低碳背景下氢应用现状与前景展望

徐江荣,宋　奥,洪佳璇,李允超,刘茂省,张光学

(中国计量大学 计量测试工程学院,浙江 杭州 310018)

摘要:化石燃料的大量消耗已造成了温室气体的过度排放,引起了严重的环境问题。优化能源结构、开发清洁能源实现“低碳”发展迫在眉睫。氢能是能够替代传统化石燃料最理想的燃料之一。在对氢能基本概述的基础上,详细综述了氢能在燃料领域和非燃料领域中的应用情况;其中,作为燃料方向的应用包括燃料电池、热力发电厂和航空器,作为非燃料方向的应用包括化工合成、石油炼制和冶金工业等。在燃烧应用方面,燃料电池结构需进一步优化;需开展掺氢天然气燃烧器的设计以及掺氢燃烧的大型化研究;同时需开发氢与其他航空燃料混燃技术,以提高氢能的航空适用性。在非燃烧应用方面,当氢用作化工原料时,需考虑氢源成本;用作石油炼制和冶金工业还原剂使用时,需考虑氢还原催化剂的寿命问题。对氢安全和氢能应用现存的技术挑战进行了论述,无论是燃烧还是非燃烧应用,均需格外注意氢安全;论文同时对氢能未来应用发展方向进行了展望。

关键词:碳中和;氢气;氢应用;燃烧;氢安全

中图分类号:X38　　**文献标识码**:A

Application status and prospect of hydrogen under low carbon background

XU Jiangrong, SONG Ao, HONG Jiaxuan, LI Yunchao, LIU Maosheng, ZHANG Guangxue

(*College of Metrology and Measurement Engineering*, *China Jiliang University*, *Hangzhou* 310018, *China*)

Abstract: The massive consumption of fossil fuels has caused the excessive emission of greenhouse gases and caused serious environmental issues. It is urgent to optimize the energy structure, develop clean energy and achieve "low-carbon" development. Hydrogen energy is one of the most ideal fuels to replace traditional fossil fuels. The application of hydrogen energy in fuel and non-fuel fields is reviewed in detail based on the basic principles of hydrogen energy. Among them, applications as fuels include fuel cells, thermal power plants, and aircraft, while applications as non-fuels include chemical synthesis, petroleum refining, and the metallurgical industry. In combustion applications, the structure of fuel cells needs to be further optimized. The design of a hydrogen-doped natural gas burner and the research on large-scale hydrogen-doped combustion should be carried out. At the same time, it is necessary to develop the hybrid combustion technology of hydrogen and other aviation fuels to improve the applicability of hydrogen energy to aviation. In non-combustion applications, when hydrogen is used as a chemical feedstock, the cost of the hydrogen source should be considered. When a hydrogen reduction catalyst is used as the reducing agent in the petroleum refining and metallurgy industry, its service life should be considered. The technical challenges of hydrogen safety and hydrogen energy application are discussed. The safety of hydrogen should be emphasized in both combustion and non-combustion applications. The future development direction of hydrogen energy application has been prospected.

Keywords: Carbon neutral; Hydrogen gas; Hydrogen application; Combustion; Hydrogen safety

---

收稿日期:2022-12-31

基金项目:2023 年度浙江省“尖兵”研发攻关计划项目(2023C01124)

作者简介:徐江荣(1966—),男,浙江富阳人,教授,博士生导师,主要从事氢能燃烧利用、传热及燃烧理论与数值模拟等研究工作;E-mail:jrxu@hdu.edu.cn

0 引　　言

能源是人类日常生活不可或缺的组成部分，是人类赖以生存的基础。随着经济的快速发展，人类对的能源需求量逐年增加。传统化石能源的大量开发不仅造成了能源的日益短缺，还导致了温室效应、雾霾、酸雨等环境问题。2020 年 9 月，习近平总书记在第七十五届联合国大会一般性辩论上强调，“中国将提高国家自主贡献力度，采取更加有力的政策和措施，二氧化碳排放力争 2030 年前达到峰值，努力争取 2060 年前实现碳中和”，这意味着我国将在能源系统中实施低碳转型。通过减少化石能源的使用，开发清洁能源，从根本上优化能源结构，是解决能源、资源、环境三者之间矛盾和实现碳中和目标的关键。

氢是自然界中含量最丰富且是最轻的元素。氢能作为一种清洁高效、可再生的二次能源，具有资源丰富、来源广泛、燃烧热值高、产物清洁无污染和利用形式多样等优点，其可作为储能介质，是未来实现能源转型与碳中和目标的重要载体[1-3]。按单位质量计算，氢是一种极好的能量载体，其低位热值可达 33 kW h/kg，约为柴油的 3 倍，而柴油仅为 11.39 kWh/kg[4]。随着氢能生产技术的快速发展和储氢技术的不断成熟，氢能应用目前逐渐走向产业化。目前，氢能在电力、热能、燃料电池、化工合成、石油炼制、冶金工业等领域，已有广泛的应用基础（图 1），在新能源结构组成中起到重要的作用。

图 1　氢能应用途径

Fig. 1　Application pathwaysof hydrogen energy

本文对当前双碳背景下氢能在燃烧和非燃烧领域的最新应用情况进行了详细综述，其中燃烧领域包括燃料电池、热力发电厂和航空器等方向，非燃烧领域包括化工合成、石油炼制、冶金还原等方向。对氢能应用过程中的技术难点和安全进行了论述，对氢能未来应用发展方向进行了展望。

