



# شبیه‌سازی واجذب هیدروژن از مخازن بزرگ هیدرید فلزی و بررسی افزایش بهره‌وری با استفاده از پره‌های فلزی

سید محسن حسینی<sup>1</sup>، رضا علیزاده<sup>2\*</sup>، حسین تارقلیزاده<sup>3</sup>

1- کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

2- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

3- استادیار، فیزیک هسته‌ای، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

\* تبریز، صندوق پستی 51335/1996، r.alizadeh@sut.ac.ir

## اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 13 مرداد 1394

پذیرش: 17 شهریور 1394

ارائه در سایت: 11 مهر 1394

کلید واژگان:

هیدروژن

مخزن هیدرید فلزی

واجذب

شبیه‌سازی عددی

حجم محدود

## چکیده

یکی از روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن استفاده از هیدریدهای فلزی است. در این تحقیق با استفاده از شبیه‌سازی عددی، فرآیند واجذب هیدروژن از مخازن هیدرید فلزی دارای قطر بزرگ و با شدت جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفته است. برای شبیه‌سازی واجذب هیدروژن از یک مدل دو بعدی همراه با روش حجم محدود استفاده شده است. نتایج شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی در دسترس مقایسه شده و توافق خوبی بین آن‌ها مشاهده شده است. در این مطالعه طرحی خاص از یک مخزن هیدرید فلزی مورد بررسی قرار گرفته است که با استفاده از تعدادی پره آلومینیومی و برای یک شدت جریان مشخص در خروجی مخزن، انتخاب قطر بزرگ برای بسترهای هیدرید فلزی را مقدور ساخته است. نتایج شبیه‌سازی تأثیر پره‌های آلومینیومی در تقویت انتقال حرارت را تأیید کرده و نشان داده است که برای شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) می‌توان قطر مخزن را حتی تا 60 سانتی‌متر افزایش داد. مقایسه نتایج برای دو نوع آلیاژ LaNi<sub>5</sub> و C5 نشان داد که در صورت استفاده از آلیاژ C5، بازده انرژی به دلیل نیاز به سیال گرم‌کننده با دمای پایین‌تر، افزایش می‌یابد. همچنین بررسی تأثیر افزایش شدت جریان خروجی نشان داد که با افزایش شدت جریان خروجی از 230 به 460 (Nlit/min)، افزایش قطر مخزن با محدودیت همراه بوده و باید مخزن کوچک‌تری انتخاب شود.

## Simulation of hydrogen desorption from large metal hydride storages and investigation of efficiency enhancement using metal fins

Seyyed Mohsen Hosseini<sup>1</sup>, Reza Alizadeh<sup>1\*</sup>, Hossein Targholizadeh<sup>2</sup>

1- Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

2- Department of Physics, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

\* P.O.B. 51335/1996 Tabriz, Iran, r.alizadeh@sut.ac.ir

## ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper  
Received 04 August 2015  
Accepted 08 September 2015  
Available Online 03 October 2015

**Keywords:**  
Hydrogen  
Metal hydride storage  
Desorption  
Numerical simulation  
finite volume

## ABSTRACT

The use of metal hydrides is one of the hydrogen storage methods. In this research, the process of hydrogen desorption from metal hydride storage with high diameter and constant flow rate was investigated using numerical simulation. A two-dimensional model with finite volume method is applied for simulation of hydrogen desorption. Simulation results were compared with available experimental data and good agreement was observed between them. In this study, a special design of metal hydride storage was investigated. This design allows the application of metal hydride beds with large diameter for a specific hydrogen outlet flow rate using aluminum fins. The simulation results verified the heat transfer enhancement effect of aluminum fins and showed the storage diameter can even be increased to 60 cm for outlet flow rate of 230 (Nlit/min). The comparison between the result of applying LaNi<sub>5</sub> and C5 alloys revealed that the energy efficiency could be increased by using C5 alloys due to need of heating fluid with lower temperature. Moreover, the results showed that by increasing the outlet volumetric flow rate from 230 to 460 (Nlit/min), the storage diameter should be limited and therefore the smaller storage must be selected.

## 1- مقدمه

هیدروژن به دلیل محتوای انرژی قابل‌توجه و قابلیت استفاده در پیل‌های سوختی، به عنوان یک سوخت پاک مورد توجه قرار گرفته است [1]. مهم‌ترین مشکل در استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت به خصوص در وسائط نقلیه، ایمنی، ذخیره سازی و انتقال آن است. به دلیل چگالی پایین

امروزه افزایش جمعیت و آلودگی‌های زیست‌محیطی در نتیجه استفاده از سوخت‌های فسیلی، بشر را بر آن داشته است که این نوع سوخت‌ها را توسط انرژی‌های تجدیدپذیر جایگزین سازد. در بین انرژی‌های تجدیدپذیر،

Please cite this article using:

S. M. Hosseini, R. Alizadeh, H. Targholizadeh, Simulation of hydrogen desorption from large metal hydride storages and investigation of efficiency enhancement using metal fins, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 11, pp. 63-72, 2015 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

شکل قرص<sup>2</sup> در آوردند. این کار باعث افزایش قابل‌توجهی در ضریب هدایت حرارتی شد. ران و همکاران همچنین معادلاتی را برای محاسبه ضریب هدایت حرارتی بر حسب تخلخل ارائه کردند.

روش دیگری که برای تقویت انتقال حرارت در بسترهای هیدرید فلزی مرسوم است، استفاده از شبکه‌های فلزی است. در این روش یک شبکه فلزی با هدایت حرارتی بالا که معمولاً از جنس آلومینیوم انتخاب می‌گردد در داخل بستر قرار داده می‌شود و پودر هیدرید فلزی در حفره‌های این شبکه فلزی قرار می‌گیرد. لارنسل و گایت [8] نشان دادند که یک بستر هیدرید فلزی فاقد مبدل حرارتی برای داشتن یک سینتیک سریع باید قطری کمتر از 8 میلی‌متر داشته باشد و در صورت اضافه کردن شبکه آلومینیومی می‌توان قطر مخزن را تا 6 سانتی‌متر افزایش داد. ملولی و همکاران [9] تأثیر جنس شبکه فلزی، اندازه حفره‌ها و چگالی آن را بر ذخیره سازی هیدروژن در مخازن هیدرید فلزی مورد بررسی قراردادند و نتایج آن‌ها نشان داد که استفاده از شبکه آلومینیومی باعث 60% بهبود در زمان جذب 90% از هیدروژن قابل‌جذب در بستر فاقد شبکه فلزی می‌شود. در این روش، شبکه آلومینیومی در حدود 10 درصد از حجم مخزن را اشغال می‌کند و باعث کاهش در حجم ذخیره سازی می‌شود. تسای و یانگ [10] تأثیر حجم شبکه فلزی را بر ذخیره سازی هیدروژن مورد بررسی قرار دادند و نتایج آن‌ها نشان داد که افزایش در حجم شبکه فلزی باعث کاهش در زمان جذب و واجذب هیدروژن می‌شود اما شبکه فلزی حجم قابل‌توجهی از مخزن را اشغال کرده و همچنین افزایش در حجم آن باعث کاهش در حداکثر درصد وزنی هیدروژن در مخزن می‌گردد.

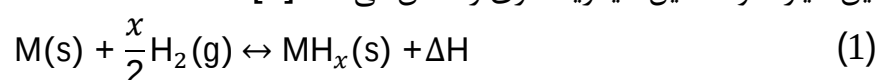
استفاده از پره‌های<sup>3</sup> فلزی یکی دیگر از راه‌های تقویت انتقال حرارت برای مخازن هیدرید فلزی است. در این حالت تعدادی پره فلزی از داخل مخزن و از بین بستر متخلخل عبور داده می‌شود. این پره‌ها که از یک طرف در تماس با دیواره‌ی در حال انتقال حرارت با سیال گرم یا سردکننده می‌باشند باعث پخش حرارتی بهتر در بستر می‌گردند. عسکری و همکاران [11] نشان دادند که استفاده از پره‌های فلزی در داخل بسترهای هیدرید فلزی باعث 80% بهبود در زمان مورد نیاز برای ذخیره‌سازی هیدروژن می‌شود. نیامسی و همکاران [12] تأثیر تغییر در اندازه پره‌ها را مورد بررسی قرار دادند و با استفاده از یک حالت بهینه از پره‌ها توانستند زمان جذب هیدروژن در بستر را تا بیش از 600 ثانیه کاهش دهند.

انتقال حرارت سیال گرم یا سردکننده با بستر هیدرید فلزی را می‌توان با عبور دادن لوله‌های مبدل حرارتی از داخل بستر نیز تقویت کرد. در این روش لوله‌ها با یک آرایش منظم در داخل مخزن قرار داده می‌شوند و هیدرید فلزی در اطراف این لوله‌ها قرار می‌گیرد. باو و همکاران [13] از این روش برای تقویت انتقال حرارت در مخازن هیدرید فلزی استفاده کردند و با کمک روش بهینه‌سازی تاگوچی سه پارامتر شامل تعداد لوله‌های عبوری از داخل بستر، گام و قطر لوله‌ها را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که روش بهینه‌سازی تاگوچی می‌تواند در بهینه‌سازی مبدل حرارتی با هدف استفاده در مخازن هیدرید فلزی مفید باشد. برای تقویت بیشتر انتقال حرارت، از ترکیب پره‌ها و لوله‌های داخلی می‌توان استفاده کرد [14-16] اما باید توجه شود که افزایش هر یک از تجهیزات تقویت انتقال حرارت باعث کاهش بازده ذخیره سازی هیدروژن نیز می‌شود.

در وسائط نقلیه، هیدروژن واجذب شده از مخازن هیدرید فلزی معمولاً

هیدروژن، برای ذخیره سازی آن به صورت گاز در فشار نزدیک به محیط باید مخازنی با حجم خیلی زیاد مورد استفاده قرار گیرد. از این‌رو هیدروژن به صورت‌های گاز در فشار بالا (350 تا 700 bar)، مایع با دمای خیلی پایین (20K) و یا به صورت جامد با پیوند شیمیایی با عناصر دیگر ذخیره می‌شود. در روش ذخیره سازی به صورت جامد معمولاً هیدروژن با یک فلز یا آلیاژ جاذب واکنش داده و تشکیل هیدرید فلزی می‌دهد. استفاده از هیدریدهای فلزی، چگالی ذخیره سازی قابل‌مقایسه‌ای با روش مایع‌سازی حاصل می‌کند و این در حالی است که دما و فشار مخزن نزدیک به شرایط محیط بوده و تنها عیب این روش ذخیره‌سازی، وزن بیشتر آن نسبت به روش‌های دیگر است [2].

