

功能验证型尾气驱动金属氢化物车用 制冷/空调系统的设计和性能*

覃峰 陈江平 倪久健 陈芝久

(上海交通大学制冷与低温工程研究所 上海 200030)

摘要:研究工作温度为 150 °C/20~50 °C/0 °C 的 $\text{LaNi}_{4.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.13}/\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ 合金工质对,作出 Van't-Hoff 图,并推导了合金反应焓、反应熵、理论循环性能系数(e_0)和最低制冷温度。在此基础上设计反应床,搭建了高温导热油驱动的功能验证型金属氢化物间歇循环冷水系统;通过改变高温床平均温度,测定了循环性能和最低制冷温度的变化规律。试验结果表明合金对具有较好的吸氢动力性能和滞后小,低温合金吸氢反应焓达 -27.1 kJ/mol H_2 。反应床传质性能良好,但导热率仅为 1.5 W/(m·K),导致循环时间过长且单位合金制冷量偏低。系统实现了间歇制冷循环,在 150 °C/30 °C/0 °C 工况下获得了 238 W 的制冷功率, e_0 达 0.26。在试验温度范围内,随着高温床平均温度的升高,循环制冷量和 e_0 升高、最低制冷温度降低,这与金属氢化物制冷系统的理论相符。

关键词:金属氢化物 空调 尾气 反应床 汽车

中图分类号:TB6 TK91

0 前言

随着经济发展和社会进步,能源和环境问题日益突出,传统制冷系统的负面影响也越来越受到重视。传统的蒸汽压缩式制冷/空调系统是耗能大户,其氟利昂工质对大气有破坏作用。该问题的解决需从两方面着手,即不断降低现有设备能耗、同时开发太阳能等新能源驱动的新型制冷/空调系统^[1]。热驱动型金属氢化物制冷/空调系统在这种条件下孕育而生;它以氢气为工质,依靠金属氢化物在可逆吸放氢过程中产生的显著热效应来实现制冷;选择合适的高、低温合金工质对,按一定循环相位加热高温合金,低温合金侧即可循环且间歇地获得冷量。该系统无机械运动部件、无液体循环工质,适用温度范围广且能由工业废热和太阳能等低品位热源驱动,在节能和环保上有天然优势,是很有发展潜力的新型空调系统^[2]。汽车尾气中含有大量热能,是该型空调系统的理想驱动介质。以东风东方快车 DFA6770MA01 为例,其发动机型号为 EQB180-20,2 500 r/min 工况下的排温约为 479 °C,排气热量可达 131 kW,可供利用的余热非常可观。以尾气驱动的车用空调为设计目标开发吸氢合金对,搭建了功能验证型金属氢化物制冷系统,并对其制冷性能进行了研究。

1 金属氢化物合金工质对的研究

制冷系统用金属氢化物应该具备较大的有效吸氢量、反应热和较快的反应速度,吸放氢滞后系数较小,合金对的压力梯度和市场价格适中。此外,由于汽车发动机排温一般在 150~200 °C 左右,故车用制冷系统高温合金的最低驱动温度不高于 150 °C;由于夏季室外空气温度通常在 40 °C 左右,故高、低温合金的中温最高工作温度不应低于 40 °C。综合考虑以上因素,制备了稀土系高温合金 $\text{LaNi}_{4.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.13}$ 、低温合金 $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ 构成工质对,设计工作温度为 150 °C/20~50 °C/0 °C 的功能验证型制冷系统。采用高频感应法冶炼合金并淬火以减小合金偏析、降低平台斜率。经测定两种合金的密度分别为 8.07 g/cm³ 和 7.82 g/cm³。分别测试两种合金在不同温度下的压力—组成—温度关系,并据此作出两种合金吸放氢过程的 Van't-Hoff 图(图 1),其中粗实线为所设计的制冷系统工作循环,氢压的单位为标准大气压。以此图为基础,根据 Van't-Hoff 公式计算合金工质对的吸放氢反应焓 ΔH 和反应熵 ΔS 如表 1 所示。表中同种合金吸放氢过程的反应焓和反应熵在数值上分别比较接近,说明两合金的滞后性能较好;低温合金吸氢反应焓值达 -27.1 kJ/mol H_2 ,能够满足实用需求。

该系统理论 e_0 为^[1]