1　氢的应用

1.1　燃烧利用方向

1.1.1　氢燃料电池

燃料电池又被称为电化学转换器，是利用电化学反应，将燃料中的化学能转化为电能和热能的装置。氢燃料电池由阳极、电解液和阴极组成，其工作示意图如图 2 所示。氢气在阳极失去电子（$H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$），电子经外电路传导至阴极并与氧以及从电解质传递过来的氢离子结合，最终生成水（$4\ H^+ + O_2 + 4\ e^- \rightarrow 4H_2O$）。

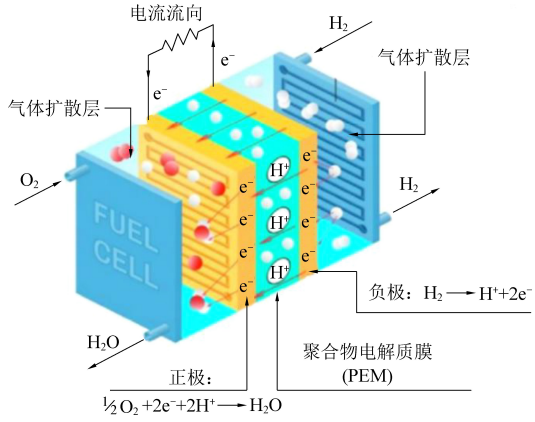
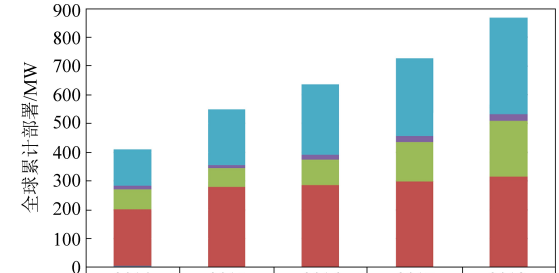


图 2　氢燃料电池工作原理示意图[5]

Fig. 2　Schematic diagram of the working principle of hydrogen fuel cell[5]

基于所使用电解液的类型，燃料电池可分类为碱性燃料电池（AFC）、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、磷酸燃料电池（PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）和固体氧化物燃料电池（SOFC）等[6]。其中，AFC 的电解质为 KOH，OH^-为流动离子，其具有较低的氧化还原电位和较低的操作温度（20~80 ℃）。PEMFC 的流动离子是 H^+，其工作温度为-40~90 ℃，空气和氧气可以作为阴极的氧化剂。因启动时间快、适应低温野外环境、高比能量等独特优势，PEMFC 在所有类型的燃料电池中脱颖而出，并被逐渐应用于燃料电池汽车等领域[7]。PAFC 和 MCFC 因其输出能量大而多被用于发电站。而 SOFC 因使用陶瓷材料（如 Y_2O_3、

ZrO_2)作为电解质,使其能在600~1 000 ℃下的高温运行[8]。图3显示了截至2018年底全球各种高容量燃料电池技术的权重占比,可以看出MCFC和SOFC因其特殊的性能和应用场景,目前已有较多布局,而其他类型的燃料电池也在快速布局和发展。



	2014	2015	2016	2017	2018
SOFC	126	193	244	270	334
PEMFC	14	12	18	21	23
PAFC	68	64	88	137	196
MCFC	198	276	283	297	312
AFC	4	3	2	1	2

图3　各种高容量燃料电池技术的权重占比[9]

Fig. 3 Weighting percentages of various high-capacity fuel cell technologies[9]

通常,氢燃料电池具有60%~80%的转换效率,且燃料电池不产生噪音和振动,同时产物仅有水,对环境几乎无污染,这使得其在代替化石燃料提供能量方面研究极具吸引力[10]。此外,大量研究已证实[8-9,11],氢的电化学氧化释放的能量要远高于其在空气中燃烧所释放的能量。因此,氢燃料电池已被探索应用于车辆,船舶和新兴的无人机等领域。

(1)汽车领域

燃料电池电动汽车是氢燃料电池在汽车领域应用最显著的例子。氢燃料电池的副产物只有水,用氢燃料电池代替化石燃料用作车辆的驱动能源,可有效减少环境污染。在氢燃料电池可用性方面,Hwang等[12]首先利用MATLAB/Simulink仿真工具对氢燃料电池汽车进行了全生命周期评估,结果得出,氢燃料电池汽车的温室气体排放会比传统汽油汽车减少46.6%。在系统续航与热效率方面,Xiong等[13]研究了氢燃料电池汽车的续航能力和燃料损失情况。他们发现,50 L的氢气气罐在70 MPa的压力下,可存储约2.9 kg的氢气,能提供车辆约613 km的超长续航,燃料平均氢耗为4.7 g/km,且系统总效率可达70%。纯氢燃料电池驱动的电池系统热效率会随着车辆工作条件的变化而发生一定的变化。在实际应用中,在加氢站的加持下,氢燃料电池电动汽车有望打破常规电池驱动汽车的里程限制,且具有较高的热效率。表1给出了一些汽车企业氢燃料电池在商用汽车中的应用情况,可以看出,商业氢燃料电池能量密度已能够突破5 kW/L,续航里程已超过700 km。