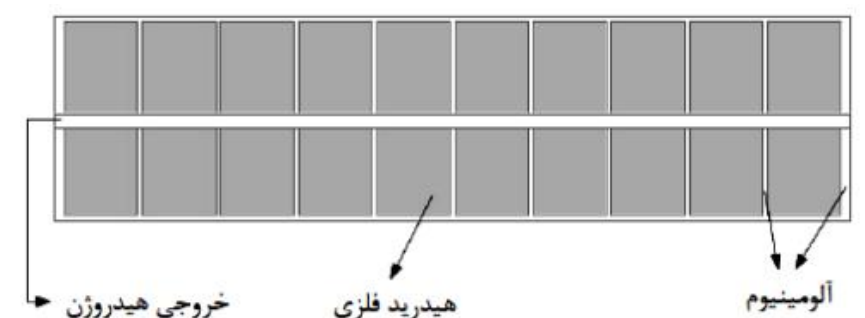
انواع مختلفی از فلزات و آلیاژها می‌توانند به صورت برگشت‌پذیر با هیدروژن واکنش داده و آن را جذب نمایند. محصول واکنش رفت در این نوع واکنش‌ها هیدرید فلزی نامیده می‌شود. رابطه (1) واکنش کلی هیدروژن با این آلیاژها و تشکیل هیدرید فلزی را نشان می‌دهد [3].



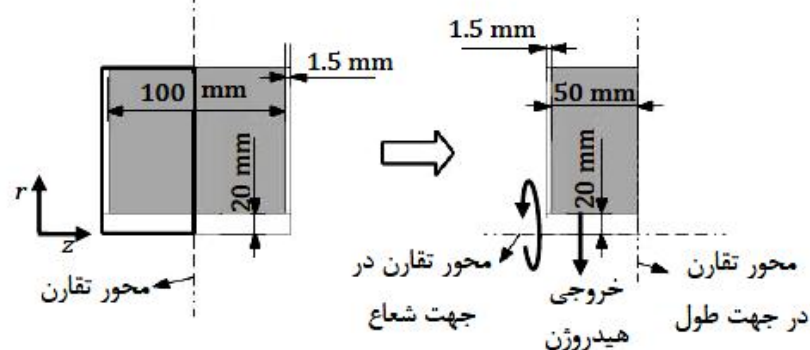
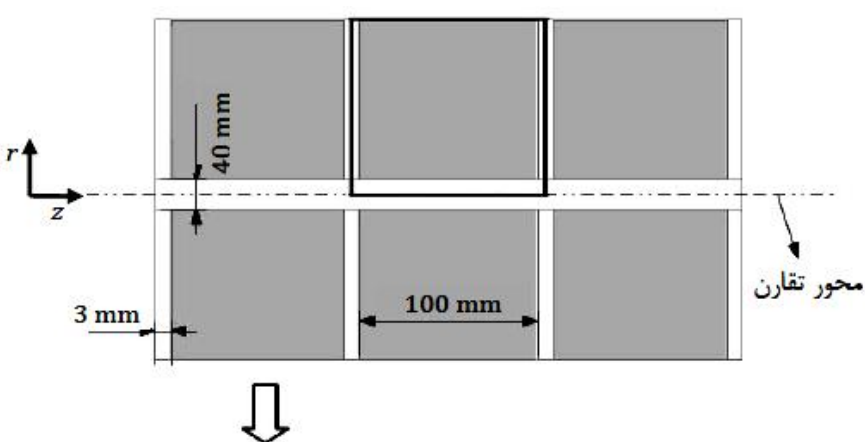
در بین تحقیقات انجام شده در زمینه مخازن هیدرید فلزی، ترکیبات بین فلزی به دلیل شرایط عملیاتی نزدیک به محیط بیشتر از دیگر ترکیبات مورد توجه قرار گرفته‌اند. این آلیاژها از ترکیب دو جزء ساخته می‌شوند که یکی با هیدروژن ترکیب پایدار و دیگری ترکیب ناپایدار تشکیل می‌دهد. مهم‌ترین عیب ترکیبات بین فلزی ظرفیت پایین آن‌ها در ذخیره‌سازی هیدروژن است. برای مثال در دماهای متوسط ظرفیت ذخیره‌سازی آلیاژهای بر پایه لانتانیم-نیکل (LaNi<sub>5</sub>) از 1/4 درصد وزنی تجاوز نمی‌کند. اما علیرغم ظرفیت ذخیره‌سازی نسبتاً کم برای ترکیبات بین فلزی، شرایط عملیاتی مناسب باعث شده است که در بسیاری از موارد به دیگر جاذب‌ها ترجیح داده شوند [4]. البته انتخاب یک آلیاژ با در نظر گرفتن پارامترهای مختلفی صورت می‌گیرد که از آن جمله می‌توان ظرفیت وزنی، ظرفیت حجمی، طول عمر، زمان جذب و واجذب مورد نیاز و فشار و دمای عملیاتی را نام برد. اهداف تحقیقات آینده بر روی هیدریدهای فلزی توسط وزارت نیروی ایالات متحده<sup>1</sup> تا سال 2017 ظرفیت ذخیره سازی 5/5 درصد وزنی، ظرفیت حجمی 70 گرم هیدروژن به ازای هر لیتر از حجم سیستم، طول عمر 1500 سیکل و زمان پر شدن 3/3 دقیقه برای 5 کیلوگرم هیدروژن اعلام شده است [5].

واکنش جذب هیدروژن در هیدرید فلزی واکنشی گرمازا بوده و واجذب آن گرماگیر است. از این‌رو برای کنترل شدت جذب و واجذب هیدروژن، این نوع مخازن نیاز به یک مبدل حرارتی دارند تا دمای مورد نیاز هر واکنش را کنترل نماید. مخازن هیدرید فلزی شامل یک بستر متخلخل از آلیاژ جاذب هستند که معمولاً به صورت پودر در داخل مخزن قرار داده می‌شود. استفاده از آلیاژ به صورت پودر باعث افزایش سطح تماس می‌شود اما هدایت حرارتی این نوع بسترها پایین بوده و معمولاً از 1 W/mK تجاوز نمی‌کند [6]. با توجه به وابستگی فرآیندهای جذب و واجذب هیدروژن در مخازن هیدرید فلزی به انتقال حرارت، هدایت حرارتی پایین یک فاکتور منفی برای این نوع بسترها به حساب می‌آید. تحقیقات بسیاری در زمینه تقویت انتقال حرارت در مخازن هیدرید فلزی انجام شده است. ران و همکاران [7] برای افزایش ضریب هدایت حرارتی در مخازن هیدرید فلزی، پس از پوشش‌دهی پودر فلزی توسط لایه‌ای از فلز مس، این پودر را فشرده کرده و پودر فلزی را به

گرفته شد که عبارت‌اند از:



شکل 1 هندسه کلی مخزن هیدرید فلزی در نظر گرفته شده



شکل 2 ابعاد و نحوه انتخاب هندسه شبیه‌سازی

1. دمای فاز گاز و جامد در محیط متخلخل یکسان فرض شد.
2. ضریب هدایت حرارتی و ظرفیت حرارتی ثابت در نظر گرفته شد.
3. گرانیوی سینماتیک ثابت فرض شد. گرانیوی دینامیکی و چگالی گاز عکس یکدیگر تغییر می‌کنند و با افزایش یکی دیگری کاهش می‌یابد. از این‌رو معمولاً گرانیوی سینماتیک ثابت در نظر گرفته می‌شود.
4. با توجه به نزدیک بودن رفتار گاز هیدروژن به گاز ایده‌آل، از فرض گاز ایده‌آل برای مدل‌سازی رفتار ترمودینامیکی آن استفاده شد.
5. از مقاومت بدنه مخزن که معمولاً از جنس فولاد است، در برابر انتقال حرارت صرف‌نظر شد. لازم به ذکر است که منظور از بدنه مخزن پوسته اصلی و خارجی مخزن است و با محفظه‌های کوچک آلومینیومی متفاوت است. محفظه‌های کوچک در داخل پوسته اصلی قرار داده می‌شوند.
6. فشار در لوله میانی مخزن (لوله خروجی هیدروژن) ثابت در نظر گرفته شده و فضای این لوله وارد محاسبات نشده است.

## 1-2- معادلات انتقال جرم و حرارت

انتقال حرارت و انتقال جرم در بسترهای هیدرید فلزی با استفاده از مدل ارائه‌شده توسط جمینی و بن نصرالله [24] برای واجذب هیدروژن مدل‌سازی شده است. برای مدل‌سازی انتقال هیدروژن از فاز جامد به فاز گاز (واجذب) می‌توان از معادله پیوستگی استفاده کرد. معادله پیوستگی برای فاز گاز عبارت است از:

به صورت مستقیم وارد پیل سوختی می‌شود و از این رو شدت واجذب در این مخازن باید قابل‌کنترل باشد. همان‌طور که اشاره شد واجذب هیدروژن در مخازن هیدرید فلزی با واکنشی گرماگیر همراه است و برای حصول یک شدت واجذب مشخص باید گرمای مورد نیاز بستر فراهم شود. تحقیقات انجام شده در زمینه فرآیند واجذب هیدروژن در مخازن هیدرید فلزی محدود به مخازن هیدرید فلزی با قطر کمتر از 10 سانتی‌متر و با هدف حداکثر نمودن شدت واجذب هیدروژن بدون توجه به کاهش در بازده ذخیره‌سازی در نتیجه استفاده از روش‌های تقویت انتقال حرارت است [17-22]. در این تحقیق واجذب هیدروژن از مخازن هیدرید فلزی با قطر بیشتر از 40 سانتی‌متر مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا طرحی ویژه برای مخزن در نظر گرفته‌شده و توانایی مخزن هیدرید فلزی با این نوع طراحی در واجذب کامل هیدروژن به صورت پیوسته و بدون نیاز به توقف فرآیند واجذب و گرم کردن مجدد مخزن، تحقیق شده است. همچنین مخزن مورد نظر برای تأمین هیدروژن مورد نیاز یک پیل سوختی طراحی شده و از این‌رو هدف از این مطالعه بررسی توانایی مخزن مورد نظر در تأمین یک شدت جریان ثابت هیدروژن برای پیل سوختی است.

## 2- مدل‌سازی فرآیند

همان‌طور که در قسمت قبل اشاره شد روش‌های بسیاری برای تقویت انتقال حرارت در مخازن هیدرید فلزی وجود دارد که استفاده از هر یک به نوعی باعث کاهش در حجم ذخیره‌سازی می‌شود. در این تحقیق سعی شده است که با توجه به هدف مورد نظر تا حد امکان از روشی استفاده شود که باعث کاهش در بازده ذخیره‌سازی هیدروژن نگردد. شکل 1 طراحی مخزن هیدرید فلزی استفاده‌شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود مخزن از محفظه‌های کوچک آلومینیومی تشکیل شده است که هیدرید فلزی در هر یک از این محفظه‌ها قرار می‌گیرد. جداره آلومینیومی در بین هر قسمت، به دلیل هدایت حرارتی بالای آلومینیوم مانند یک پره عمل کرده و باعث تقویت انتقال حرارت می‌شود. ضخامت جداره آلومینیومی 3 میلی‌متر بوده و این جداره‌های آلومینیومی 3 درصد حجم مخزن را اشغال می‌کنند. از این‌رو تأثیر قابل‌توجهی بر حجم ذخیره‌سازی ندارند.