* 国家自然科学基金资助项目(50276063)。20050418 收到初稿,20051219 收到修改稿

$$e_0 = DH_{h,d} / DH_{h,d} \quad (1)$$

式中 $H_{h,d}$ 和 $?H_{h,d}$ 分别为高、低温合金的放氢反应热。将实测数据代入式(1), 可求出 LaNi_{4.61}Mn_{0.26}Al_{0.13}/La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2} 金属氢化物制冷系统的理论 $e_0 = 0.711$; 在高温 150 °C、中温 30 °C 工况下的理论最低制冷温度可达 -31.1 °C。

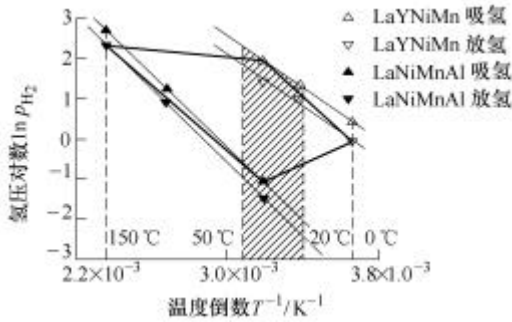


图1 合金工质对的 Van't-Hoff 图

表1 合金工质对的反应焓和反应熵

合金	吸氢		放氢	
	反应焓 $?H_d/$ (kJ·mol ⁻¹)	反应熵 $?S_d/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	反应焓 $?H_h/$ (kJ·mol ⁻¹)	反应熵 $?S_h/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
LaNi _{4.61} Mn _{0.26} Al _{0.13}	-37.8	-111.7	38.0	109.0
La _{0.6} Y _{0.4} Ni _{4.8} Mn _{0.2}	-27.1	-102.6	27.0	98.4

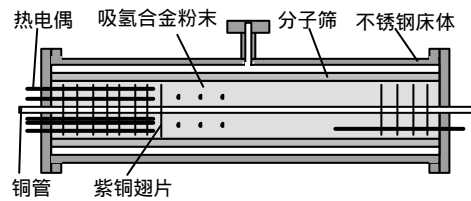
2 金属氢化物制冷系统试验台的搭建

以 LaNi_{4.61}Mn_{0.26}Al_{0.13}/La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2} 为合金工质对, 搭建功能验证型金属氢化物制冷系统。理想的车用金属氢化物制冷系统由高温尾气驱动, 反应床与空气直接换热。但考虑到金属氢化物粉末自身热导率很低且空气与反应床间的对流换热强度也不高, 为保证制冷效果明显, 试验台采用换热性能较高的导热油作为高温床热源, 冷量由冷冻水带出。该系统包括反应床、循环管路、传感器和数据采集系统等三个部分。

2.1 反应床的设计与制作

合金工质对 PCT 曲线表明, 反应床正常工作时需承受 3 MPa 左右的氢压, 合金活化压力高达 4 MPa, 此外金属氢化物吸氢时的体积膨胀也会造成很大应力; 故反应床必须有足够的机械强度和热疲劳强度, 能够承受氢气压力、金属氢化物体积膨胀应力、循环热冲击和热疲劳的综合影响。其次, 为保证反应床的传质性能良好, 须尽量扩大合金与氢气的接触面积。再次, 金属氢化物在多次循环后即粉化而使床体热导率降低; 为使吸氢合金能与外界及时进行热交换, 应采取措施强化粉体床的换热

能力。此外, 反应床的质量应尽可能小, 以减小床体热容带来的损失。鉴于以上因素, 综合考虑加工条件, 设计反应床如图 2 所示。反应床整体呈圆柱型(图 2a), 从外到内依次为不锈钢外壁、分子筛、合金粉和翅片铜管。床体外壁采用 304 不锈钢, 总长 500 mm, 外径 75 mm, 壁厚 10 mm。厚 15 mm 的凸缘与床体为螺柱连接并用四氟垫片密封。分子筛外径 50 mm、壁厚 2 mm, 名义孔径 2 μm, 靠凸缘端 O 面的环形凹槽固定并加氟胶圈密封。分子筛与不锈钢外壁间构成的环形气室保证氢气在整个长度方向与合金粉末接触良好, 从而提高了传质效率; 氢气通过焊在不锈钢外壁上的小凸缘进入环形气室。为改善床体的传热性能, 床体中心装有直径 10 mm 紫铜翅片管, 翅片直径 40 mm, 间距 20 mm; 管中走油(水), 管外装填合金粉; 铜管与凸缘间采用四氟胶圈动密封结构。为测量床体内部温度, 在床体内插有四只单点和两只两点 K 型铠装热电偶; 单点热电偶的布置半径不同, 用以测量合金温度沿床体半径方向的变化, 两点热电偶分别从左右凸缘插入床体, 用以测量合金温度沿床体长度方向的变化。热电偶的插入深度均为 200 mm, 翅片对应位置亦开孔以引导并固定热电偶。反应床实物如图 2b 所示。