(2)船舶领域

除上述电动汽车之外,近年来燃料电池在大型运输工具如船舶上也有应用。与柴油驱动的船舶相比,燃料电池能够为船舶提供更长的续航,并满足大型船舶的辅助能源需求。目前,氢燃料电池船舶组已在欧洲投入运营,预计未来将拥有更高的市场份额,可能取代目前使用柴油船舶的30%。Biert等[15]从燃料电池的类型、效率、重量、体积密度、动态性能和环境影响等多方面评估了燃料电池的海上应用。他们发现,使用液化氢的低温燃料电池可为加注间隔长达数十小时的船舶提供一种便捷的解决方案,但由于液化氢储罐体积庞大,这会导致系统总尺寸比使用高温燃料电池的船舶大5倍,这对使用液化氢燃料的船舶设计造成困窘。为此,Evrin和Dincer[16]提出了一种基于液化氢燃料的固体氧化物燃料电池。该系统与蒸汽联合循环相结合,可向船舶提供电力和饮用水。经测试发现该系统依然具有可靠的续航能力,总能源效率可达41.53%,加油间隔可做到10 h,避免了氢燃料需要大空间存储的问题。

表1　氢燃料电池在汽车中的应用进展[7,14]

Table 1　Progress in the application of hydrogen fuel cells in automobiles[7,14]

车辆型号	动力种类	充电里程/km	比能量(kW/L)
丰田 Mirai	纯燃料电池	750	5.4 kW/L
本田 FCV Concept	纯燃料电池	700	3.1 kW/L
荣威 950 Fuel cell	PRFV	350	/
本田 Clarity Fuel Cell	燃料电池混合动力	434	/
本田 FCX clarity	纯燃料电池	231	/
现代 Tucson Fuel Cell	纯燃料电池	265	/

(3)小型无人机动力系统

相较于现有无人机电池技术,用燃料电池驱动的无人机续航能力可提高 4~5 倍[17]。Karen 等[18]报道了一种 Ion-Tiger 型氢燃料电池无人机。他们发现,对于 35 磅的“Ion-Tiger” 氢燃料电池无人机,在携带 5 磅有效载荷的情况下,飞行时间可超过 24 h。Thomas 等[19]利用 500 W 的聚合物电解质膜氢燃料电池作为无人机的推动装置。经测试,该无人机在巡航状态下可保持 13.6 m/s 的稳定空速和约 10 m 的稳定高度。这种巡航状态比模拟计算所得的飞行状态更快,迎角也更小。由此可见,氢燃料电池用作无人机推动器具有很好的发展前景。

1.1.2 热力发电厂

氢能具有高的比能量,且燃烧产物无污染,使其成为热力发电厂极具潜力的燃料来源[20]。目前商用氢气锅炉主要有立式、卧式和角管式等类型,不同炉型在内部换热面布置、烟道布局等均有较大差别[21-22]。然而,氢气的点火能量极低,容易着火,且氢气的燃烧速率快,是天然气的 9 倍,很容易发生回火危险[23]。同时,受高昂的氢气储存和运输成本限制,目前以单一氢气作为热电厂燃料来源的应用相对较少,普遍研究多关注于氢气与天然气的混合燃烧。将氢气注入现有的天然气管道进行后续掺烧是一种高效的氢气利用方法,可充分利用现有天然气管网基础设施,极大降低了氢气的存储和输运成本。

(1)在掺氢对天然气管道和锅炉影响方面,Ozturk 等[24]评估了氢气和天然气的管道输送系统,他们认为受管道阻力的影响,氢气掺入天然气管道的比例是有限制的,建议掺氢体积比不超过 20%,同时在现有天然气管道中掺氢会降低沃泊指数从而改变混合气体的燃烧特性。Schiro 等[25]也发现,当掺氢比不超过 20%时,掺氢对天然气锅炉影响很小,但为了达到相同的锅炉热负荷,掺氢的燃料流量是纯甲烷的 3.3 倍,这就需要对燃料/空气混合器、喷嘴等进行重新设计。同时掺氢燃烧会生成较多的水,需要对冷凝水排放系统进行优化。

(2)在燃烧特性方面,Xin 等[26]对掺氢天然气锅炉的燃烧进行数值模拟,结果表明,当锅炉功率恒定时,氢的掺混会增加炉膛燃烧温度、加快燃烧速度、增加水蒸气的生成,并得出燃气锅炉最优掺氢比为 24.7%(体积分数)。倪靖等[27]对掺氢燃料的爆燃特性进行研究,发现氢气的掺入可以有效促进低初始压力情况下火焰和激波的耦合过程,加速起爆;预混气的定容爆热随着掺氢比的升高而增加。

(3)在燃烧稳定性和燃烧器方面,焦琦等[28]研究了不同初始压力下天然气-氢气-空气混合气的火焰传播规律,发现掺氢天然气火焰的稳定性会随初始压力的增加而减小。成都南玻公司在玻璃熔窑中使用了掺氢天然气燃烧器进行混合气体燃烧实验,发现掺氢天然气的碳氢质量比随着掺氢比例的增加越来越小,碳颗粒析出减少,火焰明亮程度降低,辐射能力变弱[29]。