هیدروژن پس از واجذب توسط لوله‌ای در محور استوانه از مخزن خارج می‌شود. سیال گرم‌کننده بر روی جداره مخزن جریان داشته و با بستر هیدرید فلزی در حال انتقال حرارت است. به دلیل تقارن در هندسه مخزن نسبت به محور میانی، در محاسبات از فرض تقارن محوری استفاده شده است. برای شبیه‌سازی این نوع مخزن، به دلیل قرار گرفتن هیدرید فلزی در محفظه‌های کاملاً مجزا از یکدیگر و داشتن شرایط تقریباً یکسان، شبیه‌سازی تنها برای یکی از قطعات انجام شده است. در این حالت تنها فرض ساده‌کننده فرض ثابت ماندن دمای سیال گرم‌کننده است. با توجه به عبور سیال گرم‌کننده از روی دیواره خارجی مخزن با سرعت بیش از 10 (cm/s)، فرض ثابت ماندن دمای سیال تأثیری بر دقت محاسبات نخواهد داشت. از طرفی این فرض در بسیاری از تحقیقات [23-26] مورد استفاده قرار گرفته و نتایج قابل قبولی حاصل شده است. شکل 2 نحوه انتخاب هندسه مسئله و مختصات آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، پس از استفاده از فرض تقارن محوری و تقارن در جهت طول هر محفظه، یک چهارم هر قسمت برای محاسبات انتخاب شده است.

علاوه بر فرض تقارن، فرضیات دیگری نیز برای مدل‌سازی مسئله در نظر

در معادله (9)،  $M_H$  و  $M_m$  به ترتیب جرم مولکولی آلیاژ جاذب و جرم اتمی هیدروژن است.

برای آلیاژ  $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.48}V_{0.43}Fe_{0.08}Al_{0.01}$  (با نام تجاری C5) فشار تعادلی توسط معادله (10) محاسبه می‌شود. ثابت‌های این معادله  $a_i$  و  $b_i$  و  $\alpha$  توسط هربریگ و همکاران [29] ارائه شده است.

$$p_{eq} = p_0 \left[ \exp \left( a_1 + \frac{a_2}{T} + a_4 \omega_H^\alpha + a_5 \omega_H + a_6 \omega_H^2 + a_7 \omega_H^3 + a_8 \omega_H^4 \right) + \exp \left( b_1 + b_2 \omega_H + b_3 T + b_6 \frac{\omega_H}{T} \right) \right] \quad (10)$$

در معادله (10)،  $p_0$  فشار استاندارد است.  $\omega_H$  نسبت جرمی هیدروژن به هیدرید فلزی است و توسط معادله (11) محاسبه می‌شود [29].

$$\omega_H = \frac{(\rho_s - \rho_{emp})}{\rho_s} \quad (11)$$

برای بدست آوردن توزیع دما در بستر هیدرید فلزی از قانون بقا انرژی استفاده می‌شود و با فرض یکسان بودن دمای فاز جامد و گاز در هر لحظه، معادله انرژی نوشته می‌شود. رابطه (12) و (13) معادله انرژی را به ترتیب برای محیط متخلخل و جداره آلومینیومی نشان می‌دهد [13].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \vec{U} \cdot \nabla T = \lambda_e \nabla^2 T + \dot{m} (\Delta H - T(C_{pg} - C_{ps})) \quad (12)$$

$$(\rho C_p)_f \frac{\partial T_f}{\partial t} = \lambda_f \nabla^2 T_f \quad (13)$$

$C_{pg}$  و  $C_{ps}$  به ترتیب ظرفیت حرارتی هیدروژن و آلیاژ هستند.  $\lambda_f$ ،  $C_{pf}$  و  $\rho_f$  به ترتیب ضریب هدایت حرارتی، ظرفیت حرارتی و چگالی پره آلومینیومی هستند. در معادله (12) پارامترهایی که با زیرنویس e نمایش داده شده‌اند توسط معادله‌های (14) و (15) برای بستر متخلخل محاسبه می‌شوند [13].

$$(\rho C_p)_e = \varepsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps} \quad (14)$$

$$\lambda_e = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad (15)$$

$\lambda_e$  ضریب هدایت حرارتی مؤثر است و  $\lambda_s$  و  $\lambda_g$  به ترتیب ضریب هدایت حرارتی آلیاژ جاذب و گاز هیدروژن است. استفاده از بستر هیدرید فلزی به صورت فشرده باعث افزایش هدایت حرارتی در مقایسه با بسترهای پودری می‌شود. معمولاً در این روش پودر فلزی ابتدا فشرده شده و سپس در داخل مخزن قرار می‌گیرد که این کار علاوه بر افزایش مقدار فلز استفاده شده، باعث افزایش ضریب هدایت حرارتی می‌شود. برای بدست آوردن ضریب هدایت حرارتی برای پودر فلزی فشرده شده می‌توان از رابطه ارائه‌شده توسط ران و همکاران [7] استفاده کرد. معادله (16) این رابطه را نشان می‌دهد.

$$\lambda_e = \frac{(1 - \varepsilon) \lambda_{max}}{1 + 11 \varepsilon^2} \quad (16)$$

$\lambda_{max}$  ضریب هدایت حرارتی بستر برای حالت بدون تخلخل است. جدول 1 مقادیر خواص فیزیکی استفاده شده در محاسبات را نشان می‌دهد.

## 2-2- شرایط اولیه و مرزی

با توجه به اینکه معادله‌های حاکم بر مسئله تابع زمان و مکان بوده و شامل مشتقات جزئی هستند، برای حل آن‌ها نیاز به شرایط اولیه و مرزی خواهد بود. در لحظه‌ی شروع فرآیند واجذب هیدروژن، در تمامی محاسبه‌ها شرایط تعادلی در نظر گرفته شد. شرایط اولیه عبارت‌اند از:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{U} \rho_g) = -\dot{m} \quad (2)$$

در معادله (2)،  $\dot{m}$  شدت واکنش واجذب هیدروژن،  $\rho_g$  چگالی هیدروژن،  $\vec{U}$  بردار سرعت گاز و  $\varepsilon$  ضریب تخلخل است. با توجه به عدد رینولدز کوچک‌تر از 10 برای جریان هیدروژن در بستر هیدرید فلزی مورد نظر، در این معادله می‌توان سرعت فاز گاز را با استفاده از قانون دارسی<sup>1</sup> که برای محیط‌های متخلخل صادق است بر حسب فشار جایگزین کرد. معادله مومنوم با استفاده از قانون دارسی به صورت معادله (3) است.

$$\vec{U} = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p \quad (3)$$

$\kappa$  نفوذپذیری<sup>2</sup> در محیط متخلخل،  $\mu$  گرانیوی دینامیک و  $p$  فشار هیدروژن در مخزن است. در معادله (2) چگالی فاز گاز را نیز می‌توان با استفاده از معادله گاز ایده‌آل بر حسب فشار و دما جایگزین کرد. معادله چگالی فاز گاز عبارت است از:

$$\rho_g = \frac{M_g p}{R_g T} \quad (4)$$

$M_g$  جرم مولکولی هیدروژن،  $R_g$  ثابت عمومی گازها و  $T$  دمای مخزن است. با جایگذاری معادله‌های (3) و (4) در معادله (2) معادله پیوستگی بر حسب فشار و دما حاصل می‌شود. رابطه (5) معادله پیوستگی را در این حالت نشان می‌دهد [24].

$$\frac{\varepsilon M_g}{R_g T} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\varepsilon M_g p}{R_g} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{\kappa}{\nu_g} \nabla^2 p - \dot{m} \quad (5)$$

$\nu_g$  گرانیوی سینماتیک هیدروژن است. شدت واکنش واجذب با استفاده از معادله ارائه‌شده توسط مایر و همکاران [27] محاسبه می‌شود. رابطه (6) معادله شدت واکنش را برای واجذب هیدروژن نشان می‌دهند. این معادله برای هر دو آلیاژ در نظر گرفته شده در این تحقیق قابل استفاده است و مقدار ضرایب مربوط به هر آلیاژ در جدول 1 ارائه شده است.

$$\dot{m} = C_d \exp \left( \frac{-E_d}{R_g T} \right) \left( \frac{p - p_{eq}}{p_{eq}} \right) (\rho_s - \rho_{emp}) \quad (6)$$

$\dot{m}$  بر حسب  $kg/m^3s$  است.  $C_d$  و  $E_d$  به ترتیب ثابت واکنش و انرژی فعال-سازی واکنش واجذب هستند.  $\rho_{emp}$  چگالی آلیاژ جاذب فاقد هیدروژن است.  $\rho_s$  چگالی فاز جامد (هیدرید فلزی) است و مقدار آن توسط معادله پیوستگی برای فاز جامد بدست می‌آید که عبارت است از [24]:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \dot{m} \quad (7)$$

در معادله (6)،  $p_{eq}$  فشار تعادلی هیدروژن است و برای آلیاژ  $LaNi_5$  توسط معادله (8) محاسبه می‌شود. در این معادله  $n$  برابر با 9 است. ثابت‌های این معادله توسط داو و همکاران [28] ارائه شده است.

$$p_{eq} = \sum_{i=0}^n a_n \left( \frac{H}{M} \right)^n \exp \left( \frac{M_g \Delta H}{R_g} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{303} \right) \right) \times 10^5 \quad (8)$$

در معادله (8)،  $\Delta H$  آنتالپی واکنش و  $a_n$  ثابت تجربی است.  $\frac{H}{M}$  نسبت اتمی<sup>3</sup> هیدروژن به فلز است و توسط معادله (9) محاسبه می‌شود [26].

$$\frac{H}{M} = \frac{(\rho_s - \rho_{emp}) M_m}{\rho_{emp} M_H} \quad (9)$$

1- Darcy  
2- Permeability  
3- Atomic ratio

جابجایی است که بسته به شرایط سیال در تماس با دیواره خارجی مخزن تعیین می‌شود.

$$\lambda_e \frac{\partial T}{\partial r}(t, R, z) = h(T_h - T(t, R, z)) \quad (23)$$

$T_h$  دمای سیال گذرنده از روی جداره مخزن است که از تغییر آن در طول مخزن صرف‌نظر شده و در محاسبات مربوطه ثابت در نظر گرفته شده است. برای قسمت‌هایی از مخزن که پره (جداره آلومینیومی) در نظر گرفته شده بود و در مرز بین پره و هیدرید فلزی از معادله (24) استفاده شد. در این معادله زیرنویس  $f$  نشان دهنده‌ی پره است.