(a) 反应床结构示意图



(b) 反应床实物

图2 金属氢化物制冷系统的反应床结构

研磨合金、过孔径为 2.0 mm 的筛后装入反应床, 高、低温床分别装填 LaNi_{4.61}Mn_{0.26}Al_{0.13} 和 La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2} 各 2 750 g, 装填密度均为 3.38 g/cm³。合金在 4 MPa 氢压下反复三次吸放氢, 即被完全活化。

2.2 金属氢化物制冷试验台的设计与制作

原本计划搭建由两对反应床组成、工作相位相反的实验台以实现连续制冷, 故制作了高、低温反应床各一对。实测活化后的粉体床的热导率为 1.5 W/(m·K), 该数值较金属氢化物粉末的热导率

(0.1~0.5 W/(m·K))有明显改善^[3],但仍不够理想,未达到 5 W/(m·K)的实用化的程度。若仍按原设计来制作连续制冷系统,可能会因反应床与热媒换热不良而导致冷水进出口没有明显温差。故取消连续制冷循环方案,分别串联两高温床和两低温床,制作间歇制冷的循环系统。改进方案如图 3 所示。

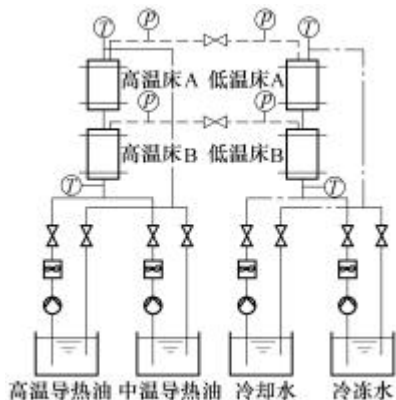


图 3 间歇制冷型循环系统的设计方案

——导热油回路 - - - - -水回路 - · - · - · - 氢气回路

图 3 由反应床、氢气回路、导热油回路、水回路和传感器五个部分组成。氢气回路连接高、低温反应床体,中部装有手动氢气阀以控制氢气流动;靠近反应床氢气入口附近装有 0~4 MPa 量程的 PTX1400 型压力传感器用来记录床体压力循环,同时设有 0~6 MPa 量程的压力表以便随时监测床体压力变化(图 4a);气路上还设有充氢和抽真空旁路。高温/中温油泵向高温反应床中供驱动热油/冷却油,中温/低温水泵向低温反应床中供冷却/冷水;油/水路上各装 4 个阀门以控制流向。选用闪点大于 180 °C 的 HD320 导热油作为高温床热媒。依据循环相位,自制恒温油浴中的高/中温导热油被齿轮泵抽出,流经高温反应床后返回至油浴;在油泵后设置回油管路,通过主回路和回油管路的闸阀联动来控制系统流量;采用 LWGY-10A 型涡轮流量计测定流量;借助超 A 级四线 PT100 铂电阻测量反应床油侧进出口温度,流动相位由手动球阀控制。水路的结构与油路类似。油/水路阀门与氢气阀配合工作可控制循环相位。目前所有阀门均采用手动以便灵活改变控制方案。采用 Keithley2700 型数据采集仪采集系统温度、压力和流量数据。各传感器信号线直接或调理后与 7708 模块相连,借助 Xlink 程序读取测试数据。搭建好的制冷系统试验台如图 4b 所示。

3 金属氢化物制冷系统的性能试验

试验前先将活化后的反应床抽真空,然后向两高温反应床各充入 16 mol 纯度达 99.999 9%的高纯



(a) 反应床和氢气回路



(b) 制冷系统整体

图 4 功能验证型金属氢化物制冷系统试验台

氢,此时高温吸氢合金的成分为 $\text{LaNi}_{4.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.13}-5.0\text{H}$ 。

