

氢的高压与液化储运研究及应用进展

蒲亮^{1,2}, 余海帅¹, 代明昊¹, 何永琛¹, 孙若凡¹, 严童童¹

(1.西安交通大学能源与动力工程学院, 西安710049; 2.航天低温推进剂技术国家重点实验室, 北京100028)

摘要：氢能是优势显著的可再生能源，大力发展氢能是我国实现碳达峰、碳中和发展目标的有效途径。我国支持、鼓励制氢、储氢、加氢基础设施的建设，氢能产业已经进入快车道。在氢能全产业链中，氢储运环节成本占比高达30%，是最为关键的一环。技术、经济性、可靠性和安全性都是氢储运技术发展需要考虑的影响因素。物理储氢是目前唯一可大规模商用的存储技术，其中高压气氢储存具有氢充放速度快、成本低等优点，低温液态储氢具有体积能量密度大、加注时间短等优点。氢的运输主要依靠管道运输和交通工具搭载氢储罐运输，其中管道运输是满足未来巨大氢能需求的有效途径。高压气氢储运和低温液氢储运是较为成熟且具有规模应用潜质的技术。本文从储存技术原理、储存设备、运输方式、应用情况以及安全标准等方面对高压和液化氢储运的研究进展进行了介绍。最后，总结了氢储运现状和面临的主要问题，提出了未来氢储运技术发展的建议，展望了氢能应用的广阔前景。

随着世界经济的快速发展和全球人口的急剧增长，人类的能源需求与日俱增。传统化石燃料的使用导致了严重的环境污染和温室效应问题。我国政府为适应新发展理念的需要和高质量发展的要求，提出了碳达峰、碳中和的能源发展目标。目前各国都在着力发展太阳能、风能、氢能等可再生能源，其中氢能优势显著。氢的来源形式广泛，对环境友好，质量能量密度高，而且易与其他可再生能源匹配使用，有潜力在未来取代化石燃料。2020年9月8日，国家发展改革委等四部门印发意见，指导加快新能源发展，加快制氢加氢设施建设。在国家的鼓励和支持下，一批氢储运及应用项目开始规划和建设，我国氢能产业已进入产业化的快车道。

我国西部地区可开发的绿氢资源超过3亿吨，完全能够满足我国可持续发展的能源需求，将从根本上确保能源战略安全。但我国能源负荷中心位于中东部，远离氢能储存丰富的西部地区，因此需要远距离输送。在“产、储、输、分配、应用”的氢能全产业链中，储运环节成本超过30%，是最为关键的一环，也是我国氢能布局的瓶颈。储氢技术大类上可以分为物理储存和化学储存两类，具体如图1所示[1]。



图 1 氢储存技术种类^[1]

Figure 1 Types of hydrogen storage technologies^[1]

在物理储存技术中，氢气可以通过高压气氢、液氢、低温压缩氢、浆氢以及物理吸附等形式储存。其中，压缩氢气和金属氢化物被认为是中小型储氢的有效方法[2]，低温液氢是大规模储运的有效方式。高压气态储氢的单位质量储氢密度为1.0%~5.7%，在常温和20MPa条件下的储氢密度为17.9kg/m³，每千克仅需2kWh的耗电，储运能效超过90%，技术成熟，能耗低，成本低，但存在体积密度低、长途运输成本高的问题。低温液态储氢的体积储氢密度达到70.6 kg/m³，储运能效约为75%，但制备1kg液氢需要耗费12~17kWh的电量，还存在易挥发、成本高的缺点[3]。化学储氢技术是将氢储存在有较高储氢能力的化合物中或使氢气与能够氢化的金属/合金相化合，以固体金属氢化物的形式储存起来，包括氢化物储氢（金属氢化物、复合氢化物、化学氢化物和间隙型氢化物）、有机液态储氢（liquid organic hydrogen carriers, LOHC）、有机燃料重整氢和水解氢等。其中，有机液态储氢的单位质量储氢密度达到5.0%~7.2%，体积储氢密度达到60kg/m³，存储运输方便，储运能效约为85%，可循环使用，但成本高且操作条件苛刻，2021年国内仅有一家从事有机液态储氢的公司。氢化物储氢的体积储氢密度可以达到50kg/m³，储运能效约为85%，但单位质量储氢密度仅为1.0%~4.5%，且对吸放氢温度有要求，目前仍处于研发阶段[4]。未来10年，高压气态储氢和液态储氢依然是主要的储氢方式。

氢主要通过管道、长管拖车和槽车进行运输。管道输送是最经济的运输方式，储运能效高达95%，维护成本较低，运输距离为100km时每千克仅需1元，但需要较高的初始成本，目前氢气长管道的造价达到每公里63万美元[5]。可以采用已有天然气管道实现天然气掺氢运输，但由于氢脆问题，需对天然气管道进行一定的改造。长管拖车单次运氢量仅为200~300kg，只占长管拖车总重量的1%~2%，运输距离为100km时的成本高达1.1美元/kg[6]。与压缩氢相比，低温液氢运输可以输送更高密度的燃料，但由于需要绝缘和冷却系统，成本较高。液氢的管道运输目前仅运用于航天发射场，槽车运输100km的成本更是高达11元/kg。为了促进我国氢能产业尤其是氢储运环节的发展，本文在总结分析高压气态和液态氢储运技术、装备特点及应用情况的基础上，对氢储运的前景进行了展望并提出了发展建议。

1 高压气氢储运技术

1.1 储存技术

1.1.1 高压常温储氢

高压气氢储运技术发展最为成熟，是目前工业中使用最普遍、最直接的氢能储运方式。氢气在常温常压状态下密度仅为 0.083kg/m^3 ，质量能量密度约为 142MJ/kg ，但单位体积能量密度仅为天然气的 $1/3$ 。通常利用高压压缩的方式将氢气储存在特制容器中。随着压力从 0.1MPa 增加到 70MPa ，氢密度从 0.083kg/m^3 增加到 40kg/m^3 ，体积能量密度从 11.8MJ/m^3 增加到 5637.4MJ/m^3 。高压气氢储运具有运营成本低、承压容器结构简单、工作条件较宽、易循环利用等优点，但缺点也较明显，高压压缩氢气的储氢密度仍然很低，并且压缩过程造成了约 10% 氢气能量的损失。Züttel[7]发现氢气储罐压力越大，可以储存的氢气量越多。但氢气密度并不随着压力升高而线性增长，储存压力高达 200MPa 时只能获得 70kg/m^3 的氢气密度；压力高于 70MPa 后储量增加不大，因此储存压力一般设置为 $35\sim 70\text{MPa}$ 。较高的存储压力和氢脆现象还会引发容器破裂、氢气泄漏问题。

1.1.2 低温压缩储氢

Aceves等人[8]首次提出的低温压缩氢气存储技术结合了压缩气态氢和液化氢储存系统的特性。如图2所示，低温压缩氢气能够实现高存储密度，当将氢气降温至 41K 并加压至 35MPa 时，其体积密度为 81g/L ，是 70MPa 、 288K 条件下压缩氢气密度 40g/L 的2倍。相较于高压常温储氢，它可以在较低的储存压力下达到较高的能量密度。相较于低温液态储氢，它可以最大限度地减少液化氢储存的蒸发损失。宝马集团[9]已经开始对具有高能量和远续航里程要求的氢能汽车的低温压缩储氢进行验证。低温压缩罐可以兼容气体和液体，具有更大的灵活性和经济性。

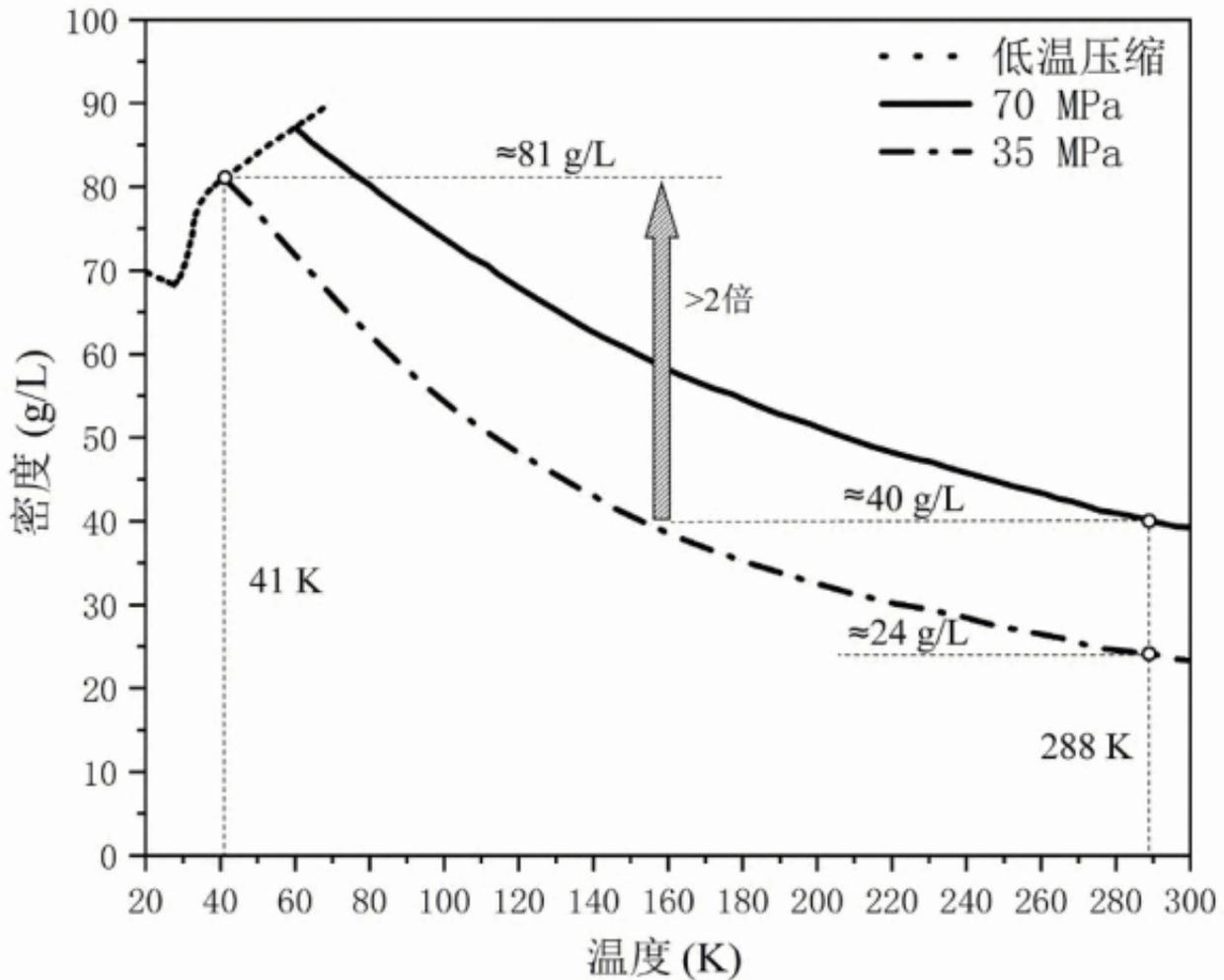


图 2 低温压缩氢气与常温高压氢气密度对比

Figure 2 Density comparison of cryogenic compressed hydrogen and normal temperature high pressure hydrogen

1.1.3 高压-固态复合储氢

高压-固态复合储氢技术将高压气态储氢充放氢响应速度快与固态氢化物储氢体积储氢密度高、工作压力低的优点相结合，是实现安全高效储氢的新方法。复合储氢罐结构如图3所示。在向气瓶中加注氢气时，压力超过储氢材料平台压力后，固体开始大量吸收氢气，之后氢气被高压压缩储存在空隙中。在气瓶放气时，空隙中的高压氢气首先释放，压力降低到储氢材料平台压力后，固体开始释放氢气，成为额外的氢气来源[10]。Liu等人[11]采用有效储氢容量为1.7%的ATi-Mn型储氢合金开发了一种工作压力低于5MPa的气态和固态复合储氢系统，该系统具有 40.07kg/m^3 的高体积储氢密度，与燃料电池系统组合的储能效率达到了86.4%~95.9%。Takeichi等人[12]研究了高压复合储氢罐中储氢材料的填充率、储氢量和充氢压力对储氢系统的质量与体积的影响，发现如果材料的储氢密度能够提高，整个高压复合储氢罐的质量会显著下降。储氢合金脱氢平台的宽度与平台斜率对储氢系统持续、平稳地输出氢气有一定影响。此外，气瓶在短时间内多次快速充放氢时，氢气压缩膨胀做功和固体材料发生焓变引起的温度变化会对储罐的材料性能造成破坏，进而影响气瓶的储氢能力，因此热效应带来的问题不容忽视。随着高性能固态储氢材料开发和高效热管理技术的发展，高压-固态复合储氢技术的性能指标将有望获得进一步提高。

