

浅析氢气存储现状及运输技术

吕 焱（内蒙古庆华集团腾格里精细化工有限公司，内蒙古 阿拉善 750306）

摘 要：在地球资源日渐匮乏的今天，迫切需要一种新的可替换能源。氢能是一种新型的高效清洁能源，近年来随着我国的发展和生产设备的不断扩大，通过异地输送的压缩气体的容量越来越大，但是为满足工业和民用生产的需要，如何储存和输送大量的氢气，一直是国际上亟待解决的问题。世界上很多国家都在进行着类似的研究，从金属氢化合物到纳米碳，各国都在努力提高每单位体积的氢存储能力，增加单位容积内，氢气的储存量，以实现可持续利用，而其中也涉及有关氢气储存材料方面的研究，如何做到安全、便携，是未来是否可以广泛应用的关键问题。

关键词：氢气；存储；运输

1 氢能储运现状

1.1 氢能产业链中氢能储运成本高

整个氢能产业链大致可以分成三个阶段，分别是制氢、储氢以及用氢，其中储氢和运输是实现氢能的有效利用的关键，同时也是制约氢能能够规模化应用的一个重要环节。在整个氢能产业链中，氢气的储存与运输一直是制约国内氢能源与燃料电池工业发展的一个重要因素，其物理、化学性质决定了其储存、运输难度大、成本高、安全性低。氢能性质主要有以下几个方面：

①重量轻，密度小：在各种元素中，氢气是最轻的，密度最小的，因此要增加储罐的压力，从而增加氢气的密度，以增加氢气的使用效率；

②低温液化：在常压条件下，氢气液化的温度为 -253°C ，液化能耗高，静态蒸发损失大，对液氢的储存有较高的要求；

③较小的原子半径：氢具有非常小的原子半径，很多肉眼无法看到的细小的孔洞，氢可以穿过。在高温和压力下，其也能穿透厚重的钢板；

④性质活泼：氢是一种很活跃的气体，其稳定性很差，一旦发生泄漏，很容易引起燃烧和爆炸。这一性质对氢气的存储和运输技术提出了高要求。

从最终的氢价构成来看，储氢的储存和运输费用占到了全部费用的30%左右，安全、经济、高效的储氢技术已经严重制约了氢气的大规模应用。

1.2 高效、低成本是我国氢能存储与运输的发展方向

氢能的储运分为两个方面，一方面氢能的储存，另一方面氢能的运输。氢的贮存形式直接影响到它所选择的运输方式。要提供氢能的储运技术，就必须提升其储运能力和运输的效率，减少其储存和运输费用。

氢能源车可以储存5kg的氢，在70MPa的压力下，它可以储存200公升左右的能量，相当于目前燃料汽车的3~4倍。

氢能源的储存和运输是一个困难的问题。一方面，氢是世界上密度最低、体积能量密度低、扩散系数高的一种气体；同时，由于氢气具有较低的燃烧温度和较高的爆裂极限，因此对储存和运输的安全性有较高的需求。实现高效、经济、安全的储氢技术是实现氢能产业化和实用化的重要途径。

1.3 储氢的技术要求

根据国际能源机构（IEA）的要求，在未来的新的氢气储存材料中，要有5%的储存质量。美国2010年至2015年的容积储氢能力分别为45g/l、81g/l、4美元/kWh、2美元/kWh存储成本。同时，氢气是易燃易爆气体，其含氢量为4.1%~74.2%时，发生爆炸。所以，在评价氢贮存技术的优点和缺点，也要从安全的角度来考量。

2 氢气存储的现状和常用的运输技术

2.1 氢气在气态时的储存运输技术

目前这个阶段，氢气大部分都是采取气态运输的方式，因为气态运输的技术更成熟，所需要的运输成本也相对较低。对气态氢气的运输，包含了储存氢气和运输氢气这两部分。

2.1.1 气态氢气的储存

气态氢气存储，需要先对氢气进行压缩，然后再将氢气储存到高压气瓶中。高压气瓶具有结构简单，充气 and 放气速度都很快优点。我国目前市面上常用的高压气瓶分为四种：第一种是纯钢材料制成的金属瓶。第二种是气瓶内胆是钢制的，外面用纤维缠绕。第三种外面也用纤维缠绕，但内胆是铝制的。第四种