试验步骤如下:首先打开高温油阀,使恒温油浴中的高温油依次通过两个高温床;打开中温水阀,使中温水依次通过两个低温床,当达到设定加热时间后迅速打开高低温床间的氢气阀门,开始再生过程。达到设定再生时间后,关闭氢气阀门,将中温导热油泵入高温床中冷却床体,将低温水通入低温床预冷。达到设定预冷时间后,迅速打开高、低温床间的氢气阀门,氢气在压差作用下向高温床移动,低温床开始脱氢制冷。当制冷过程达到设定制冷时间后关闭低温水阀和中温油阀,重新开始加热过程;如此循环即可间歇制冷。

按照以上步骤进行试验,根据反应床内各热电偶的位置和实测温度求取床体平均温度,分别测试系统循环性能和无负载时的最低制冷温度。

3.1 循环性能试验

高温油浴温度设定为 180 °C,中温油浴、冷却水和冷冻水均为 20 °C 左右;设定预热时间 800 s,再生时间 850 s,预冷时间 650 s,制冷时间 1 300 s。导热油流量恒定为 0.25 kg/m³,水流量恒定为 0.26 kg/m³。一对反应床在某次循环中油/水路进出口、床体温度和压力如图 5 所示。

由图 5a 可见,在预热阶段高温合金放氢吸热,高温床体平均温度缓慢上升,预热结束时达 150 °C,导热油进口温度比出口高约 8 °C,床体氢压从 100 kPa 升至 3 MPa;低温床进出口温度基本一致,氢压维

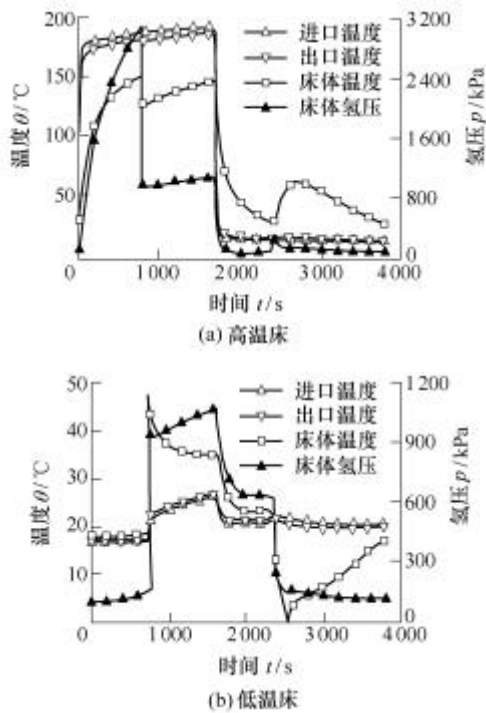


图5 反应床进出口温度、床体温度和压力

持在 100 kPa 左右。再生阶段开始时, 高低温床氢压迅速平衡至 920 kPa, 此时高温床平均温度对应的合金平衡氢压远低于床体氢压, 故高温合金短时迅速释放氢气, 高温床陡降至 126 °C; 低温床体亦短时快速吸收氢气, 床体温度陡升至 46 °C; 突变过程持续约 10 s 即逐渐平缓, 这说明工质对在该温度下具有很好的吸氢动力性能, 也表明反应床传质性能满足要求。继续加热, 高温床平均温度和两反应床的氢压缓慢升高, 冷却水将低温床的反应热带走, 床体进出口温差约 0.8 °C; 再生阶段结束时高温床体平均温度仍为 150 °C。进入预冷阶段后, 高、低温床均被冷却, 氢压下降, 但高温床氢压下降更快, 预冷结束时已降至 60 kPa 左右; 而低温床氢压下降较慢, 预冷结束时仍为 620 kPa, 床体平均温度为 30 °C。制冷阶段开始后, 两反应床氢压由于氢气阀开启而再次平衡为 260 kPa; 吸氢放热使高温床迅速升至 63 °C, 低温床降至 0.4 °C, 同时流过低温床的冷水被降低 2 °C。随着制冷过程的进行, 高温床被冷却, 低温床温度缓慢回升, 但各床体压力基本维持在 100 kPa 左右; 低温床进出口温差亦缓慢下降, 制冷阶段结束时仅为 0.4 °C。各床体温度在再生和制冷初始的短时间内都有突变, 但后者温度曲线的斜率明显较前者平坦, 这说明前者的氢化反应速度明显快于后者, 推测两阶段合金温度不同是其主要原因: 再生过程中高、低温合金温度均相对较高, 故化学反应速度较快, 而制冷过程则恰好相反; 此外, 再生初始阶段各床体氢压与床体温度对应平衡