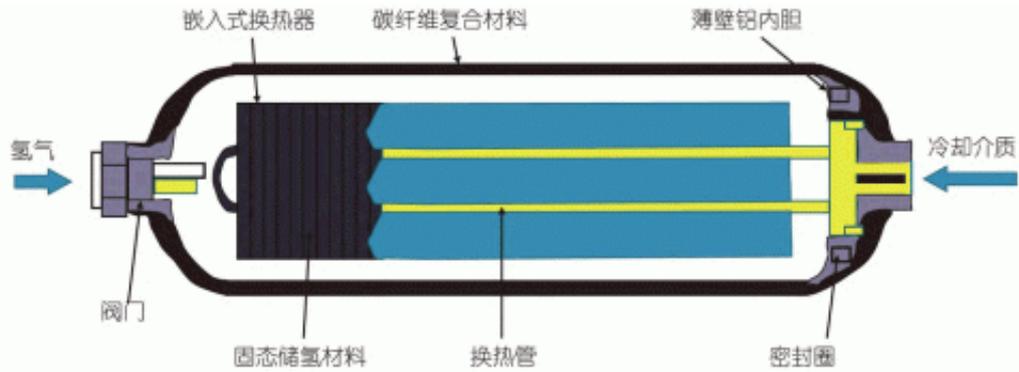


图3 (网络版彩色)高压-固态复合储氢罐结构
Figure 3 (Color online) High pressure-solid composite hydrogen storage tank structure

1.2 储氢设备

1.2.1 高压气瓶

目前，高压氢储罐主要包括全金属气瓶（型）、金属内胆纤维环向缠绕气瓶（型）、金属内胆纤维全缠绕气瓶（型）和非金属内胆纤维全缠绕气瓶（型）。型钢制气瓶易受氢气腐蚀而失效[13]，并且难以对容器开展安全监测，质量储氢密度仅为1%~1.5%，常用于少量氢气的固定储存。型瓶在钢制气瓶圆柱段外侧环向缠绕了复合材料纤维[14]，制造成本比型高50%，但重量减轻30%~40%。型瓶使用复合纤维材料对金属内衬进行完全缠绕，此时内衬主要作用是防止氢气从复合材料间隙泄漏。不用承担压力的内衬较薄，使得型气瓶的质量大约仅为型的50%。郑津洋等人[15]设计的铝内衬纤维缠绕储罐，承压层选择了碳纤维增强体和环氧树脂基体，气瓶工作压力可达40MPa。安瑞科公司研制出了87.5MPa钢质碳纤维缠绕大容积储氢容器，容积提高至580L以上，已示范应用于大连加氢站。

型瓶通常使用高密度聚乙烯等聚合物作为衬里，进一步减轻了气瓶的质量[16]。日本丰田公司开发的非金属内胆全纤维缠绕气瓶的额定工作压力达到70MPa[17]，质量储氢密度达5.7%，体积储氢密度为40.8kg/m³，但存在非金属内衬对氢气的密封性欠佳和金属与非金属结构连接复杂的问题。一种将石墨烯薄片掺入聚合物基质中的方法可以将聚乙烯和不锈钢之间的黏附强度提高一个数量级[18]。还有一种全复合材料、无内胆的压力容器，也即所谓的型，工作压力可达70~100MPa，使用寿命可达30年以上，目前尚处于研究阶段[19]。

在高压-固态复合储氢罐的研究上，丰田公司以Ti-Cr-Mn合金作为储氢材料开发了工作压力为35MPa的气罐[20]，储氢容量为7kg，体积储氢密度约为40kg/m³，但质量储氢密度仅为1.6%。徐双庆等人[21]建立了高压-固态复合系统储氢密度数值分析模型，结果表明，增加合金装填量会大幅度提升系统体积储氢密度，但质量储氢密度降低，内构件的存在导致质量和体积储氢密度分别降低5.0%~8.2%和2.6%~4.4%。Nguyen等人[22]提出了具有3层绝缘结构的便携式储氢罐，工作温度为77K，工作压力小于10MPa，与商用型瓶相比，重量减轻了31%，质量容量提高了11%，材料成本降低了42%，有望成为当前高压储罐的替代品。复合储氢技术发展的关键是研制质量储氢密度大、脱氢温度低、循环性好的储氢材料[23]。

高压气瓶的发展不仅要关注制造成本、储氢能力等经济性指标，也需要关注3种主要的安全性问题。

(1) 氢脆。氢脆是一种长期效应，会导致金属材料力学性能下降，严重影响氢气储存和输送系统的安全，甚至导致容器失效，对周围环境造成灾难性后果。氢气浓度、环境温度、暴露时间、应力状态、材料类型等因素都影响氢脆的发展进程。Meng等人[24]对不同氢气浓度中的X80管线钢的材料性能进行了研究，发现氢气浓度越高，氢脆的敏感性越高。Amaro等人[25]针对高压气态氢中的管线钢提出了工作环境中疲劳裂纹扩展的预测模型。在抑制氢脆发生方面，Komoda等人[26]研究了氢气中的一氧化碳杂质对管线钢疲劳裂纹加速扩展的抑制作用。Michler等人[27]报道称，铝合金不受干燥的高压氢气环境影响，有望用于制作储氢容器。具有高Cr和Ni比例的奥氏体不锈钢具有更高的抗高压氢脆性[28]。此外，Hwang等人[29]指出，使用聚四氟乙烯涂层可进一步提高用于液氢罐奥氏体不锈钢的抗氢脆性。

(2) 氢渗透。渗透性是氢气储存需要考虑的另一个问题。型和型压力容器的渗透不显著，然而，对于具有较高氢渗透率非金属衬里的型压力容器来说，渗透性是一个安全问题。新容器碳纤维外包装的氢渗透受到很大限制，而在即将达到使用寿命的容器中，大量的微裂纹会影响树脂/碳纤维基质，从而增加氢气的渗透。Wang等人[30]从

氢渗透、热不稳定性及机械损伤等方面讨论了衬里失效的原因,并重点分析了替代材料的优化策略。由于聚酰胺具有较强的分子极性和氢键作用,逐渐成为型储氢罐的潜在选择。Sun等人[31]全面研究了填充层状无机组分的聚酰胺6作为储氢罐内衬的适用性。结果显示,氢气渗透率降低了3~5倍,但他们并未探讨气体循环对材料透氢率等性能的影响。含有非氧化石墨烯薄片的高阻气聚乙烯复合材料和碳纤维-石墨烯杂化复合材料在轻型高压气体储存容器的应用上也具有广阔的前景[32, 33]。

(3) 复合材料失效。复合材料承担了氢气储罐的主要压力,一旦失效会导致严重事故,因此掌握复合纤维材料的失效机理十分重要。有限元技术已被广泛应用于预测复合材料的破坏性能和强度。Wang等人[34]基于ABAQUS建立了一个渐进损伤模型,可以预测铝碳纤维/环氧树脂复合容器结构的极限承载能力和复杂失效行为。Liu等人[35]对比研究了复合材料容器的两种不同失效机制:层内损伤和层间剥离,发现层内损伤是影响复合材料容器力学性能的主要因素。Han和Chang[36]使用有限元分析评估冲击载荷下型氢气压力容器的结构完整性,发现即使某些层在横向上因分层或基体失效而失效,整个结构在使用条件下甚至在冲击后也是安全的。Chou等人[37]提出一个预测先进复合材料中纤维断裂积累的模型,表明单向复合材料结构的破坏导致随机纤维断裂的形成。未来还需要开展实际工作条件下反复充注过程中储罐失效的理论、仿真和实验研究。

1.2.2 玻璃储氢容器

在空心玻璃微球和玻璃毛细管阵列中物理储存高压氢气是提高移动储氢系统安全性、质量和体积容量的一个有前景的概念[38]。玻璃储氢容器具有储存密度高、安全性好、成本低、无氢脆现象等优点,有望与燃料电池组合并应用于各种移动电子设备。空心玻璃微球充放氢气主要通过微球玻璃壁的渗透特性实现[39]。在300~400 °C的高温和较大压差下,氢气会迅速穿透玻璃壁面进入微球的内部,此刻将玻璃微球温度降低到环境温度,玻璃壁面穿透率变小,氢气就储存在了微球中。与传统钢罐或复合罐相比,填充高压氢的空心玻璃微球相对安全,可以抵抗至少1800个大气压的内部氢气压力[40]。但是,空心玻璃微球的强度取决于理想的球形,在制造过程中很难控制微球的直径和形状。最主要的缺点是,在空心玻璃微球放氢时温度较高,微球内的氢气压力会增加到断裂极限以上。

Zhevago等人[41]开发了毛细管阵列来代替空心球体。与微球类似,每个毛细管中的氢气量非常小,可减小因操作不当或发生事故而发生爆炸的可能性。该储氢技术的质量储氢密度超过10%,体积储氢密度可达80kg/m³,超过了美国能源部2010年的要求。而丰田Mirai应用的高压氢气罐的这些指标分别为5.7%和40.8kg/m³。与空心玻璃微球相比,毛细管阵列还具有直径和形状可以精确控制、填充率好、充放气快速、可在低温下储存和回收的优点。2018年,C.En公司已将高压气态玻璃纤维储氢容器应用在电动自行车和电动摩托车上[42]。目前由于玻璃储氢容器加工技术及配套装置还有待进一步发展,距其商业化应用还有一定距离。

1.3 加注机制

在高压氢气储罐快速加注过程中,氢气罐内压力增加较大(高达70~80MPa),加注过程时间较短,氢气温度会显著升高,可能导致罐体故障。此外,温度升高还会降低罐中的氢气密度,导致氢气存储质量减少。因此,需要掌握加注过程中温度升高的机制并提出合理的加注策略。在湍流模型中,剪切应力传递模型和雷诺应力模型对高压储氢罐压缩气体行为的预测更准确[43]。Wang等人[44]发现,加注速率、罐内初始压力和氢气入口温度是影响充填质量的最重要因素,可以降低充填速度和入口温度来获得更高的氢气质量。Guo等人[45]进行了气体充放实验并提出了一个描述循环试验过程中热演变行为的模型,研究了环境温度、加注温度、起动方式、加注时间和加注流量对温度变化的影响。为减轻温度升高的影响,Zhang等人[46]介绍了氢气预冷、分段充装、控制加注速度、选择合适的储氢罐内衬材料等措施。Wu等人[47]提出了多种延时加注策略,一般环境下可在155s内完成加注,与恒质量流量加注相比,可节省62%的时间。Li等人[48]研究了储气罐中孔隙率不低于97%的填充物的存在对热传递的抑制作用,但过多的填充物可能会过度减慢气流并导致热分层,可以对填充设计进一步研究以寻求更有效的解决方案。

微管储氢虽然前景广阔,但仍存在一些未知特性,如充氢流动过程等。由于微管长而直径小,因此填充时间和由于高温高压引起的机械损伤对其应用至关重要。Liu等人[49]建立数值模型研究了玻璃毛细管中氢气填充过程,发现过长的微管会大大增加填充时间,而较高的灌装压力和较低的温度可提高灌装性能。合理的几何尺寸设计、更高压力的充填技术和更好性能的低温储存介质,将会使得微管储氢具有良好的规模化应用前景。目前大多是研究单一因素对氢气加注过程的影响,降低环境温度和氢气入口温度、减小加注速率(延长加注时间)、减小储罐长径比等方法可以改善加注过程中储罐高温现象,提高加注量,但是多影响因素的耦合作用还有待进一步研究。

1.4 高压氢气运输

1.4.1 管道运输

氢气的运输成本约占最终成本的30%以上,是制约氢能产业发展的瓶颈。管道运输的输氢量大、能耗低,但是管道建设成本达到约63万美元/km。在管道运输发展初期,可以积极探索天然气掺氢运输,这也是大规模推广氢气的现实解决方案。据测算,当输送距离为300km时,每百公里的管道运氢成本仅为0.5元/kg[3]。但管道运氢成本很大程度上受需求端的影响,在当前加氢站尚未普及、站点较为分散的情况下,管道运氢的成本优势并不明显。近几年来,我国正积极加紧管道输氢技术的研发和建设,预计到2030年,将建成3000km以上的输氢管道,投资体量将达到百亿级;到2050年,我国将形成安全可靠的长距离高压输氢管道网络。

掺氢天然气既可以把氢与天然气分离后分别单独使用,也可以直接被利用,但是有一些限制条件[50]。首先,必须保护天然气消费者免受氢气的影 响,这就需要根据天然气用户类型限制掺氢的最大比例。例如,居民灶具对氢气比例的极限为30%,燃气轮机的极限仅为2%,超过浓度限制,需要增加氢气探测器,配套的计量系统也需要更换或改进,这将增加额外费用。其次,氢气用户也有高纯度要求。例如,在燃料电池的应用中,氢气浓度要大于99.99%,可以通过低温分离法、变压吸附法、膜分离法、电化学分离等方法将氢气从气体混合物中提纯。天然气掺氢运输需重点解决两个核心问题:一是氢脆、渗漏导致氢气泄漏。长时间暴露在氢气中时,钢管的力学性能下降,韧性降低,氢气发生泄漏的概率增加。可以使用金属表面涂层抑制钢管道的氢脆问题,但是需要挖掘现有的天然气管道,这将大大增加复杂性和成本。向混合气体中添加抑制剂也可防止管道材料吸附氢,而与抑制剂相关的毒性和安全风险未知,可能需要额外的纯化步骤[51]。二是氢气分离效率低,分离成本高。低温分离是利用氢与其他气体沸点差异大的原理实现分离,需要配置液化设备,投资成本高。变压吸附是利用吸附材料的选择吸附性只允许氢气通过吸附床。气体混合物中氢气浓度越低,需要升压的气体混合物就越多,需要对吸附床进行吸附脱附的次数越多,氢气分离的效率越低。膜分离法基于选择性渗透原理工作,以膜两侧的压力差为驱动力。气体混合物中氢气浓度越低,相同压力下氢气回收率越低。电化学分离是根据氢气分子与其他气体分子的带电性质和行为不同的原理进行化学分离的方法,需要持续供电,成本增加。

