氢安全研究现状及面临的挑战

郑津洋

浙江大学化工机械研究院

引言

世界能源需求的不断增长和化石能源引起的环境污染问题都迫切呼唤着新能源的开发与利用。氢能具有来源多样、储运便捷、利用高效、清洁环保等特点，氢既是清洁能源，又是支撑化石能源清洁高效利用、可再生能源大规模储能的重要手段。21世纪以来，发达国家争相出台氢能技术发展规划，以便在未来的新能源竞争中占据主动权。我国也高度重视氢能燃料电池汽车的发展，《中国制造2025》(2015—2025年)将节能与新能源汽车列为十大重点发展领域之一，提出“实现大规模、低成本氢气制取、存储、运输、应用一体化”的战略目标，要大力发展氢能、燃料电池等新一代能源科技。2016年发布的《“十三五”国家科技创新规划(2016—2020)》中将氢能、燃料电池列为新一代引领产业变革的颠覆性能源技术。2019年《政府工作报告》强调“推动充电、加氢等设施建设”等内容，氢能首次被写入《政府工作报告》。截至2018年底，世界范围内已建成加氢站369座，其中我国已建成加氢站23座，占比约6%。根据《中国氢能产业基础设施发展蓝皮书(2016)》，2020年我国加氢站将达100座，2030年达到1000座。

氢气易燃易爆、燃烧范围宽(4%～75%)、点火能量低、扩散系数大且易对材料力学性能产生劣化，在制备、储存、运输、加注和使用过程中均具有潜在的泄漏和爆炸危险，因此氢安全是氢能应用和大规模商业化推广的重要前提之一，并在世界范围内引起了广泛的关注。许多国家成立了专门的研究机构开展氢安全研究，以期在氢能产业化过程中占据主动权和制高点，如日本供氢及氢应用技术协会(HySUT)、日本氢能检测研究中心(HyTReC)、美国圣地亚国家实验室(SNL)、欧盟燃料电池和氢气联合协会(FCH2JU)、北爱尔兰氢安全工程研究中心(HySAFER)、加拿大电力科技实验室(PowerTech)等。国际上也专门成立了国际氢安全协会(IA-Hysafe)来推动氢安全的发展。IA-Hysafe每两年组织一次国际氢安全会议(ICHS)，为展示和探讨氢安全领域的最新研究成果，以及分享氢安全相关信息、政策和数据提供了一个开放的平台。同时，国际氢能协会(IAHE)创立了《国际氢能杂志》(International Journal of HydrogenEnergy)，该杂志涵盖了氢的制取、储输、应用、标准化等各个领域，现阶段已成为氢能领域研究成果交流的主流期刊。

为了保障氢能产业快速健康发展，我国相关机构也在氢安全领域开展了大量研究，如浙江大学成立了氢安全研究实验室，在氢气泄漏爆炸、氢与材料相容性、高压氢气快充温升、车载储氢气瓶耐火性能、氢风险评价等方面开展了较为系统的研究，并取得了重要的阶段性成果。郑津洋等在2016年首次对国内外氢安全研究现状进行了系统性总结，本文在其基础上，依次从氢泄漏与扩散、氢燃烧与爆炸、氢与金属材料相容性、氢风险评价4个方面介绍国内外近3年来氢安全研究的最新进展，明确氢安全发展面临的挑战与难点，并针对我国氢安全的发展提出建议。

1 氢泄漏与扩散

氢是自然界最轻的元素，具有易泄漏扩散的特性。氢气无色无味，泄漏后很难发觉，若在受限空间内泄漏，易形成氢气的积聚，存在引发着火爆炸事故的潜在威胁。液氢能量密度高，沸点低，泄漏后会造成周边空气的冷凝，若大规模泄漏易在地面形成液池，蒸发扩散后会与空气形成可燃气云，增加了发生着火爆炸的可能性。研究氢泄漏及扩散规律，明确上述领域的研究现状和挑战，对氢能的大规模应用具有重要意义。

