收等实际因素, 提出了升温型金属氢化物热泵性能系数计算公式, 为合理选择金属氢化物对, 以及调整热泵的各种工艺参数提供了理论依据. 结果表明: 强化金属氢化物床的传热、采用平台倾斜度小的金属氢化物、减小反应器材料的比热和质量, 以及换热器间高效率的显热回收, 是提高热泵性能系数的有效措施. 金属氢化物热泵的性能系数随驱动热源温度的升高而增大, 但温升幅度随驱动热源温度的升高而减小.

关键词: 金属氢化物; 热泵; 性能系数

中图分类号: TQ051.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2004)01-0089-04

Performance Analysis to Metal Hydride Heat Pumps for Temperature Upgrading

Liang Bo, Zhang Zaoxiao, Wang Yuqi

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China)

Abstract: The formulae for calculating coefficients of performance (COP) of metal hydride heat pumps (MHHP) for temperature upgrading are proposed after considering practical factors such as heat transfer of metal hydride bed and sensible heat exchange, which provide theoretical bases for reasonable selecting metal hydrides pair and adjusting diversified process parameters of MHHP. The simulation results show that the effective measures to improve COP of MHHP include enhancing heat transfer in metal hydride bed, adopting metal hydrides with a sufficiently flat plateau, reducing reactor heat capacities and its mass, and a highly efficient sensible heat exchange. The COP of MHHP rises with temperature increasing of driving heat source, while the range of temperature upgrading reduces with the temperature increasing of driving heat source.

Key words: metal hydride; heat pump; coefficient of performance

符号表

C, C_R	合金与反应器比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	X	反应中 MH 中氢原子数与合金原子数的比值的变化量
C_H	氢气的摩尔热容, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$		
H	金属氢化物生成热, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	X_h	吸氢饱和时 MH 中氢原子数与合金原子数的比值
M	合金的相对分子质量		
n	合金的原子数	X_1	放氢完成时 MH 中氢原子数与合金原子数的比值
q/A	单位传热面积的传热量, W/m^2		
W, W_R	合金与反应器质量, kg	X_0	合金达到最大吸氢量时的氢原子数与合金原子数的比值
W_H	反应中氢气流动量, kmol		
W_{HR}	反应时 MH 中残余氢量, kmol		平台因子
K	传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$		滞后因子

收稿日期: 2003-08-07. 作者简介: 梁 博(1969~), 男, 硕士生; 张早校(联系人), 男, 教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50276052).

在工业生产能耗中,有 90% 的热能损失以废热形式被排弃掉.回收工业废热不仅会减小总的能耗,而且也会缓解目前由于 CO₂ 的大量排放产生的温室效应引起的环境问题.只需废热驱动且工作温度范围大(室温至 200 ℃ 左右)的升温型金属氢化物热泵(MHHP)为回收低品位工业废热带来了希望,在节能方面具有重要意义.自从美国 Argonne 国家实验室制造出第一台样机^[1]之后,MHHP 得到了不断的改进和发展^[2~4].通常衡量热泵效率的指标是性能系数(COP).Nishizaki^[5]、孙大文^[6]提出的制冷型 MHHP 的 COP 计算公式,虽然有一定的准确性,但计算模型仍然做了不少假设,而实际上其中的一些假设会明显地影响 COP 的计算结果.目前对升温型 MHHP 的 COP 讨论较少,Byung Ha Kang^[7]等人虽然计算了这种热泵的性能,但对影响性能的实际因素考虑不全,影响 COP 的计算结果.本文考虑了金属氢化物(MH)床的传热特性以及热泵操作中显热回收效率等因素,提出了更加切合实际的 COP 计算模型,下面就影响热泵 COP 的各参数进行讨论.