是塑料内胆，外面用纤维缠绕。以上四种分别称为：I 型、II 型、III 型、IV 型。

在加氢站中，用得较多的是 20MPa 的 I 型和 45MPa II 型这两种。而另一种钢带缠绕的容量较大的压力容器也经常被用于加氢站中。

但是，在对氢气进行运输时，却不是以 I 型和 II 型为主，I 型和 II 型因为容易出现氢脆，并不适合运输。运输用的是最多的是 III 型，35MPa 和 70MPa 的 III 型瓶技术相对比较成熟，得到了广泛的使用。III 型瓶的材料以铝合金和纤维为主，气瓶的质量对比其他几型，质量相对较轻。35MPa 的 III 型瓶，技术日益成熟，已经在燃料汽车上得到了广泛的使用。在 III 型瓶的发展过程中，浙江大学的郑津洋团队发挥了巨大的作用，团队在 2004 年，就已经研发并生产出了 40MPa、体积 1.25L 的 III 型瓶，III 型瓶的储氢密度也达到了 3%，随着研究的深入，工作取得了重大的进展，研制出了 70MPa III 型瓶，同时降低了铝内胆的重量，促进了国内的高压瓶的研制与开发。目前，重量更轻的采用符合轻质纤维缠绕的 IV 型瓶，已经在海外获得了广泛的应用，而我国也在往这个方向发展。IV 型瓶虽然外层也是纤维缠绕，但内胆用的是工程热塑料，大大降低了气瓶的重量，同时也使氢气的储存密度得到了提升。

国外的 IV 型瓶已经被应用于燃料电池车的领域，美国 Quantum 公司在 2000 年就已经开发出了 IV 型储氢瓶，那个阶段开发使用的是聚乙烯内胆，当时的储氢瓶，压力可以达到 35MPa，而储存的氢气的质量密度也达到了 11.3% 的高度。2001 年，Quantum 公司又开发出了压力为 70MPa 的储氢瓶，到了 2002 年，Lincoln 公司取得了更大的进展，他们研制出了 95MPa 的储氢瓶，内胆的材料为高密度聚乙烯。在这个时候，日本的丰田公司也取得了良好的进展，他们研制出的 IV 型储氢瓶，最高工作压力可达 70MPa，储氢密度也达到了 5.7%。在日本 Mirai 系列的燃料电池车中，70MPa IV 型已经得到了广泛的使用。到 2020 年，日本八千代工业株式会社也有了新的成果，他们研发的气瓶储氢压力可以达到 82MPa，最大容量可以达到 280L。是目前世界最先进的氢气储存罐。

对于 DOE 要求的车用储氢的技术标准，采用高压气瓶储存氢气的技术无法达到。未来高压气罐储存氢气的技术应该是向着高工作压力、高强度以及轻质量的方向研究。这样才能提高氢气气态储存的安全性，尽快把气态氢气用于不同的领域。

2.1.2 气态氢气的运输

气态氢气的运输，目前用得最多的是以下两种方式：一种是长管拖车的运输方式，一种是管道运输的方式，但我国对氢气的使用目前还是以就地生产和就地消费为主，所以用得最多的运输方式是长管拖车。我国使用较多运氢拖车，是 20MPa 的长管拖车，一次能运输的氢气量大约在 300kg。为了提升长管拖车运输的效率，我国也在研发 35MPa 的长管拖车运氢技术。在国外，45MPa 的长管拖车运输技术已经被广泛应用，一次运输的氢气量可以达到 700kg。在我国，管道运输的方式虽然压力较低，通常在 1MPa~4MPa 之间，管道运输具备成本低、运输过程能耗小的特点，是实现大规模运输氢气的必要方式。但管道建造需要的资金大，对我国目前这个阶段是不太适合的。

但在未来的发展中，管道运输的建造还是非常必要的。我国氢气的主要生产地集中在西北等地，而氢能源的消费区域则多在沿海和东南部。随着氢能源的大量开发和应用，管道运输也将成为发展的必然。在一些发达国家，管道运输技术已经非常成熟。如美国和欧洲，他们的氢气运输管道，分别达到了 2500km 和 1598km。而我国只建成了 100km 的氢气运输管道，其中的差距还是非常大的。开发运氢管道开发，我国可以探索天然气和氢气结合运输的可能性，利用更加完善的天然气管道，实现氢气的运输，降低氢气管道的建造投入，解决氢气管道运输中存在的困难。

2.2 低温液态储运

液氢在我国航天航空领域的发展中有着极其重要的作用，因为液氢可以作为发动机的推进剂，在低温条件下，能量和体积密度都会增大，加注时间也缩短。其中的原理来源于氢气压缩冷却到 -253°C 就会变为液体，继而若其储存的容器还有低温绝热的特点就能够使液氢的密度达到理想状态。而由于在氢气液化过程中，液氢所需温度过低就会导致氢气液化系统的耗能变高进而也使得容器要求加高。低温液氢处理的技术难度不低，并且也有投资成本要求，因此，在降低处理技术难度以及投资成本是目前研发所需攻关的难关。

在 Claude 循环系统的使用中，若是再加入液氮预冷处理就会大大提升该循环系统的性能，并且 Claude 循环系统的效率也比其他系统高一倍以上，因此液氮预冷型 Claude 系统也更适合在液氢生产中大批量使用。早在二十世纪五六十年代美国就已经有了世界上

