

浆氢技术研究进展

陈树军^{1,2}, 王可成¹, 付越^{3*}, 张琳¹

1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 青岛 266580

2. 青岛市化石能源高效清洁利用工程研究中心, 青岛 266580

3. 中国石油大学(华东)新能源学院, 青岛 266580

摘要 浆氢作为低温浆态推进剂具有良好的能量密度和流动特性, 被认为是未来火箭的重要燃料和中子源冷却剂, 但是浆氢在管道中复杂的固液两相流动机理以及制备技术限制了其应用领域的发展。因此归纳了浆氢研究的发展脉络, 综述了浆氢的热物理性质、制备及测量方法、流动传热特性等关键问题, 比较了不同制备方法的原理及优劣势, 概括了输送中管道压降和传热机理, 重点分析浆氢在输送中存在的沉降分层、漏热振荡等应用问题, 并探讨了浆氢技术未来的发展趋势, 以推动浆氢在航天领域的工程化应用。

关键词 浆氢; 热物理性质; 制备方法; 测量技术; 流动传热特性

全球应对气候变化的关注与行动持续增加, 氢能已经是未来国家能源体系的重要组成部分^[1], 浆氢作为低温浆态推进剂凭借其高效的性能优势, 成为未来航空航天领域的重要燃料补给。作为过冷状态下的浆体, 在制备、输送、储存时需要维持极低的工艺温度, 同时漏热会影响制备颗粒的大小、形状以及流动的状态, 输送时对管道夹层的真空度要求很高, 这些因素共同导致浆氢的实际应用较为困难。准确了解浆氢的物理性质, 掌握低温浆体制备、输送、储存中的特性规律, 是浆氢能否大规模应用的前提。

有研究人员在 20 世纪 60 年代就指出过冷状态下, 固相分数为 50% 的浆氢在密度和热容方面均有 15% 的提升^[2], 同时固氢颗粒的加入可以减少液氢在储罐内的蒸发量; 在相同质量下浆氢对比液氢可以增加 40% 的有效负荷, 并减轻自身的设备重量; 在得到理论依据的支撑后, 美国航空航天局 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 利用冻结-融化法可以大规模制备 800 加仑 (1 加仑 \approx 3.8 L) 的浆氢, 主要用于太空运输系统 (space transportation system, STS) 的燃料, 并且测试了浆氢的输送和储存特性等, 形成了完整的技术

收稿日期: 2024-07-04; 修回日期: 2024-07-17

作者简介: 陈树军, 教授, 研究方向为浆氢输送及吸附技术在氢能领域的应用, 电子信箱: shujunchenfu@126.com; 付越 (通信作者), 高级实验师, 研究方向为浆氢输送及吸附技术在氢能领域的应用, 电子信箱: fuyuefy@126.com

引用格式: 陈树军, 王可成, 付越, 等. 浆氢技术研究进展[J]. 科技导报, 2024, 42(15): 49-57; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.07.00780

链条^[3-5]。但是对于输送中的固液特性以及阻力特性等细节没有进行深入研究,例如,浆氢在管内的压降减阻和传热削弱机理未得到解释;因此学者 Sindt^[6]首先在内径为 16.6 mm 的管道中研究了浆氢的颗粒沉降和压降特性,研究发现在高雷诺数和 15% 固相分数的情况下,浆氢在管道中的压降低于液氢,出现压降减损效应;Matsuo^[7]对低温浆体的传热性能进行研究,并发现在 14 mm 内径的加热管段中,浆氢在低雷诺数下的传热性能对比液氢有明显的削弱效应;此外学者 Takakoshi^[8]通过粒子图像测速法 (particle image velocimetry, PIV) 的可视化观察手段,测量浆体流动过程中的管道横截面颗粒速度分布,研究发现近壁区的颗粒速度明显小于主流区的速度,整体形成抛物线的速度分布情况;Ohira 等^[9-12]通过改变管道的结构形式和尺寸,对浆体流动特性进行实验研究,并验证了不同工况下的减损效应。

目前浆氢的技术研究形成了完整的体系,其主要研究方向为浆体制备、浆体密度流量测量和管道输送特性等,并且随着计算机技术的发展,近年来数值模拟成为研究低温固液两相流的重要手段,并且研究重心转移到制备方法的创新以及短距离管道的数值仿真。谢福寿等^[13]提出了微正压氢气直接液化和抽空减压降温的新型制备方法,成功在国内制备出浆氢,随后基于双喷射雾化的方法优化制备工艺,制备出约 50 L 的浆氢;夏斯琦等^[14]通过数值模拟分析不同固相体积分数、漏热量、粒径下的浆氢贮存情况,总结出浆氢在贮存时的颗粒沉积行为规律,完善了浆氢制备后的储存工艺,同时丰富了固-液两相流的理论。本文从浆氢的热物理特性、制备方法、测量技术和流动传热特性等方面综述浆氢技术进展,并提出未来发展的建议。

