第22卷 第2期 空 间 科 学 学 报 Vol.22, No.2
2002 年 4月 CHINESE JOURNAL OF SPACE SCIENCE Apr. 2002

金属氢化物热泵及其在载人航天生保系统中的应用*

林贵平 余敏贤
(北京航空航天大学人机与环境工程研究所 北京 100083)

摘 要

介绍了金属氢化物热泵系统的工作原理和研究现状，分析了该系统在载人航天生命保障系统、特别是出舱航天服生命保障系统中应用的可能性，着重从系统体积、重量、物质消耗、再生时间和技术成熟度等方面比较了水升华器、相变储热、金属氢化物热泵等几种冷源各自的优缺点，说明了金属氢化物热泵系统在载人航天生命保障系统中应用的巨大潜力和需要研究的关键性技术问题.

关键词 金属氢化物—热泵—载人航天—生保系统

1 储氢合金概论

储氢合金是一种能在晶体的空隙中大量储存氢原子的合金材料. 这种合金具有可逆吸放氢性质. 它可以储存上千倍相当于合金自身体积的氢气，其吸氢密度超过液态氢，既轻便又安全，引起人们极大的关注. 近年来，世界各工业强国都投入大量的人力、物力研究储氢合金材料. 目前已经开发了稀土系、钛系、锆系、镁四大系列储氢合金 [7]. 稀土系储氢合金以 $LaNi_5$ 为代表，可用通式 AB_5 表示，它们一般都具有储氢量大、易活化、不易中毒以及吸放氢时不需高温高压等优点，但价格比较昂贵 [6]. 钛系储氢合金中除钛铁合金为 AB 型外，其余都为 AB_2 型，其中以钛铁、钛锰储氢合金最为实用，因为它们的价格比较便宜，性能也较好，受到人们的重视. 锆系合金具有吸氢量高，与氢反应速度快、易活化、没有滞后效应等优点，但吸放氢平台的压力太低，且价格昂贵，因此限制了它的广泛应用. 镁镍储氢合金的价格低廉、吸氢量大，但要在 250°C 以上高温才能释放氢气，而且难以活化，实用价值不大 [7].

储氢合金的储氢量是评价其性能的一个重要指标. 储氢合金在吸收和释放氢的过程中伴随一定的热效应. 当用作储氢材料时，希望热效应越小越好，当作为热泵工质时，则希望有较高的热效应.

2 金属氢化物热泵系统的工作原理

2.1 储氢合金的储氢特性

金属氢化物按如下方式生成 [5]:

* 北京市自然科学基金资助项目 (3992008)
2001-05-13 收到原稿， 2002-01-28 收到修定稿

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

$$M + n/2H_2 \rightarrow MH_n + Q.$$

其中， M 代表金属， Q 代表热量，正号表示该反应是放热反应.

脱附反应的方程式为

$$MH_n \rightarrow M + n/2H_2 - Q.$$

同样，负号表示该反应是吸热反应.

研究储氢合金的储氢能力，除要进行材料合成和结构分析的研究外，要测量合金的氢压和组成等温图，称 PCT 图. 图 1 是 $LaNi_5H_2$ 压力组成等温线图 [4]. 实线表示在一定的温度下，当系统处于平衡状态时，合金吸氢的平衡压力，虚线是同样条件下，金属氢化物释放出氢的平衡压力， A—B 段为氢原子溶于金属晶格中的状态，此相称 α 相. B—C 段为 α 相和合金氢化物 (β 相) 共存，在终点 C，所有 α 相转为 β 相，生成 $LaNi_5H_6$，C—D 段只是 $LaNi_5H_6$ (β 相) 存在. 在 B—C 段，在一定温度下，平衡氢压几乎恒定 (在理想状态下应该是恒定的)，人们称这水平的等温线部分为平台 (或平高线)，此区间表示有效的储氢量. 平台的长短依赖合金的种类和组成. 同一种合金在同一温度下吸放氢的平衡压力不同的现象称为滞后现象，这是由于合金吸氢之后晶格膨胀和扭曲造成的. 如果用 P_a 和 P_d 表示吸收和释放氢时的平高线中间附近的压力，则滞后程度大小可由下式 (滞后系数) 表示 [4]:

$$H_f = \ln(P_a/P_d).$$

实际上平台常常是倾斜的，这也是由于合金自身的偏析、畸变等原因引起的. 平台的倾斜程度可用 $d(\ln P_d)/dc$ 表示，其中 $d(\ln P_d)$ 是平台的离解压之差， dc 是氢化物的浓度差. 可对合金热处理，使平台近于水平. 性能优良的储氢合金的平台倾斜和滞后都是很小的.