1 升温型 MHHP 循环的工作原理

使用两种不同 MH 的 MHHP 工作过程如图 1 所示,图中反应器 R-11 和 R-21 里装填高温 M₁H, R-12 和 R-22 里装填低温 M₂H.两对反应器相连接,氢气依靠压差从一个反应器流入另一反应器.为获

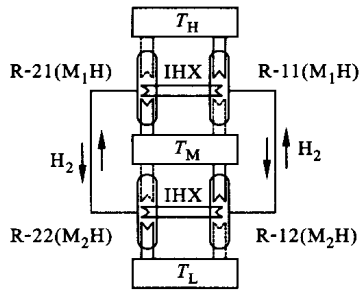


图 1 升温型金属氢化物热泵简图

得连续的有用热,两对反应器轮流操作.图 2 为其典型的升温循环压力-温度(P-T)图.以温度为 T_M 的工业废热 Q_M 作驱动热源,以温度为 T_L 的冷却水作散热源,从反应器撤走热量 Q_L,通过提升废热温度,可以获得温度为 T_H 的有用热量 Q_H.

2 COP 数学模型的推导

升温型 MHHP 的 COP 定义为有用的热输出与废热输入之比.在推导 COP 计算公式之前,作几点假设:忽略系统向环境的热损失;忽略换热流体的

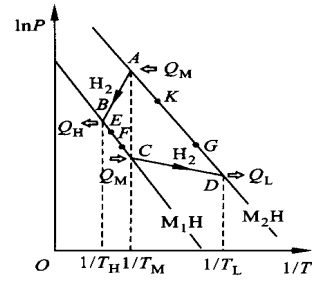


图 2 升温型金属氢化物热泵循环 lnP-1/T 图

热容;盛装 MH 的 4 个反应器的性质是相同的,这一假设是与实际过程相近的.从 MHHP 的工作原理可知,MHHP 的每一个升温循环,都由上下两个半循环组成,而每一半循环又由预加热冷却过程和吸放氢过程所组成.如图 2 所示,预加热冷却过程就是在上半循环结束时,为使下半循环的吸放氢能顺利进行而将温度为 T_H 和 T_M 的 R-21、R-22 分别冷却到 T_M、T_L,同时又将处于 T_M、T_L 的 R-11、R-12 分别加热到 T_H 和 T_M,这一过程的热量分析如下.

(1) R-11 从 T_M 被加热到 T_H 所需的热量

$$Q_{11} = (W_{R1} C_{R1} + C_1 W_1 + W_{HR1} C_H) (T_H - T_M) \quad (1)$$

其中 $W_{HR1} = n_1 (W_1 / M_1) (X_{11} / 2)$

(2) R-22 从 T_M 被冷却到 T_L 所放出的热量

$$Q_{12} = (W_{R2} C_{R2} + C_2 W_2 + W_{HR2} C_H) (T_M - T_L) \quad (2)$$

其中 $W_{HR2} = n_2 (W_2 / M_2) (X_{21} / 2)$

预加热冷却完成后就开始吸放氢反应,其中处于饱和状态的 R-12、R-21 发生放氢反应,而 R-11 和 R-22 则发生吸氢反应,这一过程的热量分析如下.

