

储氢: 液氮温度下的强化存储

〔关键词〕 储氢 液氮 能源 汽车燃料 〔中图分类号〕 TK U4

周 理

(天津大学化工学院, 教授、博士生导师 天津 300072)

1. 储氢技术进展

能源问题已成为当今世界关注的焦点问题之一, 而氢汽车计划作为所谓氢能源经济的核心, 吸引了各国研究者的兴趣。开发氢燃料不仅是为了根治汽车尾气污染, 更是为了开辟可再生能源。就动力系统而言, 以氢为汽车燃料完全可行, 而且不一定非采用燃料电池方式不可。制约氢汽车发展的技术瓶颈是氢的储存^[1]。

储氢的难度在于必须同时满足高能量密度和低成本两项要求, 以达到与燃油汽车相近的行驶里程和燃料成本。已经尝试过的储氢技术包括压缩、液化, 和将氢转化为金属氢化物或甲醇形式, 但均已证明不是实际可行的储氢方法。在活性炭上吸附储氢虽已有提议^[2,3], 但因受碳纳米管“常温储氢”冲击而被忽视。至于碳纳米管能否储氢, 无论是实验还是模拟计算至今未取得一致的结果; 某实验室报道的高储量从未被其他实验室所重复和证实。与此情形不同的是, 氢在活性炭上的吸附数据却基本是一致的。

笔者的研究表明, 利用物理吸附和氢气密度的温度效应以及液氮的低成本和资源的普遍性, 在液氮温度下的压缩或在活性炭上吸附, 均可使储氢能力得到显著强化, 随着研究的进一步深入, 完全有可能达到市场化要求。

2. 常温与液氮温度压缩储存的比较

高压压缩储存近年来重又被作为一种储氢方案进行技术开发, 但目前的氢气压力只有 22MPa, 努力目标是 75~ 80MPa^[4]。据认为在如此高的储气压力下, 燃料成本仍可比液氢低约 20%。然而从图 1 可以看出, 常温压缩比在液氮温度下压缩的效率低得多。图中的两条线是基于氢气的 $p-V-T$ 数据^[5] 做出的。为达到每升容积储存 41 克氢, 常温(298K)时氢气压力必须达到 75MPa, 但在液氮温度下 15MPa 就够了, 储气压力降低了 4 倍; 况且前者在目前的技术条件下是做不到的。

3. 液氮温度下在活性炭上的吸附储氢

吸附可增加吸附剂表面上的气体密度, 因此被用于增强气体的储存。吸附量受温度的强烈影响是物理吸附的一个基本特性。因此, 如果常温下的储存量达不到要求, 则降低储气温度是有效的强化方法, 液氮就是最现实的储气冷却剂。图 2 所示为笔者的实验室采用精密的容积法^[6] 测量的液氮温度(77K)下氢气在 AX-21 活性炭粉末和压片上的吸附等温线。图中的点是实验测得的“吸附量”。由于吸附量是通过发生吸附前后气相压力的变化计算出来的, 故只能反映吸附相中密度超出气相的部分, 通常称为“过剩吸附量”。显然, 过剩吸附量不是吸附相中的吸附质总量, 后者通常称为“绝对吸附量”, 等于过剩吸附量加上吸附相体积与气相密度的乘积。绝对吸附量是无法测量的。如何根据测得

- [2] [美] 道弗曼·齐瑞宗等译. 当代风险管理与保险教程[M]. 清华大学出版社, 2002
- [3] 许谨良等. 企业风险管理[M]. 上海财经大学出版社, 2001
- [4] Williams, Smith and Young, Risk Management and Insurance, 7th ed(New York: McGraw-Hill, 1995) p274-276
- [5] David Mayers and Clifford W. Smith, Jr., "On the Corporate Demand for Insurance," The Journal of Business, 55, No. 2 (April 1982), p281-296
- [6] [美] 哈林顿, 尼豪斯·陈秉正等译. 风险管理与保险[M]. 清华大学出版社, 2001
- [7] Harold Skipper, Jr., International Risk and Insurance: An Environmental Approach. Boston: Irwin/McGraw-Hill, 1998
- [8] 文理, 许跃辉, 肖皖龙. 企业战略管理——原理案例分析[M]. 中国科技大学出版社, 2003

