

氢气安全贮运装置

陈长聘 李寿权 方添水 赖新途 王启东

(浙江大学材料系 杭州 310027)

开发一种以贮氢合金安全贮运氢气的技术装置。讨论了改善与提高贮氢合金粉体床传热、传质性能的若干关键技术。介绍一种贮运氢量为 $4 \times 80\text{N m}^3$ 贮运氢集装箱装置的结构、性能、特点及其适用范围。该贮运装置直接以车载往返于用氢及氢源两地, 贮运非常安全。当以 50% ~ 98% (体积分数) 氢为原料, 经贮运装置吸氢、净化后, 可提供 4N ~ 6N 各种级别纯氢。

关键词: 氢气 安全贮运 贮氢合金 传热传质

1 前言

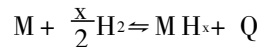
压力容器(或钢瓶)及低温贮槽是常用的氢气贮存与运输装置。前者有贮氢密度低、压力高和安全性差(易爆)等缺点, 而且为充灌(压缩)氢气还需增设加压设备, 增加了成本与能耗, 压缩纯氢还会使氢纯度降低; 采用液氢方式贮运则能耗大、成本高, 而且有挥发损失及安全性问题。可逆吸放氢的贮氢合金一问世, 人们便把应用目标首先投向贮运装置开发方面, 这是居于其特有的贮运安全性及相当于液氢的高的单位体积贮氢密度。赋予贮氢合金这一特性的原因是氢在贮氢合金中以原子态形式存在, 而不像压缩氢或液态氢以氢分子形式存在。

国内外开发的贮氢合金装置有固定式(定置式)及移动式两类。固定装置主要应用于氢气(备用)贮存, 热泵(制冷、贮热、升温、空调)系统以及氢分离、回收、净化及压缩等; 移动式装置则用于氢的大规模输送以及作为燃氢车辆和燃料电池等的氢燃料箱。以贮氢合金贮存氢气, 容量可大可小, 小型实验室用贮氢器仅 1Nm^3 , 而大型固定式装置的贮氢量达到数千立方米。本文主要介绍以贮氢合金贮运氢气的相关技术以及贮运

装置的性能特点。

2 技术关键

贮氢合金贮运氢气的装置是一个金属—氢系统反应器。贮氢合金(M)在一定温度与压力下可与气态氢反应, 生成金属氢化物(MH_x), 反应式可写成:



上式反应是一可逆反应, 正反应为吸氢(氢化)反应, 表明贮氢合金选择性地吸收氢气; 逆反应为放氢(解吸), 氢从金属氢化物中释放出来。吸收氢反应带有热效应(Q), 吸氢放热, 放氢吸热。显然, 降低系统温度或增加系统氢压有利于吸氢反应, 反之, 有利于逆反应, 因此可通过改变系统温度或压力来控制反应方向。从动力学考虑, 也可以通过这二个参数来改变吸放氢速度。由于温度与贮氢合金的吸放氢压力存在着指数关系($\ln P_{\text{H}_2} \propto \frac{1}{T}$), 因此以温度控制模式更为有效方便。这就要求贮氢合金贮运装置应该是一个具有热交换功能的反应器。另一方面, 贮氢合金首次吸氢即因相变引起体积膨胀(因材料而异, 约在 15% ~ 25% (体积分数)间)并产生粉化。在随后的吸放氢操作过程

中合金粉化还会持续, 这就是说贮氢合金是在粉末(几 μm 至数十 μm)状态下工作的, 贮运装置实质上是一个粉体反应床。所以, 高性能贮运装置除需选用合适的贮氢合金外, 改善贮氢合金粉体床的传热传质是其技术关键。对此, 已研究了下列一些行之有效的技术方法。

1. 改善装置中贮氢合金粉末的传热性能。相关技术诸如把合金粉末填充于不吸氢的多孔三维泡沫铝基板上^[1]; 将在贮氢合金粉中加入的 Al、Cu、Ni 等不吸氢但导热性良好的粉末混合压块烧结为块状; 合金粉表面镀铜压块^[2]; 直接添加由 Al 粉、Cu 粉或 Al 纤维混合组成的复合材料^[2]; 合金粉中加造孔剂压块后真空烧结成多孔粒料^[2]等, 这些技术措施能使合金粉末导热率从原来 $0.5 \sim 1.5 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (与玻璃相当) 提高到 $5 \sim 25 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其中, 掺合特种铝纤维直接装填的复合材料是一种经济简便又能基本解决导热及防止容器胀坏的较佳办法。

2. 改善粉体床的传质特性。氢气通过粉体床必会带来粉体流动堆积, 而合金粉本身自重引起的重力紧实也将导致堆积。因此, 当合金粉再次(反复)吸氢时, 其产生的膨胀将缺乏空间, 这就导致容器变形或破坏。可见, 要避免局部堆积和防止膨胀, 最根本的办法是阻止粉体床中粉末流动和预留或创造合金粉吸氢膨胀空间。上述泡沫铝基板填料, 烧结压块及添加不吸氢膨胀的粉料或纤维等改善传热的措施均能改善传质性能。此外, 加入有机溶剂(如硅油、十一烷等)组成浆料床^[3]; 用铝制小盘(内装合金粉复合材料)分层堆叠, 以及把氢化物反应管用多孔滤片分割成小单元等技术措施均能取得较佳效果。

