

氢储能安全及其检测技术综述

曹冬惠, 杜冬梅, 何青*

(华北电力大学能源动力与工程学院, 北京市 昌平区 102206)

Summary of Hydrogen Energy Storage Safety and Its Detection Technology

CAO Donghui, DU Dongmei, HE Qing*

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University,
Changping District, Beijing 102206, China)

摘要: 氢储能作为推动全球绿色低碳转型和实现我国“碳中和”目标的重要支撑,在“双碳”目标提出后,成为社会普遍关注的热点。氢储能的安全问题是必须重点关注和首要解决的问题之一。综述了在制氢、储氢、输氢和用氢4个阶段中存在的安全问题,主要包括氢泄漏扩散、氢燃烧爆炸、氢与金属相容性等。同时,对氢泄漏检测传感器技术的现状和发展进行了分析,指出了氢泄漏检测技术急需解决的问题和未来的发展方向。

关键词: 氢能; 碳中和; 氢安全; 氢泄漏检测

ABSTRACT: Hydrogen energy storage is an important support for promoting global green low-carbon transformation and realizing “carbon neutrality” goal. After the “double carbon” goal was put forward, hydrogen energy storage has become a hot topic of social concern. The safety of hydrogen energy storage is one of the problems that must be focused on and solved first. Safety problems in four stages of hydrogen production, hydrogen storage, hydrogen transport and hydrogen use were summarized and analyzed, including hydrogen leakage and diffusion, hydrogen combustion and explosion, compatibility of hydrogen with metals. At the same time, the current status and development of hydrogen leakage detection sensor technologies were analyzed, and the urgent problems and future development directions of hydrogen leakage detection technologies were pointed out.

KEY WORDS: hydrogen energy; carbon neutrality; hydrogen safety; hydrogen leak detection

0 引言

进入21世纪以来,能源短缺和能源污染问题

一直是世界各国密切关注的问题。近年来,不少国家就环境问题达成共识。2015年12月达成的《巴黎协定》提出,各方将加强对气候变化威胁的全球应对,把全球平均气温较工业化前水平升高控制在 2°C 之内,并为把升温控制在 1.5°C 之内而努力。2018年10月8日,联合国政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)发布《全球升温 1.5°C 特别报告》,强调当前迫切需要采取严厉措施,防止全球变暖超过 1.5°C 。

解决世界性的能源危机迫切需要发展可再生能源,氢能由于燃烧后仅生成水,所以被称为21世纪最清洁能源。氢能具有来源多样、储运便捷、利用高效、清洁环保等特点,其既是清洁能源,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^[1]。我国在21世纪初开始进行氢能相关研究,截至目前,已出台了大量促进氢能发展的政策及规划文件^[2-7]。2006年,我国将氢能及燃料电池写入国家发展规划^[8]。2016年发布的《“十三五”国家科技创新规划(2016—2020)》强调推动充电、加氢等设施建设。2019年,氢能首次被写入《政府工作报告》。根据《中国氢能产业基础设施发展蓝皮书(2016)》,2020年我国加氢站达到100座,2030年达到1 000座^[9]。2019年10月,工业和信息化部发布《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)征求意见稿》,强调今后将提高制氢、燃料储运经济性,推进氢加注基础设施建设,完善政策法规环境,有序推进中

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFB0905902)。

Project Supported by National Key Research & Development Program of China (2020YFB0905902).

国氢能市场建设。2020年4月,《能源法》(征求意见稿)也首次将氢能列为能源,对氢能再一次作了重要的谋篇布局^[10]。在氢能相关标准和规范的制定方面,国家出台的最重要政策是2022年3月国家发改委、能源局联合发布的《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》,对我国氢能产业的发展从顶层设计上提出了具体要求^[11]。各地政府也相继出台氢能支持政策,政策侧重氢能发展目标、补贴、安全、技术等。

氢气除了具有燃烧排放清洁的特点,还易爆炸、燃烧范围宽,当空气中氢气体积分数处在4%~75%时,遇到明火就会发生爆炸。另外,氢气对金属材料有劣化作用,易发生氢腐蚀和氢脆现象。氢气又是高能燃料,当与空气或其他氧化剂结合着火时,会释放出大量的能量^[12]。因此,氢气在制取、储存、输送、使用过程中安全风险极高。氢能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。