- [9] 芝加哥大学商学院等·王智慧等译. 把握战略: MBA 战略精要[M]. 北京大学出版社, 2003
- [10] [美] 埃文斯, 奥尔森·洪锡熙译. 模拟与风险分析[M]. 上海人民出版社, 2001
- [11] 雷星晖. 保险公司风险管理观念发展与产品管理创新[M]. 河北人民出版社, 2001
- [12] 龚兴隆. 企业风险管理策略[J]. 兰州商学院学报, 1999(12)
- [13] 陆跃祥, 游五洋. 中国企业风险管理研究[J]. 山东经济. 2000(4)
- [14] 谢科范等. 企业生存风险[M]. 经济管理出版社, 2001
- [15] 姜青舫, 防方正. 风险度量原理[M]. 同济大学出版社, 2000
- [16] 刘洪. 经济混沌管理——理论方法应用[M]. 中国发展出版社, 2001 (责任编辑 王宏章)

的过剩吸附量确定绝对吸附量是超临界气体吸附研究中富于挑战性的问题^[7]。

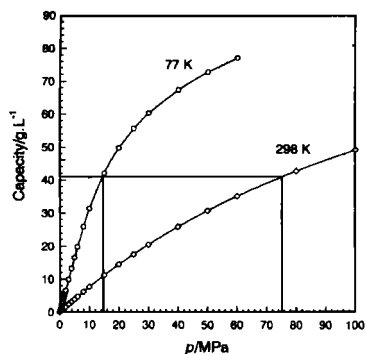


图1 氢气的压缩存储容量

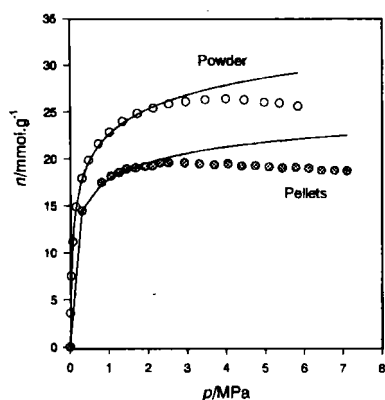


图2 液氮温度下氢气在 AX-21 活性炭上的吸附等温线

笔者基于低表面浓度条件下绝对吸附量与过剩吸附量相等原理,提出了解决此问题的方法^[8-9],图2中的曲线就是用这种方法得到的绝对吸附量等温线。尽管过剩吸附等温线可能出现极大值、负增长甚至负值,但绝对吸附等温线却永远是压力的增函数^[10]。

给定容器中的储氢量等于吸附在活性炭表面的氢气总量与空隙中压缩的氢气量之和。吸附前的空隙体积 (V_{tv}) 是吸附剂颗粒内的孔体积与吸附剂颗粒之间的空隙体积之和,已由氦气膨胀法测定。但在吸附后,由于吸附相占据了部分 (V_a) 空间,空隙体积变为 V_g ,并且

$$V_{tv} = V_a + V_g \quad (1)$$

在方程1两侧同乘以气相密度 ρ_g :

$$\rho_g V_{tv} = \rho_g V_a + \rho_g V_g \quad (2)$$

在方程2两侧同时加上过剩吸附量 n 得到:

$$\begin{aligned} n + \rho_g V_{tv} &= (n + \rho_g V_a) + \rho_g V_g \\ &= n^s + \rho_g V_g \\ &= C_{tot} \end{aligned} \quad (3)$$

式中 C_{tot} 就是总的储氢量。显然,计算总储氢量并不需要知道 V_a 和 V_g 的值。如果吸附剂的堆积密度和骨架密度分别是 ρ_b 和 ρ_s ,则容器中被吸附剂骨架占据的体积是 $V_s = \rho_b / \rho_s$,而空隙体积为 $V_{tv} = 1 -$

ρ_b / ρ_s 。吸附剂堆积密度不难确定,但确定骨架密度则需要专门技术。通常将石墨密度作为活性炭的骨架密度,但这是不准确的,因为闭合孔和氦气分子不能进入的小孔的存在必将使活性炭的骨架密度低于石墨密度。我们可以从加载吸附剂前后由氦气膨胀法测定的自由空间体积之差确定吸附剂的骨架体积,并进而确定其骨架密度。