3. 改进换热器传热性能。换热器的设计及换热介质的选用应保证氢化物床具有足够的供热和散热性能以使合金吸放氢反应能顺利进行并达到额定流量和氢压。目前, 实用的氢化物床换热器大都设计成卧式放置的

列管式结构, 其中单管中心可设氢导管, 而管子本身可带内翅片或外翅片; 或加装散热翅片以起到强化传热作用。换热介质选用冷水或热水, 因为用冷热水要比用电加热安全性好, 结构也简单。一些复杂型的热交换器则设计成热管式^[4]或采用可胀缩变形的异型器壁。相反, 一些小型反应器则设计成内置蛇形盘管的直筒状容器(蛇形管内通以冷、热水进行热交换), 属经济型, 适用于低要求。

4. 符合压力容器要求。装置的功能在于贮运氢气, 因此必须符合压力容器有关气密性、耐压、抗氢脆等要求。此外, 为防止贮氢合金粉末外逸, 在装置的某些部位应设置过滤片。如果装置还兼作氢净化器, 则还应考虑气体对容器器壁的洁净要求。

3 结构与性能特点

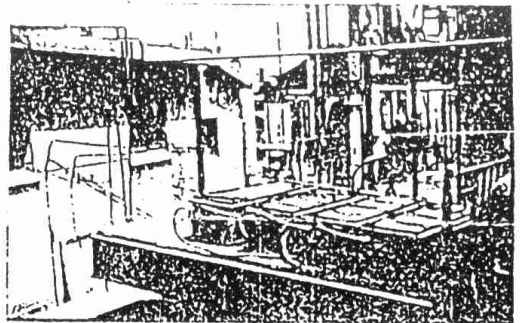


图 1

图 1 为四个贮氢量各为 80Nm^3 贮氢器并联的车载氢化物氢贮运装置。贮氢器为密堆排列的列管式热交换器结构, 卧式水平放置。热交换器换热方式为外热式, 介质为冷水 ($5 \sim 30^\circ\text{C}$, 吸氢时) 和循环热水或蒸汽 ($25 \sim 120^\circ\text{C}$, 供氢时)。反应器为 $\phi 7 \times 3$ 的 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 不锈钢管。内装 $\text{MnNi}_4.95\text{Al}0.05$ 贮氢合金^[6]与特种铝纤维混合的复合贮氢材料。每一单管两端均设置粉末冶金过滤片以防止粉末外逸。各单元贮氢器均带有氢气进出口阀和冷、热水进出口阀, 各进出口阀又并联—总的进出口阀。四台并联的贮运装置带有冷、热水进出口阀, 各进出口阀又并联

— 总的进出口阀。四台并联的贮运装置的外型尺寸为 $2000\text{mm} \times 1300\text{mm} \times 1100\text{mm}$ ，总重约 3 t。 $4 \times 80\text{Nm}^3$ 车载贮运集装箱参见图 2。该贮运装置具有如下一些特点：

1. 非常安全。装置贮运氢压在 0.5MPa 以下，压力低加之贮氢合金放氢时的本特征性——氢原子需转变为氢分子，其过程包括扩散、相变和化合，均受热效应及速度的制约，因此即使发生意外事故，装置也不会发生爆炸。

2. 体积小和高的运输效率。四台 (80Nm^3) 组成的 320Nm^3 贮运装置在压力仅 0.5MPa 的情况下，其体积比 14MPa 高压的钢瓶集装箱要小约 40%，而运输效率则提高 30%。

3. 多功能。既是贮运装置也可用作分离净化器，当配以干燥前处理，则可用含氢 50%~98% (体积分数) 的各种原料气制备 99%~99.9999% 的各种纯度氢气，然后贮存或输送至用氢场所。

4. 操作简便。以车载把贮运装置直接送至用氢现场，通过软管把装置与用氢系统入口连接并接通热水 (对缓慢放氢情况可用冷水) 便可稳定供氢。

5. 稳定可靠。低压下长期贮存或循环使

用无挥发损失或泄漏或质量变化。产生容量衰退还可再生恢复。

6. 机动灵活。单元氢容量可大可小，可多台单元并联成大型装置整体运输，也可以固定放置。

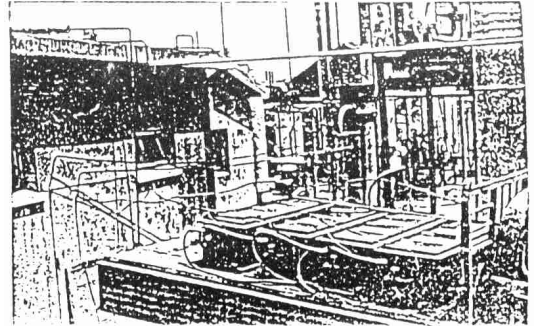


图 2 $4 \times 80\text{Nm}^3$ 车载贮运集装箱

4 适用范围

贮运装置可为大规模集成电路、电子器件、光纤、金属热处理、粉末冶金以及化工、建材、食品、医药和科学实验各部门提供各种级别纯度的氢气。原料氢可以取自水电解氢、氯碱氢、氨分解氢以及合成氨、溶剂、冶金、电子等工业装置排放的尾气氢，有很宽的适用范围。