(1) 提供给 R-21 的反应热量为

$$Q_{21} = W_{H1} H_1 \quad (3)$$

其中 $W_{H1} = n_1 (W_1 / M_1) ((X_{1h} - X_{11}) / 2)$

(2) 提供给 R-12 的反应热量为

$$Q_{22} = W_{H2} H_2 \quad (4)$$

其中 $W_{H2} = n_2 (W_2 / M_2) ((X_{2h} - X_{21}) / 2)$

(3) 提供给 R-11 的反应热量为

$$Q_{23} = W_{H1} H_1 \quad (5)$$

(4) R-21 放出的氢流向 R-22 时带走的热量

$$Q_{31} = W_{H1} C_H (T_M - T_L) \quad (6)$$

(5) R-12 放出的氢流向 R-11 时带走的热量

$$Q_{32} = W_{H2} C_H (T_H - T_M) \quad (7)$$

根据上述各式可得

$$Q_{out} = Q_{23} - (Q_{11} + Q_{32}) \quad (8)$$

$$Q_{in} = Q_{12} + Q_{21} + Q_{22} + Q_{31} \quad (9)$$

MH 反应器的平均温度与环境温度之间的关系为

$$q = KA T \quad (10)$$

$$T_M = T_{M0} - (q/A)/K \quad (10b)$$

因而热泵的工作温度与热源温度的关系为

$$T_H = T_{H0} + (q/A)/K \quad (10a)$$

$$T_L = T_{L0} + (q/A)/K \quad (10c)$$

利用上述各式,可得到升温型 MHHP 的 COP 为

$$C_{COP} = \frac{Q_{out}}{Q_m} = \frac{W_{H1} H_1 - [W_{R1} C_{R1} + C_1 W_1 + (W_{HR1} + W_{H2}) C_H] / (T_{H0} - T_{M0} + 2(q/A)/K]}{W_{H1} H_1 + W_{H2} + [W_{R2} C_{R2} + C_2 W_2 + (W_{HR2} + W_{H1}) C_H] / (T_{M0} - T_{L0}) - 2(q/A)/K} \quad (11)$$

为了求出 $X_{1l}, X_{2l}, X_{1h}, X_{2h}$, 需要描述反应过程的压力-浓度-温度 ($P-C-T$) 的关系式^[7]

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + (\pm \theta_0) \tan \frac{(X - X_0/2)}{X_0} \pm \frac{1}{2} \quad (12)$$

式中:“+”为吸氢反应;“-”为放氢反应. 由于 R-11 和 R-12、R-21 和 R-22 之间的吸放氢反应是在一定的平衡压力下进行的, 所以有

$$\ln P_l = A_1 - \frac{B_1}{T_M} + (\theta_1 - \theta_{01}) \tan \frac{(X_{1l} - X_{0l}/2)}{X_{01}} - \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{2} = A_2 - \frac{B_2}{T_L} + (\theta_2 + \theta_{02}) \tan \frac{(X_{2h} - X_{02}/2)}{X_{02}} + \frac{1}{2} \quad (13)$$

$$\ln P_h = A_1 - \frac{B_1}{T_H} + (\theta_1 + \theta_{01}) \tan \frac{(X_{1h} - X_{0l}/2)}{X_{01}} +$$

$$C_{COP} = \frac{Q_{out}}{Q_m} = \frac{W_{H1} H_1 - [W_{R1} C_{R1} + C_1 W_1 + (W_{HR1} + W_{H2}) C_H] / (T_H - T_M) (1 - E_{EFF})}{W_{H1} H_1 + W_{H2} + [W_{R2} C_{R2} + C_2 W_2 + (W_{HR2} + W_{H1}) C_H] / (T_M - T_L) (1 - E_{EFF})} \quad (14)$$

作为比较, 本文计算了在同样操作条件下理想逆卡诺循环的 COP^[8]

$$C_{COPideal} = \frac{T_H(T_M - T_L)}{T_M(T_H - T_L)} \quad (18)$$

3 计算结果与讨论

计算时采用的氢化物合金对为 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ (M_1H) 和 $LaNi_5$ (M_2H), 用式(12)描述 $P-C-T$ 曲线时各参数的值列于表 1, 其他参数的取值为 $C_1 = C_2 = 0.359 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $C_{R1} = C_{R2} = 0.459 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ (材料为钢), $C_H = 28.94 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $W_1 = W_2$, $W_{R1} = W_{R2}$, $n_1 = n_2 = 6$. 计算结果示于图 3~图 10 中.