本文针对氢气在制备、储存、输送和使用过程中现阶段存在的安全问题和氢泄漏检测技术发展状况进行综述分析,并提出氢能全产业安全和氢泄漏检测技术的发展思路。

1 国内外研究现状

1.1 氢安全发展现状

1.1.1 氢泄漏扩散

在氢泄漏与扩散方面,国内外研究者主要在气态氢、液态氢的用氢环境中进行泄漏扩散的模拟,根据模拟结果分析相应场景中的氢气分布情况。

在液态氢研究领域中,闫晓等^[13]总结归纳了氢泄漏与扩散的研究进展,并针对由氢泄漏与扩散引发的加氢站安全问题提出了安全防护建议。宋睿悦^[14]在单因素(有无风、泄漏口方向及大小、位置等)影响下对氢气的扩散过程进行多组数值模拟,根据模拟结果分析了低温氢气危险体积分数内的规律变化以及造成这种变化的原因,并得到了对氢气扩散影响最大的因素,探究了多因素共同作用下的氢气扩散行为,建立了多因素影响下

氢气扩散的工程模型。Holborn等^[15]对液氢池泄漏过程开展了计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)研究,揭示了池中液氢蒸发过程产生的可燃气云(氢气体积分数在4%以上的气体混合物)的运动规律;同时研究还发现相比于低风速,高风速会使可燃气云的可燃距离更远,但同时也会使可燃气云的总体可燃范围降低。Sun等^[16]基于美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)实验,提出了一个考虑栅栏存在的三维数值模型,分别模拟分析了全栅栏、顺风半栅栏和无栅栏对可燃氢气云团和液态氢池动态扩散行为的影响,结果表明:在3种情况下,液态氢池都在5 s内完全蒸发;半栅栏和全栅栏缩短了可燃氢气云团顺风近地面的扩散距离,但也增加了最大扩散高度。

在气态氢研究领域中,焦明宇^[17]以燃料电池半挂牵引卡车为研究对象,建立了氢气泄漏扩散过程的数学模型,分别对开放和密闭空间下燃料电池汽车氢气泄漏过程及影响因素进行模拟研究,并讨论了单因素对开放空间下氢气泄漏扩散的影响,结果表明,泄漏速率显著影响氢气分布范围。Hajji等^[18]利用CFD软件模拟研究了不同的泄漏口形状、泄漏位置和氢气泄漏速度对氢气泄漏规律的影响,结果表明:氢气泄漏速度越快,空间内氢气浓度越高;不同的氢气泄漏位置会导致氢气云在空间内的分布状况不同。Li等^[19]利用Fluent建立车库模型,分析横梁及其间距、通风情况对H₂扩散的影响,结果表明,横梁加剧了H₂积聚的危险,而通风可以减缓危险的发生。

1.1.2 氢燃烧与爆炸

在氢燃烧与爆炸方面,国内外研究者主要利用仿真软件模拟特定场景下氢气燃烧爆炸的后果和危害范围等。

纯氢本身难着火,但是氢气与空气混合之后,着火性质就发生了显著变化。氢的点火能量很低,一般的摩擦、撞击、明火等都可以点燃氢气与空气的混合物。氢气与空气混合物在一般情况下会发生爆燃,产生的热气体迅速膨胀,形成一种压力波。但是氢气与空气混合物在封闭或者半封闭环境中,当氢浓度在爆轰的极限范围内且有火源

存在时,极易发生爆轰。

商铭恒^[20]通过FLACS软件分析,确定了氢气泄漏燃烧爆炸所需要的控制方程和虚喷嘴模型,通过与其他研究成果进行对比,验证了FLACS软件对氢气泄漏扩散及爆炸过程模拟的适用性;结合实际加氢站工程,利用FLACS软件建立模型,并进行网格划分、初始条件和边界条件设置,对加氢站内氢气泄漏燃烧爆炸的影响因素进行模拟分析。韩森^[21]设计了一个立方体实验舱,并对其均匀氢气爆炸特性、浓度梯度氢气爆炸特性开展了研究。