1.1 氢气泄漏与扩散

根据氢气泄漏源与周围环境大气压之间压力比值的不同，氢气泄漏可分为亚声速射流和欠膨胀射流。亚声速射流在泄漏出口处已经充分膨胀，压力与周围环境压力相等，气流速度低于当地声速，泄漏后的氢浓度分布满足双曲线衰减规律;欠膨胀射流在泄漏口处速度等于当地声速，出口外射流气体继续膨胀加速，形成复杂的激波结构，氢浓度分布也更为复杂。SNL通过试验研究了稳态氢气欠膨胀射流出口处的激波结构，并测量了马赫盘的位置，结果表明，马赫盘的位置只与喷嘴直径和压力比有关。Takeno、Okabayashi等通过试验测量了不同压力和泄漏孔直径下氢浓度的分布，给出了射流方向上氢平均浓度、浓度波动和可燃概率的经验计算公式。

由于欠膨胀射流真实浓度场的复杂性，氢气射流数值模拟研究通常采用“虚喷管”的方法进行简化，即假设所有气流均由一个等效于实际泄漏出口的虚拟管出口流出，出口压力与环境压力相等。Han等证明了虚喷管法计算得到的氢浓度分布满足双曲线衰减规律，但计算结果较真实值偏大。Andrei将直接数值模拟方法(DNS)与虚喷管法的射流计算结果进行对比，同样表明虚喷管法得到的可燃区域结果较DNS结果大30%左右。为了提高模拟结果的准确性，Tang等

采用自适应网格细化技术(AMR)，在泄漏口处采用DNS方法，使得计算结果与试验结果具有很好的一致性。

随着氢燃料电池汽车和小型储氢容器的市场化应用，很多学者针对氢在车库、隧道、维修站、储氢间等受限空间内的泄漏开展了大量研究。研究表明:当泄漏率一定时，受限空间内氢浓度的分布主要取决于空间受限程度和通风状况;氢在可通风室内空间泄漏后存在压力峰值现象，即使未被点燃仍会产生较大超压。近年来，压力峰值现象愈发受到科研人员的关注。Brennan等研究了储氢压力、超压泄放装置(PRD)直径、通风口大小对峰值压力的影响，并依据上述参数得出了判断峰值压力的工程算图;Makarov等开展了不同通风条件下氢在车库内的泄漏试验，验证了压力峰值CFD模型的有效性。另外，FCH2JU开展了室内氢泄漏的基础性安全研究项目，给出了泄漏事故的预防和后果减缓措施。

氢气泄漏与扩散研究主要面临的挑战如下:1)泄漏口形状、障碍物、氢浓度梯度及空气浮力对氢泄漏扩散的影响规律;2)基于虚喷管法的泄漏模型优化及多个通风口情形下峰值压力的预测方法;3)氢气/空气分层对PRD泄放过程的影响;4)氢发生多处泄漏时，不同氢射流之间的相互作用与影响。

1.2 液氢泄漏与扩散

液氢的意外泄漏扩散规律研究是保障液氢安全使用的重点。美国国家航空航天局(NASA)、德国联邦材料研究与测试学会(BAM)和英国健康安全实验室(HSL)都成功开展了液氢的大规模泄漏试验，得到了可燃蒸汽云浓度、地面温度、蒸汽云耗散时间等宝贵数据，其中HSL液氢试验形成的地面空气冷凝见图1。液氢大规模泄漏试验的模拟研究也在进行中，国内外很多学者建立了一系列液氢泄漏模型，并利用上述试验数据进行了模型有效性验证，同时研究了泄漏率、风速条件、大气压力、地面温度等参数对液氢可燃蒸汽云形成和扩散的影响。但由于液氢的复杂特性，其泄漏模型的建立比气态氢更为困难，现阶段仍不成熟，模拟结果与试验结果存在一定的偏差。除了大规模泄漏试验外，边界条件更明确的小型液氢泄漏试验对于模型的验证具有重要意义。卡尔斯鲁厄理工学院(KIT)的小型液氢泄漏试验表明液氢的浓度衰减速度小于气态氢。

图1液氢泄漏试验(HSL)