表 1 金属氢化物合金对参数

合金	A	B	θ_0	X_0
$LaNi_{4.7}Al_{0.3}$	12.94	4.068	0.300	0.005 0.098
$LaNi_5$	13.44	3.780	0.038	0.000 0.137

$$\frac{1}{2} = A_2 - \frac{B_2}{T_M} + (\theta_2 - \theta_{02}) \tan \frac{(X_{2l} - X_{02}/2)}{X_{02}} - \frac{1}{2} \quad (14)$$

吸放氢反应过程中氢气的质量平衡关系为

$$N = n_1 \frac{W_1 X_{1h}}{M_1} + n_2 \frac{W_2 X_{2l}}{M_2} = n_1 \frac{W_1 X_{1l}}{M_1} + n_2 \frac{W_2 X_{2h}}{M_2} \quad (15)$$

通过联立求解式(13)~(15), 可求出 $X_{1l}, X_{2l}, X_{1h}, X_{2h}$ 的值, 从而可通过式(11)求出 C_{COP} . 若考虑在装填相同 MH 的两个反应器之间进行显热回收^[7], 且回收效率定义为

$$E_{EFF} = \frac{T_H - T_E}{T_H - T_M} = \frac{T_F - T_M}{T_H - T_M} = \frac{T_M - T_K}{T_M - T_L} = \frac{T_G - T_L}{T_M - T_L} \quad (16)$$

则升温型 MHHP 的 COP 可以表示为

由图 3 和图 4 可见, 提高 K 值和反应器的传热面积, 强化 MH 的传热, 可有效提高 C_{COP} , 对热泵的商品化开发尤为重要. 图 5 为 C_{COP} 与温升的关系, 可以看出按式(18)计算得到的 C_{COP} 比实际的值大, 但它们的发展趋势是相同的, 即随着温升幅度的增加, C_{COP} 下降. 从图 6 可见, 随着 T_M 的升高, C_{COP} 也增加. 但是, 在不同的温度范围之内, C_{COP} 增加的幅度不同, 在较低的 T_M 范围之内, C_{COP} 增加较快, 而在较高的 T_M 范围之内, C_{COP} 增加较慢. 图 7 为合金材料对 MHHP 效率的影响, 从图可见吸放氢曲线的平台倾斜度对 C_{COP} 有较明显的影响, 平台越倾斜, C_{COP} 越小. 为此, 作为热泵的合金材料应尽可能选择具有平坦的平台以及反应的可逆性高的材料. 图 8 和图 9 为反应器质量与所装填合金质量的比值和反应器材料的比热容分别与 C_{COP} 的关系, 从图可

见反应器的质量和材料的比热容越大, C_{COP} 就越小, 这是因为比热容和质量大的反应器增加了提供热量和排走热量的负担, 因而设计 MHHP 时, 在保证安全、满足强度要求的条件下应尽可能减小小反应

器的比热容和质量. 图 10 为 C_{COP} 与 E_{EFF} 之间的关系, 可以看出随着 E_{EFF} 的增加, C_{COP} 也相应增加. $E_{EFF} = 0$ 表明循环中无显热回收; 当 $E_{EFF} = 0.3$ 时, 与无显热回收的情况比较, C_{COP} 大约增加了 10%.