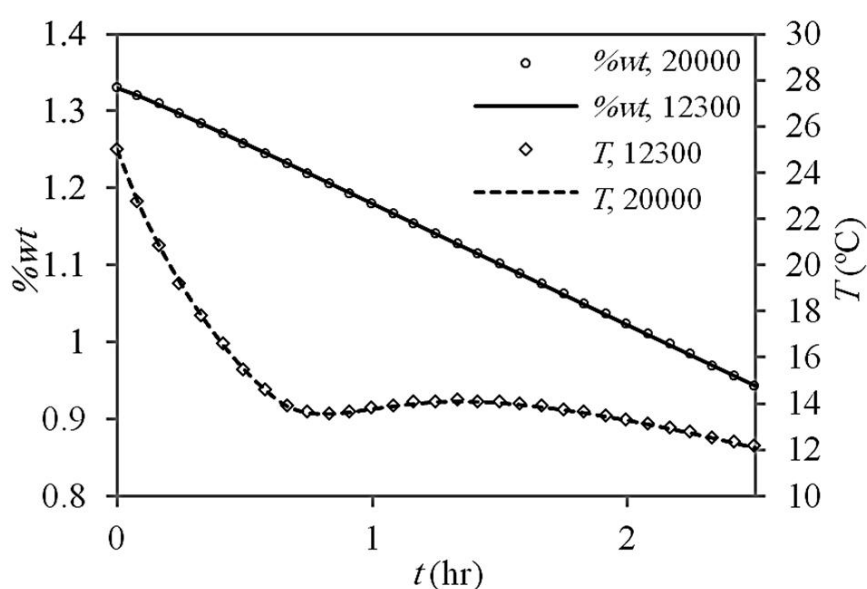
$$\lambda_e \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial z} \quad (24)$$

در قسمت خروجی مخزن از انتقال حرارت صرف‌نظر شد و رابطه (25) مورد استفاده قرار گرفت.

$$\frac{\partial T}{\partial r}(t, R_0, z) = 0 \quad (25)$$

### 2-3- حل عددی معادلات

برای حل معادله‌ها به روش عددی، ابتدا هندسه مورد بررسی شبکه‌بندی شد. تعداد شبکه استفاده شده متناسب با قطر در نظر گرفته شده برای مخزن انتخاب شد. به عنوان مثال برای مخزن با قطر 45 سانتی‌متر و با مشخصات شکل 2، تعداد 12300 شبکه استفاده شد. این تعداد شبکه پس از بررسی استقلال محاسبات از شبکه‌بندی انتخاب شده است. شکل 3 استقلال محاسبات از شبکه‌بندی انتخاب‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، نتیجه محاسبات در دو حالت استفاده از 12300 و 20000 شبکه بر هم منطبق است. ضخامت جداره آلومینیومی در نظر گرفته شده در هندسه مسئله 1/5 میلی‌متر است که نسبت به طول محیط متخلخل (5 سانتی‌متر) کوچک بوده و شبکه‌بندی متناسب با این جداره منجر به شبکه‌بندی بسیار ریز شده و حجم محاسبات را افزایش می‌دهد. به منظور کاهش در حجم محاسبات و افزایش دقت در محاسبات برای جداره آلومینیومی و در قسمت کنار این جداره از شبکه‌بندی ریزتر استفاده شد که



شکل 3 بررسی استقلال محاسبات از شبکه‌بندی انتخاب‌شده با استفاده از دو شبکه‌بندی با تعداد 12300 و 20000 شبکه برای شبیه‌سازی واجذب هیدروژن از مخزن هیدرید فلزی حاوی آلیاژ  $\text{LaNi}_5$ ، قطر مخزن 45 سانتی‌متر، دمای سیال گرم‌کننده 25 (°C) و شدت جریان خروجی 230 (Nl/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

$$p(0, r, z) = p_{eq}, T(0, r, z) = T_0, \rho_s(0, r, z) = \rho_{s0} \quad (17)$$

$\rho_{s0}$  چگالی فاز جامد قبل از شروع فرآیند واجذب است و  $T_0$  دمای اولیه مخزن است. تغییر فشار در دیواره‌های مخزن و در محور تقارن در جهت طول هندسه مورد نظر (با توجه به شکل 2)، برابر با صفر در نظر گرفته شد. معادله‌های (18) تا (20) شرایط مرزی فشار در دیواره‌ها و محور تقارن را نشان می‌دهند.

$$\frac{\partial}{\partial r} p(t, R, z) = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} p(t, r, Z) = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} p(t, r, 0) = 0 \quad (20)$$

$R$  و  $Z$  به ترتیب طول و شعاع هندسه در نظر گرفته شده‌اند. در این تحقیق مخزن هیدرید فلزی با هدف رسیدن به یک شدت جریان خروجی مشخص برای هیدروژن در هنگام واجذب مورد بررسی قرار گرفته است. از این‌رو در خروجی مخزن از شرط مرزی شدت جریان ثابت استفاده شد. رابطه (21) این معادله را که با استفاده از قانون دارسی (معادله (3)) به دست آمده است نشان می‌دهد.

$$\frac{\partial}{\partial r} p(t, R_0, z) = \frac{-\mu}{\kappa} \frac{q_{out}}{A_{out}} \quad (21)$$

$q_{out}$  شدت جریان حجمی هیدروژن در خروجی مخزن در شرایط نرمال است.  $A_{out}$  سطح مقطع خروجی مخزن است.  $R_0$  شعاع لوله میانی مخزن (لوله ورود و خروج هیدروژن از مخزن) است. در محور تقارن در جهت طول هندسه مسئله (شکل 2) از انتقال حرارت با محیط صرف‌نظر شد و شرایط مرزی به صورت معادله (22) نوشته شد.

$$\frac{\partial}{\partial z} T(t, r, Z) = 0 \quad (22)$$

جدول 1 مقادیر خواص فیزیکی استفاده شده در محاسبات [30,29,26]

| پارامتر                           | C5                    | LaNi <sub>5</sub> |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|
| $C_d$ (1/s)                       | $6 \times 10^6$       | 9/57              |
| $E_d$ (J/mol H <sub>2</sub> )     | 40000                 | 16480             |
| $\rho_{emp}$ (kg/m <sup>3</sup> ) | 5500                  | 8300              |
| $\rho_{s0}$ (kg/m <sup>3</sup> )  | 5594/8                | 8410/5            |
| $C_{ps}$ (J/kg K)                 | 500                   | 419               |
| $M_m$ (kg/kmol)                   | 52/8                  | 432/4             |
| $\Delta H$ (J/kg)                 | $1/4088 \times 10^7$  | $1/5 \times 10^7$ |
| مقادیر مشترک در تمام محاسبات      |                       |                   |
| $C_{pg}$ (J/kg K)                 | 14890                 |                   |
| $R_0$ (m)                         | 0/02                  |                   |
| $\lambda_{max}$ (W/mK)            | 30/75                 |                   |
| $h$ (W/m <sup>2</sup> K)          | 1650                  |                   |
| $\kappa$ (m <sup>2</sup> )        | $10^{-13}$            |                   |
| $\varepsilon$                     | 0/5                   |                   |
| $v_g$ (m <sup>2</sup> /s)         | $1/05 \times 10^{-4}$ |                   |
| $M_H$ (kg/kmol)                   | 1                     |                   |
| $M_g$ (kg/kmol)                   | 2                     |                   |
| $T_0$ (°C)                        | 25                    |                   |

برای محاسبه دما در دیواره‌ای که در حال انتقال حرارت با سیال گرم‌کننده است از رابطه (23) استفاده می‌شود. در این معادله  $h$  ضریب انتقال حرارت

### 3-2- شبیه‌سازی مخازن هیدرید فلزی با حجم بزرگ

در این مطالعه شبیه‌سازی مخازن هیدرید فلزی با هدف تأمین هیدروژن مورد نیاز یک پیل سوختی انجام شده است. از این‌رو طراحی مخزن با در نظر گرفتن یک شدت جریان خروجی ثابت انجام شده است. در این حالت فرض می‌شود که یک کنترلر فشار خروجی مخزن را طوری تنظیم می‌کند که هیدروژن با یک شدت جریان ثابت از مخزن خارج شود. شدت جریان در نظر گرفته شده در این تحقیق 230 و 460 (Nlit/min) برای بستر با طول 1/2 متر است. برای حصول یک شدت جریان ثابت، باید فشار در خروجی مخزن به طور پیوسته تا فشار پایین‌تر از فشار متوسط هیدروژن در بستر هیدرید فلزی کاهش یابد. مخازن هیدرید فلزی شامل بسترهای متخلخل با نفوذپذیری نسبتاً کمی می‌باشند. از این‌رو وقتی فشار بستر به 1 (bar) می‌رسد باید در خروجی مخزن شرایط نزدیک به خلأ حاکم باشد تا جریان هیدروژن به خارج مخزن ادامه یابد. با توجه به این شرایط، در تمامی موارد به محض اینکه فشار مخزن به پایین‌تر از 1 (bar) افت کرد شبیه‌سازی متوقف شد.

### 3-3- بررسی تأثیر جداره‌های آلومینیومی در تقویت انتقال حرارت

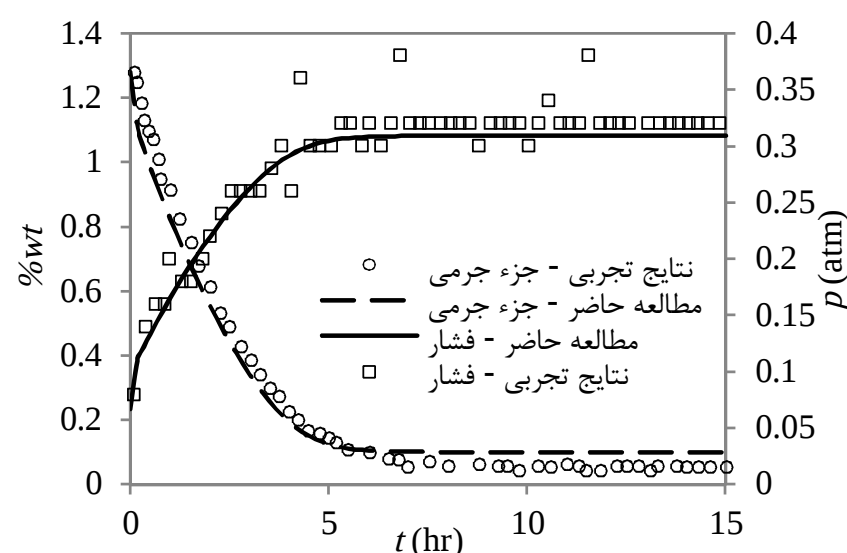
همان‌طور که در قسمت‌های قبل اشاره شد، مخزن هیدرید فلزی مورد استفاده در این تحقیق نسبت به مخازن هیدرید فلزی که در اکثر تحقیقات گذشته مورد بررسی قرار گرفته است دارای حجم بزرگ‌تری است. با توجه به ضریب هدایت حرارتی کوچک در بسترهای هیدرید فلزی و با داشتن مخزنی با قطر بزرگ، انتقال حرارت از سیال گرم‌کننده به بستر متخلخل باید تقویت شود. اما در انتخاب روش تقویت انتقال حرارت به دلیل اهمیت حجم ذخیره‌سازی باید توجه بسیاری شود. استفاده از شبکه‌های فلزی و یا عبور سیال گرم‌کننده از داخل بستر باعث کاهش در حجم ذخیره‌سازی خواهد شد و در نتیجه نیاز به مخزن بزرگ‌تری خواهد بود. استفاده از محفظه‌های آلومینیومی همان‌طور که در شکل 1 نشان داده شد، علاوه بر استفاده به عنوان پره تقویت‌کننده انتقال حرارت، در ذخیره‌سازی فلز نیز بسیار کمک می‌کند. شکل 5 مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای حالت مخزن دارای پره (جداره آلومینیومی) و بدون پره را نشان می‌دهد. شکل 5-الف مربوط به حالتی است که در هندسه مسئله جداره آلومینیومی در نظر گرفته شده است. در شکل 5-الف، در قسمت سمت چپ هر شکل که جداره آلومینیومی وجود دارد هدایت حرارتی مناسب آلومینیوم باعث انتقال حرارت بهتر نسبت به حالت فاقد جداره آلومینیومی (شکل 5-ب) شده و در نتیجه تأمین حرارت مورد نیاز برای واکنش گرماگیر، هیدروژن بیشتری واجذب شده است. نتایج شبیه‌سازی فرآیند واجذب در شرایط عملیاتی شکل 5 نشان داد که استفاده از پره آلومینیومی باعث می‌شود که درصد جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد 11 درصد نسبت به حالت فاقد پره کاهش یابد. در شکل مربوط به توزیع جزء جرمی، هیدروژن از قسمت بالا (نزدیک به دیواره در حال انتقال حرارت) و پایین مخزن (نزدیک به خروجی) بهتر واجذب شده است. دلیل واجذب بهتر از قسمت بالای مخزن، تأمین بهتر گرمای مورد نیاز برای واکنش واجذب به دلیل نزدیکی به دیواره در حال انتقال حرارت با سیال گرم‌کننده است. در قسمت پایین نیز به دلیل نزدیکی به خروجی مخزن و ایجاد اختلاف فشار بیشتر در بستر متخلخل واجذب بیشتری انجام شده است. این اختلاف فشار باعث دور شدن هرچه بیشتر شرایط عملیاتی از حالت تعادل شده و شدت واجذب هیدروژن را که به اختلاف فشار مخزن و فشار تعادلی وابسته