图3所示是以1升容量为基准、在液氮温度下的氢气储量。曲线1是空容器中的压缩储氢量,曲线2和4分别是在活性炭粉末和压片上的吸附储气量。虽然图2表明压片后单位质量上的吸附量降低了,但压片将堆密度由 0.3 g/cm^3 提高到 0.72 g/cm^3 ,故单位容积中填充的炭量增加了,使得总的吸附储氢量提高了。曲线3和5分别是填充活性炭粉末和压片的1升容器总的氢气储量。前面指出,为达到 41 g/L 的氢气储量,常温压缩所需的储气压力是 75 MPa ,液氮温度下的压力是 15 MPa ,但若在容器中填充活性炭压片则可将所需压力降至 6 MPa 。

美国能源部设定了储氢量 $6 \text{ wt\%}$ 的指标,作为储氢材料的入选标准。图4表明, 77 K 、 6 MPa 条件下活性炭粉末储氢量的重量百分数达到 $10.8 \text{ wt\%}$,并且在更高压力下还会提高。与碳纳米管的储氢数据不同,此值是可以重复的。不过,仅仅看储氢量的重量分率是不全面的。填充活性炭压片的容器单位容积的储氢更高,但重量储氢百分数却比粉末低。

从以上数据可以得出以下结论:在液氮温度 (77 K) 下储氢,无论采用压缩法还是吸附法,储氢量均得到显著提高。与常温压缩相比,达到每百升储氢 41 g 的容量所需储氢压力,在液氮温度下可降至常温下的 $1/5$;若容器中填充活性炭压片,则可降至 $1/12.5$ 。显然,在液氮温度下储氢是目前最有可能商业化的储氢技术,因为此法具有储氢量与储氢成本的双重优势。具体优点是:第一,储氢量已可满足行驶里程要求;第二,高表面活性炭可以大规模生产,成本较低;第三,在成本与安全性方面均比储液氢或储甲醇优越;第四,与各种“车上制氢”方法相比,储存设备简单,投资少,不耗能。第五,作为冷却剂的液氮,直接承受热绝缘损失,与损失液氢相比不但成本低而且安全;第六,液氮处处可寻且价格低廉。与储存液氢相比,液氮温度几乎提高近 50 K ,因此,液氢储罐的制造技术一定可以满足液氮冷却的氢气储罐的技术要求。液氮冷却的储罐外有液氮夹套、活性炭层中有液氮盘管^[3]。由于整个储罐的巨大热容,一旦冷却到液氮温度,其冷损失由保冷措施的完善程度决定。此外,在通过降低压力(踩踏板)将氢气提供给发动机时,氢从活性炭上脱附时需要吸热,这亦有利于低温的保持。故虽以液氮为冷源,但并不需要在车上备有液氮瓶,只需在添加燃料氢时在加气站适当补充夹套中的液氮。