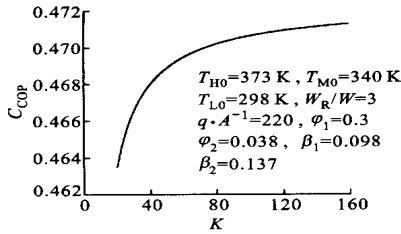


图 3 C_{COP} 与 K 的关系

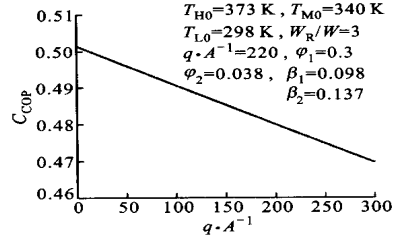


图 4 C_{COP} 与 $q \cdot A^{-1}$ 的关系

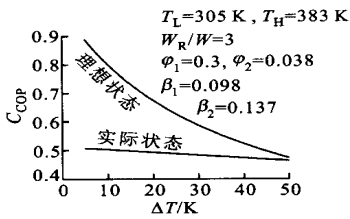


图 5 C_{COP} 与温升 T 的关系

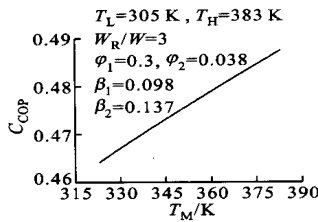


图 6 C_{COP} 与 T_M 的关系

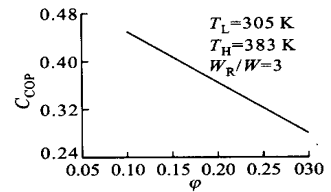


图 7 C_{COP} 与 ϕ 的关系

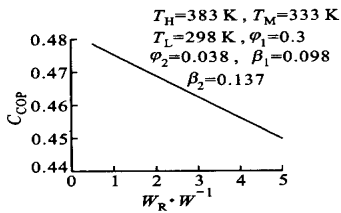


图 8 C_{COP} 与 $W_R \cdot W^{-1}$ 的关系

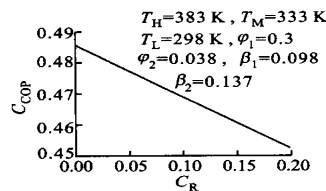


图 9 C_{COP} 与 C_R 的关系

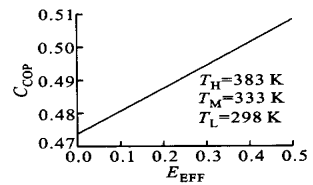


图 10 C_{COP} 与 E_{EFF} 的关系

4 结论

C_{COP} 是衡量 MHHP 效率的参数. 本文提出的 C_{COP} 计算公式考虑了较全面的影响因素, 计算结果较切合实际. 数值分析表明, 强化 MH 反应床的传热和回收显热对提高 MHHP 的 COP 很重要, 前者通过强化 MH 自身的传热来提高 K 值、优化设计反应器以提高传热面积来提高 COP, 后者通过减少输入 MHHP 的驱动热量从而提高升温效率. MHHP 的 COP 随驱动热源温度的升高而增大, 而温升幅度随驱动热源温度的增加而减小. 采用具有平坦的平台、较小滞后的 MH, 以及减小小反应器材料的比热容和质量, 均是提高热泵 C_{COP} 的有效措施.

参考文献:

[1] Gruen D M, Menelsohn M H, Sheft I. Metal hydride as chemical heat pump [J]. Solar Energy, 1978, 21: 153 ~ 156.
 [2] Tuillon P P. The potential for metal hydrides in heat-

pumping application [J]. J Less-Common Met, 1980, 89: 322.
 [3] Suda S J. Development of a double-stage heat pump: experiment and analytical surveys [J]. J Less-Common Met, 1991, 172-174: 1 092 ~ 1 110.
 [4] 梁博, 张早校. 金属氢化物热泵在制冷中的最新研究进展 [J]. 流体机械, 2003, 31 (增刊): 138 ~ 143.
 [5] Nishizaki T, Miyamoto K, Yoshida K. Coefficient of performance of hydride heat pump [J], Less-Common Met, 1983, 89: 559 ~ 566.
 [6] 孙大文, 邓颂九, 李祖鑫. 金属氢化物热泵性能系数的计算模型 [J]. 华南理工大学学报, 1988, 16 (1): 112 ~ 120.
 [7] Byungh Ha Kang, Akirra Yabe. Performance analysis of a metal-hydride heat transformer for waste heat recovery [J]. Applied Thermal Engineering, 1996, 16 (8/9): 677 ~ 690.
 [8] Witor Raldow. Thermal efficiencies of chemical heat pump configuration [J]. Solar Energy, 1981, 27 (4): 307 ~ 311.

(编辑 荆树蓉)