1 浆氢的热物理性质

浆氢相较于饱和状态下的液氢有明显的热力学性能改进,主要表现在增加密度、单位能量、单位显冷量以及降低汽化压力等方面^[15]。固氢颗粒的存在使得浆氢密度比液氢高约 15%,比热容和焓值

分别降低 13% 和 85%,汽化压力能从 101.33 kPa 降低至 7.066 kPa^[16],因此浆氢的储存时间比液氢长;浆氢的热导率和黏度随温度、压力和固相体积分数的变化而变化,这是由于固相颗粒的存在阻碍了热量在浆氢中的传递,降低热导率;同时固相颗粒与液相之间的相互作用增强,导致黏度升高;浆氢相比于液氢的表面张力略微降低,这有利于提高浆氢的流动性,但同时也会促进输送中气泡的生成和长大,因此在输送中要严格控制系统的温度和压力参数。在管道的漏热进入时,会优先被固氢颗粒吸收,从而减少液氢吸收的热量,缓解液氢汽化程度。

根据 Baik 等^[17]的研究,使用浆氢作为燃料时,当液氢密度增加 8%,液氧密度增加 10% 时,火箭的总质量可以减少约 20%,因为贮箱气枕的操作压力减少,降低了铝-锂合金贮箱、发动机等复合结构的重量和绝热要求;同时外界摩擦热会导致液氢汽化,此时产生的气氢必须排放,使用浆氢可在一定程度上减少排气次数,从而简化排气装置,降低了 11% 的火箭起飞成本;若使用 50% 固相体积分数的浆氢,有效负荷则可提升 40%。正因为浆氢的优良性能,美国芝加哥科学应用公司设想浆氢可以作为核火箭工质,并计划该工质可以应用到国家空天飞机 NASP-X30 的高速推进燃料中,预计起飞重量也可降低 30% 左右。浆氢中存在正仲氢的转化,因此需要利用铁基、铬基、纳米晶、纳米银和活性炭等催化剂加入氢液化流程^[18-19],并采用多级催化使得液氢的仲氢含量达到 99.8%,这样可以有效避免正仲氢转化热导致液氢的汽化,以仲氢的性质代替浆氢整体的性质进行物性计算和数值研究,获得最佳的工程输送参数。

浆氢在制备完成后,整体呈现絮状结构,并且外界的热量进入会导致固体颗粒发生凝聚、破碎、分离等老化现象,此时颗粒聚集成密度较大的球状,在输送过程中加剧与管壁的摩擦,导致输送能耗增大;此时可以设置导管式螺旋桨在制备完成后匀速搅拌,实现浆体的均匀混合;或通过过滤上层液氢并保留固氢颗粒进行加浓处理^[20];并且为了使浆氢能顺利像常规浆体一样可以通过管道运输,一般要求制备加浓度在 50% 以内;在浆氢首次进

入管道时,巨大的冷量接触管壁时会发生震荡,此时要进行管线预冷处理,从而降低压力表、阀杆间隙、安全阀、虹吸管之间的压力,避免引起管道的波动和高热量传递,以保证输送时的管线安全^[21]。

2 浆氢制备方法及其测量技术

低温浆体的制备需要配合严谨的工艺和精确的测量,得到尺寸适中的固态颗粒,并保持浆体具有一定的流动性。目前的制备方法主要分为抽空法、喷淋法和冷却法。制备完成后需要进行密度和流量测量以确保浆体合格,主要方法包括衰减法、声速法、微波法和电容法。

2.1 常规制备方法

抽空法是目前制备低温浆体最常见、最直接的方法^[22],其形式分为连续抽空和冻结—融化法,后者可以通过改变真空泵的抽速、冻结—融化的时间间隔等条件来降低储罐压力,从而形成漂浮在液体上的固体层,同时会在制备杜瓦侧边添加可视窗,观察固态层的生成情况,并设置螺旋桨搅拌来控制颗粒的大小与形状,最终得到0.5~0.7 mm直径透明针叶状的固体颗粒,图1为装置示意图。相较于其他方法成本低廉,且能耗比仅为28 Wh,适用于小规模实验室的制备需求。然而冻结—融化法是