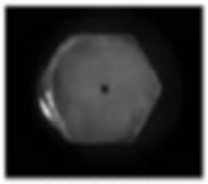
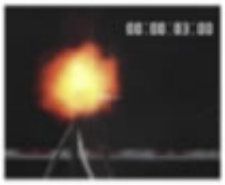
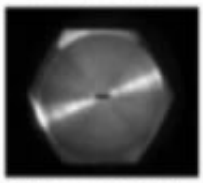
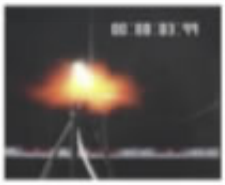
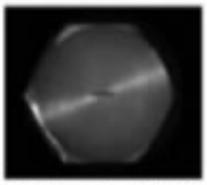
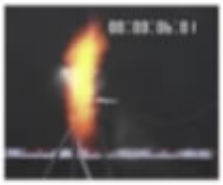
液氢泄漏与扩散研究主要面临的挑战如下:1)蒸汽扩散对液氢液池扩展、蒸发过程的影响及液氢闪蒸蒸汽分数的评估方法;2)考虑氢的非理想特性的液氢泄漏模型;3)从空气、地面到低温蒸汽的热辐射研究及该部分热辐射对整体热量传递的作用;4)边界条件明确的小规模液氢泄漏试验;5)液氢容器耐火性能的提高。

2 氢燃烧与爆炸

氢燃烧范围宽，点火能量低，若泄漏后被立即点燃会形成射流火焰，称为氢喷射火。依据泄漏状态的不同，氢喷射火可分为亚声速喷射火和欠膨胀射流喷射火。SNL、HySAFER等机构开展了一系列氢喷射火试验，得到了火焰长度和热辐射值等试验数据，并总结出基于弗雷德数Fr、雷诺数Re和马赫数Ma计算不同喷射火类型下火焰长度的经验公式，但试验所用喷嘴形状均为圆形。Mogi等通过试验对比研究了不同喷嘴类型下的氢气喷射火特性，见表1，结果表明喷嘴形状对火焰长度具有显著的影响。氢喷射火模拟的研究重点为热辐射模型的建立。付佳佳等基于OpenFOAM

平台，嵌入基于大涡模拟思想的fvDOM辐射计算模型，对氢亚声速喷射火中火焰长度的影响因素进行了基础性研究。Brennan等同样基于大涡模拟方法，采用基于概率密度函数的混合分数燃烧模型，结合“虚喷管”概念，对氢欠膨胀喷射火火焰长度、宽度进行了基础性研究。Cirrone等采用涡流耗散燃烧模型和DO热辐射模型，对氢欠膨胀喷射火热辐射危害进行了基础性研究。虽然有不少学者开展了氢喷射火的模拟研究，但总体而言相关燃烧模型和热辐射模型仍不成熟，模拟结果具有一定的不确定性。

表1不同喷嘴类型下的氢气喷射火试验

喷嘴类型	火焰长度	火焰宽度
 d=0.001 m		
 0.002 m×0.0004 m		
 0.0032 m×0.00025 m		

氢在受限空间内泄漏后，易发生氢气的积聚，形成可燃氢气云。若可燃云团被意外点燃，由于障碍物的影响，火焰与障碍物之间产生的循环激励效应加剧了燃烧过程。在燃烧初始阶段，燃烧波与冲击波分离且速度低于冲击波，称为爆燃;随着火焰的加速，当燃烧波与冲击波以同样的速度向前传播时，称为爆轰，整个过程称为爆燃爆轰转变(DDT)。爆轰波的形成会严重加剧事故后果，因此DDT一直是氢燃烧爆炸研究的热点。研究重点为DDT的产生机理及障碍物尺寸、空间受限程度、燃料气体成分、燃料浓度梯度和反应边界条件对火焰加速过程和DDT发生位置的影响。研究表明，火焰传播经历缓燃、爆燃、爆燃转强爆轰、强爆轰衰减及稳定爆轰等阶段，火焰、主导激波和反射激波间的相互作用是影响DDT的主要因素。

高压氢气泄漏后在没有点火源的情况下会发生自燃，但目前国际上对氢自燃机理尚无定论，相关机理主要包括逆焦耳-汤普逊效应、扩散点火机理、静电点火机理、热表面点火机理和催化反应点火机理。Mogi、Yamada等分别通过试验和模拟研究了高压氢气通过管道泄放的自燃过程，论证了扩散点火机理的合理性。Duan等基于扩散点火机理，利用试验和理论分析方法对高压氢气泄漏激波传播特性、自燃机理及自燃火焰发展规律进行了系统性研究。