Tsunemi等^[22]以有机氢化物加氢站为背景分析了氢气爆炸的后果和危害,设定了4种泄漏事故情景,模拟了氢气泄漏后的压力和热辐射变化,结果表明:加氢站内部的热效应区域造成烧伤损伤较大;物理爆炸对加氢站周边有一定的影响,但影响不大。Kim等^[23]通过FLACS软件对韩国加氢站氢气爆炸事故进行了模拟,研究了储氢罐、制氢室、加氢机等不同区域发生爆炸的后果,结果表明,爆炸事故危害的大小与氢气浓度、空间的密闭程度有关。

1.1.3 氢与金属的相容性

在高压氢气的存储中,对金属材料的选择主要考虑氢气与金属材料的相容性。氢气在一定的温度压力下会解离成氢原子,由于氢原子很小,可以进入金属材料内部重新生成氢分子。金属材料内部含碳,氢与碳发生反应,生成甲烷气体后,在材料内部出现很大的压力,这会降低材料的屈服强度、塑性,从而发生裂纹、断裂,如果在金属使用过程中未发现,就很容易发生氢泄漏。

许未晴等^[24]基于天然气掺氢输送系统,归纳了氢脆发生机理,分析了天然气输氢管道和相关输氢设备管道、焊缝等装置发生氢脆的研究现状,同时提出了防止氢脆的应对措施。郑津洋等^[25]分析了加氢站用储氢容器材料(铬钼钢)的高压氢环境氢脆特性,以及美国、日本对储氢容器的安全技术要求,并且对我国加氢站使用高压储氢容器存在的安全隐患提出了相关建议。

Matsunaga等^[26]研究发现,在115 MPa氢气中,SCM 435材料的抗拉强度比氮气中减小了

1%~3%,而断面收缩率减小了36%~49%。Miguel等^[27]通过容积分别为35、198 L,初始裂纹深度约为1.3 mm的小型储氢容器的疲劳试验发现,氢气循环疲劳寿命往往不到油循环疲劳寿命的10%。Iijima等^[28]研究发现:在45、115 MPa高压氢气中,SCM 435材料的氢致开裂应力强度因子门槛值(K_{IH})比空气中分别下降了10.2%和72.1%;氢气对金属的拉伸性能、疲劳特性、裂纹开裂等性能产生影响。

通过国内外研究发现,金属的氢脆反应对金属材料性能的影响较大,应关注金属容器储氢安全风险问题。

1.2 氢泄漏检测技术发展现状

氢能作为清洁能源,具有巨大的发展前景,安全问题也是氢能发展过程中最值得重视的问题,发展氢泄漏检测技术可以为氢能发展保驾护航。

目前,氢气检测方法主要有电学检测技术、光纤检测技术、声学检测技术等,其中电学检测技术、光纤检测技术较为常见。电学氢气传感器是通过检测氢与敏感材料反应时引起的电压、电流、电容、电阻等电学参量变化实现传感。电学检测技术主要类型有热电型、热导型、半导体型、电化学型等。光纤传感技术是利用光波在光纤内传输,感应外界环境信号的一种检测技术,主要类型有干涉型、消逝场型、光纤光栅型等。

在氢气检测技术方面,国内外研究主要集中在研制性能更好的传感器和提出不同氢场景中的氢气泄漏检测方法,为临氢环境保驾护航。邹强等^[29]提出了一种应用于燃料电池发电系统支持向量机的氢气泄漏检测方法,并进行了验证。苗扬等^[30]提出了一种光面式高压氢气泄漏快速可视化检测方法,介绍了可调谐二极管激光吸收光谱(tuned diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术在氢气检测方面的应用程度,以及应用Pd基光纤传感技术的传感器检测方法,并通过仿真实验验证了方法的可行性。

据报道^[31],挪威NEO公司生产的氢气激光检测仪中采用了德国Nanoplus公司的分布反馈式半导体激光器。光纤检测技术中的光栅型氢气传感器出现得最晚。Saad等^[32]在光纤纤芯上镀500 nm