间歇性抽空,这也导致制备时间周期长,从而影响工业生产的效率;并且抽空法制备的颗粒尺寸普遍较大、形状不规则,若装置存在冷量损失、空气漏热等安全隐患问题,浆体的制备效果会进一步下降。

喷淋法的基本原理是利用焦耳-汤普森效应,通过将冷却的液体高速喷射进入真空容器中,使液体迅速膨胀并形成固体颗粒。随后,这些固体颗粒与原液体混合,形成液—固混合物浆体,其装置见图2。喷淋法的关键步骤是高速喷射液体的阶段,在此过程中,通过设计喷嘴、调整系统压力参数以及控制液体的膨胀过程,可以调节颗粒的形状和大小。然而固体颗粒有时会堵塞喷嘴射流,导致浆体制备效果变差,甚至出现装置故障等危险,因此喷淋法在实际应用中的比例逐步降低。

冷却法则能实现连续性、大规模生产低温浆体^[23],原理是利用低温流体对液相冷却,此时液相中会产生固态层,然后通过螺旋装置将固态层搅拌形成透明薄板壳状的颗粒^[24],其粒径可以达到0.1~0.5 mm,相较于抽空法更为精细。但通常使用的低温流体如液氢冷却耗能较大,尽管间接冷却法能够实现连续生产低温浆体,但该方法需要高度精密的螺旋装置,并且螺旋钻的设计也需要考虑颗粒堵塞问题,其制备质量和效率受到装置工艺的制约,目前的制备水平仍需要进一步升级优化。

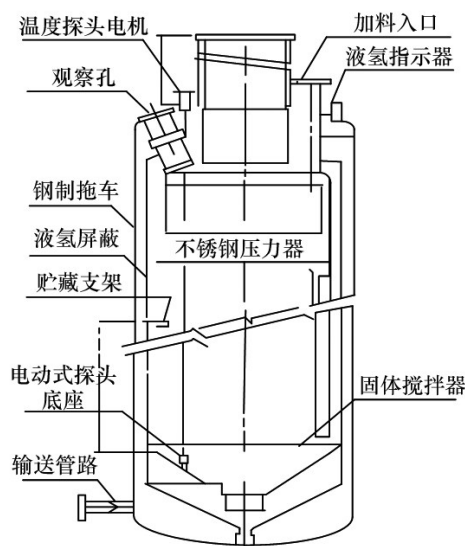


图1 冻结—融化法装置示意

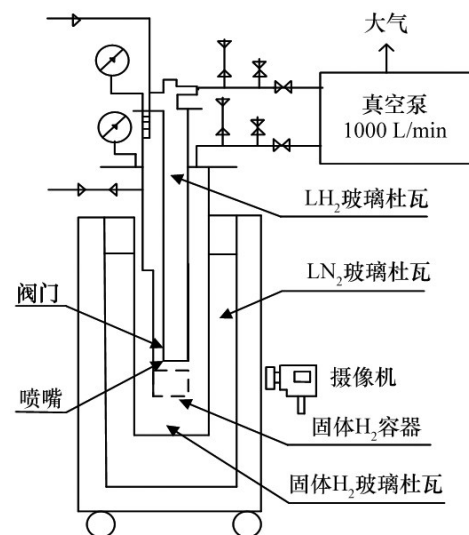


图2 喷淋法装置示意

2.2 改进浆体制备方法

冻结—融化法的制备时间较长,在短时间内无法大批量生产,因此,Waynert^[25]提出了一种利用磁制冷与蒸气压缩式制冷循环的理论,用逆卡诺循环的方式提高了单位制冷效率,在2天内能生产出5000加仑的浆体,提高了制备的效率;同时为了简化冻结—融化法的制备装置,Kawamura等^[26]只通过真空泵抽空低温槽体,使液氮蒸发并降低环境温度,形成大小均匀的固态颗粒,通过简易的操作装置实现了浆氮的制备。浆氢的制备温度比浆氮更低,搅拌器或切削器等动力设备产生的漏热会严重影响颗粒生成的状态,因此,张春伟等^[27]提出双喷射雾化的新型浆氢制备方法,如图3所示,颗粒的尺寸形状只由喷嘴控制,减少了颗粒与器械接触产生的负面影响,可以在一定程度上避免漏热的发生。在

传统的制备方法中,液氢的供应难度较大,即使从其他场所购买液氢也无法运输到试验场地,针对此问题谢福寿等^[13]提出将氢气在现场微正压液化,然后进行抽真空减压制备浆氢的方案,如图4所示,有效避免了液氢在运输过程中的蒸发问题,提高制备效率。