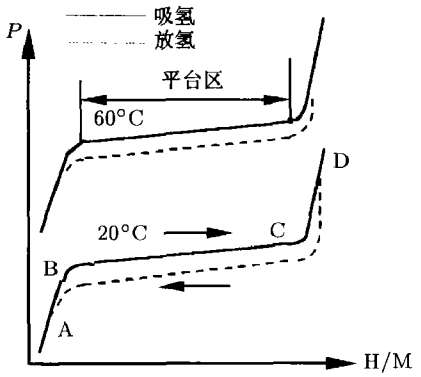


图 1 储氢合金氢压-组成等温线示意图

Fig.1 Isotherms for metal hydride

2.2 金属氢化物热泵工作原理

金属氢化物热泵是一种化学热泵，它利用储氢合金在吸放氢时的热效应进行工作. 它以储氢合金作为能量转换材料，以氢气 (H_2) 作为工作介质，组成热力学系统. 它一般利用两种同温下具有不同氢压的金属氢化物组成工质对，利用金属氢化物吸附和脱附氢气时的热效应产生泵热和制冷的效果.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

金属氢化物热泵包括升温、制热和制冷 3 种循环. 本文主要论及制冷循环, 其工作原理如图 2 所示. 利用外部热源将氢化物 A 由温度 T_{M} 加热到 T_{H}, 使氢化物 A 释放出氢气 (②), 释放的氢气被温度为 T_{M} 的氢化物 B 吸收, 并将产生的热能排向环境或其他冷却介质中 (①). 然后, 将氢化物 A 的温度降到 T_{M}, 氢化物 B 的温度降到 T_{L}, 此时氢化物 B 的平衡氢压高于氢化物 A, 则氢化物 B 将吸收的氢放出, 并被冷却 (④). 氢化物 B 释放的氢被氢化物 A 吸收 (③). 这样, 氢循环流动的顺序为②→①→④→③→②, 在循环过程中, 利用温度为 T_{H} 的外热源, 获得了温度为 T_{L} 的冷量, 实现了制冷循环.

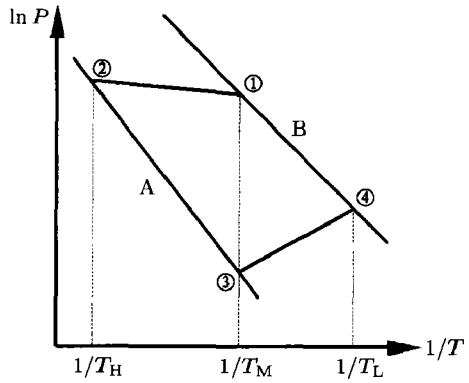


图 2　制冷循环工作原理图

Fig.2　Cooling cycle of the hydride heat pump

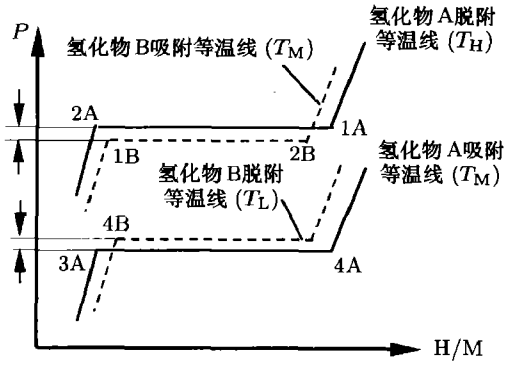


图 3　等温加热过程中的理想等温线

Fig.3　Idealized isotherms for processes 3—4 and 1—2

可见, 在反应过程中, 2 种储氢合金都经过了 4 个状态变化过程: (1) 高温下等温加热; (2) 显热冷却; (3) 低温下等温加热; (4) 显热加热 [2], 如图 3 所示.

2.3　性能系数

组成热泵的两种储氢合金必须满足范托夫 (Vant't Hoff) 关系式 [4]:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}.$$

式中, ΔH 为储氢合金进行氢化反应的标准焓变; ΔS 为储氢合金进行氢化反应的标准熵变.