Pd膜，制作出响应时间只需6 s左右的传感器。

2 氢全产业链安全问题

2.1 制氢阶段

我国制氢主要包括化石能源制氢、工业副产氢、电解水制氢和生物制氢4种模式^[33-34]。氢能与其他能源的关系及氢气的制取途径^[35]如图1所示。

通过化石燃料燃烧产生的氢气称为“灰氢”^[36]。在“灰氢”制备过程中，当前主要以化石燃料化学重整为主(占比80%)，其中高温高压及氢能制取工艺流程风险因素复杂，容易导致反应容器完整性失效，进而引发危化品泄漏、火灾、爆炸等灾难性事故。例如，2020年1月广东省某重整装置发生爆燃事故^[37]。

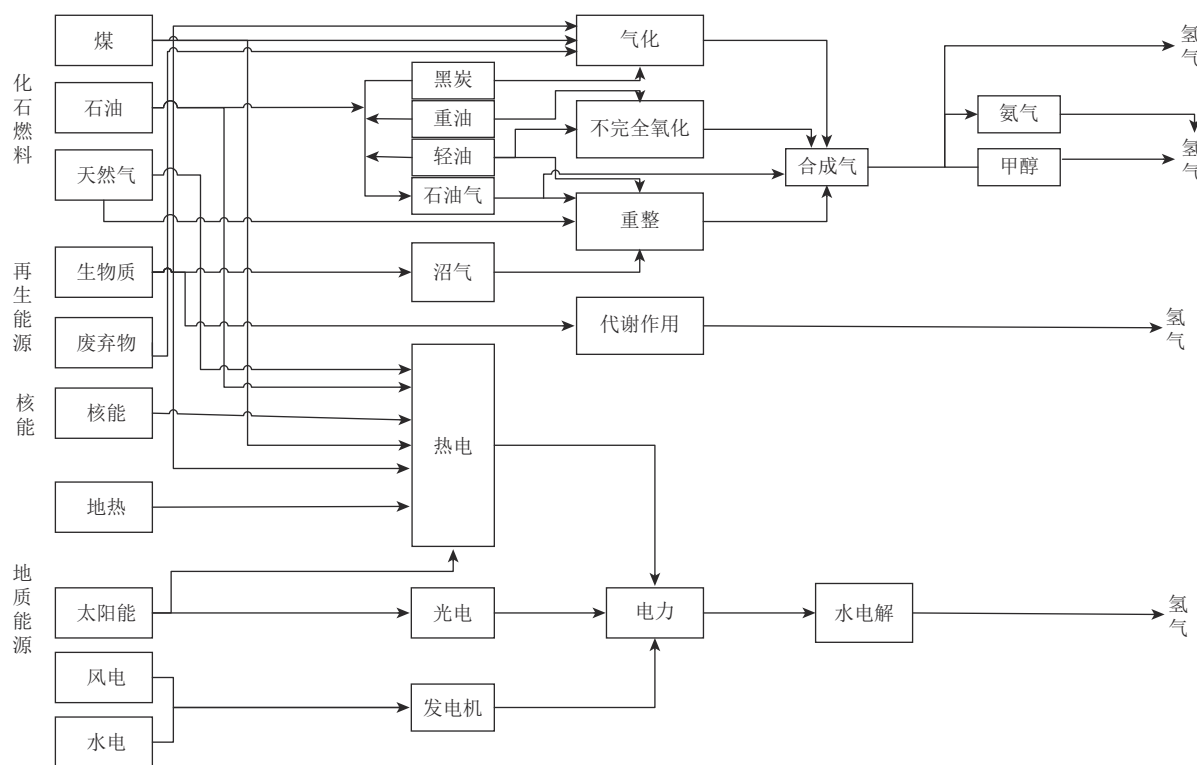


图1 氢能与其他能源的关系及氢气的制取途径

Fig. 1 Relationship between hydrogen energy and other energy sources, and hydrogen production methods

如果使用可再生能源制氢，产生的氢是清洁的，称为“绿氢”。现阶段可再生能源制氢发展还不完善，因此，在此方面存在的安全风险仍缺乏系统性研究，与之相关的安全技术研究处于相对空白状态。