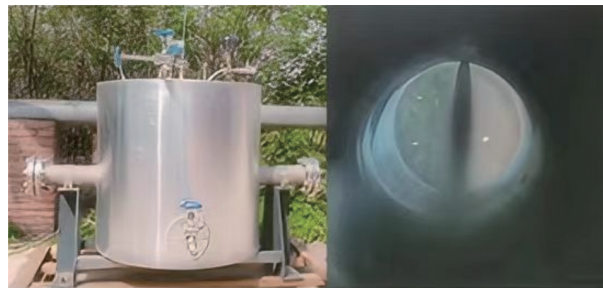


图3 浆氢喷射雾化实验

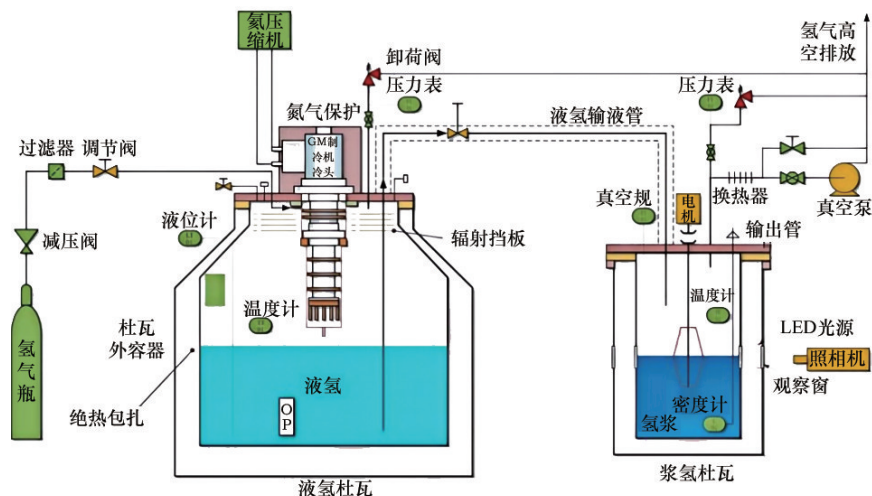


图4 浆氢制备可视化试验平台的系统流程图

目前能实现大规模制备低温浆体的机构有NASA肯尼迪航天中心、欧洲航天局(ESA)、日本航空航天机构(JAXA)等^[28],应用方向大多为航空航天的燃料补给,其中NASA^[29]利用热交换器集成制冷和储存(Integrated Refrigeration and Storage, IRAS)产生的冷氢直接与液态氢耦合的方法,可以产生最小化的热阻来加速氢和制冷剂之间的热传递,并在3个液位下(46%、67%、100%)进行致密化并大规模生产浆氢,并总结得到制备时间与液氢初始质量的非线性关系,有效解决冷量输入与耗散的

难题,提高了换热效率。目前国内还没有大规模应用浆氢的案例,只进行了小规模实验室制备。

2.3 测量技术

浆氢中的固态颗粒可以明显影响输送中的流动传热特性,因此,需要准确测量出固相在液相中的质量分数,这是低温浆体研究中的重要课题。目前常用的测量技术方法主要有电容法、微波法、 γ 射线法、光学法和超声波法等。电容法和微波法因其结构简单、成本低廉、响应速度快等优点,在测量密度和流量中广泛使用。其原理是通过物质电容

以及介电常数的变化,可以精确测量出两相所占比例,误差在0.5%以内。但电容法也存在抗干扰能力差、寄生电容大等缺点。为了改进这些问题,江芋叶^[30]采用整体屏蔽法进行优化,即测量系统中使用一个屏蔽壳包裹,以此来提升线路的抗干扰能力,并缩短测量线路长度,以降低寄生电容,这样可显著提高密度计的性能。微波法测量时,传统的波导管天线内会含有少量浆体,在引入微波时会出现2%左右的计量偏差。针对这一问题,Ohria^[22]采用片状天线与低温同轴电缆外层相连的方式来引导微波,并且利用聚亚胺酯泡沫来吸收装置内壁反射的微波,此种方法消除了传统结构中的主要误差来源,并提高微波法的测量精度。Ellerbruch^[31]最早开发出一种多普勒流量计用于固液两相流的测量中,但设计结构的缺陷导致误差在10%左右。Ohria在原有的基础上安装了开环式电容器,通过相互间的输出信号建立函数关系,可以准确得到管内浆体的流动密度与速度,大大提升了测量的精度。近年来 γ 射线法作为一种非接触式智能测量技术逐渐应用于浆体领域,但容易受到放射性物质的干扰,效果并不理想。光学浓度计、超声波测量技术凭借非入侵、精度高、环保等优势已经在浆体密度测量中得到应用^[32],但浆体中的声波和光信号容易受到介质组分、粒径、温度等因素的影响,导致信号无法通过高浓度下的浆体,需要进一步优化技术。