با دور شدن از این جداره شبکه مورد استفاده با ضریب 1/02 درشت‌تر می‌شد. معادله‌های حاکم بر مسئله با استفاده از روش حجم محدود<sup>1</sup> و به روش ضمنی<sup>2</sup> جداسازی شده و دستگاه معادله‌های جبری حاصل با استفاده از روش TDMA<sup>3</sup> حل شده است. به این منظور کد کامپیوتری به زبان فرترن 90 نوشته شد. گام زمانی<sup>4</sup> با توجه به شرایط هر شبیه‌سازی بین 0/001 تا 0/01 ثانیه انتخاب شد و در نهایت خطاها در هر مرحله از محاسبه تا مقدار  $10^{-5}$  کاهش یافت.

### 3- نتایج

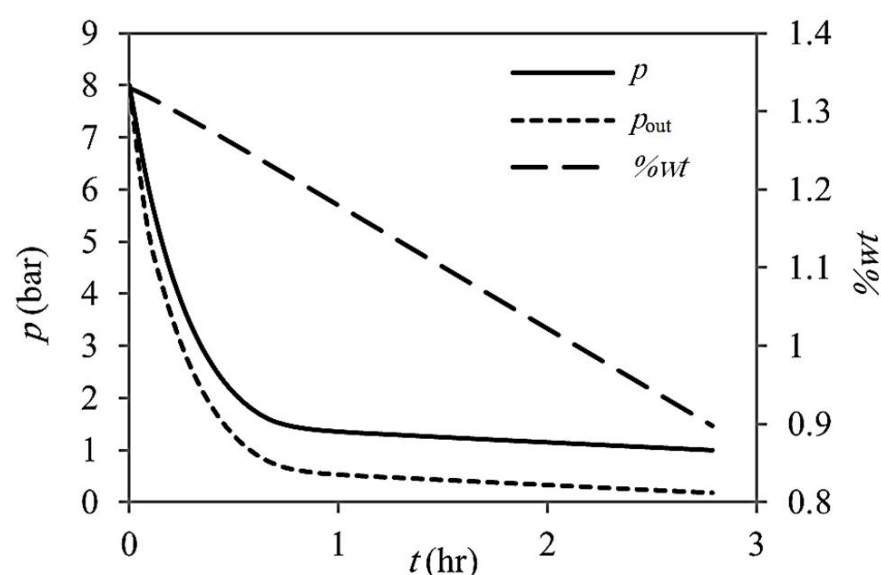
#### 3-1- بررسی توانایی مدل

با توجه به زمان واجذب طولانی برای مخازن هیدرید فلزی مورد بررسی در این تحقیق و تغییرات زیاد فشار و دما با زمان، محاسبات برای این مخازن به زمان زیادی نیاز دارد به طوری که در برخی از موارد فرآیند واجذب هیدروژن بیش از 6 ساعت به طول انجامیده و با استفاده از گام زمانی برابر با 0/001 ثانیه، محاسبات لازم بسیار طولانی بوده است. با توجه به طول کوچک هر محفظه (10 سانتی‌متر) نسبت به قطر آن (45 و 50 سانتی‌متر) و جریان گاز هیدروژن در جهت شعاع که باعث تغییرات زیاد فشار در راستای شعاع مخزن نسبت به طول آن می‌شود، از تغییرات فشار در راستای طول هر محفظه صرف‌نظر شد. با در نظر گرفتن تغییرات فشار در راستای یک بعد، معادلات جبری حاصل از جداسازی معادله فشار نیز یک بعدی بوده و روش TDMA برای محاسبه‌ی فشار بسیار سریع‌تر به جواب می‌رسد و تا حد زیادی از حجم محاسبات کاسته می‌شود. برای بررسی تأثیر این فرض بر نتایج محاسبات و همچنین بررسی توانایی مدل در شبیه‌سازی فرآیند واجذب، ابتدا شبیه‌سازی بر اساس نتایج آزمایشگاهی در دسترس انجام شد. شکل 4 مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی گزارش‌شده توسط لارنسل و گایت [8] را نشان می‌دهد. در این حالت خروجی واکنش‌گاه هیدرید فلزی به یک مخزن با فشار نزدیک به خلأ متصل شده و هیدروژن جذب‌شده به درون مخزن مورد نظر واجذب می‌شود و فشار مخزن که ابتدا در حالت خلأ بود، افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل 4 نشان داده شده است، نتایج شبیه‌سازی برای تغییر درصد جرمی هیدروژن در فاز جامد (ماده جاذب) و تغییر فشار مخزن با زمان، توافق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد و انحراف متوسط نتایج شبیه‌سازی از نتایج آزمایشگاهی کمتر از 20 درصد است.



شکل 4 مقایسه نتایج شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی [8] برای تغییر فشار مخزن و جزء جرمی هیدروژن در فاز جامد با زمان در حین واجذب هیدروژن از آلیاژ  $\text{LaNi}_5$

- 1- Finite volume
- 2- Implicit
- 3- Tridiagonal matrix algorithm
- 4- Time step

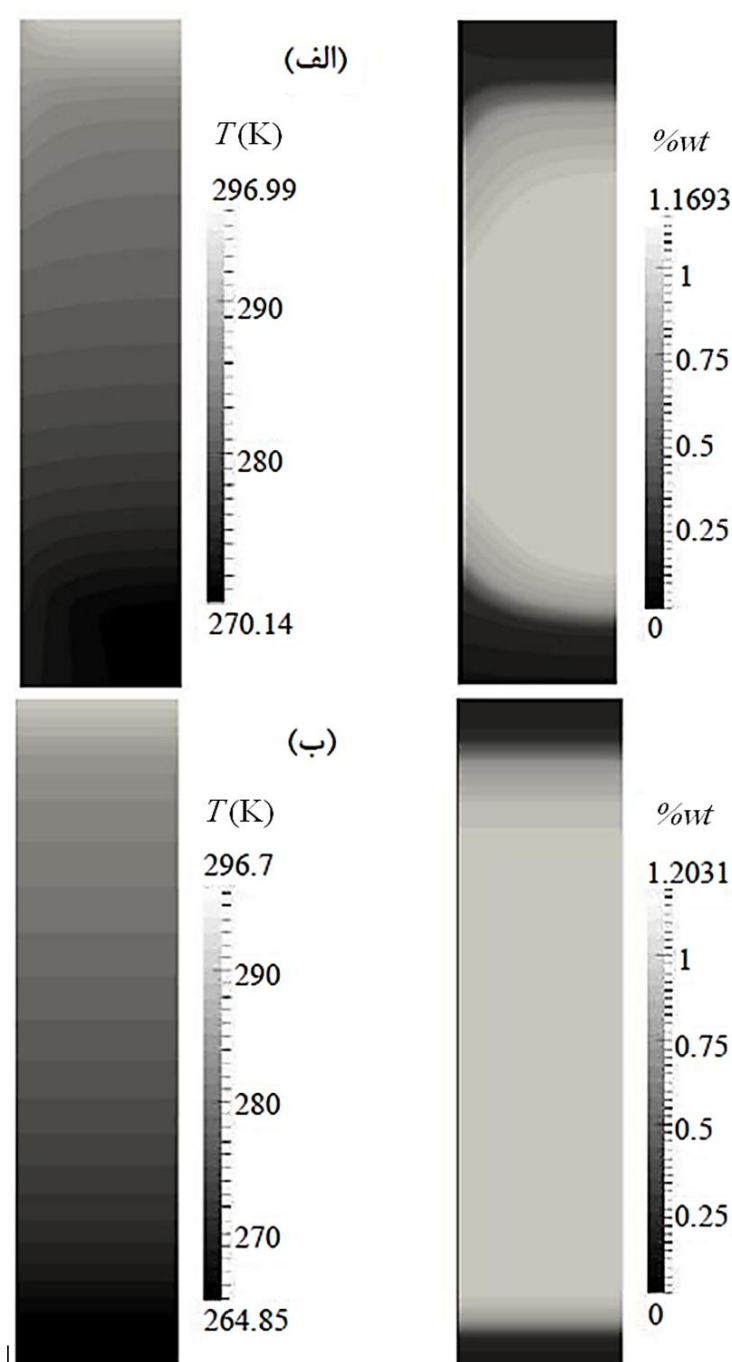


شکل 6 نتایج شبیه‌سازی برای تغییرات فشار متوسط، فشار خروجی و جزء جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد در حین فرآیند واجذب از مخزن هیدرید فلزی حاوی آلیاژ  $\text{LaNi}_5$ ، قطر مخزن 45 سانتی‌متر، دمای سیال گرم‌کننده 25 (°C) و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

این‌رو نیاز به استفاده از سیال گرم‌کننده با دمای بیشتر است. شکل 6 تغییرات فشار در خروجی مخزن هیدرید فلزی را نیز نشان می‌دهد. تغییرات فشار در خروجی مخزن به وضوح نشان می‌دهد که ادامه یافتن فرآیند واجذب هیدروژن در فشار پایین‌تر از 1 (bar) امکان‌پذیر نیست زیرا وقتی فشار مخزن به 1 (bar) می‌رسد لازم است که در خروجی مخزن فشاری نزدیک به خلأ تأمین شود و افت بیشتر فشار مخزن باعث توقف فرآیند واجذب می‌گردد. از این‌رو همان‌طور که اشاره شد در تمامی موارد شبیه‌سازی محدودیت فشار 1 (bar) در نظر گرفته شده است.