(4)在燃烧排放方面,研究者发现当氢能作为燃料时可有效降低热力发电厂的温室气体排放[30]。例如,尚娟等[31]认为,与纯天然气相比,燃烧掺氢 20%的混合气可以减少 7%的碳排放。Xin 等[26]同样发现,在掺氢天然气锅炉燃烧过程中,氢气的引入能抑制氮氧化物和烟尘的生成以及减少二氧化碳的排放。以上研究表明,氢能可以应用于热力发电厂用于燃烧发电。将氢气与天然气等可燃性气体进行混合燃烧利用,有助于减少温室气体和污染物的排放。

1.1.3 航空航天应用

随着现代经济社会的发展,航空运输界对世界各国的社会经济发展做出了重大贡献。预计到 2030 年为止,航空运输能力将以每年 5%左右的速度增长,意味需要更多驱动航空器运行的能源。目前,航空业中使用的大多数燃料都是基于化石燃料的石油商品,然而化石燃料的燃烧对环境产生极大的危害。氢气的能量密度是煤油的 2.5 倍,使用氢作为航空燃料可消除大部分温室气体排放,以及减少烟尘和硫氧化物的排放。同时,氢气的高热容和极低的动态粘度为其在高速飞行和燃烧室高温下的运行提供了卓越的冷却性能。氢能因各方面的优势,在众多清洁能源中脱颖而出,成为最有潜力的航空器的驱动能源。图 4 给出了未来氢在航空领域的应用规划。

(1)在氢燃料优势方面,Bicer 和 Dincer 等[33]对包括氢气在内有望成为航空驱动能源的燃料进行了全生命周期评价。他们发现液氢的比能量可达到 120 MJ/Kg,高于煤油、柴油、甲烷等燃料,且用氢替代传统煤油将更加环保。Brewer 等[34]从单位质量能量的角度分析,认为液氢燃料虽然单位质量能量成本会高于常规碳氢化合物,但因其

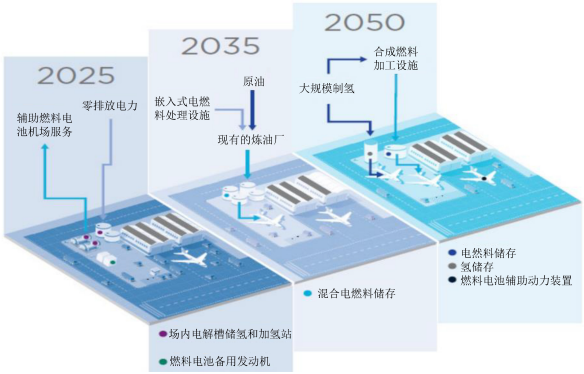


图 4　航空领域的氢技术[32]

Fig. 4　Hydrogen technology in aviation[32]

重量优势,液氢燃料飞机的效率更高,相对于煤油燃料,会更有前景,也更适合未来商业运营。此外氢燃料飞机具有更长的巡航能力。Corchero 等[35]以图波列夫 Tu-324/414 喷气飞机机型为例,研究了氢气和煤油在 BR710-48 型引擎中的燃烧特性。他们发现氢燃料飞机的比燃料消耗量为 11.273 g/(kN s),比煤油飞机低 2.8 倍。同时,氢燃料发动机的涡轮入口温度比煤油低 37 K,更低的入口温度有助于减缓发动机涡轮热应变,这有助于延长发动机寿命。

(2)在氢燃料存在的问题方面,Verstraete 等[36]评估了氢作为远程运输机燃料的潜力。他们认为,由于燃料可储存在机身内的油箱中,氢燃料运输机的机翼尺寸不再受燃料储存容量的限制。因此,氢燃料运输机可以使用面积更小的机翼,机翼面积可减少 31%。但尽管机翼较小,由于盛装液氢燃料的储罐结构复杂(图 5),体积庞大,会使机身尺寸增大而导致空气动力学效率下降,这将导致运输机整体能量利用率降低 11%。

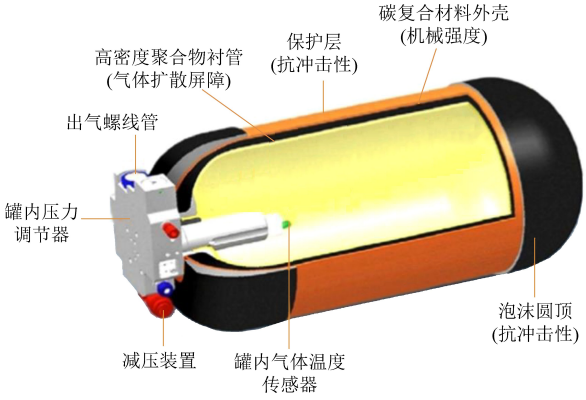


图 5　用于储存加压液化氢的复合罐[37]

Fig. 5　Composite tanks for storage of pressurized liquefied hydrogen[37]

(3)在改进航空器设计方面,Cecere 等[32]认为,除用于蒸发氢气的系统(通常氢气以液态储存在罐中)需重新设计外,还需要对燃烧室进行重新设计,以适应氢气的高火焰速度,高扩散速率和高可燃范围等物理特性,从而提高燃烧室的效率[38]。而传统燃料燃烧器,仅含有有限数量的燃料喷射喷嘴,直接应用于氢气很难做到使氢气与空气充分混合,会导致热力型氮氧化物的生成。