3 浆氢管道输送技术

浆氢在制备完成后,需要通过管道输送至火箭、航天器的储罐中,获得浆氢在管道输送中的流动以及传热特性是至关重要的。目前研究主要从实验和数值模拟两方面进行探讨,实验研究侧重于流型和流动压力损失等宏观方面,而数值模拟能够克服技术上的限制,揭示流速、固相分数、管径、粒径等因素对颗粒沉淀、压降减损效应的影响机理,具体体现在以下几个方面。

3.1 流型及转变因素

在浆氢输送过程中,固相颗粒在液相中受到多种作用力的影响,包括重力、曳力及升力、湍流色散

力等,这些作用力共同导致了固相颗粒在管道横截面上的体积分数和速度分布的不均匀。因此,浆氢在管道中表现出4种不同流型^[33]:均质流型、非均质流型、移动床流型和稳定床流型,移动床流型与稳定床流型会出现颗粒聚集的现象,而均质流型和非均质流型固相均匀分散,类似纯液相流动。这些不同的流型对应着不同的管道摩擦系数,影响着管输能量损耗的大小。通常情况下,当浆体中固相分数不超过50%时,可以将其视为牛顿流体。此时,可以通过计算浆体的雷诺数来区分层流和紊流区域,以进一步判断浆体的流型。

从微观角度来看,固体颗粒的粒径影响液相的紊流活动,粒径越大,形成不均匀流动的概率越大^[34]。当浆体流型处于临界点时,肉眼难以分辨,为了判别均质流和非均质流,引入了悬浮速度 U_{susp} 关系式来判断均质流和非均质流的转变速度,王武超、陈柏文、肖之敏等^[35-37]基于油浆和泥沙引入了沉降速度关系式 U_{dep} ,用于区分非均质流型与推移床流型。这2个关系式均与颗粒大小,浆体流速,管径及固、液两相的性质有关,可当作经验公式预测相应转变速度。

实际管道输送中,浆氢在不同流型下的能量损耗差异较大,且固相颗粒粒径较大导致均质流形成条件苛刻。因此,需探究不同工况下浆氢的流型特点和转变规律,建立流型与能耗之间的定量关系,为选择最佳流型提供依据。同时优化浆氢制备工艺,通过调整固相颗粒的粒径分布、浓度,以及液相的黏度等参数,促进均质流的形成降低能量损耗,依靠电容式、超声波等非接触式方法流型监测技术,实现对浆体流型的实时预测。

3.2 管道流动传热的减阻效应研究

在浆氢管道输送中存在湍流减阻效应,最早发现此现象的学者是Sindt^[6],通过研究浆氢在直径为16.6 mm的绝热管道中的流动,发现在高雷诺数下且固相分数小于35%时,浆氢小于三相点液氢的压降,证明了减阻效应的存在。在常温浆体的研究中,天然气浆体水合物(NGH)也存在湍流减阻的效应^[38],与流速、管径、固体颗粒以及浆体性质有关。乙醇浆体流动压降随固相分数和流速的变化,

呈非线性比例,且高流速和低固相分数时压降增长斜率更小,损耗更少。虽然这种效应由于实验工况的差异在不同文献中的结论不尽相同,但总体来看始终保持着减阻的特性。

Ohira等^[9]研究了不同流速、固相质量分数下的浆氮,并且在不同类型的管道流动中均发现,浆氮的传热性能相较于液氮均有所降低。随后采用了直径为25.4 mm的不锈钢制成的圆形平板作为传热表面,并施加了不同角度下的外界热通量来验证浆氮沸腾传热特性,研究结果显示,在高热流密度区域,浆氮的换热系数相比正常沸点压力下的液氮低了约50%。这证明了液相中的颗粒因聚集效果抑制了近壁面的湍流扩散和湍动能,从而削弱了热量向中心区域的扩散,理论上低温浆体输送能够减少与外界的换热量,降低能量损耗。

在浆氮管道输送的研究中,浆氮湍流减阻效应的机理尚未完全阐明,且目前对于颗粒特性和传热性能之间的定量关系认识还不够深入。后续应着重研究管道摩擦系数与浆体雷诺数的关系,分析液态与固态在黏性底层的作用力,从而建立更加普适的理论模型;并开展工程尺度的浆氮管道输送,分析实验室与实际应用中的差异性因素,并优化改进Prandtl-Karman经验关系式在浆氮的应用;实现浆氮管道输送过程中的监测,确保输送过程的安全、高效。