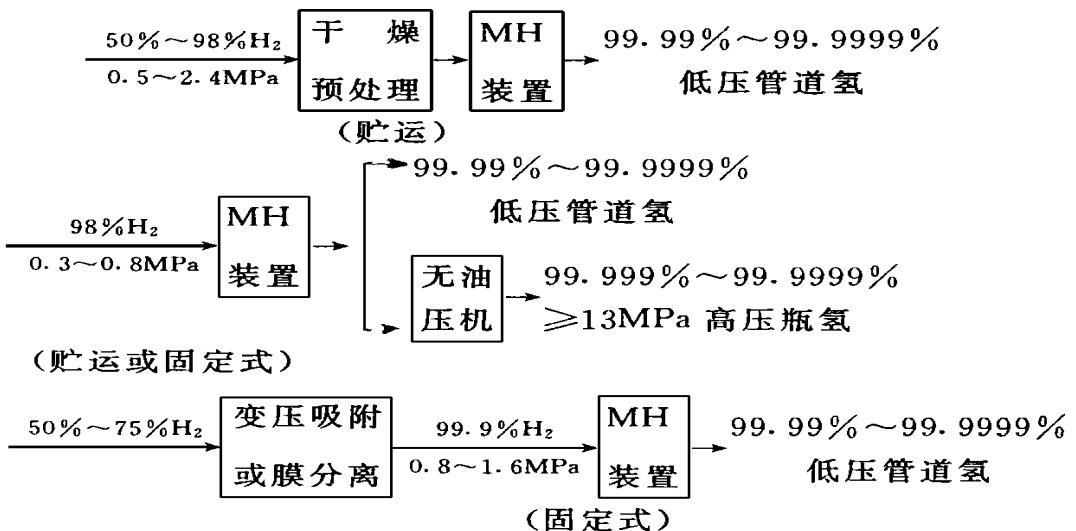


图 3 三种不同工艺流程

贮运装置运至用氢现场作为氢气终端净化设备,可提供 6N 级超纯氢气。该法与现场设置的钯合金扩散终端设备或液氮低温终端净化设备比较,不会产生钯管中毒、开裂等问题,不消耗液氮,占地面积小,投资省、运行费用低。可实现工业城市集中供氢。

贮运装置也可与变压吸附或膜分离净化设备配套,作为氢气净化终端设备,既提高了产品氢纯度又提高了原料氢回收率,也有利于拓宽产品品种和调整产品结构。图 3 为三种较为典型的工艺流程。

参考文献

1 M Nagel, S Suda et al. J Less Common Met, 1986, (120): 35

- 2 陈长聘, 刘宾虹等. 贮氢复合材料实验研究
- 3 Wang Qidong, Wu Jin, Chen Changpin et al. J Less Common Met, 1987, (131): 399
- 4 T Sakai et al. U S Patent, 4548044, 1986
- 5 陈长聘, 方添水等. 工厂动力, 1993, (42)
- 6 陈长聘, 王启东等. 中国发明专利 ZL92108324. 199406
- 7 陈长聘, 王启东等. (材料科学前沿研究), 金属氢化物基础、特性与应用. 北京: 航空工业出版社, 1994. 160 ~ 218

(收稿日期 1998- 09- 12)

作者简介

陈长聘, 男, 1938 年 12 月生。教授, 博士生导师。1961 年毕业于浙江大学。长期从事材料科学与工程方面的教学与科研工作。

变压吸附领域的一支劲旅

不久前, 江阴长江气体分离设备有限公司开发研制的变压吸附 (PSA) 技术及其制氮机在现代高性能锰锌铁氧体磁性材料生产应用上获得成功, 这一技术填补了国内空白。使长江气体设备公司成为我国 PSA 制氮机行业的一支劲旅。

长江气体设备有限公司是专门从事 PSA 常压解吸碳分子筛制氮机的专业生产厂家。他们生产的 PSA 常压解

吸碳分子筛制氮机, 填补了国内常压解吸制氮机的空白。目前已有 130 多台长江牌制氮机在全国应用, 不仅解决了许多中小型企业使用瓶装氮不便的难题, 而且为国家节约了大量外汇。经过不断改进, 生产的制氮机性能更加优良, 达到了平均运行 10000h 无故障, 受到了广大用户的一致好评。

陈晓惠