综上可以看出,液态氢的比能量很高,在相同发动机负载条件下,由于氢气的可燃范围更宽(相对于煤油),氢气的燃料与空气比可以做得更低,因而可以实现更稀薄空气状态下的稳燃。同时,较高的氢气火焰速度可实现较短的燃烧室尺寸设计,从而减少燃烧过程的停留时间和减缓冷却要求。但需要注意的是,当氢应用于航天器时,需对相关系统进行重新设计,同时需要考虑氢燃料体积增大带来的负面效应。

1.2　非燃烧利用方向

1.2.1　化工合成

氢气是生产氨、甲醇和各种石油产品以及其他材料和化合物的化工原料。目前,全球约 55%的氢气供应用于合成氨,10%用于甲醇的生产[39]。氨是化肥工业中最重要的化学品之一,在全球范围内被广泛生产和应用。工业上氨气的制备方法包括天然气脱硫制氨气、重质油制氨气、煤制氨气以及氢气与氮气反应制氨气,然而前三种方法生产过程繁琐复杂,且产物多包含污染气体。直接利用氢气与氮气反应制氨气是一种高效且环保的方法。典型的 Haber 制氨工艺如文献[40]报道所示。通常,氢气和氮气在制氨过程中需要高温高压和催化剂的条件,寻找制氨高效催化剂是目前氢气氨化的研究热点。

Hattori 等[41]报道了一种低温合成氨的新方法,他们使用了一种稳定的电子供体异质催化剂立方体 CaFH 和一种在低温下形成的 CaF_2 和 CaH_2 的固体溶液。该催化剂在 50 ℃下可实现从 N_2 和 H_2 气体中产生氨,并指出低温催化可归因于固体溶液中 Ca^{2+} 和 H^- 离子之间的弱离子键以及 H^- 离子位点中氢原子的快速释放。

除用作氨合成,氢气还可用于多种含碳化合物的合成。例如,氢气可以与二氧化碳反应生成低碳素含碳化合物,如甲醇、甲烷、甲酸和甲醛等。这些化合物液化后能量密度高,易于储存和运输,且爆炸性比氢小。当用作液体燃料使用,这些低碳素含

碳化合物基本上可以实现零碳排放,这使得它们除了用作化学品外,还适合用于可再生能源存储和运输的载体。由此可见,氢气在化工合成中为目标合成物提供氢源,也是重要的化工合成原料。

1.2.2 石油炼制

加氢技术在石油炼制等石化领域的应用日益广泛。加氢技术是生产清洁油品、提高产品质量的主要手段,是炼化一体化的核心。目前,除超半数用于化工合成外,全球约 25% 的氢气用于炼油厂加氢[39]。石油化工中使用的加氢工艺主要包括重油加氢裂化转化为较轻和具有较低沸点的高价值油产品、残油的加氢脱硫生产超低硫燃料、劣质柴油和汽油催化加氢转化为高辛烷值汽油以及苯加氢以生产环己烷等。

Muraza 等[42]以天然沸石和金属氧化物作为催化剂,对重油进行加氢处理,发现可明显降低重油的粘度。当然,加氢处理不仅适用于重油和沥青,也适用于对具有高氧含量的长烃链进行改质。PavelŠimáček 等[43]评估了工业 $NiMo/Al_2O_3$ 催化剂对菜籽油加氢处理所获烃基生物柴油的性质。他们发现,菜籽油加氢产物主要由正十七烷和正十八烷以及低浓度的正烷烃和异烷烃组成。进一步地,他们将 5%~30% 质量分数的加氢菜籽油与柴油混合,发现混合燃料的性能与纯矿物柴油相当。Guzman 等人[44]研究了在 4~9 MPa 氢气压力下,通过工业氧化铝催化剂对棕榈油的加氢特性。发现在较低的氢气压力下,会发生部分加氢脱氧反应,并形成如 C16-C18 醇的中间体,进一步提高氢压有利于加氢脱氧反应的完成。

由此可见,在石油炼制过程中加氢,不仅可以提升石油炼制产品的质量,还可以提高石油资源的综合利用率。目前,我国石油进口多以高硫石油为主,近年来随着清洁油品指标的发布和实施,多数企业都采用加氢工艺对油品进行精制,而加氢处理是最为有效的手段。

1.2.3 冶金工业

在钢铁等冶金行业中,焦炭是最常用的还原剂。但是,焦炭在炼钢还原过程中会产生大量的碳排放和有害气体。据报道,钢铁冶金行业是我国第二大碳排放源,在“低碳”背景下,传统焦炭炼钢显然不能适应时代需求。采用氢气代替焦炭作为还原剂,炼钢产物仅以水作为副产物,将显著减少碳的排放,促进冶金行业的低碳清洁转变[45]。超低 CO_2 炼钢技术是由 15 个欧洲国家和 48 家企业联合发起的项目,其技术路线图如图 6 所示,旨在利用氢还原炼钢,实现 CO_2 减排至少 50%[46]。Liu 等[47]综述了氢气在高炉生产、直接还原铁生产和熔融还原铁生产过程中的应用。他们认为,目前氢气在钢铁工业中的应用大致可分为两个方面:①作为还原氧化铁的还原剂,主要涉及高炉生产工艺和直接铁还原工艺;②作为加热用燃料,包括辅助烧结生产、球团生产和钢包炉加热等。氢气还原氧化铁的相图如图 6 所示。当高炉中喷吹富氢气体时,混合气体的密度和粘度低,压降小,气体与炉料的热交换加快,有利于提高高炉煤气的热利用率。同时,氢气还原铁氧化物时,氢气的扩散能力是焦炭氧化产物 CO 的 3.74 倍,使得氢气可快速在铁矿石内部的多孔结构中实现界面传递。Agrawal 等人[48]综述了镍冶炼的还原过程,包括还原机制、还原速率以及相关动力学。作者发现,氢气作为还原气体可有效改善反应动力学、增大还原速率,并发现氢还原的吸热能力明显小于碳还原的吸热能力,有助于改善高炉的热平衡。因此,氢在替代传统焦炭用作冶金行业还原剂中极具优势。