3.3 输送参数对浆体流动传热的影响

通过数值模拟可以研究管内流动关键参数对阻力和传热性能的影响。在相同固相分数下,不同流速会显著改变颗粒的沉降特性^[9]:低流速下,液相的湍流分散效应为主导,固体颗粒因密度差异倾向于在管底聚集形成移动床流型;随着流速增加,流型逐渐转变成非均质和均质流,颗粒分布更加均匀,抵消了密度差异带来的沉降效应。

在不同固相分数的流动下,高浓度颗粒聚集抑制了液相的对流传热,减弱了浆氮的传热性能。此外,黏性层内颗粒浓度的分布受颗粒尺寸与壁面交互作用的影响,因此,颗粒直径与管道直径是影响浆体流动和传热的关键因素^[40]。随着管道直径增大,固相分布的不均匀性逐渐增加;浆氮的压降随

颗粒尺寸增大而增大,小粒径的颗粒在液相中分布更加均匀,因此,采用小粒径的浆氮能够更有效地防止液氮的汽化,产生更小的压降。

管道几何形状对浆氮流动传热特性的影响以及微重力等特殊环境^[41]下浆氮输送特性的研究还不够深入,难以针对性地设计输送管道,并满足航天等领域的应用需求。后续应通过耦合输送参数、管道几何参数以及特殊环境因素建立相应模型,优化输送管道,如螺纹管间距、弯管角度等几何形状和尺寸,促进研究成果向工程应用的转化,以此不断提升浆氮输送技术的成熟度和可靠性。

3.4 浆氮输送中漏热及低压分层问题

在浆氮输送过程中,漏热会导致浆氮温度升高,加剧液氮汽化,引发气液两相流动,进而产生流动不稳定和管道振荡等问题,严重威胁输送安全和效率。德国宇航中心(DLR)曾开展了系统的实验研究,设计搭建了一套小型浆氮管道输送回路,采用真空夹层和多层绝热等保温措施,并在管道上设置多个温度和压力传感器,用于监测浆氮的状态变化。实验发现,当环境温度升高或管道绝热性能下降时,浆氮会出现明显的温度分层现象,管道上部的温度高于下部,导致固相颗粒析出和沉积,说明管道漏热会影响固液分层。同时,在低压条件下,输氮管道本身就会发生固/液、气/液的两相分层现象^[42],而浆氮的分层现象更加严重,管道下部聚集大量的固相颗粒,导致输送阻力显著增加。为了缓解漏热和分层问题,研究人员应优化管道的绝热设计合理采用新型纳米隔热材料,并在管道内布置静态混合器,有效促进浆氮的均质化流动。

4 结论

对浆氮的物理性质、制备测量技术、管道输送技术等问题进行了综述,总体来看,浆氮低温推进剂提高了燃料的密度和比冲,在管道中能以更小的压损和热损输送,在航空航天领域有着广阔应用前景,但离大规模应用还有一定的距离,对此提出以下展望。

1) 优化制备工艺,抑制固液分层。目前浆氮

的制备方法主要为冻结—融化法,在生产后的固体颗粒有严重的老化和分层现象,且只适用于小规模实验室的生产,因此,需要将该技术与大规模氢液化器相结合,并且对传统生产浆氢的氢液化装置改进,可使用超导磁制冷法实现逆卡诺循环达到较高的液化效率。制备完成后需要抑制颗粒团聚,提高固氢颗粒在液氢中的悬浮稳定性,来达到抑制固液分层的目的。

2) 加强输送管道保温,提高系统压力。通过采用高性能气凝胶、纳米等新型隔热材料,采用低热桥支撑、抗对流支撑等先进管道敷设方式,提高管道保温性能,可以显著减少输送过程中的热量损失,抑制液氢汽化,进而抑制漏热引起的流动振荡等问题。输送系统的设计压力应高于浆氢的饱和压力,以确保在输送全过程维持浆氢处于亚稳态,同时设置压力罐、压力泵等补偿装置,进而抑制低压引起的固氢颗粒析出、聚集等问题。加强浆氢多场耦合机理研究,揭示多组分、多相态、多场耦合作用下浆氢的流动、传热与相变规律,研发高性能绝热与压力控制技术,精准调控浆氢输送过程的温压条件,抑制漏热、分层等不利因素。只有在多学科交叉融合的前提下协同创新,才能推动浆氢在航天领域的工程化应用。