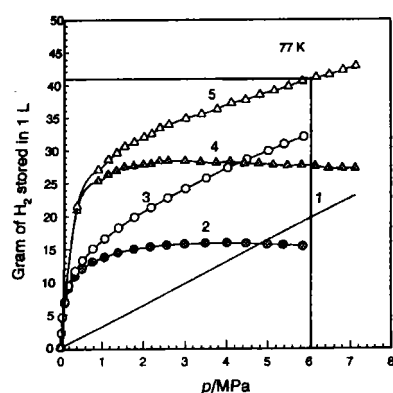


图3 液氮温度下压缩法与吸附法储氢量比较

1. 压缩法; 2. 活性炭粉末上的吸附量; 3. 填充活性炭粉末容器的总储氢量; 4. 活性炭压片上的吸附量; 5. 填充活性炭压片容器的总储氢量

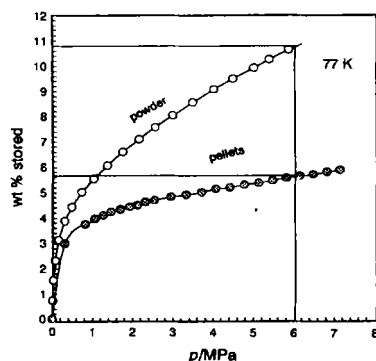


图4 粉末与片状AX-21活性炭上的储氢重量百分数

参考文献

- [1] Cannon, J. S. Hydrogen Vehicle Programs in the USA, Int. J. Hydrogen Energy, 1994, 19(11) 905-909
- [2] Noh, J. S.; Agarwal, R. K.; Schwarz, J. A. Hydrogen Storage Systems Using Activated Carbon. Int. J. Hydrogen Energy, 1987, 12, 693-700
- [3] 周理, 周亚平. 发明专利: 低温吸附储氢及储氢罐, ZL99108289.3
- [4] 周理. 氢能离我们还有多远. 国际学术动态, 2003(2)
- [5] Vargaftik, N. B. Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, Pure Substances and Mixtures, 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1975
- [6] 周理, 周亚平. 关于氢在活性炭上吸附特性的实验研究. 中国科学(B), 1996, 26(5): 473-480
- [7] Humayun, R., Tomasko, D. L. High-resolution adsorption isotherms of supercritical carbon dioxide on activated carbon, AIChE Journal, 2000, 46, 2065-2075
- [8] Zhou Li and Zhou Yaping. Linearization of Adsorption Isotherms for High Pressure Applications, Chemical Engineering Science, 1998, 53(14) 2531-2536
- [9] Zhou Li and Zhou Yaping. A Mathematical Method for the Determination of Absolute Adsorption from Experimental Isotherms of Supercritical Gases, Chinese J. of Chem. Eng., 2001, 9(1): 110-115
- [10] Li Zhou. Chapter 4 Adsorption Isotherms for the Supercritical Region, in "Adsorption: Theory, Modeling & Analysis", pp. 211-250, ed. J. Toth, Marcel Dekker: New York, 2002

(责任编辑 邱夜明)

科技动态

美国科学家研制核聚变动力宇宙飞船

据英《新科学家》2003年1月25日报道: 美国阿拉巴马州亨茨维尔市的NASA马歇尔宇宙飞行中心的工程师Bill Emrich领导的科研小组最近宣布, 如果NASA的宇宙飞船用核聚变能量作发动机的动力起飞, 从地球轨道到达火星的旅行时间将从6个月大大减少至不到6个星期。据推算这种核聚变装置产生的能量比任何化学燃料火箭发动机产生的推力大300倍, 而使用的核聚变燃料重量仅为化学燃料的几分之一。

这意味着星际间航行可以不再需要苦苦等待“最短航程”的最佳发射时机, 想什么时候发射火星宇宙飞船就可以在什么时候发射。核聚变火箭的原理是在飞船上保持核聚变反应, 将部分能量从宇宙飞船的尾部喷射出来产生推力。当然, 利用核聚变能量作动力不是轻而易举的事情, 科学家必须有效控制聚变反应所需的超高温带电离子形成的等离子体以产生推力。

为了实现核聚变, 科学家们必须加热氢的同位素氘和氚到至少1亿K的高温, 使电子从这些同位素中剥离出来, 产生裸露出原子核的等离子体。如果这些等离子体的温度和密度足够高, 这些氘和氚等离子体就会发生聚变反应产生中子并释放出巨大能量。

但是只能用强大的磁场才能把这种等离子体封闭在磁场内不让它们泄漏, 而做到这一点是非常困难的, 因此

至今没有一种装置能实现稳定的核聚变反应以通过所谓的“盈亏平衡点”; 而只有在这一平衡点才能使核聚变的输出能量大于维持聚变反应所需的输入能量。

幸运的是, 用在宇宙飞船上的聚变反应装置离产生推力的“盈亏平衡点”不远, 使人头痛的封闭等离子体的问题也不大。因为宇宙飞船正好需要一些等离子体从尾部喷出以产生推力。但问题是1亿K的高温还不足以产生推力, 因为在这一温度下, 聚变反应仅产生不带电的中子, 因此无法通过磁性喷嘴进行控制; 而要想产生推力, 必须利用带电的粒子。

于是Emrich提出了一种大胆的解决办法。他想利用微波加热等离子体到6亿K的极高温, 引起另一种类型的聚变反应, 即不是产生中子而是产生带电的 α 粒子, α 粒子就是氦的原子核, 然后就可以用一个磁性喷嘴加速喷出这些带电粒子产生巨大推力, 使宇宙飞船前进。

Emrich先设计了一个按比例缩小的氦等离子体核聚变装置进行试验, 发现用两端有强力磁体的长筒产生的圆形磁场, 可以克服控制等离子体中的许多问题。

在核聚变装置中, 用一端的磁场很容易控制释放高能 α 粒子从而推动飞船。如果核聚变研究人员能实现稳定的“盈亏平衡点”聚变, Emrich认为, 在未来20年内, 可望研制出100米长的实际尺寸的核聚变装置。(刘先曙)