1.4.2长管拖车和管束式集装箱运输

高压氢气运输通常选择长管拖车和管束式集装箱,它们一般由数只大容器气瓶组成,整体容积为10~30m³,工作压力为15~35MPa。大容积钢质无缝气瓶与定型底盘或半挂车行走机构通过捆绑带连接的称为长管拖车。大容积钢质无缝气瓶与框架固定连接且与半挂车行走机构可以分离的称为管束式集装箱。

长管拖车灵活便捷,但是单车单次运氢量仅为200~300kg,只占长管拖车总重量的1%~2%。目前一辆高压长管拖车运输氢气100km的费用约为1.10美元/kg[6]。Azuma等人[52]开发的拖车总运输距离达到1046km,未发生气缸固定件和管接头松动、氢气泄漏和温度升高等故障。Lahnaoui等人[53]发现,在54MPa的最高压力水平下,运行卡车的份额随着距离和氢气需求的增加而增加。相比之下,在25和35MPa的较低压力水平下,运输氢气的卡车在行驶距离低于200km时的份额更高。Moreno-Blanco等人[54]探索了在隔热拖车中运输冷(200K)高压(87.5MPa)氢气并直接从拖车分配氢气的可能性。与35MPa拖车相比,总的输送成本减少了24%。这一巨大的成本优势将改善氢气车辆的经济性。

管束式集装箱气瓶内壁光洁度达到0.25 μm,可用于运输纯氢(纯度 99.99%)、高纯氢(纯度 99.999%)及超高纯氢(纯度 99.9999%)。管束式集装箱既可以用于燃料氢气及一般工业,也可以用于超大规模集成电路等电子工业。安瑞科控股有限公司宣布,该公司旗下中集氢能科技有限公司在石家庄基地成功交付4台氢气管束式集装箱,用于北京冬奥会。本次交付的氢气管束式集装箱车,主体为7支大容积无缝钢瓶,可以充装氢气4600m³,为国内运输氢气数量最大的管束式集装箱[55]。

1.5高压氢储运的应用

1.5.1氢气管道运输项目

高压气态氢是现阶段氢能储运的主要方式。在所有的氢气输运方案中,管道运输是最经济的方式。利用新建纯氢管道输氢和现有天然气管线掺氢运输是最现实可行的方案。国内氢气长输管道建设处于起步阶段,2014年建成的全国最长的巴陵-长岭氢气输送管道,全长42km,主要输送纯度为99.5%的氢气,管道压力为4MPa,每小时输送氢气约8000Nm³,已安全运行了7年,是我国运行时间最长的输氢管道[56]。2015年建成的济源至洛阳氢气管道是国内目前已建管径最大、压力最高、输量最高的氢气管道。该工程线路全长25km,管道直径为508mm,管材为L245NS无缝钢管,设计压力为4.0MPa,输气能力为10.04万吨/a,现已平稳运行了6年[57]。2021年,全长约145km的河北定州至高碑店氢气长输管道项目上马,成为国内目前规划建设的距离最长、输量最高、首条燃料电池级的氢气管道项目。该工程线路全长164.7km,管道直径为508mm,管材为L245N无缝钢管,设计压力为4.0MPa,最大输量可达10万吨/a,运输氢气将用于氢能重卡等氢燃料电池车加氢。而截至2019年,欧洲的氢气输送管道长度就已经达到了1770km,美国氢气输送管道长度更是超过2600km[58],我国的氢气管道建设有着巨大的发展空间。

1.5.2 天然气掺氢管道运输项目

在天然气掺氢输运方面，国内也有一批实践项目。国家电投集团中央研究院建设了国内首个“绿氢”掺入天然气输送应用示范项目，将可再生能源电解水制取的“绿氢”与天然气掺混后供燃气锅炉使用，已按10%的掺氢比例安全运行了1年[59]。陕西省天然气公司干线掺氢项目进行了国内首次主干线掺氢运输可行性论证，该线路全长97km，掺氢比例为5%，管道直径为323.9mm，管材为L360Q无缝钢管，钢管等级为X65，设计压力为4MPa，一期计划输量4.2万吨/a，二期规划11.7万吨/a。广东海底掺氢管道是我国首条海底掺氢管道，线路全长55km，掺氢比例为20%，管径为610mm，管材为L415M，设计压力为4.0MPa，设计输量为40亿方/a，将为宝武集团绿色钢厂输送氢气。未来，随着氢气长管运输网络不断完善，天然气掺氢运输核心问题得到解决，氢能供给充足，我国氢能产业将迎来大规模产业化的黄金发展期。

1.5.3 氢气储罐

型氢气瓶具有质量轻、耐疲劳、储存压力高的特点，在燃料电池汽车等领域应用广泛。日本、韩国、美国等国的型瓶已经实现量产，其他国家也加强了研究力度。法国国家科研署资助的项目从模拟、设计、试制等方面解决了70MPa型气瓶的技术难点[60]。近期，我国型瓶相关项目投资增多，中集安瑞科、京城股份、亚普股份、科泰克都在布局型瓶项目。中材科技已率先研发完成国内最大容积320L燃料电池氢气瓶，投入市场形成销量，并成功掌握70MPa铝内胆碳纤维复合氢气瓶关键技术。天海工业公司于2021年5月17日宣布，推出具有完全自主知识产权的新一代车载型储氢气瓶。该产品与同规格型瓶相比，重量可降低约30%，质量储氢密度更高，为氢燃料电池汽车提供了轻量化车载供氢系统新选择。预计2023年我国将实现70MPa的型储氢气瓶批量生产，质量储氢密度为5.5%，体积储氢密度为40g/L。

1.6 高压氢储运标准及安全性

1.6.1 国际标准

安全利用氢能是氢能产业健康发展的基础，多个标准化组织都制定了相关标准，包括国际标准化组织（International Organization for Standardization, ISO）、美国国家标准协会（American National Standards Institute, ANSI）、压缩气体协会（Compressed Gas Association, CGA）、美国国家消防协会（National Fire Protection Association, NFPA）、美国机械工程师协会（American Society of Mechanical Engineers, ASME）和欧洲标准化委员会等。在通用设计和安全标准方面，有8项CGA标准、2项NFPA标准。CGA标准涵盖氢储存和供应系统的安装、处理、安全及设置。NFPA2和NFPA55规定了压缩气态氢储运的基本要求和在便携式及固定式容器中的存储要求。在氢气容器标准方面，ISO16111:2018明确了金属氢化物储氢装置和系统的标准，EN17533:2020、EN17339:2020和CGAPS-33-2008（R2014）规定了氢气固定储存标准。燃料电池汽车氢容器的标准包括2个ISO标准、2个ANSI标准。ISO19881:2018、ANSI HGV2-2014适用于气氢陆地车辆燃料容器和系统。ISO19882:2018和ANSI/CSA HPRD1-2013适用于压缩氢汽车燃料容器的热激活泄压装置。氢脆标准包括9个ISO标准、1个ANSI标准、8个EN标准和2个JIS标准，其中ISO9587:2007、ISO9588:2007是氢脆防护标准。各组织发布的储氢和运输标准较为完善地涵盖了氢气加氢站、氢容器、氢气管道和输运以及氢脆等方面。

1.6.2 国内标准

我国的国家标准主要集中在加氢站、车载氢系统和气态储氢容器。2017年发布的GB/T34584-2017规定了氢能车辆加氢站的氢气输送、站内制氢、氢气存储、压缩、加注等方面的安全技术要求，也适用于加氢加油、加氢加气等两站合建或多站合建的加氢站。2018年，我国又实施了GB/T34542.3-2018和GB/T34542.2-2018，进一步完善了氢脆相关防护标准[61]。2020年7月21日，车载储氢系统的GB/T26990-2011、GB/T29126-2012经过修改后实施，将工作压力不超过35MPa修改为70MPa。GB/T26466-2011和GB/T34583-2017是固定式储氢容器技术标准，分别适用于高压钢带错绕式容器和加氢站用气氢储存装置。GB/T35544-2017和T/CATS102007-2020分别规定了车用压缩氢气铝内胆碳纤维全缠绕瓶和塑料内胆碳纤维全缠绕瓶的型式、参数、技术要求、试验方法、运输、储存等方面的要求。而与氢气管道和天然气掺氢运输相关的标准依然缺乏，应当积极研究编写并推动实施，为氢气管道运输产业的快速发展保驾护航。2021年7月，中国标准化协会批复了《氢气输送工业管道技术规程》的编制工作，由北京市公用工程设计监理有限公司主编。

1.6.3 泄漏扩散及安全性研究

在高压氢气的储存和运输过程中，可能会由于撞击、氢脆导致储氢容器失效，氢气泄漏易造成燃烧甚至爆炸事故。计算流体力学技术被广泛用于不同工况下高压氢气射流的模拟研究。一些学者引入虚拟出口理论，并考虑泄漏过程中

的热交换现象，提出热交换模型[62~64]。但现有的理论模型还不能用于预测复杂场景如存在障碍物时的情况。一些研究人员对加氢站、车库等场景下的高压氢气泄漏扩散过程和风速、风向等因素的影响进行了研究，但模拟结果还有待验证[65~67]。实验主要针对封闭空间、集装箱和小型燃料电池的高压泄漏场景，探究了氢气浓度分布和泄漏位置、障碍物等因素的影响机制，但实验规模受到安全和成本的限制，数据的有效性也有待证实[68, 69]。基于实验、数值和理论研究的成果，一些预防和处理措施被提出并用于高压氢气泄漏事故中：(1) 及时切断氢气源，减少气体释放量来降低风险水平；(2) 在储氢容器附近建造屏障墙，减少氢气在近地面的扩散[70]；(3) 停止用火和带电作业，用水枪对准泄漏点区域喷洒消防水，以降低现场气温和设备温度；(4) 对泄漏区域进行通风，也可以采用高压氮气对氢气进行稀释[71, 72]。

2 低温液氢储运技术

低温液态储氢具有能量密度大、体积密度大、加注时间短等优点，其基本原理是将氢气压缩冷却至 -253°C 使其液化，并储存在低温绝热容器中，液氢密度高达 70.6kg/m^3 [73]。液氢储运是液氢产业链的关键环节，是连接液氢工厂和液氢用户的纽带，直接影响氢源的地域配置优化。液氢的存储技术关键在于低温材料、低温绝热技术以及液氢储罐，而液氢运输技术关键则在于运输设备。

2.1 液氢损耗机理

液氢在储运过程中部分液氢会不可避免地汽化为气态，导致液氢的蒸发有多种影响因素，包括氢的正-仲转化、漏热、热分层、晃动以及闪蒸。而氢气液-气的膨胀比约为848，装满初始压力为1atm ($1\text{atm}=101325\text{Pa}$) 液氢的储罐，在液氢完全汽化时，罐内的压力可增加至约172MPa，因而汽化后的氢气应及时从储罐中释放出来，否则内部压力的显著增大会导致储罐破碎甚至爆炸。因此，液氢的汽化会导致两种不同的损失：低温冷量的损失和为避免压力积聚而释放蒸发气体所造成的氢气损失[74]。解决液氢的损耗问题是液氢储运技术发展的关键。

2.1.1 正-仲转化

氢分子由双原子构成，由于两个原子自旋状态不同，存在正氢和仲氢两种状态，原子核自旋方向相同为正氢，反之为仲氢。正-仲氢的平衡组成仅是温度的函数，常温下普通氢含75%的正氢和25%的仲氢。由于正氢的能级高于仲氢，因此其总是自发地向仲氢转化，使仲氢的平衡浓度增加，并释放出转化热。正氢到仲氢的完全转化产生 703kJ/kg 的热量，可以计算出在普通氢液化的情况下，其转化产生的热量为 527kJ/kg ，大于液氢汽化潜热 446kJ/kg ，易引起液氢的汽化。为减少液氢储存蒸发损失，需在氢液化过程中使用催化剂来提高正-仲转化的转化率[75]。