第一台 Claude 系统氢液化处理装置,那也是当时在该领域的最高水准。直到如今世界上仍在使用 Claude 系统进行改进并应用于液氢生产中。

氮制液氢系统是利用氮气制冷,并将此制成循环系统以达到氢气液化的低温条件,也就是当制冷循环能够达到相应的温度就会得到液氢。氮制冷循环系统为达到氢液化的温度环境,也是在 Claude 系统上进行改进的,在氢液化的过程中,氢气在氮气制冷的环境下再经过液氮制冷这一预处理就会使氢气液化。这一系统的工作压力与其他系统相比较低因此其安全性也较高进而规避了很多风险。但这一系统为了使制冷循环系统能够高效工作就将压缩机的尺寸以及管壁的厚度相对减小了,也就导致了其效率相对降低,适用范围也将相对减小。

2.3 有机液态储运技术

氢气在储运过程中是利用其与储运介质的化学反应进行储运,因此需做到以下三个阶段:

①将氢气放入储氢介质中,方便之后的储运。储氢介质可以是烯烃、炔烃、芳烃等不饱和的液态有机物,这类有机氢化物的稳定性决定了成本以及可循环利用的次数,因此,相对的稳定性以及安全性等方面优势更大的储氢介质能够能良好地进行运输;

②将储氢介质进行储运。储氢介质的性质与汽油相近,因此可利用现有的汽油运输设施对储氢介质进行运输,这也能降低相应的运输成本;

③对于产生加氢反应后的储氢介质使其产生脱氢反应进行氢气释放。

2.4 固态储运

氢气的固态储运是利用其性质将氢气吸附于固体材料上,再对固体材料进行运输,氢气的不同性质也会产生不同的吸附方式,而固态储氢技术也相应地使液氢减少高压低温的技术。对于固体储运,其具有体积储氢密度以及安全性更高更好的优势,但也有着在储氢材料室温下的储氢量不理想以及成本过高等缺点。

2.4.1 化学吸附储氢

利用化学的方法进行储氢,主要是将氢元素与其他物质产生化学反应,进而生成化学键,氢元素就能够固定在反应生成的化合物中,这样得到含有氢元素的物质主要是以固体形态的形式来存储氢气,这样的存储方式在高压的状态下也不会发生泄氢的情况,如果进行存储的容器比较脆弱也不会发生泄氢的状况,

安全性得到了极大的保障。主要用于存储氢元素的材料有金属氢化物等,这种材料应用范围较广且使用较多。

2.4.2 物理吸附储氢

利用物理吸附方式对氢元素进行存储,氢元素主要附着在存储物质的表面,利用范德华力将氢分子与存储物质的表面结合在一起,这样氢元素就吸附在材料的表面。这种存储氢所使用的材料有 MOFs、沸石,这些材料的表面积相对较大且孔隙较多。在本世纪初,可用于吸附氢分子的 MOF-5 材料第一次被发现,而且这种材料孔隙很多,能够很好地利用这些孔隙对氢分子进行物理吸附,另外在低温、高压下,该材料的吸附率达到了 1.6%。在 2004 年,常压、380℃ 的条件下, Yang 等人实现了用碳纳米管吸氢的试验,吸氢率达到了 2.5%。利用物理的方式存储氢元素的容量相对较小,而且要想大量存储氢分子,大部分的吸氢材料只能在极端的外部环境下来进行,这就使得氢存储受到极大的限制。

3 结语

根据近期的分析和研究,预计在 2050 年,中国对于氢气的需求量可达 6×10^7 t, 占我国总资源的 10%, 资源短缺的压力也会得到一定的缓解,因此对于大量存储氢气的研究是大势所趋,必须加强相关的研究。我国的西部是可再生能源的主产地,但是能源消费的地区主要分布在经济相对发达的东南部的沿海城市,氢气的产生地与使用地相距较远,因此氢气的存储和运输成为了最大的问题,找到更加合适的存储方式,提升运输的安全性,是现在最重要的关注点。结合运输的实际情况对化学、物理存储氢气的方式进行分析对比,选出最适合的方式来进行氢气的存储和运输,并对现代的运输技术进行研究,提高现有的技术,提高运输的安全性和效率,为我国可再生资源的生产和利用提供更加科学的方式,推动实现双碳的发展目标。

参考文献:

- [1] 冯成,周雨轩,刘洪涛. 氢气存储及运输技术现状与分析 [J]. 科技资讯, 2021, 19(25): 3.
- [2] 潘伟滔,周阳,袁逸军,等. 氢气储存技术发展现状分析及展望 [J]. 城市燃气, 2022(8): 6.

作者简介:

吕焱(1994-),男,汉族,甘肃定西人,本科,研究方向:化工设备工艺,己内酰胺精细化工。