شکل 7 تأثیر افزایش دمای سیال گرم‌کننده بر فشار و دمای متوسط بستر هیدرید فلزی را نشان می‌دهد. افزایش دمای سیال گرم‌کننده باعث افزایش دمای بستر هیدرید فلزی شده و به دلیل گرماگیر بودن فرآیند واجذب، شدت واجذب هیدروژن افزایش می‌یابد. از طرفی شدت جریان خروجی ثابت بوده و با افزایش شدت واجذب، فشار مخزن افزایش می‌یابد. از این‌رو انتظار می‌رود که با افزایش دمای سیال گرم‌کننده، فشار مخزن در حین فرآیند واجذب افزایش یابد. همان‌طور که در شکل 7 نشان داده شده است، افزایش دمای سیال گرم‌کننده از 25 به 40 درجه سلسیوس باعث شده است که دمای بستر در حین واجذب هیدروژن بالاتر از 20 درجه سلسیوس باقی بماند و زمان واجذب هیدروژن در فشار بیشتر از 1 (bar) از 2/6 به 5/2 ساعت برسد. استفاده از سیال گرم‌کننده با دمای 50 درجه سلسیوس باعث شده است که فرآیند واجذب در دمای بالاتر از 25 درجه سلسیوس انجام شود و با توجه به جدول 2 تنها در این حالت است که می‌توان گفت بستر هیدرید فلزی هیدروژن خود را تقریباً به طور کامل واجذب کرده است. کاهش درصد جرمی هیدروژن در هیدرید فلزی به کمتر از 0/3 درصد نیازمند به صرف هزینه بیشتری است که معمولاً مقرون به صرفه نبوده و این مقدار هیدروژن در مخزن باقی می‌ماند.

قطر مخزن از پارامترهای مهم در طراحی مخازن هیدرید فلزی به شمار می‌رود. افزایش قطر مخزن باعث افزایش در سطح مقطع خارجی می‌شود که در حال انتقال حرارت با سیال گرم‌کننده است. از طرفی افزایش قطر به دلیل ضریب هدایت حرارتی کم بستر هیدرید فلزی، باعث افزایش در مقاومت انتقال حرارت هدایتی می‌شود. شکل 8 تأثیر تغییر در قطر مخزن بر دما و جزء جرمی هیدروژن در بستر هیدرید فلزی را نشان می‌دهد. در این شکل افزایش قطر مخزن باعث افزایش در زمان واجذب هیدروژن در فشار بالاتر از

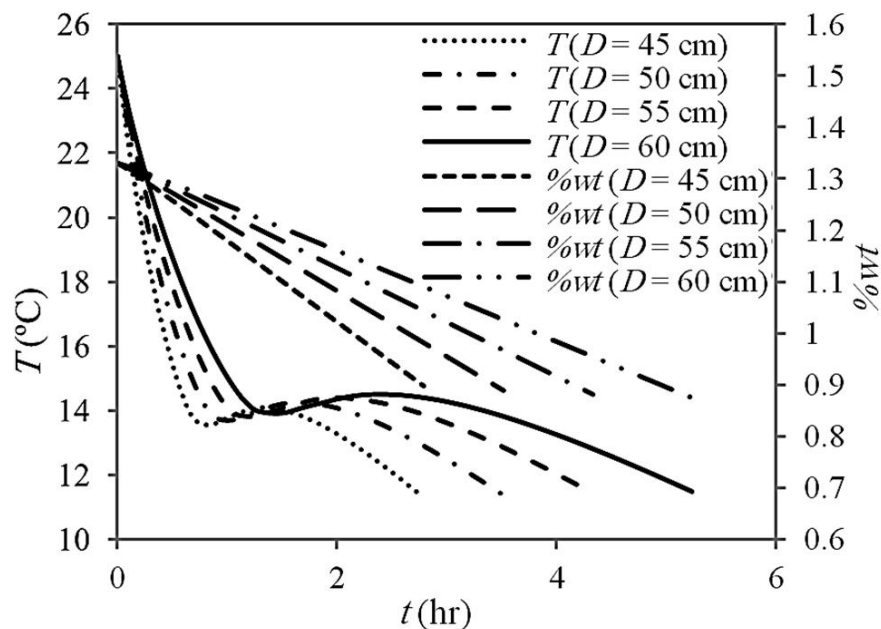


شکل 5 مقایسه نتایج شبیه‌سازی برای دما و جزء جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد در انتهای فرآیند واجذب از مخزن هیدرید فلزی الف) دارای جداره آلومینیومی و ب) فاقد جداره آلومینیومی، آلیاژ مورد استفاده  $\text{LaNi}_5$ ، قطر مخزن 45 سانتی‌متر، دمای سیال گرم‌کننده 25 (°C) و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

است (معادله (6)) افزایش می‌دهد. شکل 5-ب نتایج برای حالت مخزن فاقد جداره آلومینیومی را نشان می‌دهد. مقایسه این شکل با شکل قسمت الف تأثیر استفاده از جداره آلومینیومی را به وضوح نشان می‌دهد.

### 3-4- نتایج شبیه‌سازی برای آلیاژ $\text{LaNi}_5$

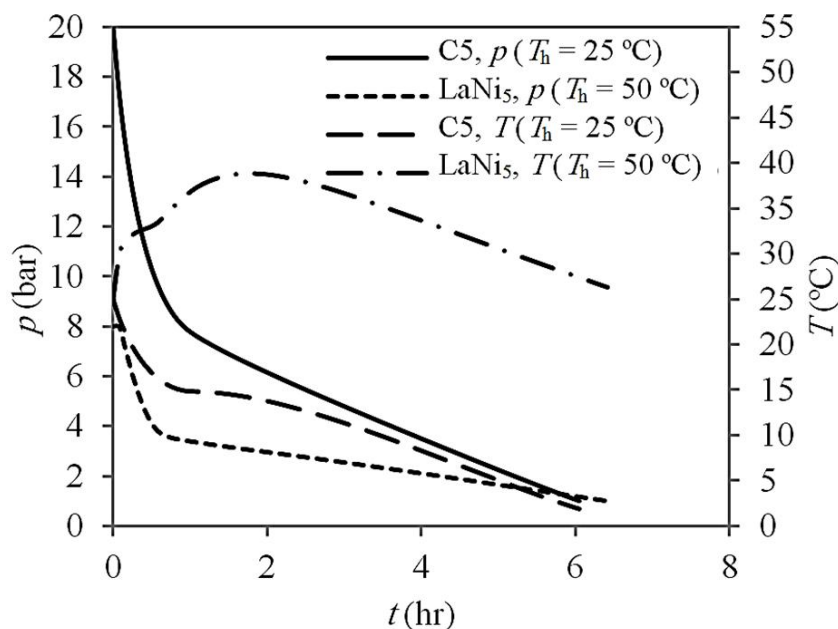
در میان ترکیبات بین فلزی، می‌توان گفت که بیشترین مطالعه بر روی  $\text{LaNi}_5$  صورت گرفته است. یکی از خواص جالب‌توجه این جاذب، دما و فشار عملیاتی مناسب آن است. از معایب آن نیز می‌توان به ظرفیت ذخیره سازی کم آن (1/4 درصد وزنی) اشاره کرد. همان‌طور که اشاره شد، در این تحقیق فرآیند واجذب با در نظر گرفتن یک دبی خروجی ثابت برای هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است و هدف بررسی مدت زمانی است که مخزن هیدروژن را با این دبی ثابت در فشار بیشتر از فشار محیط (1 bar) واجذب می‌کند. شکل 6 تغییر فشار مخزن را طی فرآیند واجذب هیدروژن نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، سیال گرم‌کننده با دمای 25 درجه سلسیوس نمی‌تواند فشار مخزن را حین فرآیند واجذب هیدروژن بالاتر از 1 (bar) نگاه دارد و پس از گذشت کمتر از 3 ساعت فشار به کمتر از 1 (bar) افت کرده و این در حالی است که هنوز مقدار قابل توجهی از هیدروژن در مخزن باقی‌مانده است. از



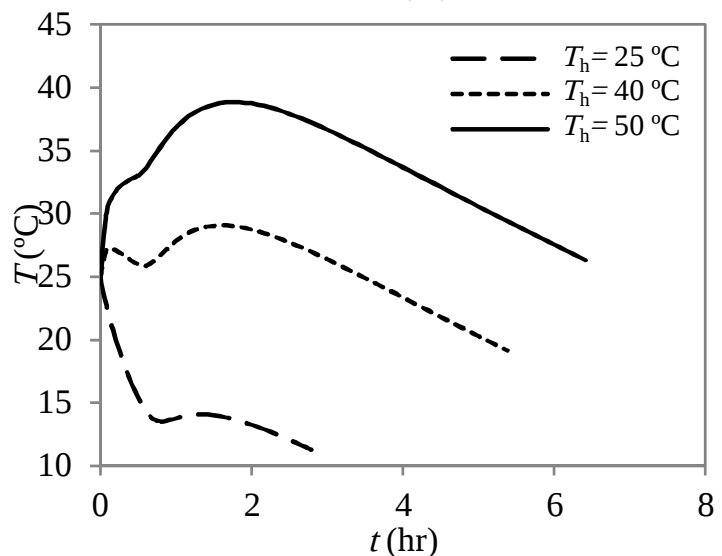
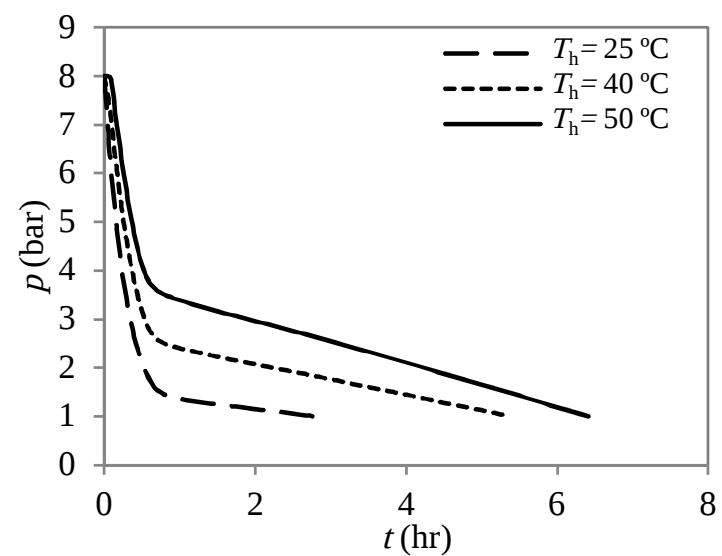
شکل 8 تأثیر تغییر در قطر مخزن ( $D$ ) بر دما و جزء جرمی هیدروژن در حین فرآیند واجذب برای مخزن حاوی آلیاژ  $\text{LaNi}_5$  و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

در فشار بالاتری نسبت به  $\text{LaNi}_5$  واجذب می‌کند. از این‌رو انتظار می‌رود که این آلیاژ در مدت زمان بیشتری هیدروژن را در فشار بیشتر از 1 (bar) واجذب کند. شکل 9 مقایسه نتایج حاصل برای دما و فشار متوسط بستر حاوی آلیاژ C5 و  $\text{LaNi}_5$  را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان نتیجه گرفت که مخزن هیدرید فلزی حاوی C5 با استفاده از سیال گرم‌کننده در دمای 25 درجه سلسیوس عملکردی مشابه با عملکرد آلیاژ  $\text{LaNi}_5$  با استفاده از سیال گرم‌کننده در دمای 50 درجه سلسیوس دارد.