2.1.2 漏热

液态氢储存在绝热良好的储罐中，但无法完全隔绝外界环境的热量输入，尤其在温差很大的情况下。在固定式液氢储罐中，容器漏热造成的氢损失占比最大，在小型储罐中氢损失可达1%以上。漏热损失通常与容器表面积和体积的比值(S/V)成正比，因而随着储罐尺寸的增加，氢损失可以有效减少。比如，容积为0.1和 100m^3 的储罐，其蒸发量分别约为2%和0.06% [76]。此外，储罐最佳的形状是球形，其具有最小的 S/V 值[1]。为减小漏热，可从导热、对流和辐射三方面进行遏制，采用导热系数低材料降低导热，增加容器内壁和外壁间的真空度以减小对流换热，通过安装多层隔热层可以减少辐射传热。另一种减少漏热的方法是使用液氮冷却容器壁，经证明该系统能够在12d左右的储存中实现零蒸发[76]。

2.1.3 热分层

由于漏热、晃动和闪蒸等因素影响，储罐内的液氢会吸收热量而出现温度分布不均，温度较高的部分由于密度较低上浮，导致了沿储罐轴向的温度梯度。而液氢的导热性较差， -253°C 下液氢的导热系数仅为 $0.012\text{W}/(\text{mK})$ ，使得液氢中的热分层现象比较稳定[76]。随着时间的推移，液氢上层和下层的温度梯度越来越大，最终导致顶层温度达到饱和温度，加速了液氢的蒸发并使罐内压力增大。减少由热分层造成的蒸发损失，可以在储罐中垂直安装导热板来减小液氢顶部和底部间的传热热阻，以此来减小温度梯度。此外，在大型液氢储罐的内圆柱面上增加横向壁肋，能够显著降低热分层程度[77]；还可以使用低温冷却器或制冷机将热量抽出，使液氢处在过冷或饱和状态以减少蒸发[78]，较为常见的是稳定且高效的磁致冷机[79]。

2.1.4 晃动和闪蒸

晃动是指液氢在储罐内由于车辆行驶过程中的加速、减速和震动等原因而发生的运动。由于晃动产生的冲击能会转

化成热能，进而增加了液氢的蒸发率。闪蒸现象发生在液氢从高压罐向低压罐转移过程中，是较大压力差导致的快速蒸发。减小晃动造成的损失，可以通过插入横向的防晃动挡板来限制液氢的运动并降低冲击力；降低闪蒸的影响，可以在大气压下进行液氢的运输。此外，如果氢液化设备离液氢储罐较近，可将蒸发出的氢气重新液化并存入储罐。

2.2 液氢的储存

2.2.1 低温材料

由于氢元素的特性以及液氢较低的温度（20K），用于液氢储运容器的材料需考虑其氢脆性、渗透性、耐低温能力以及良好的机械性能。常用于低温储氢的材料包括金属合金材料和低温复合材料，其中金属材料包括不锈钢、铝合金、钛合金等[80]。

（1）不锈钢。奥氏体不锈钢具有良好的低温性能，是低温工况的首选材料，也是液氢储运容器应用最广泛的材料。按照化学成分不同，奥氏体不锈钢可以分为Cr-Ni-Mn（200系列）和Cr-Ni（300系列），其中广泛应用于低温液体储运容器的是300系列[81，82]。我国50吨级氢氧发动机试车的100m³液氢罐采用304不锈钢，海南航天发射场300m³液氢运输罐车采用321不锈钢[80]。最新发布的团体标准T/CATS105006-2021《固定式真空绝热液氢压力容器专项技术要求》中规定，用于制造液氢容器的材料牌号应在原钢材数字代号后面加“-LH”，以标记为液氢容器专用钢材，并指出液氢容器专用不锈钢钢板、钢锻件、钢管的材料代号为S31608-LH。

（2）铝合金。铝合金目前已广泛应用到液氢容器中，特别是低温推进剂罐中。用于低温的铝合金主要有固溶硬化和沉淀硬化两种。铝合金液氢储罐在美国已经应用于火箭发射领域，其中使用了2195铝合金、2029铝合金和2219铝合金[83，84]。我国运载火箭推进剂罐已从5A06合金发展到2A14铝合金和2219铝合金，长征五号运载火箭的液氢储罐就采用2219铝合金[85]。

（3）钛合金。钛合金作为一种新型低温材料，主要用于氢氧发动机储氢罐、氢泵叶轮等结构，大大提高了火箭推重比、工作寿命以及液体火箭发动机的可靠性[86]。然而，钛合金在低温应用中最大的问题在于其伸长率、冲击韧性和断裂韧性随着温度的降低而降低[87]。针对该问题进行大量研究后发现，通过降低C、H、O等间隙元素以及氯元素的含量，钛合金的低温性能可以得到有效提高。俄罗斯在低温钛合金的研发上一直处于世界领先水平[88]，美国研发的低温钛合金也在阿波罗项目中得到广泛应用[88]。我国在低温钛合金领域起步较晚，先后开展了Ti-2Al-2.5Zr、Ti-3Al-2.5Zr、CT20等低温钛合金的研发，并取得了自主知识产权[89~92]。

（4）复合材料。能够用于制作低温液体储运容器，复合材料的低温性能引起了广泛关注[93]。与铝合金储罐相比，复合材料具有更高的强度和更低的密度，并能够减轻25%的重量[83]。美国宇航局开发了CYCOM5320-1/IM7复合材料作为液氢储罐的替代材料。与传统铝合金储罐相比，该复合材料不仅避免了因氢气渗透而导致的微裂纹，并且减轻了30%的重量，降低了20%的成本[94]。我国于20世纪70年代开始复合材料结构的研究，所研制的复合材料近年来已成功应用于运载火箭的承载结构中。然而，复合材料在液氢储罐中的应用仍需要系统深入的研究，在树脂材料、成型工艺、材料低温性能以及氢渗透等方面仍有许多技术亟待突破[80]。

2.2.2 绝热技术

低温绝热技术是液氢储运的核心技术，其绝热效果直接影响液氢在储运过程的损耗率。宏观上，低温绝热技术可以分为被动绝热和主动绝热两大类，其中被动绝热与主动绝热区别在于外界有无主动提供冷量输入。目前，被动绝热技术已广泛运用于各种低温设备中。主动绝热技术由于结构复杂、能耗大以及成本高等因素限制，虽绝热效果更好，但应用场景相对有限。其中，ZBO（zeroboil-off）主动制冷技术能够实现零蒸发存储，目前还主要应用于长期在轨航天器推进剂的储存上[95]。

表 1 传统低温绝热技术原理及性能^[96]

Table 1 Principle and performance of conventional cryogenic insulation technologies^[96]

绝热方式	原理	性能(W m ⁻¹ K ⁻¹)
堆积绝热	利用覆盖在被绝热体表面上的材料达到绝热目的, 减少导热	纤维类: 0.035-0.050 粉末类: 0.019-0.064 泡沫类: 0.028-0.064
高真空绝热	绝热夹层中抽高真空, 减少气体对流换热和气体导热	约10 ⁻²⁹⁷
真空粉末绝热	将导热率小的材料填充在真空度相对较低的真空夹层, 减少空气的对流传热	约10 ⁻³⁹⁷
真空多层绝热	在高真空绝热的基础上, 采用多层反射屏, 减少辐射传热	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴

(1) 被动绝热。传统被动绝热技术主要包括堆积绝热、高真空绝热、真空粉末绝热和真空多层绝热等，如表1所示[96]。近年来新发展了变密度多层绝热 (variable density multilayer insulation, VD-MLI)、辐射制冷等技术[97]。

Hastings等人[98]与Martin和Hastings[99]首先提出VD-MLI结构，即变密度多层绝热技术，旨在优化多层绝热材料的整体性能。因高温侧以辐射传热为主，低温侧以固体导热为主，因此在高温侧使用较大层密度，在低温侧使用较小层密度，使得相同层数下绝热能力更强且质量更小。在低温推进剂长期在轨储存方面，采用VD-MLI技术能够使推进剂蒸发量减少近60%，绝热材料质量减少近40%[100]。王莹等人[101]对采用VD-MLI结构的低温推进剂储罐进行了研究，认为影响其绝热性能的主要因素是热边界温度。迟晓婷[102]研究了低温推进剂储罐多层绝热结构的传热特性，发现层数和厚度一定时，变密度多层绝热材料隔热效果更好，其性能提高了4.8%。王田刚等人[103]采用正交实验法对VD-MLI结构最优层密度进行研究，确定出最优层密度组合方案，并给出不同热端温度下满足要求的最小厚度。在原有变密度多层绝热技术的基础上，结合泡沫塑料绝热结构 (spray-on foam insulation, SOFI) 和气冷屏结构，形成复合绝热结构，能够进一步提升绝热效果，是未来飞行器低温贮箱绝热结构的发展方向[104, 105]。

辐射制冷通过辐射方式释放热量达到制冷效果。由于宇宙空间具有超低温 (约3K) 及超真空的特性，辐射制冷往往选择向宇宙空间释放热量，因而该制冷方式主要用于空间低温制冷领域。Sun等人[106]对在轨液氢低温储罐向宇宙空间辐射放热进行理论计算，发现储罐内液氢能够在两年时间内实现零蒸发储存。相比变密度多层绝热技术，辐射制冷能够实现在没有良好隔热材料情况下的液氢零蒸发储存，能够有效减轻航天器重量，在远距离空间探测领域具有显著优势；但辐射制冷技术适用范围较窄，适用于长期太空任务，而无法兼顾太空和地面上的绝热要求，因而扩大辐射制冷技术的适用范围是研究的热门方向，目前多集中在辐射制冷材料的研究上。

(2) 主动绝热。主动绝热是指通过主动做功实现热量转移，以维持低温环境的技术。通常利用低温储罐和制冷机结合来实现主动绝热，制冷机提供冷量以平衡储罐的漏热。主动技术常用在一些闪蒸气 (boil-off gas, BOG) 再液化流程中，如液化天然气 (liquefied natural gas, LNG) 船的再液化流程[107]及核磁共振仪中液氮的再液化[108]等。航天领域利用主动绝热技术以实现低温推进剂的零蒸发储存，因此也被称为ZBO主动绝热技术。此技术最早由美国国家航空航天局 (National Aeronautics and Space Administration, NASA) 在20世纪末提出，目的是实现火星探测器中低温推进剂的长期在轨储存[109]，其原理图如图4所示。ZBO技术结合了被动绝热和主动绝热，可以实现更好的绝热效果，从而实现低温液体零蒸发储存。目前已实现在地面上液氧及液氢的ZBO储存，受制于空间低温制冷机的效率，尚未实现在轨ZBO储存[110]。

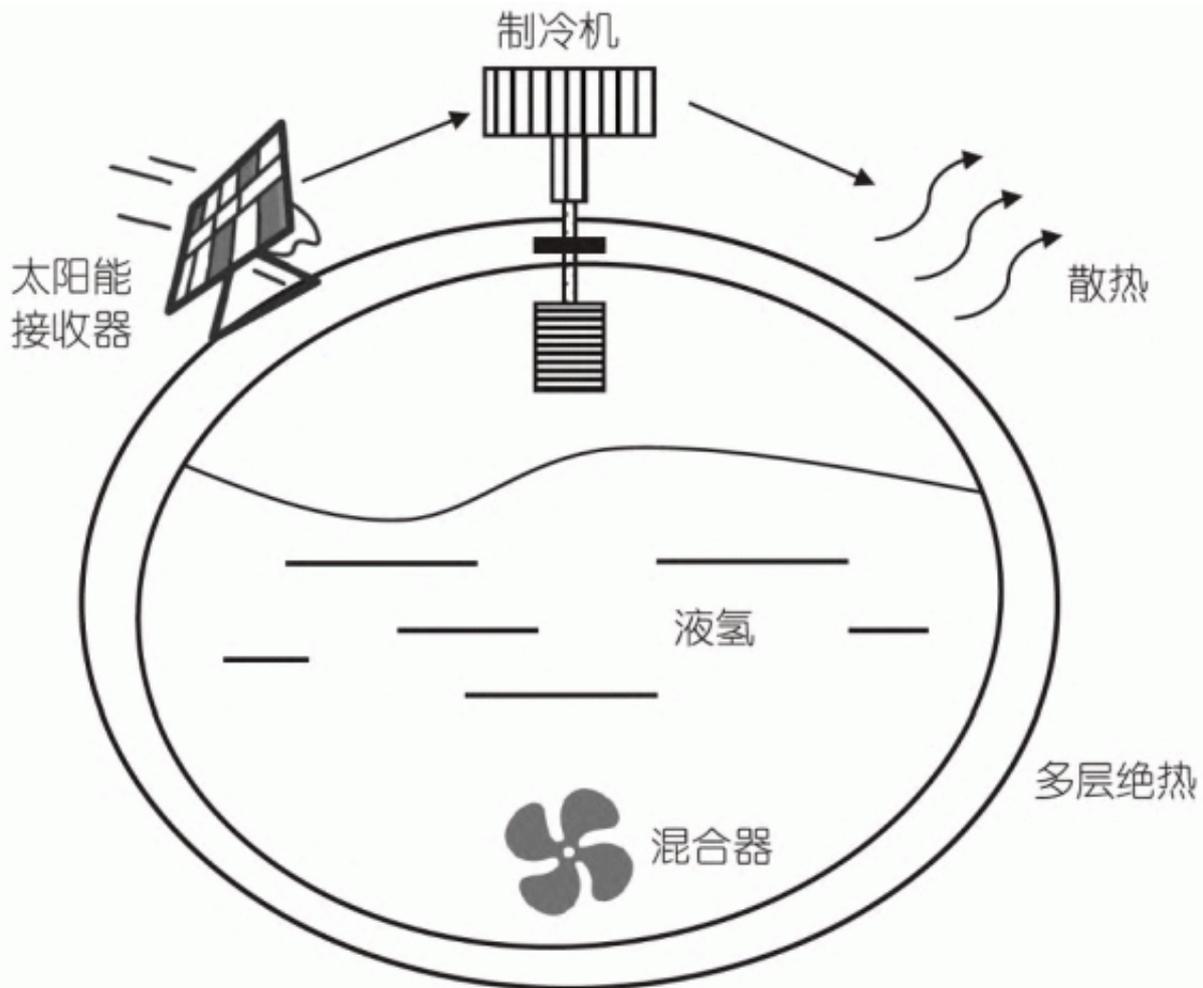


图 4 ZBO存储技术原理图

Figure 4 Schematic diagram of the ZBO storage technology

2.2.3 储罐类型

存储液氢的容器一般称为液氢储罐，由低温材料制成并且需要具有良好的绝热性能。液氢储罐种类较多，根据其使用场景不同，可以分为固定式和移动式两类；根据储罐所用绝热方式不同，又可以分为普通堆积绝热储罐和真空绝热储罐两类[111]。由于绝热方式较多，且为保证储罐绝热效果，往往选择多种绝热方式结合使用。本文根据储罐的使用形式进行分类介绍。