氢压的压差明显高于制冷初始阶段的压差, 故前者氢化反应的驱动力更大。

图 6 为加热、制冷功率的动态曲线。由图可知, 加热和再生阶段的加热功率均随时间呈下降趋势, 并在再生初始阶段出现陡升。加热阶段中的最高加热功率为 1 320 W, 再生阶段为 880 W; 两个阶段的总加热量为 1 187 kJ, 平均加热功率为 719 W; 整个循环的平均加热功率为 330 W, 单位合金的加热功率为 30 W/kg。制冷功率亦随时间而下降, 制冷阶段初始(2 500 s)有最大制冷功率 639 W; 总制冷量为 309 kJ, 该阶段平均制冷功率为 238 W; 整个循环的平均制冷功率为 84.6 W, 单位合金的制冷功率仅为 7.7 W/kg, 系统循环 e_0 达 0.26。

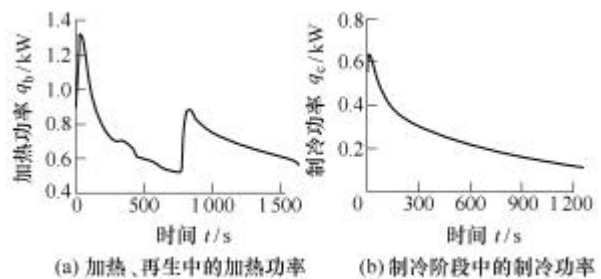


图6 循环各阶段的加热、制冷功率

保证时间和流量参数不变, 通过改变高温导热油的温度来改变高温床加热和再生阶段结束时的平均温度, 测试在不同驱动温度下系统的制冷性能。实测结果见表 2。

表2 系统制冷性能

高温床平均温度 $T/^\circ\text{C}$	总加热量 Q_h/kJ	总制冷量 Q_c/kJ	制冷阶段的平均制冷功率 q_c/W	系统循环 e_0
115	662	80	61	0.12
130	1010	214	165	0.21
150	1187	309	238	0.26

由表 2 可见, 随着高温床平均温度的降低, 总加热量、总制冷量、平均制冷功率和系统 e_0 均下降; 制冷量的下降幅度比加热量的下降幅度大得多。115 °C 时系统制冷量非常小, 效率很低; 这说明合金在该温度下的反应动力严重不足, 氢化反应非常缓慢。因此为保证金属氢化物制冷系统的正常运行, 驱动温度必须足够高; 但驱动温度过高对制冷量的提高不明显, 且将降低 e_0 ; 故存在理想的系统驱动温度。对于采用的合金工质对, 理想驱动温度为 150 °C。

以上试验表明, 所开发的金属氢化物合金工质对 $\text{LaNi}_{4.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.13}/\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ 的工作温度范围宽, 吸氢动力性能优良, 能够满足尾气驱动型车用金属氢化物系统的要求。反应床传质性能良好, 环形分子筛设计显著增大了氢气与粉末的接触

面积、减小了流动阻力,从而保证氢化反应迅速进行。但系统循环时间较长,单位合金制冷功率偏低且 e_0 距理论值相差较大,这主要归因于反应床的导热性能偏低,床体与冷热媒的换热较慢,系统无法在短时间内迅速建立足够的氢压差,从而无法缩短反应时间、获得较高的单位合金制冷量。