氢燃烧与爆炸研究主要面临的挑战如下:1)喷嘴形状、障碍物对喷射火焰长度、热辐射的影响，以及氢浓度梯度对火焰加速和DDT的影响;2)氢喷射火产生的微火焰对材料性能的影响;3)典型生产工况下的氢爆燃爆轰试验及液氢泄漏瞬态脉动喷射火试验;4)氢自燃机理及复杂形状管道下的氢自燃试验;5)可燃氢在典型工况下的点火概率及氢浓度对点火概率的影响。

3 氢与金属材料相容性

金属材料长期在氢环境下工作，会出现性能劣化的现象，严重威胁氢系统的服役安全。氢环境下应用的金属材料要求与氢具有良好的相容性，需进行氢与材料之间的相容性试验，主要包括慢应变速率拉伸试验、断裂韧度试验、疲劳裂纹扩展试验、疲劳寿命试验、圆片试验等，相关试验标准主要包括国际标准ISO111144:2017《移动气瓶———气瓶及瓶阀材料与盛装气体的相容性》、美国标准ASMEBPVC-Ⅷ3KD10《临氢容器的特殊要求》、ANSI/CSACHMC1—2

014《金属材料与高压氢气环境相容性试验方法》、ASTMG142—98(2016年修订)《高压或高温条件下金属材料与氢环境相容性的标准试验方法》和我国国家标准GB/T34542.2—2018《氢气储存输送系统———第2部分:金属材料与氢环境相容性试验方法》、GB/T34542.3—2018《氢气储存输送系统———第3部分:金属材料氢脆敏感度试验方法》。

被广泛认可的氢与材料相容性检测方式是高压氢环境中的原位检测。世界各国正积极搭建氢环境原位测试平台，以实现将材料直接置于高压氢环境下进行相关力学试验。日本产业技术综合研究所最高试验压力可达210MPa，最高试验温度可达190°C。我国浙江大学利用自有专利技术研发了我国首套140MPa高压氢环境耐久性试验装置，并在此基础上进一步成功研制了国际首套140MPa快开式高低温高压氢脆试验装置，为我国金属材料与氢相容性研究提供了有力的硬件支撑。

金属材料在高压氢环境中服役时，氢分子能够分解成氢原子进入金属材料内部，在微观和宏观层面上造成材料的性能劣化，称为氢脆。目前国内外学者普遍接受的氢脆机理为弱键理论(HEDE)和氢促进局部化塑性变形理论(HELP)。系统地开展氢与金属材料的相容性研究，在高压氢环境中获得材料的抗氢脆性能试验数据，对氢脆的预防和控制具有十分重要的意义。世界范围内有很多学者针对4130铬钼低合金钢、300系列奥氏体不锈钢、6061铝合金、API5LX42-X80管线钢等材料，开展了其在高压氢环境下的相容性试验，为高压临氢设备材料的选择提供了基础数据。在973计划项目等的持续支持下，浙江大学利用金属材料在高压氢环境中的试验数据，建立了我国首个国产金属材料与高压氢环境相容性数据库。

将可再生能源产生的无法并网利用的电能通过电解水转化为氢能储存起来并应用，是重要的发展方向，称之为可再生能源电力制氢(Powerto-Hydrogen)。将可再生能源制得的氢气掺入现有的天然气管线进行输送，能够大幅度地节约管道建设成本，但材料与掺氢天然气之间的相容性需要系统深入地评估。赵永志等总结了掺氢天然气与配送管道、长距离输送管道及管网其他设备(储存设备、动设备)的相容性，认为掺入的氢气对低压配送管道产生的影响较小，而对长距离高压输送管道的影响程度主要取决于管道操作压力和掺氢比例。蒙波等针对掺氢天然气高压输送管道的安全性问题进行研究，得到了X70、X80管线钢在不同掺氢比例下的力学性能劣化规律。