(1) 固定式。固定式液氢储罐容积较大，一般能够储存大于 3300m^3 的液氢，其形状可以多种多样，较为常见的是球形和圆柱形。2.1节所介绍的液氢损耗机理的研究表明，液氢储罐的漏热损失通常与容器表面积和体积的比值(S/V)成正比，而球形储罐具有最小的 S/V 值，损耗率最低，并且球形结构机械强度高、应力分布均匀，是理想的储罐形状[112]。NASA常使用的大型液氢球形储罐直径为 25m ，容积可达 3800m^3 [113]，日蒸发率 $<0.03\%$ 。随着技术的发展，日本川崎重工和美国McDer-mott公司分别完成了储量为 10000 和 40000m^3 球形液氢储罐的设计，采用真空双层绝热结构，在内外两个叠置罐体之间设有真空层，其中川崎液氢储罐静态蒸发率 (boil-off rate, BOR) 低于 $0.1\%/d$ 。

然而，球形储罐加工难度大、造价高昂，当前我国自行研制的大型固定式液氢储罐多为圆柱形液氢储罐。图5所示为北京中科富海低温科技有限公司所设计的圆柱形液氢储罐结构图(卧式)，可以看出，圆柱形液氢储罐主要包括内外容器、注排液管路、取样管路、注液排放泄压管路、自增压管路、安全泄放管路、排气管路、外部气源管路、液位计管路等结构，且内容器外缠绕有多层绝热膜用以减小辐射漏热。

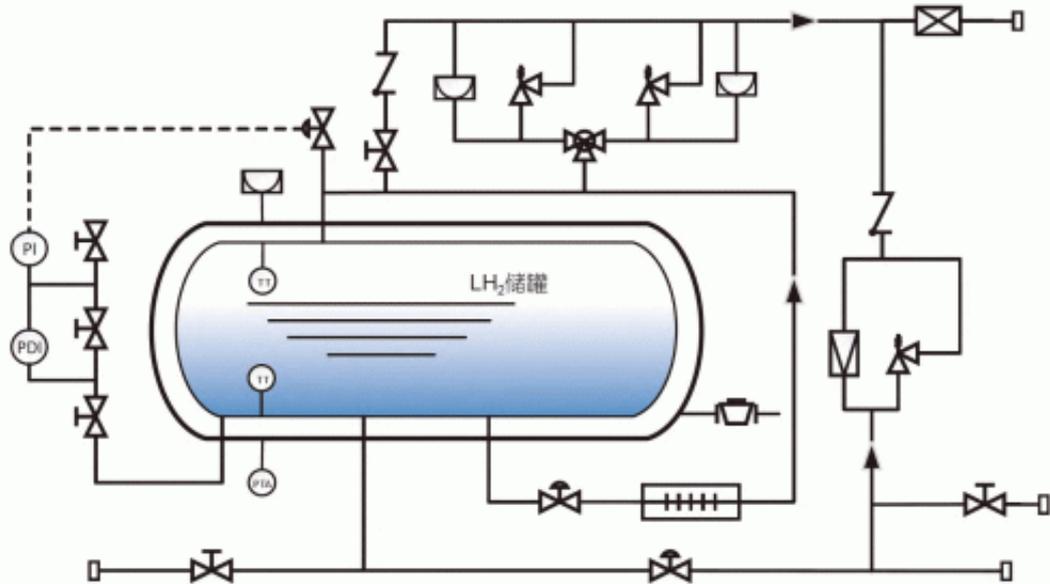


图 5 (网络版彩色)圆柱形液氢储罐结构图

Figure 5 (Color online) Structural diagrams of the cylindrical liquid hydrogen storage tank

(2) 移动式。移动式液氢储罐可以分为卧式储罐和集装箱式储罐。卧式储罐常采用卧式圆柱形设计，可以采用公路、铁路运输以及船运等多种运输方式，最常见的是采用液氢罐车进行公路运输。由于运输工具的尺寸限制，公路运输所用液氢储罐宽度限制在2.44m之内。卧式液氢储罐的容积越大，容器表面积与体积的比值(S/V)就越小，液氢蒸发率就越低，所以3种运输方式的液氢损耗率:公路运输>铁路运输>船运。30m³的公路运输用液氢槽罐的日蒸发率约为0.5%，107m³的铁路用储罐容积蒸发率约为0.3%，910m³的船运储罐蒸发率能够低至0.15%[111]。此外，与固定式储罐相比，移动式液氢储罐需要有更高的抗冲击强度以满足运输要求。张家港中集圣达因低温装备有限公司已能制造300m³的可移动式液氢储罐，一次能够储运20余吨液氢。

液氢存储的罐式集装箱与液化天然气(LNG)罐式集装箱类似，Uralcryomash、Air Products、林德和法液空等公司也有成熟的罐式集装箱产品。罐式集装箱可实现从液氢工厂到液氢用户的直接储供，减少了液氢转注过程的蒸发损失，40ft(1ft=0.3048m)罐式集装箱的日蒸发率可低至0.5%。而且液氢罐式集装箱可以灵活选择运输方式，既能陆运也能海运，是一种应用前景良好的液氢存储方式。

2.3液氢的运输

由于液氢的能量密度较高，运输等量氢气的条件下，采用液氢能够有效减少车辆运输频次，提高氢气的供应能力。由于液化的能耗较高，仅当运输距离大于300km时，液氢槽车与气瓶车相比才具有经济优势[114]。因而，液氢适合大规模、长距离的运输。常见的液氢运输方式有陆运、海运和管道运输3种，其中陆运和管道运输目前适合短距离运输，海运用于大规模长途运输。

2.3.1陆运

液氢的陆运为公路或铁路运输，采用的运输工具为液氢槽车，液氢公路或铁路槽车一般装载圆柱形液氢储罐。公路运输的液氢储罐容积不超过100m³，铁路运输的特殊大容量液氢储罐容积最高可达到200m³。日本川崎重工生产的液氢和高压气氢拖车中，液氢罐车通常可以运输5000kg氢气，大约是高压气氢拖车运载容量的5倍。

2.3.2海运

液氢可以通过船舶进行海上运输，专用的液氢驳船装载有较大容量的液氢储罐，运载能力大、能耗低，适合于远距离液氢运输。用于船运的液氢储罐最大容积可达到1000m³ [109]，且无需经过人口密集区域，相较于陆运更加经济且安全。液氢海运是一种较好的液氢运输方式，但液氢船的核心技术难度较高，投入较大。世界上多个国家针对液氢的海运方式进行研究，旨在满足液氢的跨洋运输，促进氢能源的存储、分配和使用。日本政府联合川崎重工公司在澳大利亚开展了褐煤制氢-液氢船舶运输示范项目，这是第一个液氢驳船运输项目[115]，论证液氢大规模运输的可行性是该项目的主要目的之一。川崎重工设计了1250m³容量的船用液氢储罐和运输能力达到2500m³的液氢专用驳船[116]。加拿大和欧盟共同撰写了氢能开发计划Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Pilot Project，将液氢从加拿大运往欧洲，报告

中重点讨论了总容积达 $1.5 \times 104\text{m}^3$ 的液氢储罐在液氢驳船甲板上的安装方式[117]。此外，德国也已开展总容积为 $12 \times 104\text{m}^3$ 大型液氢运输船的研究。

2.3.3 管道输送

液氢还可以采用管道方式输送，但由于液氢温度极低，对液氢输送管路的低温性能和绝热性能要求较高，不适用于远距离输送（ $<2\text{km}$ ）。液氢的管道输送一般仅在航天发射场或航天发动机试验场内得到应用，通过管道连接液氢储罐和发射点，采用管道进行液氢加注。美国肯尼迪发射场采用液氢管道将液氢从球形储罐运至440m外的发射点，使用的输送管路有20层真空多层绝热[118, 119]。管道输送液氢时，由于阀门的启闭，管道内液氢会出现压力连续交替升降并在管长范围内传播，从而导致有较大危害的水击现象。韩战秀等人[120]分析了液氢加注过程中出现压力峰的计算方法，并给出了降低水击压力的方案。

2.4 液氢储运的应用

相较于其他储氢方式，液氢储运的高密度、高热值以及高运输效率等优点使其在航空航天、交通运输以及液氢储能等领域有优异的发展前景。在航天发射领域，采用液氧、液氢作为推进剂的发动机比冲高，清洁无污染，适宜重复使用，因而液氢储罐在航天发射场的应用较为普遍，通常为球形储罐。NASA和美国能源部将于2022年建成支持Artemis Program登月任务的液氢球罐，可以容纳 4700m^3 液氢[121]；美国McDermott公司于2021年8月12日宣布完成了世界最大液氢球罐的概念设计（<https://www.mcdermott-investors.com/news/press-release-details/2021/McDermotts-CBI-Sto-rage-So-lutions-Completes-Conceptual-Design-for-Worlds-Largest-Liquid-Hydrogen-Sphere/>），该液氢球罐容量为 40000m^3 ，约为NASA的8倍，在液氢规模化储存应用方面取得了重大突破，将在支持大规模氢经济方面发挥关键作用。随着我国航天事业的快速发展，我国液氢储罐制造技术也取得了长足的进步，能够有效支撑我国高密度的发射任务需求，既支撑了我国航天系统氢氧发动机的研制，也助力了我国氢能产业、氢的储运及长距离的运输。

液氢海运相较于陆路运输成本更低、运输量更大，可大幅提高运输和储存效率。2021年12月，日本“氢能前沿号（SuisoFrontier）”启航前往澳大利亚东南部维多利亚州运输液氢，经过海上运输后于2022年2月25日返回日本神户。这是世界上第一次海上运输液氢的成功实践，在氢储运领域具有里程碑的意义（<https://www.offshore-energy.biz/suiso-frontier-brings-worlds-1st-lh2-shipment-to-japan/>）。全球首艘液氢运输船“氢能前沿号”装配了 1250m^3 真空绝缘、双壳结构的液化氢储存罐，根据日本-澳大利亚氢能公司下一代大型液氢运输船设计构想，液氢运输船将装配4个设计容量为 40000m^3 的大罐，进一步提高液氢运输效率[122]。

同时，北美、日本以及欧洲联盟等国家/地区已将液态储氢技术广泛应用于车载系统中，在全球范围内，约有1/3的加氢站为液氢加氢站。对当前美国加利福尼亚州的加氢站投资调研发现，加氢量为 180kg/d 的气氢加氢站单位投资成本为 $13400\text{美元}/(\text{kgd}-1)$ ，而 1500kg/d 的液氢加氢站单位投资成本仅为 $3400\text{美元}/(\text{kgd}-1)$ ，随着氢供应规模的增长，液氢加氢站的建设更符合可持续发展战略[123]。国内由于液氢相关政策以及关键技术等难题制约，暂无建成的液氢加氢站。《中国氢能源及燃料电池产业白皮书》预测[124]，2050年我国氢燃料电池汽车年产量将达到520万辆，国内未来加氢需求旺盛，小规模加氢站易造成土地资源浪费，因此大规模液氢加氢站的建设更有助于发挥液氢储运效率高、运输成本低、单位投资少以及液氢耗散少的优势，进一步保障我国能源供需安全和环境安全。

