

氢能利用与高表面活性碳吸附储氢技术

Impacts of the Adsorptive Storage of Hydrogen on Superactivated Carbons to Large-Scale Utilization of Hydrogen Energy

周理

(天津大学氢能研究中心,主任、教授 天津 300072)

使用氢能的日子并不遥远

氢能是指氢燃烧释放的能量。氢的燃烧有两种方式:热化学方式和电化学方式。尽管产物都是水,但因前者是在高温下释放能量,有可能伴随少量氮氧化物生成;后者是在常温下释放能量,产物只是水,因此是对环境没有任何污染的零排放(zero emission)过程。氢能的电化学释放过程是在氢燃料电池中完成的。以氢燃料电池驱动电动机的氢能汽车是真正的无污染的绿色汽车(ZEV)。就与环境的关系而言,任何其它“环境友好”汽车都不能与这种汽车相比美,因此都属于在不长时间内的过渡车型。我国倘能在氢能汽车上迎头赶上世界先进水平,不但可节省开发其它过渡车型的大量资金,而且对于提高国家的整体科学技术水平,都有重要意义。

近几年,氢能汽车的样车在发达国家相继问世。之所以未在市场流通,是因为价格比市场流行汽车高出近1倍。但这个价格差距并不大,说明氢能汽车流通的日子并不遥远。氢能汽车的关键技术环节有2个:储氢与燃料电池。车用氢燃料电池技术在发达国家已臻成熟,我国的技术水平距离实用尚有差距。但氢气在车上的储存技术,即使是发达国家也还没有获得满意的解决。合金储氢技术,无论在单位合金重量的储氢容量方面,还是在吸放氢条件的温和程度方面,均不适于氢能的规模化储存与运输。早期的氢能汽车采用压缩储氢办法,在车上放置20~25MPa压力的氢气钢瓶,占用的空间和自重都是严重问题。近期的氢能汽车储存液氢。氢气液化成本很高,相当于消耗了1/3的液化氢气^[1]。液氢温度约-250℃,蒸发损失也不小。目前的氢能汽车,储氢部分的成本约占总成本的一半。降低储氢成本,将使氢能汽车流通时间大大提前。

除氢能汽车外,廉价的大规模氢能储运技术,将使氢能的广泛利用立即成为现实。在炼油、炼焦、氯碱、化肥等多种工业部门副产大量含氢气体,从

中提取纯氢的技术也是成熟的,只是因为缺乏适宜的大规模储存与运输氢气的技术,副产的氢气没有被有效利用。我国每年如此烧掉或放空的氢气至少在 10^{10} 标立米以上^[2]。若在天然气中掺入15%的氢气,作为内燃机汽车燃料,则可解决天然气汽车的功率下降问题,并可使城市大气污染问题解决的难度大为降低。

由此可见,如能提供方便、廉价的大规模储运氢气的技术,则大量地使用氢能将近在明天。

吸附储氢技术崭露头角

作为规模化的实用储氢技术,必须具备吸放氢条件温和、储氢容量大和成本低3个基本特征。金属合金储氢的机理是,首先打开联结两氢原子的化学键,然后氢原子与合金晶格中的金属原子形成氢化物键。放氢时,则需首先打开氢化物键,释放出氢原子,然后两个氢原子结合为氢分子。由于涉及到化学键的打开与形成,吸放氢条件难以温和。例如,镁基合金的吸放氢温度为300℃。与此相比,氢气在碳基材料上的物理吸附,是基于作用力弱得多的van der Waals力,没有联结原子的化学键的打开与生成过程,因此吸放氢条件必然温和,吸附热效应也相对较小。

作为储氢容量指标,国际能源机构认为必须超过5wt%。除镁基合金外,其它储氢合金皆不能达到此容量。而碳基材料的储氢容量却不难超过这一指标。其中储氢容量最大的吸附材料是碳纳米管,已被证实的储氢容量是10wt%^[1],但是批量生产碳纳米管的技术尚不成熟,其昂贵的价格使其不具备实际应用价值;可大规模生产的碳基储氢材料是超级活性炭和活性炭纤维。二者的储氢容量相近,但后者成本约低10倍。因此,在高比表面积的超级活性炭上吸附储氢,具有吸放氢条件温和、储氢容量较大、成本低的基本素质,展现出解决规模储氢问题的希望。

超级活性炭吸附储氢的基础数据

在国家自然科学基金的支持下,笔者研究了超临界氢在高比表面积活性炭(亦称为超级活性炭)上的吸附特性,测定了 77~298 K 温度范围和 0~7 MPa 压力范围内的系列吸附等温线^[3]。结果表明,在 2~4 MPa 压力下吸附即达饱和,说明吸附储氢的压力不高;吸附量随温度的下降增长很快,说明吸附储氢适宜低温。最廉价的冷源便是液氮(<1 600 元/吨)。下面将液氮温度(77 K)下的吸附储氢量与压缩储氢量做一比较。