“蓝氢”主要是天然气制氢，并同时二氧化碳副产品捕获、利用和封存，实现碳中和。在“蓝氢”制备过程中，包括天然气制氢和碳捕获与储存2个重要环节，其中，天然气制氢过程中面临的安全风险与“灰氢”制备过程相近。然而，在碳捕获与储存环节中可能存在的风险包括：1) 由潜在CO₂泄漏引发的健康安全环境风险；2) 与地质封存场所相关的安全性问题^[38]。

2.2 储氢阶段

高效利用氢能源的关键在于氢气的储运，同时储氢也是影响氢能向大规模方向发展的重要因素^[39]。目前，较为成熟的储氢方式包括高压气态储氢、低温液态储氢和固态储氢。

高压气态储氢是目前应用最广泛的氢气储运技术，通常将氢气加压到35 MPa或70 MPa，储存到复合材料氢气储运装备中^[40]。高压气态储氢的安全风险主要是氢脆和氢气渗透。氢气使容器材料发生氢脆之后，容器材料塑性和强度降低，从而导致开裂或延迟性的脆性破坏，极有可能造成氢的泄漏爆炸。氢气在快速充装过程中会出现显著升温，对复合材料的树脂黏合剂产生影响，

从而导致其出现剥离现象，使容器承载能力及使用安全性降低。

低温液态储氢方式先将氢气液化，然后储存在低温绝热真空容器中，液氢不易制取，但液态储氢储存密度大、单位质量热值高，是一种发展前景很好的储存方式。氢气在-253 ℃的临界温度下进行液化储存，一旦周围保温层破坏，使得环境温度升高，将导致储存容器内部的液化氢快速气化，瞬间产生强大的压力，发生爆炸。在氢气装罐过程中容易混入杂质，储氢罐中的氢气纯度

会降低，致使氢气不纯，从而形成易燃混合气体。

固态储氢是一种新型储氢方式，其利用钛、镁、锆、铌等金属及其合金，像海绵吸水一样将氢气储存起来，形成储氢金属，根据需要可随时将氢气释放出来^[41]。固态间隙和非间隙氢化物是紧凑、安全储存氢的重要候选物^[42]。但从目前来看，固态储氢相较于前2种储氢方式更为安全。

2.3 输氢阶段

国际上氢气输运方式包括长管拖车、液氢槽车输运和管道等，其优缺点如表 1 所示。

表1 氢气输运方式及其优缺点

Tab. 1 Hydrogen transport modes and their advantages and disadvantages

输氢方式	优点	缺点
长管拖车	技术成熟,运输灵活	运输量小,压力高,不适合远距离运输
液氢槽车	容量大,适用于中等距离运输	液化成本及能耗高,压力高,易爆
管道	运输容量大,适用于较远距离运输	一次性投资高,需防范氢脆现象

长管拖车通常用于高压气体运输，因为大容器瓶的容积有限，所以长管拖车一般用于短距离运输，成本相对较高。长管拖车灵活便捷，安全风险集中于大容器瓶。

液氢槽车是常用的液态氢运输方式，因为液态氢的特性，一旦操作过程中出现汽化，氢气比甲烷更容易燃烧，且燃烧速度、剧烈程度均高出甲烷很多，十分危险。另外，在运输过程中储氢罐经过多次重复利用，产生细微裂缝或磕碰摩擦，极易发生爆炸。

氢气输运管道通常采用无缝钢管，氢气具有氢脆和氢腐蚀的特性，且管道工作环境存在高压和振动等复杂工况，高压氢气容易在管道法兰连接和阀门处发生泄漏，若通风情况不佳，容易积聚，发生爆炸事故，造成人员伤亡和财产损失^[25]。

2.4 用氢阶段

截至 2021 年底，国内加氢站总量为 255 座，氢燃料汽车总量为 9 000 辆。2020 年底，国务院发布了《新时代的中国能源发展》白皮书，指出：在 2025 年建成 200 座加氢站，2050 年建成 10 000 座加氢站，氢燃料汽车总量达到 5 000 000 辆。