2.5 液氢储运标准及安全性

2.5.1 国际标准

液氢储运相关领域的国际标准较少，大多为美国、俄罗斯以及欧洲联盟等国家/地区参照本国相关法规所制定的液氢储运标准。在液氢储存方面，美国压缩气体协会等标准制定组织开展了液氢设备的安装操作方法、储存系统设置、安全风险管控等方面的标准化制定。AIAA-G-95、NASA-STD-8719.12等标准中有关液氢方面的储存规定都参考了美国国防部制定的标准DOD6055.09-STD-2016，涉及了液氢库房选址、储罐维护以及各容量级液氢容器安全距离等内容。在液氢运输方面，国际化标准组织（International Organization for Standardization, ISO）发布的液氢标准涉及了车载液氢燃料罐及液氢加注接口等方面，现行的液氢标准基本上也都以本国交通运输规定为参考，DOC06/19以及ANSI/AIAA-G-095A-2017分别参照欧洲危化品运输道路公约和美国联邦运输规定制订了液氢运输标准，对液氢运输安全提出了明确要求。目前，国际上氢能储运标准主要为气态氢车载储氢容器、道路车辆气态氢系统关键部件和可逆金属氢化物储氢方面的标准，液氢储运标准的建立仍需要针对储运的各个环节及关键技术领域进行进一步规范[111]。

2.5.2 国内标准

通过研究和分析国际氢能先进国家/地区发布的氢气储运标准，美国、日本以及欧洲联盟等国家/地区牢牢占据了标准制定的领先地位，直接推动了氢能储运技术的进步和发展，为国内氢能储运标准的制定提供了借鉴和参考[61, 125]。

过去液氢储存、应用等方面的主要参考标准为国军标GJB2645-1996《液氢贮存运输要求》和GJB5405-2005《液氢安全应用准则》，航空工业部标准QJ3271-2006《氢氧发动机试验用液氢生产安全规程》只涉及了液氢安全使用及管理要求，缺乏相关设备的性能要求和技术指标。国军标于2019年发布了GJB2645-2019《液氢包装贮存运输要求》，增加了液氢储运、包装方面的部分要求及规定。

2021年4月30日，国家标准委员会正式发布了3项液氢国家标准:GB/T40045-2021《氢能汽车用燃料液氢》、GB/T40060-2021《液氢贮存和运输技术要求》、GB/T40061-2021《液氢生产系统技术规范》，并于2021年11月1日实施；同时，GB50516-2010《加氢站技术规范》增加了液氢储存和应用等相关内容。液氢储运关键技术是平衡“上游”氢能制造工厂和“下游”氢能使用终端用户的重要环节，因此建立健全完善的氢能储运标准可为氢能供应链中储氢设备、运输方式等工业化发展提供指导，同时也使得氢能民用产业“有标可依”，进一步完善了氢能标准体系，为指导液氢生产、贮存和运输，加强氢燃料质量管理，促进氢能产业高质量发展提供重要标准支撑。

2.5.3液氢泄漏扩散安全性研究

低温液氢一旦泄漏到环境中，会剧烈蒸发为高浓度的氢气云团，扩散到较远的水平和竖直距离，遇火花易造成燃烧甚至爆炸，危害巨大。早在1980年，NASA就针对液氢储罐破裂事故进行了一系列大规模液氢泄漏实验[126]。2010年，英国健康安全实验室开展了小流量泄漏实验，以模拟液氢转注时软管失效事故[127]。Shao等人[128~130]研究了氢气可燃云团在大气中的运动扩散过程和季节变化、风速、大气压力对液氢泄漏可燃云的影响。唐鑫等人[131~133]基于英国健康安全实验室的液氢泄漏实验，建立模型研究了泄漏源流量和高度对氢气浓度场和温度场分布的影响，并评估了发生在车库、隧道等场景的液氢泄漏风险。泄漏事故防护方面的研究较少，Sun等人[134]发现，泄漏源附近围堰的存在会显著减少氢气爆炸浓度的分布空间。目前也有水幕、空气幕防护措施方面的研究，但均是采用数值模拟的方式。未来还需要开展液氢泄漏实验以评估相关防护措施的有效性。

3总结与展望

本文聚焦于氢的高压与液化储运技术，主要介绍了储存技术原理、储存设备、运输方式、应用情况以及安全标准等方面的研究进展，展示了氢能在实现大规模储存和运输方面的巨大潜力。

在高压气氢储运方面，高压常温储氢运营成本低，容器结构简单，易循环利用，是目前唯一可以商用的储氢技术，未来10年内将是氢能行业，尤其是燃料汽车领域的主流选择。低温压缩储氢是将高压储氢与低温储氢相结合的新型储氢技术，储氢密度可以达到 $71.5\text{kg}/\text{m}^3$ ，但同时保持低温和高压意味着更高的制备和储氢容器成本，目前仍处于探索阶段。高压-固态复合储氢则是结合了高压储氢与固态储氢技术的优点，其性能主要取决于储氢材料的储氢密度、吸脱氢平台宽度等参数，还存在热效应引发的安全问题，需要在高性能固态储氢材料和高效热管理技术的研发上进行突破。高压储氢气瓶领域正不断朝着轻质高压、高储氢密度的方向发展，新型的型瓶也已经诞生，但氢脆、氢渗透、复合材料失效等问题的机理和防护措施还需要进一步研究，不断提高高压储氢气瓶的安全性能。我国已经开发出了70 MPa的型储氢气瓶，相关国家标准也已经实施，预计将在2023年实现批量生产，但核心原料纤维复合材料严重依赖进口。国产的碳纤维产品在性能上接近国际领先水平，批次稳定性提高后，有望实现替代。玻璃储氢容器安全、轻质、耐高压，且无氢脆现象，应用前景广阔，但加工技术及配套装置还有待进一步发展。同时，玻璃储氢容器的失效机理、测试方法需要进一步研究并制定相关行业标准。目前国内对玻璃储氢容器的研究较少，需要投入资源开展研究。加注机制的研究主要集中在车载氢气瓶领域，降低环境温度或氢气入口温度、减小加注速率（延长加注时间）、分段加注等单一措施可以有效改善高温现象，提高加注量，但是多影响因素耦合作用还有待进一步研究。长管拖车灵活便捷，但载氢量小，运输费用高，适用于短距离运输，是我国目前主要的输氢方式。氢气管道输运是最经济的运输方式，适用于大规模、远距离氢气输送。储氢管道初始投资成本高达63万美元/km，现阶段主要以天然气掺氢管道运输的研究和应用为主，但是需要解决氢脆及渗漏、分离效率低、分离成本高的问题。我国已有少量氢气管道和天然气掺氢输运项目建成，为大规模管道输氢的实现积累了宝贵经验，相关的国家标准正在编制中，但相比于美国和欧洲国家，在规模上还存在较大的差距，应加大对输氢管道等基础设施的投资力度。

在低温液氢储运方面，液氢储运具有储氢密度高、运输效率高等优点。由于液氢的储运过程中存在正-仲转化、漏热、热分层、晃动以及闪蒸等问题，不可避免地造成液氢损耗，可以采用正-仲转化催化剂、优化储罐结构、强化储罐绝热能力等措施有效降低损耗率。液氢的存储技术关键在于低温材料、低温绝热技术以及液氢储罐。常用的低温材料包括不锈钢、铝合金、钛合金以及复合材料，在液氢储罐中以奥氏体不锈钢最为常见。低温绝热技术包括被动绝热

和主动绝热技术,是降低液氢损耗的重要途径。被动绝热技术已经广泛应用于各种低温设备,变密度多层绝热和辐射制冷是近年来新发展的被动绝热技术,其中变密度多层绝热技术能够兼顾太空和地面的绝热要求,应用广泛,且能够在结合SOFI和气冷屏等结构后绝热性能进一步提升,因此更为优化的复合绝热结构是未来的发展方向。辐射制冷能够在没有良好隔热材料情况下的液氢零蒸发储存,但应用范围较窄,仅适用于长期太空任务。主动绝热技术通过主动做功来维持低温环境,该技术已实现了地面上液氢的零蒸发储存,尚未在轨应用,也是目前研究的热点方向。液氢储罐是液氢储存的关键设备,根据使用形式可以分为固定式和移动式两类。固定式储罐中以球罐损耗率最低,但球形加工难度大,造价高昂,当前我国研制的多为圆柱形储罐,大型液氢球罐的研制是我国亟须发展的重要方向。移动式储罐便于运输,可以分为卧式储罐和集装箱式储罐,卧式储罐最常见的是公路上液氢罐车的方式运输,我国已经制造出了300m³的可移动卧式液氢储罐;罐式集装箱可实现从液氢工厂到液氢用户的直接储供,既能陆运也能海运,应用前景良好。液氢的运输可以分为陆运、海运和管道运输3种,液氢可采用槽车进行陆运,但仅当运输距离大于300 km时,才比气瓶车更具经济优势;液氢通过船舶进行海运能耗低,运载能力大,适于远距离运输,当前日本已经完成首次液氢海上运输实践,我国在该领域尚处空白。管道输送对管路的低温性能和绝热性能要求高,不适合长途运输,当前只用于航天领域。在液氢储运的标准制定方面,国内外相关标准尚不全面且不尽统一,有待进一步发展规范。我国2021年新发布的3项液氢国家标准填补了液氢民用领域的空白,对建立健全液氢标准体系具有重要意义。为尽快推动液氢产业发展,仍需推动液氢储运相关标准的进一步完善,其中LNG现行国内外标准或规范具有重要参考意义。

综上所述,国外氢能储运方式以低温液态储氢结合液氢槽车运输居多,而我国液氢储运技术还不成熟,主要应用在航天领域,民用市场潜力巨大。目前国内主要采用高压气态储氢结合管束车运输,但运量过低,研究人员正在进行技术突破,以实现液氢储运或管道输氢。随着氢能应用终端规模的扩大,氢能需求增长,长距离氢气供应管网和液氢海上船舶运输将是未来的发展方向。

参考文献

- 1 Aziz M. Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety. *Energies*, 2021, 14: 5917
- 2 Tarasov B P, Fursikov P V, Volodin A A, et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 13647–13657
- 3 Chen Y, Zhang X Y, Zhang R P. Status and prospect of China's hydrogen energy industry chain (in Chinese). *J New Ind*, 2021, 11: 176–180 [陈宇, 张小玉, 张荣沛. 中国氢能产业链现状及前景展望. *新型工业化*, 2021, 11: 176–180]
- 4 Huang X X, Lian J J, Shen W, et al. Economic analysis of China's large-scale hydrogen energy supply chain (in Chinese). *South Energ Constr*,

- 2020, 7: 1–13 [黄宜旭, 练继建, 沈威, 等. 中国规模化氢能供应链的经济性分析. 南方能源建设, 2020, 7: 1–13]
- 5 Bai S Z, Zhao G. Energy governance and transformation via hydrogen energy development to achieve peak CO₂ emission and carbon neutrality goal (in Chinese). *Energ Conserv Petrol Petrochem Ind*, 2021, 11: 43–46 [柏锁柱, 赵刚. 氢能事业的发展与前景展望. 石油石化节能, 2021, 11: 43–46]
- 6 Pingkuo L, Xue H. Comparative analysis on similarities and differences of hydrogen energy development in the world's top 4 largest economies: A novel framework. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47: 9485–9503
- 7 Züttel A. Materials for hydrogen storage. *Mater Today*, 2003, 6: 24–33
- 8 Aceves S M, Espinosa-Loza F, Ledesma-Orozco E, et al. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 1219–1226
- 9 Hassan I A, Ramadan H S, Saleh M A, et al. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 149: 111311
- 10 Jiang L J. Expediting the innovation and application of solid hydrogen storage technology (in Chinese). *Engineering*, 2021, 7: 66–71 [蒋利军. 加快固态储氢技术创新和应用. 工程, 2021, 7: 66–71]
- 11 Liu H, Xu L, Han Y, et al. Development of a gaseous and solid-state hybrid system for stationary hydrogen energy storage. *Green Energy Environ*, 2021, 6: 528–537
- 12 Takeichi N, Senoh H, Yokota T, et al. “Hybrid hydrogen storage vessel”, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *Int J Hydrogen Energ*, 2003, 28: 1121–1129
- 13 Staykov A, Yamabe J, Somerdar B P. Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface. *Int J Quantum Chem*, 2014, 114: 626–635
- 14 Kai F M. Strength and reliability research on lightweight aluminum-lined high-pressure hydrogen storage tanks (in Chinese). Doctor Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2007 [开方明. 铝内衬轻质高压储氢容器强度和可靠性研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2007]
- 15 Zheng J Y, Kai F M, Liu Z Q, et al. Lightweight high-pressure hydrogen tank (in Chinese). *CIESC J*, 2004, (S1): 130–133 [郑津洋, 开方明, 刘仲强, 等. 轻质高压储氢容器. 化工学报, 2004, (S1): 130–133]
- 16 Li L L, Fan S S, Chen Q X, et al. Hydrogen storage technology: Current status and prospects (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2018, 7: 586–594 [李璐伶, 樊栓圃, 陈秋雄, 等. 储氢技术研究现状及展望. 储能科学与技术, 2018, 7: 586–594]
- 17 Yang W G, Li W B, Lin S, et al. Research and application progress of carbon fiber composite hydrogen storage cylinder (in Chinese). *Compos Sci Eng*, 2015, 12: 99–104 [杨文刚, 李文斌, 林松, 等. 碳纤维缠绕复合材料储氢气瓶的研制与应用进展. 玻璃钢/复合材料, 2015, 12: 99–104]
- 18 Liu G, Yang F, Bai Y, et al. Enhancement of bonding strength between polyethylene/graphene flakes composites and stainless steel and its application in type IV storage tanks. *J Energy Storage*, 2021, 42: 103142
- 19 Moradi R, Groth K M. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 12254–12269
- 20 Kojima Y, Kawai Y, Towata S, et al. Development of metal hydride with high dissociation pressure. *J Alloys Compd*, 2006, 419: 256–261
- 21 Xu S Q, Fan Z C, Liu X L. Numerical analysis of storage density for a vehicle high pressure-metal hydride hybrid hydrogen storage system (in Chinese). *Pres Ves Technol*, 2020, 37: 24–29 [徐双庆, 范志超, 刘孝亮. 车载高压-固态复合储氢系统储氢密度的数值分析. 压力容器, 2020, 37: 24–29]
- 22 Nguyen D H, Kim J H, Vo T T N, et al. Design of portable hydrogen tank using adsorption material as storage media: An alternative to type IV compressed tank. *Appl Energy*, 2022, 310: 118552
- 23 Zhou C, Wang H, Ouyang L Z, et al. The state of the hydrogen storage materials for high-pressure hybrid hydrogen vessel (in Chinese). *Mater Rep*, 2019, 33: 117–126 [周超, 王辉, 欧阳柳章, 等. 高压复合储氢罐用储氢材料的研究进展. 材料导报, 2019, 33: 117–126]
- 24 Meng B, Gu C, Zhang L, et al. Hydrogen effects on X80 pipeline steel in high-pressure natural gas/hydrogen mixtures. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42: 7404–7412
- 25 Amaro R L, Drexler E S, Slifka A J. Fatigue crack growth modeling of pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen. *Int J Fatigue*, 2014, 62: 249–257
- 26 Komoda R, Yamada K, Kubota M, et al. The inhibitory effect of carbon monoxide contained in hydrogen gas environment on hydrogen-accelerated fatigue crack growth and its loading frequency dependency. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 29007–29016
- 27 Michler T, Yukhimchuk A A, Naumann J. Hydrogen environment embrittlement testing at low temperatures and high pressures. *Corrosion Sci*, 2008, 50: 3519–3526
- 28 Michler T, Lindner M, Eberle U, et al. Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012
- 29 Hwang J S, Kim J H, Kim S K, et al. Effect of PTFE coating on enhancing hydrogen embrittlement resistance of stainless steel 304 for liquefied hydrogen storage system application. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 9149–9161