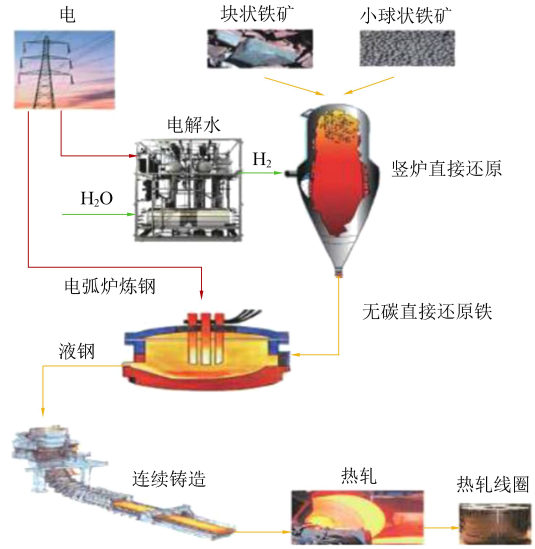


图 6 氢炼钢技术路线图[46]

Fig. 6 Technology roadmap for hydrogen steelmaking[46]

2 氢安全

2.1 物理风险

由氢的物理性质可知,氢气是目前自然界中分子量最小和最轻的气体,比空气轻 14 倍,且无色无味。氢独特的物理性质可能引发以下危险:(1)低温灼烧:氢能通常以液氢的状态运输、储存和应用。然而,液化氢是一个能量密集型的介质。由于液氢极低的温度,处理稍有不慎则会发生低

温灼伤的风险。(2)窒息风险:当氢气置换氧气,空间里的氧气浓度若低于19%,则会发生窒息风险。(3)设备失效:在氢气的运输、储存和使用过程中,用于盛装氢气的容器由于长时间与氢接触,氢原子会向容器材料扩散并削弱材料的机械完整性,使其内部发生起泡,进而使容器发生脆化现象,降低金属容器的强度和产生裂纹或缝隙。严重的情况会导致氢气泄漏,引发着火爆炸等风险。

2.2 化学风险

氢的化学性质:常温下氢的化学性质不活泼,但在高温下,尤其是与氧气混合被点燃后会产生巨大的能量。氢在空气中具有极高的燃爆浓度范围(4%~75%)和最小点火能量(0.017 mJ),同时具有极快的火焰传播速率[39]。在氢的运输、存储和使用中,一旦发生了氢气泄漏,在有氧气或其他氧化性物质存在的情况下,只需极低的点火能量就会发生大范围的爆炸,释放出大量能量和冲击波。另一方面,氢火焰前端会以亚音速声波的形式穿过可燃物。与爆燃相比,氢爆炸造成伤害和破坏更大。

3 氢能应用挑战与展望

3.1 燃烧利用领域

由前述可知,氢能在燃烧方向的应用主要分为两大类,;二是氢气与氧气在燃料电池体系下,发生电化学反应,释放出化学能;一是氢能作为燃料与氧气发生燃烧反应释放出热能,直接应用在热电厂或大型设备发动机的驱动中。二者对比可见,氢的电化学氧化释放的能量要远高于其在空气中燃烧所释放的能量。未来,氢能在燃烧利用领域需关注的重点有:

(1)在氢燃料电池方面,其结构有待进一步优化。目前燃料电池中的氢气和氧气多依靠一层薄的物理聚合物膜隔开,结合氢的物理化学性质可知,一旦发生穿透和泄漏将产生极大风险。未来,氢燃料电池需在结构安全设计方面继续开展研究。(2)在燃氢锅炉方面,目前专门针对纯氢燃烧器的开发研究相对较少,现有研究多集中于掺氢天然气燃烧器的优化设计;有关掺氢燃烧及其污染排放特性,现有研究多采用微小燃烧器、内燃式发动机或大气式燃烧器作为试验装置,工业级燃烧应用鲜有报道。(3)在航空器应用方面,目前氢燃料存储装置体积较大,氢极低的体积能量密度导致占用较多珍贵的航空器物理空间。未来,需要对航空器储能部件进一步设计与优化,同时开发氢与其他航空燃料混燃技术,以提高氢气的航空适用性。

3.2 非燃烧利用领域

在非燃烧领域,氢气的作用可以总结为用作化工原料以及还原剂。在化工合成方面,当将氢作为原料时,需考虑合成成本以及催化剂的使用寿命。未来氢源将在“蓝氢”“绿氢”替代使用方面取得突破。在石油炼制和冶金方面,虽然氢气可以充当很好的还原剂,但在还原过程中高效催化剂的选取仍是一个难题。同时,还需关注副产物水的生成对产品的影响。未来需开发适用于石油炼制、冶金工业的高效氢还原催化剂,并在催化剂循环寿命上取得突破。