图 1 中曲线 1 为根据 298 K 不同压力下的氢气密度计算的压缩储氢量,氢气的压缩因子由三阶维里方程计算。曲线 2 为 77 K 氢气在活性炭上的吸附等温线,表明在 77 K 恒定温度下氢气吸附量随压力的变化。这里取活性炭的堆密度为 500 g/L。500 克活性炭的最大氢气吸附量为 26.7 克,仅仅按氢气的吸附量计算,储氢容量已经达到 5.3 wt%,超过了国际能源机构确定的 5 wt% 的标准。但是,在 1 升装满活性炭的容器空间中的实际储氢量不仅仅是吸附量,还有活性炭原子骨架外空间中的压缩储氢量,使得总的吸附储氢量大大超过吸附量。现以 1 升容器空间为基准,试算其中的压缩储氢量和总的吸附储氢量。1 升容器中填充 500 克活性炭。通常认为活性炭的“真密度”与石墨相同,即 2.2 g/cm³。则 500 克炭骨架占据的空间为 $500 / 2.2 / 1\,000 = 0.227$ 升,骨架周围的空隙体积为 $1 - 0.227 = 0.773$ 升。根据 77 K 氢气的压缩因子计算出 77 K 氢气密度随压力的变化,进而计算出不同压力下在 0.773 升空隙体积中的压缩储氢量。将此值与曲线 2 给出的吸附量相加,得到 1 升容器空间中储存的氢气总量,如图中曲线 3 所示。在吸附量达到最大点的 4 MPa 压力下,1 升容器空间的总储氢量为 37 克,重量基准的储氢容量达到 7.4 wt%。即使在 2 MPa 压力下,储氢容量也有 $100 \times (30.3 / 500) = 6.1$ wt%。

吸附储氢技术的可行性评价

基于以上基础数据,我们针对在规模储氢用途中最关心的问题讨论吸附储氢技术的可行性。

1. 储氢设备的体积和重量 对于载重 400 公斤的 5 座轿车,若每百公里耗油 6 升,则对于 500 公里的额定行程耗油 30 升。在采用氢燃料电池的情况下,完成同样行程只需 4 公斤氢气^[4]。若采用常温压缩储氢技术,氢气压力 20 MPa,则储存 4 公斤氢气的容器体积为 280 升。若采用以液氮为冷源的吸附储氢,在 4 MPa 压力下的容器体积为 108 升,装填 54 公

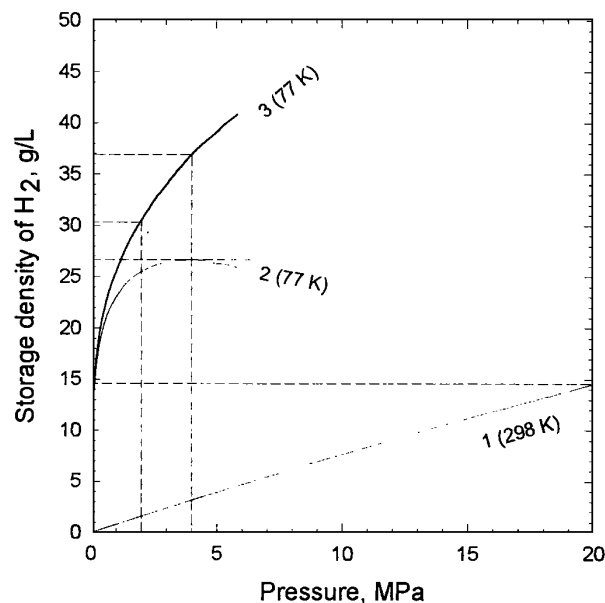


图 1 77 K 吸附储氢与常温压缩储氢的比较

斤活性炭。由于氢气压力降低了 4/5,器壁厚度可降低,容器重量的减少亦可弥补附加的活性炭重量;而容器所占据的空间减少了 61%。

2. 经济指标 与压缩储氢相比,压力降低 4/5,大大节省了氢气压缩成本,并且节省了对高压氢气压缩机的投资成本。与液氢相比,节省了氢气液化成本。并且,环境温度和放氢气化引起的蒸发损失,都是消耗液氮而不是液氢,故其成本比之液氢大为降低。至于增加的活性炭费用,因属于设备投资,其使用寿命愈长,在氢气成本中占据的份额愈小。储氢活性炭的寿命是无限的。超级活性炭的成本约为活性炭纤维成本的 1/10,且可以大规模生产。

3. 吸放氢条件 氢气在活性炭上的吸附是一种物理平衡。温度恒定时,加压吸附(吸氢),减压脱附(放氢)。从实测吸附等温线看,脱附线与吸附线重合,没有滞留效应。即在给定的压力区间内,增压时的吸氢量与减压时的放氢量相等。吸氢与放氢仅仅取决于压力的变化,因此吸放氢条件十分温和。

今后的研究工作将致力于改善活性炭对氢气的吸附性能,以及活性炭的机械加工性能,研究吸附储氢罐的结构、材质和灌注技术,实车考察吸附储氢技术对车辆工作环境的适应性。

参考文献

- [1] “Hydrogen energy Technologies”, Emerging Technology Series, Prepared for UNIDO by T. Nejat Vaziroglu and Frano Barbir, United Nations Industrial Development Organization, Vienna, 1998
 - [2] 鲍德佑. 氢能的最新发展. 新能源, 16(3): 1-3, 1994
 - [3] 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, 26(5): 473-480, 1996
 - [4] B. Duret and A. Saudin, Int. J. Hydrogen Energy, 19(9): 757-764, 1994
- (责任编辑 王宏章)