氢与金属材料相容性研究主要面临的挑战如下:1)临氢环境下裂纹萌生和扩展机理，主要包括低应力强度因子变化范围△K下疲劳裂纹萌生的测试和评估方法，以及氢气压力对应力强度因子门槛值△Kth的影响;2)氢环境与材料相容性数据库的完善，氢环境包括氢气环境和掺氢天然气环境，材料包括金属材料和非金属材料;3)零部件材料和制造工艺对其抗氢脆性能的影响，包括材料中杂质含量、焊接残余应力和表面粗糙度等;4)国际统一的氢与材料相容性试验标准、掺氢天然气储输标准等。

4 氢风险评价

4.1风险评价方法

氢风险评价方法主要分为快速风险评级(Rapid Risk Ranking，RRR)和量化风险评价(Quantitative RiskAssessment，QRA)。RRR为经验式的定性风险评估，将专家分析讨论后得到的结果与风险矩阵进行对比，以获得相应的风险等级，可快速确定主要危险源;QRA是对风险的定量评价，可以科学地评价氢能系统或某一具体事故的风险值(个人风险和社会风险)，为风险减缓措施提供指导和建议，还可以直接应用到氢安全相关标准的制定，如安全距离的确定，现阶段已成为氢风险评价的主流方法，评价流程见图2。

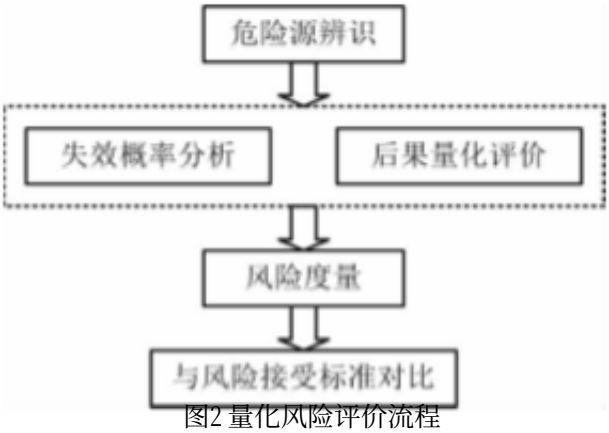


图2 量化风险评价流程

氢燃料电池汽车和加氢站的安全应用受到人们的普遍关注。Kikukawa等综合分析了液氢加氢站可能发生的事故类型，采用RRR方法对加氢站进行了风险评估。Dadashzadeh等针对火灾事故中的氢燃料电池汽车，给出了火灾情景下车载储氢气瓶的QRA方法。Middha等针对氢燃料电池汽车在隧道内的泄漏，开展了事故后果量化研究，为受限空间内氢泄漏QRA方法建立提供了支撑。Li等针对上海世博加氢站开展了QRA研究，明确了对站内员工、加氢顾客和第三方人员的风险值。李静媛等同样以上海世博加氢站为例，定量研究了加氢站内高压储氢气瓶发生泄漏爆炸的事故后果，并提出了事故减缓措施。

QRA结果依托于氢泄漏、扩散、燃烧、爆炸等数值模型的精度，以及网格尺寸、边界条件等模拟条件的设置，即使对于相同的事故类型，由于模型精度和条件设置的不同，往往会得出不同的风险评估结果，因此提高模型的准确性及模拟条件设置的合理性对氢风险评价具有重要意义。为解决上述问题，FCH2JU推出了SUSANA项目，对氢行为(泄漏、扩散、燃烧、爆炸)相关数值模型进行了大量的验证工作，同时给出了氢数值模拟研究的推荐方法。

氢风险评价方法研究面临的主要挑战如下:1)加氢站设施真实几何形状建模及包含事故缓解措施的加氢站QRA方法;2)受限空间内氢燃料电池汽车泄漏事故的QRA方法;3)更多典型氢应用场景(高压氢气储输、液氢储输、掺氢天然气储输等)下氢事故的QRA方法。