化学热泵的理论热效率, 可用加入体系的热量与被利用的热量之比来表示. 如果用特性系数 COP 表示热泵的热效率, 则制冷循环的理论热效率可定义为 [5]

$$\mathrm{COP} = \frac{\Delta H_{\mathrm{B},T_{\mathrm{M}}} - C_{p,\mathrm{B}}(T_{\mathrm{M}} - T_{\mathrm{L}})}{\Delta H_{\mathrm{A},T_{\mathrm{H}}} + C_{p,\mathrm{A}}(T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{M}})}.$$

式中, $C_{p,\mathrm{A}}$ 和 $C_{p,\mathrm{B}}$ 为氢化物 A 和 B 的热容量.

考虑到储氢合金在氢化反应过程的实际情况, 即反应过程具有不可逆性, 储氢材料及其容器的热容量并不小, 因而推导了制冷循环的特性系数. 如果假设热泵系统对周围的热损失及氢化物状态中氢气的热容量可以忽略, 则可推导出制冷循环中的特性系数 [5]:

$$\mathrm{COP} = \frac{[\Delta x_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}}(W_{\mathrm{B}}/M_{\mathrm{B}})/2]\Delta H_{\mathrm{B}} - (C_{\mathrm{B}}W_{\mathrm{B}} + C_{RB}W_{RB})(T_{\mathrm{M}} - T_{\mathrm{L}})}{[\Delta x_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{A}}(W_{\mathrm{A}}/M_{\mathrm{A}})/2]\Delta H_{\mathrm{A}} + (C_{\mathrm{a}}W_{\mathrm{A}} + C_{RA}W_{RA})(T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{M}})}.$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

式中, Δxn 为反应氢量 (H/M), W 为储氢合金质量 (kg), M 为储氢合金分子量, W_R 为热交换器质量 (kg), C 为储氢合金比热 (kJ/kg·K), C_R 为热交换器比热 (kJ/kg·K).

3 金属氢化物在载人航天生保系统方面的应用

热控系统是载人航天生保系统的重要组成部分, 无论是在空间密封舱内, 还是在出舱航天服系统中, 热控系统都起着举足轻重的作用. 如前所述, 金属氢化物热泵既可泵热亦可制冷, 因此可广泛地应用于载人航天的热控系统. 利用金属氢化物热泵与辐射器相结合, 可以组成航天服热控系统冷源, 冷却液冷服冷却介质和通风空气. 同时, 金属氢化物热泵还有低温制冷的作用, 可用于某些航天设备的冷却, 航天员备用食品的冷冻保鲜等. 同时, 由于空间热量分布的不均衡, 密封舱本身的温度分布也需要调节, 金属氢化物热泵系统可完成这一任务.

3.1 航天服冷源系统的分析

处理出舱航天服热载荷的方法只有两种, 储热或向空间排热. 传统的出舱航天服使用的冷源包括相变储热材料和利用物质向真空蒸发或升华散热的消耗性冷源 (如水升华器). 相变储热材料在辐射器散热能力不足时 (如太阳照射), 材料由固态转化为液态, 吸收一部分热量, 从而达到对周围材料的冷却的目的; 而当辐射器散热能力较大时 (航天器处于阴影), 将储存的热负荷释放出来, 相变材料由液态转为凝固态, 从而能够循环工作. 水升华器是技术较为成熟的冷源, 它是利用水蒸气向太空中散失而得到较大的熵变. 由于有水分质量的消耗, 属于消耗性冷源. 表 1 列出了水、部分相变材料和储氢合金的性能. 金属氢化物热泵作为出舱航天服的冷源, 既可是开式的, 也可以是闭式的. 在开式金属氢化物热泵系统中, 一个简单的金属氢化物容器可以从热流体中吸取热量, 直接向真空中释放氢气而散热, 从而使舱外航天服系统得到冷却. 开式金属氢化物热泵系统的冷却效率与水升华器相当, 体积也同水升华器相当, 其质量是水升华器的几倍, 但是物质消耗量却小得多. 因为水升华器中的水都消耗掉了, 而金属氢化物中的金属却是可再生的, 消耗的仅仅是氢气而已. 而且, 氢气可由燃料电池的产物水电解得到, 而且得到氢气的同时, 也得到用于呼吸的氧气.