3) 完善两相流模型,加强理论分析。以颗粒动力学理论为基础的欧拉模型和拉格朗日模型在浆体输送中应用广泛,但浆氢温度极低且颗粒粒径较大,固相颗粒浓度高,并且两相间的作用力与常规浆体存在差异,因此,需要建立更完善的数值模型,尤其需要考虑漏热和颗粒破碎凝聚对输送的影响。流动传热特性研究主要集中于水平长直圆管,后续需要进一步对其他管型,如波纹管、竖管、弯管、缩放管等开展浆氢特性研究,提出强化浆体传热传质过程的方法,为输送系统的运行提供理论依据。

参考文献(References)

- [1] 涂云川, 魏子栋. “双碳”愿景下的能源技术变革[J]. 科技导报, 2023, 41(19): 142-148.
- [2] Carney R R. "slush hydrogen" production and handling as a fuel for space projects[M]//Advances in Cryogenic Engineering. Boston, MA: Springer US, 1964: 529-536.
- [3] Notardonato J, Masters P A. High density propellant for single stage to orbit vehicles[C]//JANNAF Propulsion Meeting. Atlanta: Legacy CDMS, 1976.
- [4] Hardy T, Whalen M. Slush hydrogen propellant production, transfer, and expulsion studies at the NASA K-Site Facility[C]//Proceedings of the Conference on Advanced SEI Technologies. Reston, Virginia: AIAA, 1991.
- [5] Fazah M. STS propellant densification feasibility study data book[R]. Alabama: Legacy CDMS, 1994.
- [6] Sindt C. Slush hydrogen fluid characterization and instrumentation[R]. Colorado: US Government Printing Office, 1969.
- [7] Matsuo K. Fundamental study of pipe flow and heat transfer characteristics of slush nitrogen[C]//Proceedings of AIP Conference Proceedings. Keystone, Colorado: American Institute of Physics, 2006.
- [8] Takakoshi T. PIV measurement of slush nitrogen flow in a pipe[C]//Proceedings of AIP Conference Proceedings. AIP, 2006: 1025-1032.
- [9] Ohira K. Pressure drop reduction phenomenon of slush nitrogen flow in a horizontal pipe[J]. Cryogenics, 2011, 51(7): 389-396.
- [10] Ohira K, Okuyama J, Nakagomi K, et al. Pressure drop of slush nitrogen flow in converging-diverging pipes and corrugated pipes[J]. Cryogenics, 2012, 52(12): 771-783.
- [11] Ohira K, Kurose K, Okuyama J, et al. Pressure drop reduction and heat transfer deterioration of slush nitrogen in triangular and circular pipe flows[J]. Cryogenics, 2017, 81: 60-75.
- [12] Ohira K, Nakagomi K, Takahashi K, et al. Pressure-drop reduction and heat-transfer deterioration of slush nitrogen in square pipe flow[J]. Physics Procedia, 2015, 67: 681-686.
- [13] 谢福寿, 夏斯琦, 朱宇豪, 等. 液氢/固氢混合物(氢浆)制备可视化试验研究[J]. 西安交通大学学报, 2022, 56(6): 26-33.
- [14] 夏斯琦, 谢福寿, 厉彦忠, 等. 贮箱内浆态低温推进剂沉降特性数值研究[J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(1): 146-156.
- [15] Xie F S, Sun Q. Comprehensive performance evaluation of densified liquid hydrogen/liquid oxygen as propulsion