在密闭空间下，氢气的燃烧速度约为天然气和汽油的 7 倍，氢气比其他燃料更容易发生爆燃甚至爆轰。氢燃料电池汽车最大的潜在风险是在

密闭的车库内氢气发生缓慢泄漏，逐渐累积，从而导致着火或爆炸^[43]。

目前，国内外加氢站主要采用的工艺流程是基于高压气态氢的储运方式。在加氢站整个工艺流程中，主要风险有氢气易点燃、储氢压力高、氢泄漏范围大。

近几年，国外的加氢站爆炸事故频发，给国内提出警示：加氢场所的氢气泄漏很可能会引起整个加氢站甚至周围设施大范围爆炸。因此，对整个加氢场所的安全监管很重要，尤其是对容易发生泄漏事故的位置进行安全防护。司戈^[44]研究指出，以下 4 种失效会发生严重的氢泄漏事故：1) 燃料管路或元件的密封失效；2) 探测氢和切断氢管路的传感系统失效；3) 储氢瓶上的流量阀失效；4) 控制燃料电池氢流量的计算机程序失效。因此，结合氢燃料电池的应用场景，氢气在隧道、地下停车场、社区车库等受限空间的泄漏扩散规律仍有待深入研究。

3 氢泄漏安全检测

3.1 氢敏传感器

氢气泄漏检测是保证氢全产业链安全运行的重要保障技术，氢泄漏检测技术大致可以分为直接检测和间接检测 2 类。氢泄漏直接检测，如基于

红外吸收和光散射的检测技术直接检测氢的物理特性。氢泄漏直接检测技术物理意义简单直接，但要实现精准的氢测量，需要使用较多的光学元件，因而仅用于实验室和某种特殊场合。氢泄漏间接检测，是基于氢气与某种特殊物质之间的化学反应，将这些对氢气具有很好选择性的材料(钯、二氧化锡等)覆盖在一些易受外界影响的功能材料上，如压电、热电、光敏和半导体材料等，当氢气被选择性吸附并通过选择性材料后，可到达作为基底的功能材料表面，通过测量这些功能

材料的光、电、磁等特性的改变，间接检测外部环境的氢气浓度。

截至目前，按照所用氢敏材料和氢敏特性不同，间接式氢传感器可分为电化学型，Pd及Pd合金电阻型，压电、铁电和热电型，半导体电阻型，场效应管(field-effect transistor type，FET)型，光纤型，TiO₂纳米管型和碳纳米管型等。

每种类型的氢传感器都适用于特定的应用场景。表2给出了上述不同类型传感器的优缺点及其可能应用场景^[45]。

表2 各类氢传感器的参数及优缺点
Tab. 2 Parameters, advantages and disadvantages of various hydrogen sensors