در هنگام استفاده از آلیاژ C5 و برای فشار بالاتر از 1 (bar) نیازی به سیال گرم‌کننده با دمای بالاتر از 25 درجه سلسیوس نیست اما در صورتی که لازم باشد فشار مخزن در حین فرآیند واجذب در فشارهای بالاتری نگاه داشته شود، استفاده از سیال گرم‌کننده با دمای بالاتر از 25 درجه سلسیوس می‌تواند مفید باشد. البته در طراحی مخازن هیدرید فلزی سعی می‌شود که تا حد امکان از سیال گرم‌کننده با دمای نزدیک به محیط استفاده شود تا در مصرف انرژی صرفه‌جویی شده و بازدهی انرژی مخزن افزایش یابد. شکل 10 تأثیر تغییر در دمای سیال گرم‌کننده بر فشار خروجی مخزن هیدرید فلزی حاوی آلیاژ C5 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است وقتی از سیال گرم‌کننده با دمای 25 درجه سلسیوس استفاده می‌شود،



شکل 9 مقایسه نتایج شبیه‌سازی برای مخازن حاوی آلیاژهای  $\text{LaNi}_5$  و C5 با قطر 45 سانتی‌متر و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر



شکل 7 تغییرات فشار و دمای مخزن هیدرید فلزی با تغییر در دمای سیال گرم‌کننده برای مخزن حاوی آلیاژ  $\text{LaNi}_5$ ، قطر مخزن 45 سانتی‌متر و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

جدول 2 نتایج شبیه‌سازی برای درصد جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد و در انتهای فرآیند واجذب هیدروژن در بستری از آلیاژ  $\text{LaNi}_5$  با قطر 45 سانتی‌متر و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

| دمای سیال گرم‌کننده (°C)                 | 25    | 40    | 50    |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|
| درصد جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد | 0,325 | 0,488 | 0,898 |

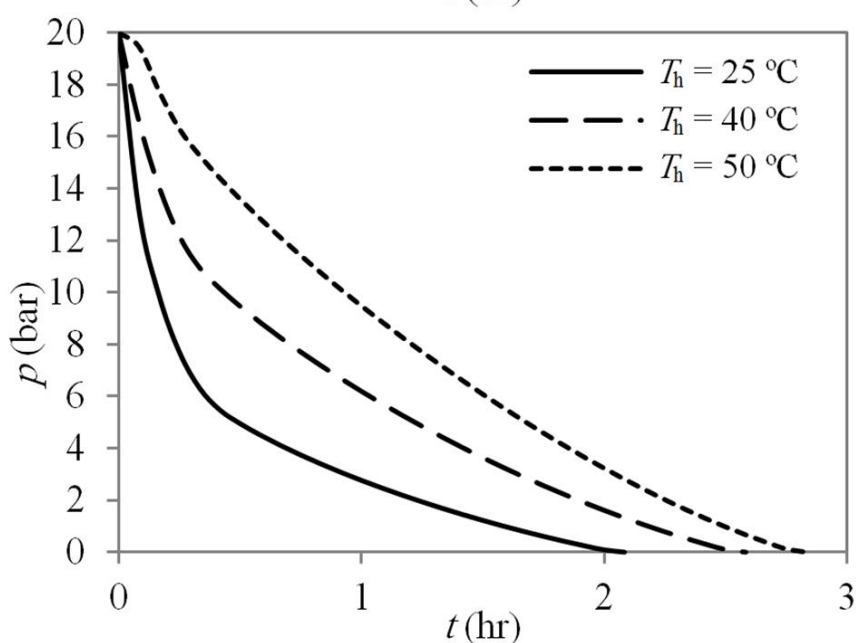
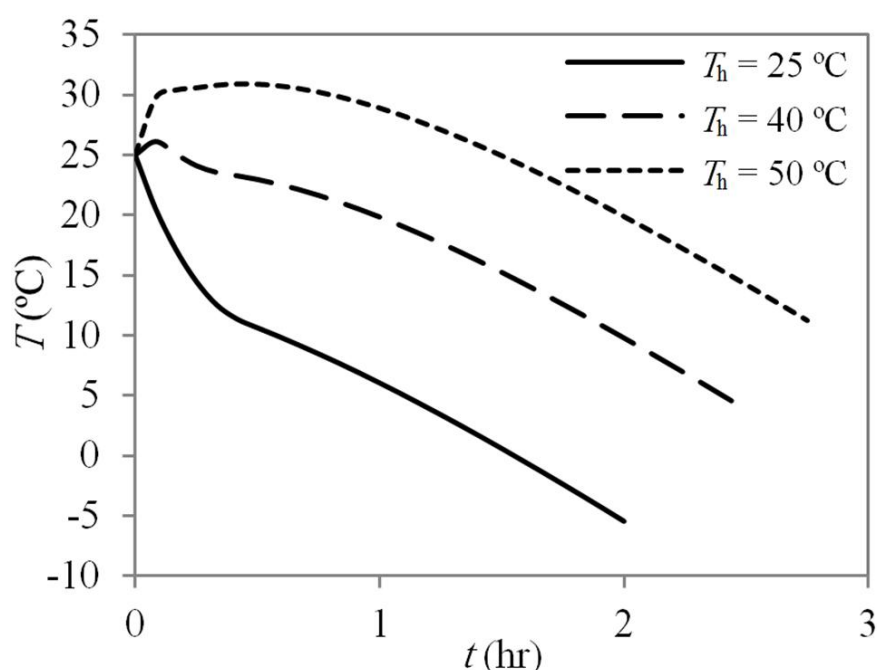
1 (bar) شده است و این در حالی است که جزء جرمی هیدروژن باقی‌مانده در مخزن در انتهای هر فرآیند تغییر چندانی نداشته است. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش در مقاومت انتقال حرارت هدایتی و افزایش در انتقال حرارت جابه‌جایی در نتیجه افزایش سطح مقطع خارجی مخزن، به یک اندازه بوده و این دو پارامتر تقریباً تأثیر یکدیگر را خنثی کرده‌اند. از این‌رو تنها نتیجه‌ی افزایش در قطر مخزن، افزایش حجم ذخیره‌سازی بوده که باعث افزایش در زمان واجذب شده است. این نتایج نشان می‌دهد که وقتی شدت جریان خروجی مورد انتظار از مخزن هیدرید فلزی برابر با 230 (Nlit/min) است، می‌توان قطر مخزن را برای طراحی در نظر گرفته شده در این تحقیق حتی تا 60 سانتی‌متر افزایش داد. در این حالت می‌توان قطر مخزن را با توجه به مقدار هیدروژن مورد نیاز در پیل سوختی و با در نظر گرفتن محدودیت برای وزن مخزن انتخاب کرد. باید توجه کرد که افزایش در حجم ذخیره‌سازی، افزایش در وزن مخزن را به همراه دارد.

### 3-5- نتایج شبیه‌سازی برای آلیاژ C5

آلیاژ دیگری که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است آلیاژ C5 است. این آلیاژ نسبت به  $\text{LaNi}_5$  یک آلیاژ فشار بالا به حساب می‌آید و هیدروژن را

**جدول 3** نتایج شبیه‌سازی برای درصد جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد و در انتهای فرآیند واجذب هیدروژن با شدت جریان 460 (Nlit/min) از بستر هیدرید

| فلزی حاوی آلیاژ C5 و با قطر 45 سانتی‌متر |      |     | درصد جرمی هیدروژن باقی‌مانده در فاز جامد |
|------------------------------------------|------|-----|------------------------------------------|
| 50                                       | 40   | 25  |                                          |
| 0,44                                     | 0,56 | 0,8 |                                          |

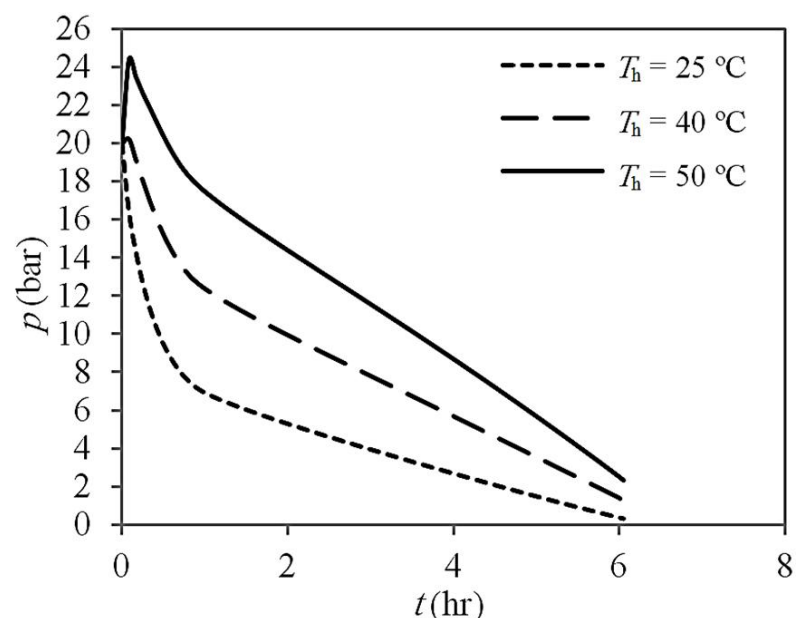


**شکل 11** تغییرات دما و فشار خروجی مخزن در هنگام واجذب هیدروژن با شدت جریان 460 (Nlit/min) از بستر هیدرید فلزی حاوی آلیاژ C5 و با قطر 45 سانتی‌متر

#### 4- نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرآیند واجذب هیدروژن در مخازن هیدرید فلزی با ابعاد بزرگ با استفاده از شبیه‌سازی عددی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به گرماگیر بودن واکنش واجذب هیدروژن از بسترهای هیدرید فلزی، طرحی ویژه برای مخزن هیدرید فلزی در نظر گرفته شد که علاوه بر تقویت انتقال حرارت، بازده ذخیره‌سازی مخزن را حفظ می‌کند. در این حالت جداره‌های آلومینیومی در مخزن به عنوان پره عمل کرده و نتایج شبیه‌سازی نشان داد با استفاده از این طراحی، هیدروژن باقی‌مانده در هیدرید فلزی 11% نسبت به حالت فاقد جداره آلومینیومی کاهش می‌یابد. همچنین بررسی نشان داد که با استفاده از این طراحی در حالتی که شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) مورد نظر باشد، می‌توان قطر مخزن را حتی تا 60 سانتی‌متر افزایش داد.