- 30 Wang X, Tian M, Chen X, et al. Advances on materials design and manufacture technology of plastic liner of type IV hydrogen storage vessel. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47: 8382–8408
- 31 Sun Y, Lv H, Zhou W, et al. Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type IV hydrogen storage tank. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 24980–24990
- 32 Liu G, Yang F, Liu W, et al. Crystalline polymer functionalized non-oxidized graphene flakes for high gas barrier composites. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 5472–5484
- 33 Yao X, Raine T P, Liu M, et al. Effect of graphene nanoplatelets on the mechanical and gas barrier properties of woven carbon fibre/epoxy composites. *J Mater Sci*, 2021, 56: 19538–19551
- 34 Wang L, Zheng C, Luo H, et al. Continuum damage modeling and progressive failure analysis of carbon fiber/epoxy composite pressure vessel. *Compos Struct*, 2015, 134: 475–482
- 35 Liu P F, Chu J K, Hou S J, et al. Numerical simulation and optimal design for composite high-pressure hydrogen storage vessel: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16: 1817–1827
- 36 Han M G, Chang S H. Failure analysis of a type III hydrogen pressure vessel under impact loading induced by free fall. *Compos Struct*, 2015, 127: 288–297
- 37 Chou H Y, Bunsell A R, Thionnet A. Visual indicator for the detection of end-of-life criterion for composite high pressure vessels for hydrogen storage. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 16247–16255
- 38 Halvorson T, Shelby J E. Controlled Permeation of Hydrogen through Glass. Technical Report, Office of Scientific & Technical Information. 1998
- 39 Das L. On-board hydrogen storage systems for automotive application. *Int J Hydrog Energy*, 1996, 21: 789–800
- 40 Akunets A, Basov N, Bushuev V, et al. Super-high-strength microballoons for hydrogen storage. *Int J Hydrog Energy*, 1994, 19: 697–700
- 41 Zhevago N K, Denisov E I, Glebov V I. Experimental investigation of hydrogen storage in capillary arrays. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 169–175
- 42 Li J, Zhang L X, Li R Y, et al. High-pressure gaseous storage vessels: Current status and prospects (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2021, 10: 1835–1844 [李建, 张立新, 李瑞彭, 等. 高压储氢容器研究进展. *储能科学与技术*, 2021, 10: 1835–1844]
- 43 Kim M S, Ryu J H, Oh S J, et al. Numerical investigation on influence of gas and turbulence model for type III hydrogen tank under discharge condition. *Energies*, 2020, 13: 6432
- 44 Wang G, Zhou J, Hu S, et al. Investigations of filling mass with the dependence of heat transfer during fast filling of hydrogen cylinders. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 4380–4388
- 45 Guo J, Yang J, Zhao Y, et al. Investigations on temperature variation within a type III cylinder during the hydrogen gas cycling test. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 13926–13934
- 46 Zhang C, Cao X, Bujlo P, et al. Review on the safety analysis and protection strategies of fast filling hydrogen storage system for fuel cell vehicle application. *J Energy Storage*, 2021, 45: 103451
- 47 Wu X, Liu J, Shao J, et al. Fast filling strategy of type III on-board hydrogen tank based on time-delayed method. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 29288–29296
- 48 Li H, Lyu Z, Liu Y, et al. The effects of infill on hydrogen tank temperature distribution during fast fill. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 10396–10410
- 49 Liu G, Qin Y, Liu Y. Numerical simulation of hydrogen filling process in novel high-pressure microtube storage device. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 36859–36871
- 50 Machhammer O, Henschel C, Füssl A. Wasserstofftransport in Erdgaspipelines. *Chem Ing Tech*, 2021, 93: 717–728
- 51 Cerniauskas S, Jose Chavez Junco A, Grube T, et al. Options of natural gas pipeline reassignment for hydrogen: Cost assessment for a germany case study. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 12095–12107
- 52 Azuma M, Oimatsu K, Oyama S, et al. Safety design of compressed hydrogen trailers with composite cylinders. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 20420–20425
- 53 Lahnaoui A, Wulf C, Heinrichs H, et al. Optimizing hydrogen transportation system for mobility via compressed hydrogen trucks. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 19302–19312
- 54 Moreno-Blanco J, Camacho G, Valladares F, et al. The cold high-pressure approach to hydrogen delivery. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 27369–27380
- 55 Li T, Jin M Z, Luo H, et al. A review of the technical development of tube trailers in China (in Chinese). *China Spec Eq Saf*, 2020, 36: 31–37 [李桐, 金明哲, 骆辉, 等. 我国长管拖车技术发展综述. *中国特种设备安全*, 2020, 36: 31–37]
- 56 Chen Y, Li M H. Hydrogen energy strategy operation practice and its development countermeasures in China (in Chinese). *Sci Dev*, 2021, 12: 86–93 [陈贇, 李铭辉. 我国氢能战略运营实践及其发展对策. *科学发展*, 2021, 12: 86–93]
- 57 Liu Z L, Xiong S J, Zheng J Y, et al. Comparative analysis of hydrogen pipeline and natural gas pipeline (in Chinese). *Pres Ves Technol*, 2020, 37:

- 56-63 [刘自亮, 熊思江, 郑津洋, 等. 氢气管道与天然气管道的对比分析. 压力容器, 2020, 37: 56-63]
- 58 Li X G. Status and development of hydrogen preparation, storage and transportation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 425-436 [李星国. 氢气制备和储运的状况与发展. 科学通报, 2022, 67: 425-436]
- 59 Xie P, Wu Y, Li C J, et al. Research progress on pipeline transportation technology of hydrogen mixed natural gas (in Chinese). *Oil Gas Storage Transp*, 2021, 40: 361-370 [谢萍, 伍奕, 李长俊, 等. 混氢天然气管道输送技术研究进展. 油气储运, 2021, 40: 361-370]
- 60 Villalonga S, Gentileau B, Halm D. Preface to the special section on "Osirihys IV Project: Type IV hydrogen high pressure storage vessel simulation and optimization". *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40: 13146-13147
- 61 Yang Y, Xu H, Lu Q, et al. Development of standards for hydrogen storage and transportation. *E3S Web Confer*, 2020, 194: 02018
- 62 Xiao J, Travis J R, Breitung W. Hydrogen release from a high pressure gaseous hydrogen reservoir in case of a small leak. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36: 2545-2554
- 63 Zhang J, Zhang X, Huang W, et al. Isentropic analysis and numerical investigation on high-pressure hydrogen jets with real gas effects. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 20256-20265
- 64 Zou Q, Tian Y, Han F. Prediction of state property during hydrogen leaks from high-pressure hydrogen storage systems. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 22394-22404
- 65 Liang Y, Pan X, Zhang C, et al. The simulation and analysis of leakage and explosion at a renewable hydrogen refuelling station. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 22608-22619
- 66 Yu X, Wang C, He Q. Numerical study of hydrogen dispersion in a fuel cell vehicle under the effect of ambient wind. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 22671-22680
- 67 Li X, Chen Q, Chen M, et al. Modeling of underexpanded hydrogen jets through square and rectangular slot nozzles. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 6353-6365
- 68 De Stefano M, Rocourt X, Sochet I, et al. Hydrogen dispersion in a closed environment. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 9031-9040
- 69 Ghatauray T S, Ingram J M, Holborn P G. A comparison study into low leak rate buoyant gas dispersion in a small fuel cell enclosure using plain and louvre vent passive ventilation schemes. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 8904-8913
- 70 Sun Z H. Modeling of high pressure hydrogen releases in confined spaces (in Chinese). Master Dissertation. Jinan: Shandong University, 2019 [孙智浩. 受限空间内高压氢气泄漏的数值模拟研究. 硕士学位论文. 济南: 山东大学, 2019]
- 71 Lin Y H. Simulation and risk analysis on hydrogen releases of hydrogen refueling station and hydrogen vehicle (in Chinese). Master Dissertation. Jinan: Shandong University, 2020 [林业恒. 加氢站和氢能汽车泄漏事故的模拟研究和风险分析. 硕士学位论文. 济南: 山东大学, 2020]
- 72 Li Z H. Effect of blower on fuel cell leakage sweep CFD vehicle hydrogen simulation (in Chinese). Master Dissertation. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020 [李志浩. 鼓风机对燃料电池汽车氢气泄漏吹扫效果的CFD模拟研究. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2020]
- 73 Li J L, Li G H, Ma S L, et al. An overview on hydrogen energy storage and transportation technology and its typical application in power system (in Chinese). *Mod Electr Power*, 2021, 38: 535-545 [李健林, 李光辉, 马速良, 等. 氢能储运技术现状及其在电力系统中的典型应用. 现代电力, 2021, 38: 535-545]
- 74 Andersson J, Grönkvist S. Large-scale storage of hydrogen. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 11901-11919
- 75 Baker C. A study of the efficiency of hydrogen liquefaction. *Int J Hydrog Energy*, 1978, 3: 321-334
- 76 Godula-Jopek A, Jehle W, Wellnitz J. *Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2012
- 77 Khurana T, Prasad B, Ramamurthi K, et al. Thermal stratification in ribbed liquid hydrogen storage tanks. *Int J Hydrog Energy*, 2006, 31: 2299-2309
- 78 Hedayat A, Hastings L J, Bryant C, et al. Large scale demonstration of liquid hydrogen storage with zero boiloff. *AIP Conf Proc*, 2002, 613: 1276-1283
- 79 Sherif S A, Barbir F, Veziroglu T N. Towards a hydrogen economy. *Electr J*, 2005, 18: 62-76
- 80 Qiu Y, Yang H, Tong L, et al. Research progress of cryogenic materials for storage and transportation of liquid hydrogen. *Metals*, 2021, 11: 1101
- 81 Park W S, Yoo S W, Kim M H, et al. Strain-rate effects on the mechanical behavior of the AISI 300 series of austenitic stainless steel under cryogenic environments. *Mater Des*, 2010, 31: 3630-3640
- 82 Maniaci D. Relative performance of a liquid hydrogen-fueled commercial transport. In: 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Nevada: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008. 152
- 83 Verstraete D, Hendrick P, Pilidis P, et al. Hydrogen fuel tanks for subsonic transport aircraft. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 11085-11098
- 84 Brewer G D. *Hydrogen Aircraft Technology*. Boca Raton: Routledge, 2017
- 85 Xu X Y, Wang Z T. Al-alloy-made fuel tank of the Long March 5 rocket (in Chinese). *Light Alloy Fabr Technol*, 2017, 45: 11-13 [徐心宇, 王祝堂. 长征五号火箭燃料箱铝合金打造. 轻合金加工技术, 2017, 45: 11-13]