4.2风险评价工具

风险评价工具是指基于验证过的工程概率模型和事故后果模型建立的、具有良好用户交互界面的平台，用户能够输入特定的信息和边界条件并在短时间内获得风险评价的数据。2014年，SNL和IAHysafe共同推出了名为“HyRAM”的首个风险评价工具，该工具基于QRA方法，在对氢加注、储存等氢能设施进行安全性评估的同时，有效缩短了计算时间。HyRAM将目前国际上较为先进的理论研究、工程模型和氢安全相关数据集成为一个工业化的综合性分析体系，有助于国际氢安全标准的制定和各国相关政策的实施。

后果量化评价作为QRA的重要一环，其功能的实现亦离不开软件的支撑，现阶段常用于氢安全研究的量化风险评价软件主要包括FLACS和PHAST。FLACS为Gexcon公司开发的、基于CFD技术的专业模拟气体扩散、燃烧和爆炸的软件，能够耦合火焰与装置、管道等设备的相互作用和影响，实现对泄漏爆炸后果的量化分析与计算。Middha、Vyazmina等开展了一系列氢泄漏、扩散、燃烧、爆炸等试验，对氢相关行为模型进行了验证，证明FLACS可用于氢安全研究。PHAST为DNV公司开发的基于CFD技术的软件，包含多种常见的压力管道、容器等泄漏、扩散、池火、爆炸等数值模型，且已在多个领域(化工、建筑)内得到大范围应用。现阶段已有学者利用PHAST软件开展氢气泄漏及爆炸的研究，但相关数值模型对氢气的适用性仍需进一步的试验验证。

风险评价工具主要面临的挑战如下:1)若干氢行为数值模型的建立与验证，包括液氢泄漏、开放环境下氢气爆燃爆轰、爆燃爆轰转变(DDT)、氢点火、流体与火焰界面相互作用等模型;2)数值模型的准确性及氢系统结构失效、泄漏频率等方面的有效数据。

5结论与建议

本文主要从氢泄漏与扩散、氢燃烧与爆炸、氢与金属材料相容性和氢风险评价4个方面介绍了国内外氢安全的研究现状，明确了氢安全研究仍面临的挑战。在氢泄漏与扩散研究方面，泄漏口形状、氢浓度梯度及空气浮力对氢气泄漏扩散的影响规律仍需进一步研究，考虑液氢非理想特性的两相泄漏模型的建立仍存在较大困难;在氢燃烧与爆炸研究方面，火焰加速(FA)和爆燃爆轰转变(DDT)的机理仍不明确，氢自燃机理及试验研究仍需加强;在氢与金属材料相容性方面，材料在高压氢环境下的试验数据较为缺乏，国际统一的氢与材料相容性试验标准、掺氢天然气储输标准尚未建立;在氢风险评价方面，更多典型氢应用工况下泄漏事故的QRA方法仍需建立，氢系统结构失效、泄漏频率等方面的有效数据相对较少。

政府的高度重视和资本的不断涌入为我国氢能的发展提供了前所未有的契机，我国氢安全研究近年来也取得了快速的发展。但相较于日本、美国、德国等发达国家，我国氢安全研究起步较晚，研究机构目前主要集中在少数高等院校和科研院所，研究能力仍存在较大的差距。针对我国氢安全研究的发展提出以下建议。

1）系统开展氢泄漏、扩散、燃烧、爆炸等相关试验研究，为氢风险评价所需模型的建立与验证提供充足的基础数据;完善金属和非金属材料的抗氢脆性能数据库，为我国高压临氢承载件材料选择、设计制造、安全评估、标准制订提供依据。

2）加强氢能基础设施运行安全技术研究，形成氢系统综合风险评价方法，针对氢的制备、储输和加氢站建设，形

成氢能基础设施服务网络重大危险源辨识方法，构建风险量化计算与评价指标体系，同时建立有效的事故缓解方法和应急安全响应机制，为我国氢燃料电池汽车的商业化发展提供支撑。

3)进一步完善我国氢安全质量体系(包括标准、计量、合格评定等方面)，为氢能产业链各个环节的安全运行提供支撑，同时组建具有第三方公正地位的氢安全检测研究中心，提升氢能装备安全检测能力，为氢能产品安全检验和认证、临氢容器设计制造、氢安全规范标准制订、氢能设施定量风险评价、进口氢能产品安全检测提供技术支持。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/155356.html