3.3 氢的计量

除上述燃烧及非燃烧领域应用外,氢精准计量也是未来氢能应用发展亟需解决的难题。以燃料电池为例,随着燃料电池汽车在我国的大量发展和推广,加氢站的建设正在稳步推进。加氢站中加氢器作为重要的贸易结算工具,其准确计量将直接影响消费者的基本权益,因此需保证加氢器的强制检定。加氢器的精准计量和量值溯源是当前研究的热点之一。目前加氢器的质量流量范围为0.1~3.6 kg/min,允许误差为±2.5%[49]。但随着装备技术的发展以及民生计量的监督所需,传统计量标准以不能满足未来氢大规模应用需求,特别是在燃料电池汽车领域。随着氢能相关技术产业的快速发展,进一步提高加氢器溯源标准装置的网络化和智能化,进一步提高检定精度,为未来加氢器计量准确度等级的提高提供溯源支撑。

4 结 论

基于碳中和的背景,本文详细综合阐述了氢能在燃烧和非燃烧领域中的应用。在燃烧领域,氢气可以作为燃料应用于燃料电池、热力发电厂和航空器的驱动燃料中。相较于其他燃料,氢气具有环境友好性,耐用性强等特点。氢的电化学氧化释放的能量要远高于其在空气中燃烧所释放的能量。在非燃烧领域,氢可作为化工合成的原料,也可作为还原剂应用于石油炼制和冶金等工业。

在燃烧应用方面,未来燃料电池结构需进一步优化,对掺氢天然气燃烧器的设计以及掺氢燃

烧的大型化需开展研究,同时需开发氢与其他航空燃料混燃技术,以提高氢能的航空适用性。在非燃烧应用方面,当以氢作为原料利用时,“蓝氢”“绿氢”的利用将有助于降低应用成本,同时还原剂使用时,需考虑高效氢还原催化剂的寿命。当然,无论是燃烧还是非燃烧应用,均需格外注意氢安全。未来需开发出更完善的储氢和运输系统,同时提高氢的检定精度、提高加氢器溯源标准装置的网络化和智能化,以适应氢更为广阔的应用前景,最终实现“双碳”目标。

参考文献(References):

[1] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, et al. Hydrogen energy, economy, and storage: Review and recommendation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15072-15086.

[2] YUE M, LAMBERT H, PAHON E, et al. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2021, 146: 111180.

[3] PARRA D, VALVERDE L, PINO F J, et al. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2019, 101: 279-294.

[4] VAN HOECKE L, LAFFINEUR L, CAMPE R, et al. Challenges in the use of hydrogen for maritime applications [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(2): 815-843.

[5] THOMAS J M, EDWARDS P P, DOBSON P J, et al. Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 51: 405-415.

[6] KAYA K, HAMES Y. Two new control strategies: For hydrogen fuel saving and extend the life cycle in the hydrogen fuel cell vehicles [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(34): 18967-18980.

[7] FAN L, TU Z, CHAN S H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review [J]. Energy Reports, 2021, 7: 8421-8446.

[8] MANOHARAN Y, HOSSEINI S E, BUTLER B, et al. Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect [J]. Applied Sciences, 2019, 9(11): 2296.

[9] FELSEGHI R-A, CARCADEA E, RABOACA M S, et al. Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications [J]. Energies, 2019, 12(23): 4593.

[10] MEKHILEF S, SAIDUR R, SAFARI A. Comparative study of different fuel cell technologies [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(1): 981-989.

[11] TANç B, ARAT H T, BALTACıO LU E, et al. Overview of the next quarter century vision of hydrogen fuel cell electric vehicles [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(20): 10120-10128.

[12] HWANG J-J, KUO J-K, WU W, et al. Lifecycle performance assessment of fuel cell/battery electric vehicles [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(8): 3433-3446.

[13] SHUSHENG X, QIUJIE S, BAOSHENG G, et al. Research and development of on-board hydrogen-producing fuel cell vehicles [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(35): 17844-17857.

[14] NONOBE Y. Development of the fuel cell vehicle mirai [J]. IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 2017, 12(1): 5-9.

[15] VAN BIERT L, GODJEVAC M, VISSER K, et al. A review of fuel cell systems for maritime applications [J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 345-364.

[16] EVRIN R A, DINCER I. Thermodynamic analysis and assessment of an integrated hydrogen fuel cell system for ships [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6919-6928.

[17] ROTTMAYER M, MILLER R. Fuel cell hybrid power system development for extended endurance SUAS applications [M]. AIAA Centennial of Naval Aviation Forum "100 Years of Achievement and Progress", 2011: 1-3.

[18] SWIDER-LYONS K, STROMAN R, PAGE G, et al. Hydrogen fule cell propulsion for long endurance Small UVAs [M]. AIAA Centennial of Naval Aviation Forum "100 Years of Achievement and Progress", 2011: 1-8.

[19] BRADLEY T H, MOFFITT B A, MAVRIS D N, et al. Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 793-801.

[20] MARTIN A, AGNOLETTI M-F, BRANGIER E. Users in the design of Hydrogen Energy Systems: A systematic review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(21): 11889-11900.