- 86 Xu A J, Wan H F, Liang C Z, et al. Application status and development trend of cryogenic titanium alloy (in Chinese). *J Netsh Form Eng*, 2020, 12: 145–156 [许爱军, 万海峰, 梁春祖, 等. 低温钛合金材料应用现状及发展趋势. *精密成形工程*, 2020, 12: 145–156]
- 87 Qu Y F, Yuan X G, Xie H S, et al. Research and application development of titanium alloys at cryogenic temperature (in Chinese). *Mech Eng Autom*, 2009, 1: 189–191 [曲玉福, 袁晓光, 谢华生, 等. 低温钛合金的研究应用现状及发展趋势. *机械工程与自动化*, 2009, 1: 189–191]
- 88 Yu Y, Jiang P, Li S K. Recent advances in the development and application of cryogenic titanium alloys (in Chinese). *Dev Appl Mater*, 2014, 29: 118–122 [郁炎, 蒋鹏, 李士凯. 国内外低温钛合金的开发与应用现状. *材料开发与应用*, 2014, 29: 118–122]
- 89 Sun Q Y, Gu H C. Tensile and low-cycle fatigue behavior of commercially pure titanium and Ti-5Al-2.5Sn alloy at 293 and 77 K. *Mater Sci Eng-A*, 2001, 316: 80–86
- 90 Ghisi A, Mariani S. Mechanical characterization of Ti-5Al-2.5Sn ELI alloy at cryogenic and room temperatures. *Int J Fract*, 2007, 146: 61–77
- 91 Singh G, Bajargan G, Datta R, et al. Deformation and strength of Ti-6Al-4V alloyed with B at cryogenic temperatures. *Mater Sci Eng-A*, 2014, 611: 45–57
- 92 Du Y, Cai X Z, Yang G J. Analysis of the relationship between strain behavior and microstructure of CT20 titanium alloy at 20 K (in Chinese). *Titan Ind Prog*, 2005, 6: 14–17 [杜宇, 蔡学章, 杨冠军. CT20钛合金20 K下的应变行为与组织关系分析. *钛工业进展*, 2005, 6: 14–17]
- 93 Schutz J B. Properties of composite materials for cryogenic applications. *Cryogenics*, 1998, 38: 3–12
- 94 Gomez A, Smith H. Liquid hydrogen fuel tanks for commercial aviation: Structural sizing and stress analysis. *Aerosp Sci Technol*, 2019, 95: 105438
- 95 Chen L, Zhou K M, Lai T W, et al. Hydrogen fuel supply chain based on liquid hydrogen (in Chinese). *Cryog Supercond*, 2020, 48: 1–7 [陈良, 周楷森, 赖天伟, 等. 液氢为核心的氢燃料供应链. *低温与超导*, 2020, 48: 1–7]
- 96 Xu L. The advance and application of cryoinsulation and cryostorage-transportation technology in our country (in Chinese). *Cryogenics*, 2001, 2: 1–8 [徐烈. 我国低温绝热与储运技术的发展与应用. *低温工程*, 2001, 2: 1–8]
- 97 Guo Z F, Ju Y L. Status and problems of cryogenic liquid hydrogen storage (in Chinese). *Cryog Supercond*, 2019, 47: 21–29 [郭志帆, 巨永林. 低温液氢储存的现状及存在问题. *低温与超导*, 2019, 47: 21–29]
- 98 Hastings L J, Hedayat A, Brown T M. Analytical Modeling and Test Correlation of Variable Density Multilayer Insulation for Cryogenic Storage. Technical Report, NASA/TM-2004-213175. 2004
- 99 Martin J J, Hastings L. Large-scale Liquid Hydrogen Testing of Variable Density Multilayer Insulation with a Foam Substrate. Technical Report, NASA/TM-2001-211089. 2001
- 100 Hu W F, Shen L, Peng X B, et al. Key technology analysis of boil-off control study on cryogenic propellant long-term application on orbit (in Chinese). *Cryogenics*, 2011, 3: 59–66 [胡伟峰, 申麟, 彭小波, 等. 低温推进剂长时间在轨的蒸发量控制关键技术分析. *低温工程*, 2011, 3: 59–66]
- 101 Wang Y, Li Y Z, Chen P W, et al. Study on heat transfer performance of insulation structure in space fuel tank (in Chinese). *Cryogenics*, 2016, 5: 57–63 [王莹, 厉彦忠, 陈鹏玮, 等. 空间燃料贮箱变密度多层绝热结构传热性能研究. *低温工程*, 2016, 5: 57–63]
- 102 Chi X T. Study on heat transfer characteristics of multilayer insulation structure of low temperature propellant tank (in Chinese). Master Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019 [迟晓婷. 低温推进剂贮箱多层绝热结构的传热特性研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019]
- 103 Wang T G, Li Y N, Yao S T, et al. Study on optimal layer density of variable density multilayer insulation (in Chinese). *Cryog Supercond*, 2014, 42: 6–9 [王田刚, 李延娜, 姚淑婷, 等. 变密度多层绝热最优层密度研究. *低温与超导*, 2014, 42: 6–9]
- 104 Plachta D W, Guzik M C. Cryogenic boil-off reduction system. *Cryogenics*, 2014, 60: 62–67
- 105 Yu J R, Zhang Q, Kang H F, et al. Comprehensive optimization design of VCS composite thermal insulation structure for cryogenic propellant tank (in Chinese). *Vac Cryog*, 2021, 27: 165–170 [余建榕, 张强, 康慧芳, 等. 低温推进剂贮箱气冷屏复合绝热结构综合优化设计. *真空与低温*, 2021, 27: 165–170]
- 106 Sun X, Guo Z, Huang W. Passive zero-boil-off storage of liquid hydrogen for long-time space missions. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40: 9347–9351
- 107 Jiao J Q. Study on BOG re-liquefaction and calorific value adjustment of LNG (in Chinese). Master Dissertation. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018 [焦纪强. 液化天然气BOG再液化及热值调整研究. 硕士学位论文. 兰州: 兰州理工大学, 2018]
- 108 Zheng Z Q. Design of recondenser for MRI zero evaporation rate liquid helium cryostat (in Chinese). *Cryogenics*, 1994, 4: 36–39 [郑正泉. 用于MRI零蒸发率液氦容器中的再冷凝器设计. *低温工程*, 1994, 4: 36–39]
- 109 Hastings L J, Plachta D W, Salerno L, et al. An overview of NASA efforts on zero boiloff storage of cryogenic propellants. *Cryogenics*, 2001, 41: 833–839
- 110 Wang B J, Zhuan R, Zhang L, et al. Research progress of zero boil off storage of cryogenic propellant on-orbit (in Chinese). *Manned Spacefl*, 2017, 23: 236–244 [王博杰, 尚锐, 张亮, 等. 低温推进剂在轨零蒸发贮存研究进展. *载人航天*, 2017, 23: 236–244]
- 111 Chen X L, Liu X M, Wang J, et al. Technology and standardization of liquid hydrogen storage and transportation (in Chinese). *Chem Ind Eng*

- Prog, 2021, 40: 4806–4814 [陈晓露, 刘小敏, 王娟, 等. 液氢储运技术及标准化. 化工进展, 2021, 40: 4806–4814]
- 112 Chen C K. Development of 300 m³ liquid hydrogen storage tank for transportation vehicle (in Chinese). Master Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 [陈崇昆. 300 m³液氢运输槽车液氢贮罐的研制. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015]
- 113 Taylor J, Alderson J, Kalyanam K, et al. Technical and economic assessment of methods for the storage of large quantities of hydrogen. *Int J Hydrog Energy*, 1986, 11: 5–22
- 114 Zhu Q J, Zhu J Z. Development and prospect of liquid hydrogen refueling stations in China (in Chinese). *Gas Heat*, 2020, 40: 15–19 [朱琴君, 祝俊宗. 国内液氢加注站的发展与前景. 煤气与热力, 2020, 40: 15–19]
- 115 Ji G M. The first liquid hydrogen carrier (in Chinese). *J Eng Therm Energy Power*, 2016, 31: 98 [吉桂明. 第一艘液氢运输船. 热能动力工程, 2016, 31: 98]
- 116 Sasaki K, Li H, Hayashi A, et al. *Hydrogen Energy Engineering*. Tokyo: Springer Japan, 2016
- 117 Ma Y K, Zhang Q J, Zhao J J. How far is the “hydrogen” in the shipbuilding industry (in Chinese). *Mar Eq Mater Market*, 2019, 3: 14–16 [马宇坤, 张勤杰, 赵俊杰. 船舶行业“氢”装上阵之路有多远. 船舶物资与市场, 2019, 3: 14–16]
- 118 Fu X L. Liquid hydrogen and liquid oxygen filling pipelines at Kennedy Space Center 39a and 39b launch sites (in Chinese). *Foreign Missiles Aerosp*, 1983, 6: 17–19 [符锡理. 美国肯尼迪航天中心39a、39b发射场的液氢液氧加注管道. 国外导弹与宇航, 1983, 6: 17–19]
- 119 Liang H X, Zhao Y Z, Liu Y T. Discussion on long distance pipe transfer of liquid hydrogen (in Chinese). *Cryogenics*, 2009, 5: 41–44 [梁怀喜, 赵耀中, 刘玉涛. 液氢长距离管道输送探讨. 低温工程, 2009, 5: 41–44]
- 120 Han Z X, Liang H X, Zhu S L. Analysis of internal pressure during operation of liquid hydrogen pipeline (in Chinese). *Vac Cryog*, 2011, (S1): 468–470 [韩战秀, 梁怀喜, 朱尚龙. 液氢输送管道工作过程中内部压强分析. 真空与低温, 2011, (S1): 468–470]
- 121 Swanger A M. NASA-KSC & Liquid Hydrogen: Past, Present & Future. Technical Report, SPE Review London, 2021
- 122 Thomas J M, Edwards P P, Dobson P J, et al. Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells. *J Energy Chem*, 2020, 51: 405–415
- 123 Adolf J, Balzer C H, Louis J, et al. Energy of the Future: Sustainable Mobility through Fuel Cells and H₂; Shell Hydrogen Study. Technical Report, Hamburg: Shell Deutschland Oil, 2017
- 124 National Alliance of Hydrogen and Fuel Cell. White Paper of Hydrogen Energy and Fuel Cell Industry in China (in Chinese). Beijing: People's Daily Press, 2020 [中国氢能源及燃料电池产业创新战略联盟. 中国氢能源及燃料电池产业白皮书. 北京: 人民日报出版社, 2020]
- 125 Yang Z, Liu L H, Li J. The status of the development of standardization in the hydrogen energy industry (in Chinese). *Ship Eng*, 2020, 42: 39–49 [杨智, 刘丽红, 李江. 氢能源产业技术标准化发展现状. 船舶工程, 2020, 42: 39–49]
- 126 Witcofski R, Chirivella J. Experimental and analytical analyses of the mechanisms governing the dispersion of flammable clouds formed by liquid hydrogen spills. *Int J Hydrog Energy*, 1984, 9: 425–435
- 127 Hall J E, Hooker P, Willoughby D. Ignited releases of liquid hydrogen: Safety considerations of thermal and overpressure effects. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 20547–20553
- 128 Shao X, Pu L, Li Q, et al. Numerical investigation of flammable cloud on liquid hydrogen spill under various weather conditions. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43: 5249–5260
- 129 Shao X Y, Pu L, Lei G, et al. Investigation on the hydrogen flammable cloud dispersion in liquid hydrogen leakage accident (in Chinese). *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2018, 52: 102–108 [邵翔宇, 蒲亮, 雷刚, 等. 液氢泄漏事故中氢气可燃云团的扩散规律研究. 西安交通大学学报, 2018, 52: 102–108]
- 130 Pu L, Shao X, Zhang S, et al. Plume dispersion behaviour and hazard identification for large quantities of liquid hydrogen leakage. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2019, 14: e2299
- 131 Tang X, Shao X Y, Lei G, et al. Influence of liquid hydrogen release state on safety of continuous leakage and diffusion (in Chinese). *Cryogenics*, 2019, 4: 14–20 [唐鑫, 邵翔宇, 雷刚, 等. 液氢泄放状态对连续泄漏扩散安全性影响研究. 低温工程, 2019, 4: 14–20]
- 132 Tang X, Pu L, Shao X, et al. Dispersion behavior and safety study of liquid hydrogen leakage under different application situations. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 31278–31288
- 133 Tang X, Shao X Y, Lei G, et al. Dispersion features and safety analysis after leakage of different low-temperature propellants (in Chinese). *Cryogenics*, 2020, 3: 69–74 [唐鑫, 邵翔宇, 雷刚, 等. 不同低温推进剂的泄漏扩散特性及安全性分析. 低温工程, 2020, 3: 69–74]
- 134 Sun R, Pu L, Yu H, et al. Investigation of the hazardous area in a liquid hydrogen release with or without fence. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 36598–36609

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/210900.html>