

液态氢气储运安全综述

谭 莲 (贵州诚然盛安技术咨询有限公司, 贵州 贵阳 550000)

摘要: 虽然以地球目前的能源消耗速度, 化石能源储量足以维持使用数百年, 然而, 全球气候变化带来的威胁可能会在化石能源储量耗尽之前结束化石能源的时代。在此背景下, 氢气作为一种可再生清洁能源逐渐成为未来能源的发展趋势。氢气的来源较为丰富, 但氢气在生产、储运、运输以及使用过程中仍然存在安全性等问题, 所以在保证其高效性能的同时, 还要加强其储运设施结构的安全性研究。本文简要总结了氢气的安全性和储运方式, 并着重从液态氢气储运方面总结了氢气储运的安全性和经济性研究现状。

关键词: 安全性; 液态氢气储运

Abstract: Although the Earth's fossil energy reserves are sufficient to last for hundreds of years at the current rate of energy consumption, the threat posed by global climate change may end the era of fossil energy before the reserves are exhausted. In this context, hydrogen as a renewable clean energy gradually become the development trend of the future energy. There are abundant sources of hydrogen, but there are still safety problems in the process of production, storage, transportation and use of hydrogen. Therefore, while ensuring its efficient performance, it is necessary to strengthen the safety research of its storage and transportation facilities structure. In this paper, the safety, storage and transportation of hydrogen are briefly summarized, and the research status of safety and economy of hydrogen storage and transportation is emphatically summarized from the aspect of liquid hydrogen storage and transportation.

Key words: Safety; liquid hydrogen storage and transportation

1 引言

目前, 全球约 85% 的能源消耗来自不可再生资源, 即煤炭、石油和天然气; 以目前的能源消耗速度, 化石能源储量足以维持数百年^[1]。然而, 气候变化的威胁可能会在化石能源储量耗尽之前结束化石能源的时代。将来, 必定是可再生能源的时代, 国际能源机构 (IEA) 预测, 到 2035 年, 随着水电、生物能源、风能和太阳能光伏发电 (PV) 的增长, 可再生能源在一次能源中的份额将达到 18%。

氢气作为能源燃料虽然在很早就被提出, 但由于还存在很多经济性和安全性问题未解决, 所以氢能还未能实现大规模应用。氢气作为一种清洁能源, 其储存与运输是一个新的课题, 目前, 氢气的运输方式按其输送状态分类有三种: 气态氢气输送、液态氢气输送和固态氢气输送。液态氢气输送分为直接将氢气进行液化和将氢气和液态有机载体结合进行输送两种方式, 本文将对液态氢气储运这种运输方式的安全性进行相关综述。

2 安全因素

2.1 氢气的性质

氢气的物理化学性质: 氢气是无色并且密度比空

气小的气体, 在 101kPa 压强下, 温度为 -252.87°C 时, 氢气可变成无色的液体, 温度为 259.1°C 时, 可变成雪状固体。常温下, 氢气的性质很稳定, 不容易跟其他物质发生化学反应, 同时氢气是易燃易爆性气体, 有可能和空气一起形成爆炸混合物, 引发燃烧爆炸事故。氢气的燃烧热值高, 每千克燃烧后产生的热量约为汽油的 3 倍。

2.2 氢气的安全要素

2.2.1 对人体的损伤

主要有窒息危险和烧伤。氢气本身没有毒性, 但氢气泄漏后, 人体吸入氧气不足导致缺氧, 肺组织的压力会发生变化, 吸入氢气导致肺部压力超过 0.5 个大气压时超过 50ms, 肺部就会发生损伤, 当肺部压力超过 1.4 个大气压时, 仅需 3ms 就会造成损伤。低温烧伤是由于大量的液态氢气泄漏导致, 烫伤是由于氢气作为燃料燃烧导致: 氢气火焰发出的辐射热与暴露时间、燃烧速率、燃烧热、燃烧面积、大气风湿度成正比, 在 $0.95\text{W}/\text{cm}^2$ 的辐射能下超过 30s 就会造成皮肤灼伤^[2]。

2.2.2 物理危害 (脆化)

脆化会导致金属的机械性能下降, 从而导致泄漏。

它取决于环境温度和压力,金属纯度,接触时间和表面条件。在氢环境下,通过氧化镀层、消除应力集中、加入添加剂和合金选择等手段^[3],可使脆性在 200–300k 范围内达到最大。低温行为表现为由韧性向脆性转变,并且结晶结构相变也会引起的弹性和塑性变化。为避免在低温下尺寸变化引起的泄漏,应考虑热合系数。金属在 20k (H_2 的液化温度)下的收缩小于 1%,而塑料的收缩为 1–2.5%。