[21] 叶科尼. 角管式燃氢气锅炉的开发设计 [J]. 工业锅炉, 2016, 2: 19-22.
YE Keni. Design of one corner-tube pure hydrogen-fired boiler [J]. Industrial Boilers, 2016, 2: 19-22.

[22] 张希哲. 亚洲首台卧式氢气锅炉运行总结 [J]. 山东化工, 2020, 49(18): 117-118.

[23] PAREEK A, DOM R, GUPTA J, et al. Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects [J]. Materials Science for Energy Technologies, 2020, 3: 319-327.

[24] OZTURK M, DINCER I. A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(62): 31511-31522.

[25] SCHIRO F, STOPPATO A, BENATO A. Modelling and analyzing the impact of hydrogen enriched natural gas on domestic gas boilers in a decarbonization perspective [J]. Carbon Resources Conversion, 2020, 3: 122-129.

[26] XIN Y, WANG K, ZHANG Y, et al. Numerical simulation of combustion of natural gas mixed with hydrogen in gas boilers

[J]. Energies, 2021, 14(21): 6883.

[27] 倪靖, 潘剑锋, 姜超, 等. 掺氢比对甲烷-氧气爆轰特性的影响 [J]. 爆炸与冲击, 2020, 40(4): 25-33.
NI Jing, Pan Jianfeng, JIANG Chao, et al. Effects of hydrogen-blending ratio on detonation characteristics of premixed methane-oxygen gas [J]. Explosion and Shock Waves, 2020, 40(4): 25-33.

[28] 焦琦, 苗海燕, 黄潜, 等. 初始压力对天然气-氢气-空气混合气火焰传播特性的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2009, 015(4): 374-380.
JIAO Qi, MIAO Haiyan, HUANG Qian, et al. Influence of initial pressure on flame propagation characteristics of natural gas-hydrgen air mixture [J]. Journal of Combustion Science and Technology, , 2009, 015(4): 374-380.

[29] 贺有乐. 玻璃工业中天然气掺氢技术 [J]. 玻璃, 2022, 49(7): 40-44.
HE Youle. Technology of the mixture of natural gas and hydrogen in glass industry [J]. Glass, 2022, 49(7): 40-44.

[30] DODDS P E, STAFFELL I, HAWKES A D, et al. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(5): 2065-2083.

[31] 尚娟, 鲁仰辉, 郑津洋, 等. 掺氢天然气管道输送研究进展和挑战 [J]. 化工进展, 2021, 40(10): 5499-5505.
SHANG Juan, LU Yanghui, ZHENG Jinyang, et al. Research status-in-situ and key challenges in pipeline transportation of hydrogen-natural gas mixtures [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(10): 5499-5505.

[32] CECERE D, GIACOMAZZI E, INGENITO A. A review on hydrogen industrial aerospace applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20): 10731-10747.

[33] BICER Y, DINCER I. Life cycle evaluation of hydrogen and other potential fuels for aircrafts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(16): 10722-10738.

[34] BREWER G D. The prospects for liquid hydrogen fueled aircraft [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1982, 7(1): 21-41.

[35] CORCHERO G, MONTAñéS J L. An approach to the use of hydrogen for commercial aircraft engines [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2005, 219(1): 35-44.

[36] VERSTRAETE D. Long range transport aircraft using hydrogen fuel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(34): 14824-14831.

[37] BAROUTAJI A, WILBERFORCE T, RAMADAN M, et al. Comprehensive investigation on hydrogen and fuel cell technology in the aviation and aerospace sectors [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2019, 106: 31-40.

[38] CECERE D, INGENITO A, GIACOMAZZI E, et al. Hydrogen/air supersonic combustion for future hypersonic vehicles [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11969-11984.

[39] KOVAČ A, PARANOS M, MARCIUŠ D. Hydrogen in energy transition: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(16): 10016-10035.

[40] OKOLIE J A, PATRA B R, MUKHERJEE A, et al. Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(13): 8885-8905.

[41] HATTORI M, IIJIMA S, NAKAO T, et al. Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50 ℃ [J]. Nature communications, 2020, 11(1): 2001.

[42] MURAZA O. Hydrous pyrolysis of heavy oil using solid acid minerals for viscosity reduction [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 114: 1-10.

[43] ŠIMáČEK P, KUBIČKA D, ŠEBOR G, et al. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil [J]. Fuel, 2010, 89(3): 611-615.

[44] GUZMAN A, TORRES J E, PRADA L P, et al. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale [J]. Catalysis Today, 2010, 156(1): 38-43.

[45] SPREITZER D, SCHENK J. Reduction of iron oxides with hydrogen—A review [J]. Steel Research International, 2019, 90(10): 1900108.

[46] TANG J, CHU M-S, LI F, et al. Development and progress on hydrogen metallurgy [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(6): 713-723.

[47] LIU W, ZUO H, WANG J, et al. The production and application of hydrogen in steel industry [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(17): 10548-10569.

[48] AGRAWAL A, KUMAR V, PANDEY B D, et al. A comprehensive review on the hydro metallurgical process for the production of nickel and copper powders by hydrogen reduction [J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(4): 879-892.

[49] 熊茂涛, 陈钟, 宁何. 加氢机计量溯源探讨 [J]. 工业计量, 2021, 31(5): 0-1.