3.2 最低制冷温度试验

保证高温床平均温度在预冷结束时为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,通过改变热源温度来改变高温床加热和再生结束时的平均温度,且在制冷中不通冷水,测试低温床在无外载工况下能达到的最低制冷温度。实测当高温床平均温度为 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,最低制冷温度分别为 $6.7\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。由此可见最低制冷温度随着高温床平均温度的升高而降低,这符合金属氢化物制冷理论。但最低温度仍然过高, $150\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ }^\circ\text{C}$ 工况对应的最低制冷温度仅为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$,与理论值尚有较大差距。分析其原因有两点:一是理论计算建立在稳态反应基础上,未考虑合金吸氢速度随压差的变化以及反应床热容和管路容积等因素的影响;二是反应床的导热性能仍未达到实用要求,制冷过程中高温床体的热量不能被迅速带走,故实际床体平均温度高于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。这两个因素导致制冷阶段的氢压差较低,氢化反应速度不够理想,故系统达不到更低的制冷温度并稳定在该温度。

4 结 论

制备了可用于尾气驱动型车用金属氢化物制冷/空调系统的 $\text{LaNi}_{4.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.13}/\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ 金属氢化物工质对,测定了该合金对的 Van't-Hoff 曲线,计算了应用该合金工质对的制冷系统的理论循环特性。在此基础上设计了工作温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}/20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}/0\text{ }^\circ\text{C}$ 的功能验证型金属氢化物间歇制冷系统并测定了其循环性能和最低制冷温度。试验结果表明该合金工质对的性能满足设计要求;功能验证型金属氢化物系统实现了间歇制冷循环,在设计工况下获得了 238 W 的制冷功率;反应床传质性能较好,但传热性能仍有待改善。下一步工作将主要集中在床体质量的减小和导热性能的改善,力求大幅度提高单位合金的制冷量。

参 考 文 献

- [1] 大角泰章. 金属氢化物的性质与应用[M]. 北京:化学工业出版社,1990.
- [2] 袁华堂,高学平,杨化滨,等. 我国金属氢化物化学研究[J]. 化学通报,1999,11:7-13.
- [3] RON M. A hydrogen heat pump as a bus air conditioner[J].

Journal of the Less-Common Metals, 1984, 104: 259-278.

- [4] FUJITANI S, NAKAMURA H, FURUKAWA A, et al. Development of hydrogen-absorbing rare earth-Ni alloys for a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ refrigeration system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 192: 170-172.
- [5] NAKAMURA H, NAKAMURA Y, FUJITANI S, et al. A method for designing a hydrogen absorbing $\text{LaNi}_{5-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y$ alloy for a chemical refrigeration system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 252: 83-87.

DESIGN AND PERFORMANCE OF FUNCTION PROVING AUTOMOBILE METAL HYDRIDE REFRIGERATION/AIR CONDITIONING SYSTEMS DRIVEN BY EXHAUST GAS

QIN Feng CHEN Jiangping

NI Jiujian CHEN Zhijiu

(Institute of Refrigeration and Cryogenics Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract: A function proving automobile metal hydride(MH) refrigeration/air conditioning system is designed. The MH working pair $\text{LaNi}_{4.61}\text{Mn}_{0.26}\text{Al}_{0.13}/\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Ni}_{4.8}\text{Mn}_{0.2}$ with working temperature $150\text{ }^\circ\text{C}/20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}/0\text{ }^\circ\text{C}$ is researched, their Van't-Hoff diagram is drawn and reaction enthalpy, entropy, theoretical cycling coefficient of performance (e_0) as well as minimum refrigeration temperature ($?_m$) are deduced. Based on this working pair, reaction beds are designed, a function proving MH intermittent refrigeration water cooling system driven by heat conducting oil is constructed. The regulations of cycling performance and $?_m$ are determined by altering the average temperature of high temperature reaction beds. The test results show that the MH working pair has satisfied reaction dynamics and small hysteresis; The low temperature MH reaction enthalpy reaches -27.1 kJ/mol H_2 . The reaction beds have perfect mass transfer ability, while their heat conduction coefficients are merely $1.5\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ which results in long cycle period and low cooling power per MH. Intermittent refrigeration cycle is achieved, 238 W cooling power is obtained at $150\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ }^\circ\text{C}/0\text{ }^\circ\text{C}$ with e_0 being 0.26. In the test range, with the growth of average temperature of the high temperature reaction beds, cooling power and system e_0 increase while $?_m$ decreases, which agrees well with MH refrigeration theories.

Key words: Metal hydride Air conditioner Exhaust gas
Reaction bed Automobile

作者简介:覃峰,男,1978年出生,博士研究生。主要研究方向为新型车用空调系统的开发。

E-mail: fqin@mail.sjtu.edu.cn