表 1 水、部分相变材料和储氢合金的性能

材 料	相变过程	相变温度 (K)	密 度 (kg/m^3)	相变潜热 (MJ/kg)	相变潜热密度 (GJ/m^3)
水	L→S→G	273	1000	2.259	2.259
冰	S→L	273	910	0.333	0.303
共晶水合盐	S→L	280	1500	0.126	0.189
石蜡 (十六烷)	S→L	290	770	0.238	0.184
芒硝 (硫酸钠)	S→L	305	1460	0.251	0.366
新戊基乙二醇	S→S*	315	1060	0.131	0.139
$LaNi_{4.8}Sn_{0.2}H_6$	S→S*+G	313	6682	0.229	1.530
VH_2	S→S*+G	298	4517	0.396	1.789

注: G— 气态; L— 液态; S— 固态; S*— 新的固态物质.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

而作为闭式系统，金属氢化物热泵与辐射器相结合．氢气在两种金属氢化物间不停地吸附与解吸，同时放出或吸收热量．在此过程中，金属氢化物能不断得到再生．与冰或者石蜡等相变储热材料相比，金属氢化物的体积能量密度是它们的 5—8 倍左右 (见表 1)．由于在闭式金属氢化物热泵中，需要两种金属氢化物进行反应，因此，对于相同体积的金属氢化物和相变储热材料，后者的热容量只有前者的 25%—40% 左右．而对于微重力条件下的载人航天飞行来说，最小的体积是远比最小质量重要的．同时，对于可再生热沉来说，其再生能力也是评价其性能的一个指标．储氢合金由于其吸放氢的反应速度都可以达到很快，因此在这方面有很大优势．运用适当的冷源和热源，可使金属氢化物热泵在 30 min 内完成再生过程．可见金属氢化物热泵作为舱外航天服冷源是极有前景的．

3.2　金属氢化物热泵在航天器热控系统中的应用

目前，航天器废热已经达到 10 kW，并且预计将来会达到 100 kW 或者更高 [1]．这些废热需要通过辐射器被排向宇宙空间．提高辐射器的散热能力的方法有两种，增大辐射面积和提高辐射温度．人们为了减少航天器的发射成本，希望能减小辐射器的尺寸和重量．那么就希望能提高辐射温度，使用热泵系统能达到这一目的．也曾经考虑过使用溴化锂 /水液体吸附式热泵，但由于液体吸附式热泵在微重力环境下操作有很多困难，金属氢化物热泵系统工作过程中没有相变的发生，惟一的流体氢气也因其质量很小而不存在微重力下流体的传热传质问题．相对于传统的液体或固体吸附式热泵系统，金属氢化物热泵系统能在更大的温度范围内工作，而不需担心引起制冷效率的降低．因而金属氢化物热泵用于航天器热控系统是极具开发潜力的．

3.3　低温制冷方面的应用

金属氢化物热泵也用于低温制冷方面．联信公司 (AlliedSignal Aerospace Systems & Equipment) 曾将金属氢化物热泵和水升华器组合在一起，周期性的获得 10 K 的低温环境，用于近地轨道卫星的太阳能电池的冷却 [3]．可见，储氢合金由于自身的诸多优点，使其在航天领域的应用前景是相当广阔的．

4　关键技术分析

该项工作中遇到的第一个问题就是合金的氢化和脱氢反应中的滞后现象和平高线特性．这些特性对热泵性能影响很大．如增大平高线斜率，影响氢传递量，使效率降低．如合金的滞后程度大，将合金组合起来构成循环时难以消除氢压差，而且合金的工作温度区域易受限制．有关热泵性能 (COP) 与合金滞后程度和平高线斜率 (平直性) 间关系的模拟结果示于图 4．可以看出，合金的这些特性对其工作系数影响很大．

另外，在用吸氢合金设计热泵系统时，合金的粉碎和飞溅使合金导热系数降低，都是重要问题．对于飞溅，可通过改良合金和选择合适的滤片得到一些解决．对此，今后如能实现合金流体化和小型膜片化，解决问题的可能性会更大．合金粉碎和生成氢化物后，其导热系数比金属减小很多．

作为航天服的冷源，为了提高航天服的可控性，希望冷却水在热泵中很快被冷却到合适的温度，因此要求热泵一次循环中，合金与氢的反应速度快．通过对系统的传热传质分析 [8] 可以看出，如果压差合适，并且氢化物反应床的导热性能良好，则热泵系统能够在

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

很短的时间内将液冷服的冷却水冷却到要求的温度. 可以认为, 金属氢化物的热泵性能的好坏取决于单位时间、单位重量合金可吸收和放出的热量多少. 使用目前研制的合金的热泵, 其合金输出约 53—200 kW/kg. 可见, 现有热泵的热交换速度仅为合金本身放热、吸热速度的 1/5—1/10 左右, 不能充分发挥出合金的速度特性. 因此, 开发出最适于金属氢化物的热交换器和提高合金层的传热特性, 是今后的重要课题.