- fuel[J]. *Energies*, 2022, 15(4): 1365.
- [16] Ohira K. Slush hydrogen production, storage, and transportation[M]//*Compendium of hydrogen energy*. Amsterdam: Elsevier, 2016: 53–90.
- [17] Baik J H, T-Raissi A. R&D processes for increasing density of cryogenic propellants at FSEC[J]. *Cryogenics*, 2004, 44(6/7/8): 451–458.
- [18] Das T, Kweon S C, Choi J G, et al. Spin conversion of hydrogen over $\text{LaFeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts at low temperature: Synthesis, characterization and activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1): 383–391.
- [19] Das T, Kweon S C, Nah I W, et al. Spin conversion of hydrogen using supported iron catalysts at cryogenic temperature[J]. *Cryogenics*, 2015, 69: 36–43.
- [20] 江芋叶, 张鹏. 浆氢与浆氮技术研究现状[J]. *低温与超导*, 2007, 35(3): 205–214.
- [21] Collier R S. *Thermally induced oscillations in cryogenic systems*[R]. Colorado: National Aeronautics and Space Administration, 1972.
- [22] Ohira K. Development of density and mass flow rate measurement technologies for slush hydrogen[J]. *Cryogenics*, 2004, 44(1): 59–68.
- [23] Park Y M. Literature research on the production, loading, flow, and heat transfer of slush hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(23): 12993–13003.
- [24] Ishimoto J. Basic study on two-phase flow characteristics of slush nitrogen in a pipe[C]//*Proceedings of AIP Conference Proceedings*. AIP, 2004: 1099–1106.
- [25] Waynert J. *Production of slush hydrogen using magnetic refrigeration*[R]. Colorado: *Advances in Cryogenic Engineering*, 1989.
- [26] Kawamura K, Machida A, Ikeuchi M, et al. Apparatus for producing slush nitrogen and method for producing the same: US20060000222[P]. 2006–01–05.
- [27] 张春伟, 柴栋栋, 马军强, 等. 基于双喷射雾化的浆氢制备及可视化研究[J]. *低温工程*, 2023(2): 40–49.
- [28] Lee C, Ryu J, Sohn G, et al. Technical review on liquid/solid (slush) hydrogen production unit for long-term and bulk storage[J]. *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 2021, 32(6): 565–572.
- [29] Swanger A M, Notardonato W U, Fesmire J E, et al. Large scale production of densified hydrogen to the triple point and below[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 278: 012013.
- [30] 江芋叶. 浆氮的制备及其在水平管内的流动与相变换热特性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [31] Ellerbruch D A. Microwave methods for cryogenic liquid and slush instrumentation[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 1970, 19(4): 412–416.
- [32] 陈俊羽, 张乐, 鲍锦, 等. 固液悬浮体系下超声波浓度测量技术进展[J]. *应用声学*, 2023, 42(4): 880–888.
- [33] 李亦健. 深低温固液两相流管内流动及传热机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [34] Govier G W, Aziz K. *The flow of complex mixtures in pipes*[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1972.
- [35] 王武超, 刘慧卿, 东晓虎, 等. 热复合流体对堵剂颗粒沉降特性的影响[J]. *油气地质与采收率*, 2023, 30(5): 119–129.
- [36] 陈柏文, 拾兵, 王俊杰, 等. 紊动与盐度共同作用的黄河口黏性泥沙絮凝沉降试验研究[J]. *水利水运工程学报*, 2024(2): 91–99.
- [37] 肖之敏, 熊鹰, 周晓龙. FCC油浆中固体颗粒沉降特性与沉降速度模型[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(3): 368–375.
- [38] 郑志, 王树立, 武玉宪. NGH浆体管道的阻力特性及其摩阻损失的计算[J]. *石油规划设计*, 2010, 21(2): 30–33.
- [39] 张鹏, 石新杰. 浆氢在水平圆管内流动的数值模拟[J]. *化工学报*, 2014, 65(增刊2): 38–44.
- [40] Jin T, Li Y J, Liang Z B, et al. Numerical prediction of flow characteristics of slush hydrogen in a horizontal pipe[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(6): 3778–3789.
- [41] Ma F, Zhang P, Shi X J. Hydraulic and heat transfer characteristics of slush hydrogen in a circular pipe under terrestrial and microgravity conditions[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 110: 482–495.
- [42] 刘翠伟, 崔兆雪, 张家轩, 等. 掺氢天然气管道的分层现象[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(5): 153–161.

Research progress on slush hydrogen technology

CHEN Shujun^{1,2}, WANG Kecheng¹, FU Yue^{3*}, ZHANG Lin¹

1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China
2. Qingdao Engineering Research Center of Efficient and Clean Utilization of Fossil energy, Qingdao 266580, China
3. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

Abstract Slush hydrogen, characterized by its commendable energy density and superior rheological properties at low temperatures, is considered a pivotal fuel for future rocket propulsion and a coolant in neutron sources. However, the complex mechanisms of solid-liquid two-phase flow and the limitations inherent in current preparation technologies curtail its broader application within the field. This review delineates the development trajectory of slush hydrogen research and sums up pivotal discussions on its thermophysical properties, methodologies for preparation and measurement, alongside flow and heat transfer dynamics. Comparative analyses of various preparation methodologies elucidate their underlying principles, merits, and demerits. Furthermore, the paper encapsulates the challenges of pipeline pressure drops and heat transfer mechanisms during transit, with a concentrated examination of issues such as sedimentation stratification and thermal leakage oscillations encountered in the transportation of slush hydrogen. Finally, prospective trends in slush hydrogen technology are addressed with an aim to augment its integration into aerospace applications.

Keywords slush hydrogen; thermophysical properties; preparation methods; measurement techniques; flow and heat transfer characteristics ●



(责任编辑 赵庆圆)