2.2.3 化学危害

氢气的爆炸极限和初始温度、系统压力、点火能量的大小、容器的空间尺寸等有关,不是固定值,不同的外界环境条件下爆炸极限是可变动。当氢气为地埋管时,泄漏发生后应考虑向土壤渗透、吸收问题无具体的计算模型。当为架空输送时,支架和周围遮挡物等外部障碍物对冲击波的影响没有被考虑。但由于爆炸试验的危险性,多数计算都是理论分析,也有少量的模拟研究,实验依据很少。液氢和液氧或固氧极易发生爆炸。氢气的点火能量非常小 (0.02MJ),因此在含氢系统的建筑物中,明火、电气和加热设备应设置安全隔离。

2.2.4 爆燃与爆轰

氢气与空气形成的蒸气云爆炸事故屡见不鲜,通常的蒸气云爆炸均属于爆燃范畴,属于不稳定过程。蒸气可燃云爆炸过程中火焰加速 (FA) 和爆燃爆轰转变 (DDT) 是影响爆炸强度的关键因素。

爆轰时,火焰前端与激波耦合,以超声波的形式通过可分离的混合物传播。爆轰的传播速度比最初的反应快一千倍。因此,爆轰比爆燃具有更大的损伤和破坏潜力。最有效的浓度是在化学计量周围,虽然发生的频率不高。由于 H_2 的浓度跨度较大,容易达到爆轰范围,从而导致更严重的事故发生。

由以上氢气的性质及其安全性可以表明:①考虑到它单位质量所提供的能量、清洁性、来源广泛,它是非常有前途的;②氢气非常轻,容易泄漏,而且极易燃烧,其燃烧特性表明,使用时需要格外谨慎;③氢的可燃性是浓度水平的函数,比其他燃料重要得多。火焰传播速度更快、火焰温度更高。

3 液态氢气

3.1 液态氢气的性质

将氢气冷却到 -253°C 时氢气即可液化。液氢储存方式的质量能量密度最大,是一种轻巧紧凑的方式。但氢气液化成本高,能量损失大 (氢液化所需能量为

液化氢燃烧产热额的 30%),且存在蒸发损失。液氢贮存工艺首先用于宇航中,但需要极好的绝热装置来隔热,才能防止液态氢不会沸腾汽化,导致液体贮存箱非常庞大。

3.2 液态氢气的运输

在没有氢管道供应网络的情况下,由于管道建设的费用是巨大的,还需要相当长的时间建设,氢目前可以通过公路油罐车供应。然而,以压缩气体的形式通过公路运输氢气是低效的,所以液氢的输送逐渐得到重视。例如,一辆载着高压氢的公路油罐车通常可以携带重量在 300~400kg 之间,最多可为 100 辆汽车供气。一艘运载液化氢的槽车拥有更大的运载能力,在 2.5~3.5t 之间,因此可以为大约 1000 辆汽车供气。

大量生产液态氢气以及随后在汽车加油站 (通常在城市地区) 进行的道路运输和储存在确保工人和公众安全方面提出了新的挑战。例如,在关系到新的大规模生产液态氢气的过程,有很多因素可能影响这个过程带来的挑战,如更大的存储液态氢气储罐,更高的运营压力,大直径管道工程和碳氢化合物作为制冷剂的使用。还需要对设备进行新的设计,例如比目前任何现有设备都大的低温阀,以及比目前的设计使用更轻气体和更高压力比的涡轮压缩机。在道路运输方面,以液体形式运输氢气比以气体形式运输氢气的效率要高得多。这减少了槽车来回运输的次数,但由于每辆槽车的运输能力都极大,如果某辆车出现事故,可能会增加“全损”事故的严重程度。

3.3 液态氢气的储存

氢能储存是氢能燃料利用的关键要素,为了提高能源效率,应尽量减少生产、多储存和运输过程中每一步的能源消耗。目前,所有这些大量的氢气都以液氢 (LH_2) 的形式储存在保温容器中。储存费用昂贵,更重要的是,由于蒸发率造成的产品损失使这一过程效率低下。这种液态氢气的应用仅限于化学工业和航空航天领域的高纯度应用。航天飞机的外部燃料箱有一个铝制液态氢气燃料箱。

在正常情况下,氢是一种无色、无味的气体,比空气轻得多。低密度与小粒径相结合,允许氢摩尔沉淀物渗透到一些金属和合金中,如铸铁和高碳钢。渗透可能以小的氢泄漏结束,或者在墙体内部出现裂缝时,导致裂缝扩展,材料强度下降,并导致随后的裂缝。氢与氧化亚氮、卤素 (特别是氟和氯) 和不饱和烃 (如乙炔) 具有强烈的放热反应。如前所述,氢虽