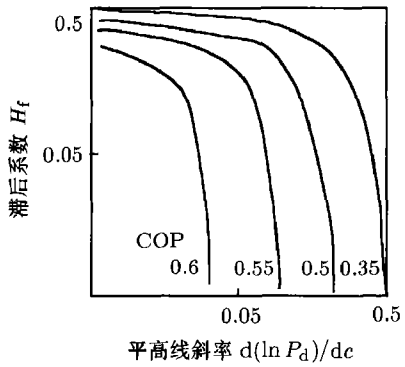


图 4 热泵性能 (COP) 与合金的滞后性和平直性间的关系
Fig.4 COP of heat pump on H_f and $d(\ln P_d)/dc$

30 min 内完成再生是金属氢化物热泵系统的重要特点之一. 通过传热传质分析也可看出, 反应床的压比、周围冷却介质的温度和反应床本身的热导对其都有较大的影响. 因此, 反应床的压力控制和反应床自身的强化传热措施将是提高热泵再生效率的关键措施.

同时, 针对热泵系统对热效应的要求, 今后还希望开发研制有效吸储氢量更大 (1.5 wt% 以上), 反应热更大的储氢合金, 并不断降低成本, 提高应用范围.

5 结论

综上所述, 尽管金属氢化物热泵的开发和应用中还存在许多问题, 但金属氢化物热泵适用的温度范围广, 从 −50—10^2 °C, 能利用多种热源, 如工业废热、太阳能和矿物燃料. 它采用气固工质, 无运动部件, 无腐蚀性介质, 故无噪音无污染, 可用于住宅、工业的供暖 /制冷, 还可用于具有空调制冷、增热、升温和能量转换等多种功能的联合能源系统, 在节约能耗方面具有很大的吸引力. 它对保护大气臭氧层、减少酸雨, 以及减缓温室效应等环境保护方面也具有重要意义. 在载人航天领域, 金属氢化物热泵与辐射器联用, 具有体积小、重量轻、可再生、体能密度大等优点, 可用于舱外航天服的热控系统, 被认为是目前惟一可能替代水升华器工作的系统. 因此, 在当今人们对节能、环保低噪音的呼声日益增高的趋势下, 在我国载人航天事业不断发展的形势下, 对金属氢化物热泵开展研究具有一定的新颖性和较大的现实意义.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

参 考 文 献

[1] Lynch, Franklin E. Metal Hydride Heat Pump Engineering Demonstration and Evaluation Model. NASA CR-188286, 1993, 64
[2] H I Abelson, J S Horowitz. Thermodynamic Analysis of a Metal-Hydride Heat Pump. AIAA80-9427R, J. Energy, 1981, **5**(4):237—243
[3] P Hal J. Strumpf, Calvin W. Browning, Kevin P. Barr eriodic. 10 K Metal Hydride Sorption Cryocooler System. SAE941621, 1994, 1796—1806
[4] 王荣明, 朱兴华, 杨福湖. 储氢材料及其载能系统. 重庆大学出版社, 1998
[5] [日] 大角泰章著. 金属氢化物的性质与应用 (吴永宽、苗艳秋译). 化学工业出版社, 1990
[6] 孙东升, 张昭良, 李国勋. 储氢合金应用研究近况. 功能材料, 1997, **28**(2):215—220
[7] 郑庆元, 余守志, 彭亦如, 郑晓红, 陈峡忠. 储氢合金的开发与研究进展. 河南科学, 1998, **16**(4):422—428
[8] 余敏贤, 林贵平. 金属氢化物冷源传热传质分析. 宇航学报, 2002

METAL HYDRIDE HEAT PUMP AND ITS APPLICATION IN THE LIFE SUPPORT SYSTEM OF MANNED SPACE FLIGHT

LIN Guiping　　YU Minxian

(*Institute of Man-Machine-Environment Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing* 100083)

Abstract

In this paper, the working principle and research status of metal hydride heat pump are introduced, its application possibility to the life support system of manned space flight is analyzed. A comparison is made between different heat sinks, including water sublimator, phase change heat storage and metal hydride heat pump, from the aspects of size, weight, power, material waste and recovery time. The analysis shows that metal hydride heat pump system has wide application prospective in manned space flight. Some key techniques which must be considered firstly are stated.

Key words　Metal hydride, Heat pump, Life support system, Manned space flight

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com