استفاده از آلیاژ C5 در مخزن مورد نظر باعث افزایش در بازده ذخیره



**شکل 10** تأثیر دمای سیال گرم‌کننده بر فشار خروجی مخزن در حین فرآیند واجذب در بستر هیدرید فلزی حاوی آلیاژ C5 با قطر 45 سانتی‌متر و شدت جریان خروجی 230 (Nlit/min) برای مخزن با طول 1/2 متر

فشاری کمتر از فشار محیط و نزدیک به خلأ باید در خروجی مخزن تأمین شود تا واجذب هیدروژن به پایان برسد. اما هنگامی که سیال با دمای 40 درجه سلسیوس استفاده می‌شود واجذب هیدروژن در فشار بالاتر از فشار محیط و بدون نیاز به کاهش فشار در خروجی مخزن تا حد خلأ امکان‌پذیر است. افزایش بیشتر دمای سیال گرم‌کننده می‌تواند فشار خروجی مورد نیاز را تا بیش از 2 (bar) افزایش دهد.

همان‌طور که اشاره شد در این تحقیق فرآیند واجذب با فرض شدت جریان ثابت خروجی برای هیدروژن، مورد بررسی قرار گرفته است و هدف این تحقیق یافتن طرحی مناسب برای مخزن در جهت تأمین این شدت جریان بوده است. با افزایش شدت جریان خروجی، در صورتی که شدت واجذب هیدروژن تقویت نشود، خروجی هیدروژن بیشتر از مقدار واجذب آن شده و فشار مخزن با افت شدیدی همراه خواهد بود. در این حالت کنترل‌کننده خروجی مخزن برای تأمین شدت جریان مورد نیاز، فشار خروجی را بیشتر کاهش داده که این افت فشار باعث افزایش در شدت واجذب می‌شود. اما اگر حرارت مورد نیاز برای این مقدار شدت واجذب تأمین نشود فشار و شدت واجذب سریعاً افت کرده و فرآیند متوقف می‌شود. شکل 11 تغییرات دما و فشار خروجی مورد نیاز را در هنگام خروج هیدروژن با شدت جریان دو برابر شدت جریانی که در قسمت‌های قبل مورد بررسی قرار گرفت (230 Nlit/min) نشان می‌دهد. در این شکل دو برابر شدن شدت جریان خروجی هیدروژن باعث افت دمایی زیاد در مخزن شده است به طوری که وقتی از سیال گرم‌کننده با دمای 25 درجه سلسیوس استفاده شده است دمای بستر هیدرید فلزی تا 5- درجه سلسیوس افت کرده و پس از 2 ساعت فشار خروجی مورد نیاز برای ادامه یافتن فرآیند واجذب به صفر رسیده و فرآیند متوقف شده است. افزایش دمای سیال گرم‌کننده نیز تأثیر قابل‌توجهی نداشته و حتی با استفاده از سیال در دمای 50 درجه سلسیوس نیز فرآیند واجذب کمتر از 3 ساعت ادامه یافته است.

**جدول 3** جزء جرمی هیدروژن باقی‌مانده در بستر هیدرید فلزی را پس از پایان هر یک از فرآیندهای واجذب نشان می‌دهد. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده است، حتی در هنگام استفاده از سیال گرم‌کننده در دمای 50 درجه سلسیوس مقداری از هیدروژن در مخزن باقی مانده است. در این حالت لازم است برای مدتی فرآیند واجذب متوقف شده و خروجی مخزن بسته شود و پس از افزایش دوباره دمای مخزن، واجذب هیدروژن از بستر هیدرید فلزی دوباره آغاز شود.

- [11] F. Askri, M. Ben Salah, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 897-905, 2009.
- [12] S. N. Nyamsi, F. Yang, Z. Zhang, An optimization study on the finned tube heat exchanger used in hydride hydrogen storage system – analytical method and numerical simulation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 16078-16092, 2012.
- [13] Z. Bao, F. Yang, Z. Wu, S. N. Nyamsi, Z. Zhang, Optimal design of metal hydride reactors based on CFD–Taguchi combined method, *Energy Conversion and Management*, Vol. 65, pp. 322-330, 2013.
- [14] B. J. Hardy, D. L. Anton, Hierarchical methodology for modeling hydrogen storage systems. Part I: Scoping models, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 2269-2277, 2009.
- [15] M. Raju, S. Kumar, Optimization of heat exchanger designs in metal hydride based hydrogen storage systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 2767-2778, 2012.
- [16] M. Visaria, I. Mudawar, T. Pourpoint, Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride: Part 1. Design methodology and computational results, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 54, pp. 413-423, 2011.
- [17] M. Visaria, I. Mudawar, Experimental investigation and theoretical modeling of dehydriding process in high-pressure metal hydride hydrogen storage systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 5735-5749, 2012.
- [18] H. Dhaou, S. Mellouli, F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Experimental and numerical study of discharge process of metal–hydrogen tank, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1922-1927, 2007.
- [19] J. Xiao, L. Tong, D. Cossement, P. Bénard, R. Chahine, CFD simulation for charge–discharge cycle of cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 12893-12904, 2012.
- [20] P. Muthukumar, S. Venkata Ramana, Study of heat and mass transfer in  $MmNi_{4.6}Al_{0.4}$  during desorption of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 10811-10818, 2010.
- [21] G. Andreasen, M. Melnichuk, S. Ramos, H.L. Corso, A. Visintin, W.E. Triaca, H.A. Peretti, Hydrogen desorption from a hydride container under different heat exchange conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 13352-13359, 2013.
- [22] C.A. Chung, Ci-Siang Lin, Prediction of hydrogen desorption performance of  $Mg_2Ni$  hydride reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 9409-9423, 2009.
- [23] F. Laurencelle, Z. Dehouche, J. Goyette, T. Bose, “Integrated electrolyser-metal hydride compression system”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 762 – 768, 2006.
- [24] A. Jemni, S.B. Nasrallah, “Study of two-dimensional heat and mass transfer during desorption in a metal-hydrogen reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 20, pp. 881 – 891, 1995.
- [25] P. Muthukumar, A. Satheesh, U. Madhavakrishna, A. Dewan, “Numerical investigation of coupled heat and mass transfer during desorption of hydrogen in metal hydride beds”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, pp. 69 – 75, 2009.
- [26] T. S. Yang, M. L. Tsai, D. S. Ju, “Effects of exit-pressure variation on the hydrogen supply characteristics of metal hydride reactors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 8597 – 8608, 2010.
- [27] U. Mayer, M. Groll, W. Supper, “Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: Experimental and theoretical results”, *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 131, pp. 235 – 244, 1987.
- [28] H. Dhaou, F. Askri, M. B. Salah, A. Jemni, S. B. Nasrallah, J. Lamloumi, “Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by  $LaNi_5$  and two related pseudobinary compounds”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 576 – 587, 2007.
- [29] K. Herbrig, L. Röntzsch, C. Pohlmann, T. Weißgärber, B. Kieback, “Hydrogen storage systems based on hydride-graphite composites: computer simulation and experimental validation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 7026 – 7036, 2013.
- [30] V. Skripnyuk, M. Ron, Evaluation of kinetics by utilizing the normalized pressure dependence method for the alloy  $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.48}V_{0.43}Fe_{0.08}Al_{0.01}$ , *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 293-295, pp. 385 – 390, 1999.

سازی انرژی نسبت به حالت استفاده از آلیاژ  $LaNi_5$  شد و آلیاژ C5 توانست هیدروژن را با شدت جریان 230 (Nlit/min) با استفاده از سیال گرم‌کننده در دمای محیط تقریباً به طور کامل واجذب کند.

افزایش شدت جریان خروجی تا 460 (Nlit/min) باعث شد حتی با استفاده از آلیاژ C5 همراه با سیال گرم‌کننده در دمای 50 درجه سلسیوس نتوان هیدروژن موجود در بستر هیدرید فلزی به قطر 45 سانتی‌متر را به طور کامل خارج کرد. در چنین شرایطی باید از مخازن با قطر کوچک‌تر استفاده شود تا مبدل حرارتی بتواند حرارت مورد نیاز تمام بستر را تأمین کند و یا باید از روش‌های دیگر تقویت انتقال حرارت مانند عبور لوله‌های سیال گرم‌کننده از داخل بستر هیدرید فلزی استفاده کرد.

## 5- فهرست علائم

|           |                                             |
|-----------|---------------------------------------------|
| $C_p$     | ظرفیت حرارتی (J/kgK)                        |
| $h$       | ضریب انتقال حرارتی جابجایی ( $W/m^2K$ )     |
| Nlit      | نرمال لیتر (حجم بر حسب لیتر در شرایط نرمال) |
| $p$       | فشار (Pa)                                   |
| $\bar{U}$ | بردار سرعت فاز گاز (m/s)                    |
| $T$       | دما (K)                                     |
| $t$       | زمان (s)                                    |

## علائم یونانی

|           |                              |
|-----------|------------------------------|
| $\lambda$ | ضریب هدایت حرارتی ( $W/mK$ ) |
| $\rho$    | چگالی ( $kg/m^3$ )           |

## 6- مراجع

- [1] S. Mellouli, F. Askri, H. Dhaou, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 1693-1705, 2010.
- [2] A. Mazzucco, M. Dornheim, M. Sloth, Torben R. Jensen, J. O. Jensen, M. Rokni, Bed geometries, fueling strategies and optimization of heat exchanger designs in metal hydride storage systems for automotive applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 17054-17074, 2014.
- [3] F.S. Yang, G.X. Wang, Z.X. Zhang, X.Y. Meng, V. Rudolph, Design of the metal hydride reactors – A review on the key technical issues, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 3832-3840, 2010.
- [4] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1121-1140, 2007.
- [5] L.E. Klebanoff, J.O. Keller, 5 Years of hydrogen storage research in the U.S. DOE Metal Hydride Center of Excellence (MHCoE), *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 4533-4576, 2013.
- [6] M. Melnichuk, N. Silin, H.A. Peretti, Optimized heat transfer fin design for a metal-hydride hydrogen storage container, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 3417-3424, 2009.
- [7] M. Ron, E. Bershadsky, Y. Josephy, Thermal conductivity of PMH compacts, measurements and evaluation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 17, pp. 623-630, 1992.
- [8] F. Laurencelle, J. Goyette, Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2957-2964, 2007.
- [9] S. Mellouli, H. Dhaou, F. Askri, A. Jemni, S. Ben Nasrallah, Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 9393-9401, 2009.
- [10] Meng-Lung Tsai, Tian-Shiang Yang, On the selection of metal foam vol. fraction for hydriding time minimization of metal hydride reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 11052-11063, 2010.