然是无毒的,但氢气与大气中的氧在广泛的浓度范围内形成可燃或爆炸性混合物。除此之外,在意外事故中还会出现闪燃、射流火灾和气体云爆炸等危险,释放时,氢可能会耗尽大气中可用的氧气,从而在浓度足够高的情况下充当窒息剂。因此,①储存氢气是最大的挑战之一;②储存过程中的危害主要与泄漏和通风有关,这些泄漏和通风可能导致氢气与空气混合,从而导致燃烧或者爆炸。

3.4 液态氢气泄漏分析

3.4.1 泄漏后可能发生的危害

对于液态氢气,除了需要解决氢气的蒸发、液化、和储罐成本等问题外,根据泄露后可能发生的危险,还需要解决安全问题。与压缩氢相比,液态氢的储存压力要低得多。从而在一定程度上降低了高压带来的风险,然而极低温下的低温氢气释放又带来了诸如冷效应等新的危害。目前对于船上储氢低温液氢的安全性问题还正在研究,对于液氢罐或者液氢输送汽车的安全研究,已有相关的成果,了解泄露后可能发生的危害,从而制定相关策略使安全性提升。低温液体储罐中氢的意外释放,会导致冷云、火球、射流火、闪火、蒸汽云爆炸等潜在后果。

液氢罐释放的气体可以是瞬间释放的,也可以是连续释放的。瞬间释放是储罐突然爆裂。其结果是整个氢的释放以及随后氢的蒸发和分散。释放的氢立即点燃可能会形成火球。如果不立即点火,释放出的低温氢气会使环境温度显著降低,对人体造成危害。释放出的氢可以迅速与空气混合,形成氢可燃云。氢云的点燃会引起闪火(蒸汽云火)。如果释放的氢在一个有限的区域内积聚,就可能发生蒸汽云爆炸。连续释放的后果也取决于遇到明火的时间。泄露直接遇到明火引起射流火灾。没有遇到明火,冷云也可能对人造成伤害。

液氢罐释放物的危害效应应有三种:低温氢的冷效应、氢火灾的热效应和氢爆炸的超压效应。对于寒冷的影响,释放的氢气引起的温度下降可能会导致人体的低温烧伤。对于火灾中的热效应,与氢气火焰的直接接触和辐射热流会引起人体烧伤。对于爆炸事件中的超压效应,冲击波超压和可能出现的碎片可能导致鼓膜破裂、肺出血、内伤、头部和身体撞击等。

3.4.2 泄露后的应对措施

3.4.2.1 泄露前的防范

按照《危险化学品安全管理条例》规定,氢气运

输应当委托经交通部门认定的有资质的运输企业运输氢气。运输过程中,液氢灌应设置防震垫圈,减少晃动及碰撞,设置扩散阀,防止液氢罐中氢气蒸发导致压力过大。夏季运输应有防暴晒措施,城市的主要市区应避开白天运输。

3.4.2.2 泄露后的处理

由于氢的爆炸极限为4.0~75.6%(体积浓度),所以泄露后容易使周围空气迅速达到爆炸极限从而造成严重的爆炸危险,即泄露后主要是要解决泄漏车辆周围的氢浓度。因此,如何采取措施降低氢浓度,以确保司机、乘客和急救人员的安全。通过实验研究了氢气泄漏的物理特性、影响泄漏的关键参数以及降低泄漏周围氢气浓度的方法,国外有学者通过实验研究了燃料电池汽车事故后应急响应人员可以使用的分散汽车周围氢气的方法。他们发现,10m/s的强制空气流动有效地分散了氢气(氢气泄漏率为2000NL/min),这时汽车附近和车内的氢气浓度低于4%的易燃极限。所以有相关学者进行了泄露后在车辆附近设置鼓风机的措施,从而泄露的氢气扩散。

4 结论

氢气作为一种先进的清洁能源,在未来如果能大量利用,将会使得全球生态环境变得越来越好。但氢气在生产、储存、运输和利用方面仍然有很多要解决的问题。而安全作为大量普及的前提,其安全性问题也是研究的重点。本文简述了氢气主要的安全因素和液态氢气的储运方式,并重点介绍了相关安全性研究。可以发现:对于液氢其最大优点是体积能量密度高,储能容器体积小;但也有缺陷,比如液化能消耗高,对储能和维护要求严格。为了氢气能够得到更好的利用,对于氢气运输与储存方式的研究还需要进一步加强,来保证安全的前提下,逐步减少成本从而大量普及。

参考文献:

- [1] Mahfuz MH, et al. Exergetic analysis of a solar thermal power system with PCM storage. *Energy Convers Manage* 2014;78:486-92.
- [2] Farrell AE, Keith DW, Corbett JJ. A strategy for introducing hydrogen into transportation. *Energy Policy* 2003;31:1357e64.
- [3] NASA. Safety standard for hydrogen and hydrogen systems. Report NSS 1740.16. Washington: Office of Safety and Mission Assurance,1997.