类型	工作原理	工作条件	参数	优点	缺点	应用场景
催化传感器	可燃气体与催化传感器表面的氧反应,释放热量	-20~70 ℃, 5%~95%相对湿度, 70~130 kPa	测量范围<4%, 响应时间<20 s, 功耗大约1 000 mW, 寿命>5 a	坚固、准确、稳定,耐用性好,工作温度范围宽,成本低	高检测限,中毒和交叉敏感,高功率使用,高成本,大尺寸,需要氧气	行业标准、石油工业、基础设施、泄漏检测
电化学传感器	氢气与传感电极发生电化学反应,引起电荷传输或电学性质的变化,传感器通过检测化学信号的变化实现氢气浓度检测	-20~55 ℃, 5%~95%相对湿度, 80~110 kPa	测量范围<4%, 响应时间<30 s, 功耗为2~700 mW, 寿命为2 a	低检测限、低成本、低功耗、小尺寸,对相对湿度的依赖性低,对氢的灵敏度高,适当的价格、精度和选择性	易中毒,0℃以下性能差;由于电极催化剂降解,灵敏度随时间增长而降低	低液位检测、个人监测器、泄漏检测、过程监测
半导体金属氧化物传感器	氢气扩散到传感层并与氧反应后,吸附在半导体金属氧化物表面,吸附层的电阻率降低,且下降值随氢气浓度的增加而增加	-20~70 ℃, 10%~95%相对湿度, 80~120 kPa	测量范围<2%, 响应时间<30 s, 功耗<800 mW, 寿命为2~4 a	成本低,灵敏度高,寿命长,对湿度的敏感度低	精度低,依赖温度和湿度,对过度曝光敏感,需要氧气进行操作	一般用途、容器泄漏检测
热导率传感器	根据不同浓度气体对应的热导率不同的特性,实现对气体浓度的检测	0~50 ℃, 0~95%相对湿度, 80~120 kPa	测量范围为1%~100%, 响应时间<15 s, 功耗<500 mW, 寿命>5 a	准确度高,检测范围宽,不需要氧气,不易中毒,成本低	测量极限高,成本高,对温度依赖性大,对氢交叉敏感	建模研究、过程监控
光学传感器	利用光学变化来检测氢气	-15~50 ℃, 0~95%相对湿度, 75~175 kPa	测量范围为0.1%~100%, 响应时间<60 s, 功耗大约1 000 mW, 寿命<2 a	无着火风险,监控范围广,对噪声不太敏感,可在缺氧条件下运行	对环境光干扰和温度变化敏感,成本高	泄漏检测
钯(合金)膜	当吸附氢气后,氢气释放出电子,与化学吸附层中的氧离子结合,载流子浓度发生变化,该变化值与氢气体积分数存在一定的函数关系	室温~500 ℃, 0~95%相对湿度, 高达700 kPa	测量范围为0.1%~100%, 响应时间为1~130 s, 功耗>25 mW, 寿命<10 a	快速响应,检测范围非常宽	易中毒,成本高,厌氧条件下性能差,易受温度影响	石油工业、专业应用,用于各种场景

3.2 氢泄漏检测技术

现阶段，3种氢气泄漏检测技术中，光纤传

感检测技术因其体积小巧、耐腐蚀、抗干扰且具有电绝缘性等特点而成为研究热点。TDLAS技术

和Pd基光纤传感技术为光纤传感检测技术中的2种常用技术。

3.2.1 氢气TDLAS检测技术

TDLAS技术利用分布反馈激光器的激光可调谐特性,可通过调节激光器输入电流或控制温度改变输出波长^[46]。该技术的主要应用原理是对气体选择吸收的光进行分析,然后以此为依据来进行气体浓度测量。可调谐二极管激光器扫描输出窄带激光,可避免其他气体吸收峰的干扰,不易受周围环境的影响,提高了选择性与测量精度,再结合波长调制技术可使检测限达到 10^{-12} ~ 10^{-6} 级别^[47]。另外,可调谐二极管激光器的成熟发展也促进TDLAS技术的发展和應用,并且其系统构成简单,可实现非接触式测量、灵活使用,响应速度快^[48]。

3.2.2 Pd基光纤传感技术

以金属Pd为传感材料,以光纤为传输光路,根据Pd-H₂相互作用对传输光的相位、强度、波长、偏振等参数影响的原理,制成不同类型的传感器,用于H₂的检测。

3.3 氢泄漏检测存在的问题

3.3.1 TDLAS技术检测H₂尚不成熟

虽然TDLAS技术能够很方便地测量许多气体浓度,但是对于吸收系数很小的H₂,近2年才有相关的报道^[49]。

TDLAS技术适用于甲烷、一氧化碳、二氧化碳、水蒸气等大多数气体浓度的检测,目前国内也出现了基于TDLAS技术的甲烷、氧气等气体检测仪器,TDLAS方法也是目前最先进的气体浓度检测方法。但是由于不同气体的光窗位置、应用环境和吸收系数不同,必须考虑气体检测仪器的灵敏度、环境噪声、稳定性等具体参数的设置。H₂的吸收系数太小,目前国内还没有基于TDLAS技术的检测仪器,TDLAS技术在H₂检测方面的应用尚有发展空间。

根据对透射信号的不同处理方式,TDLAS技术的信号检测方法可分为直接吸收光谱检测法和谐波检测法2种。

直接吸收光谱检测法的原理是对比尔-朗伯定律取积分后进行归一化处理,这种方法获得的信

号质量取决于中心谱线吸收的大小和背景噪声,当中心谱线吸收本身很小或系统噪声较大时,气体的吸收信号会淹没在背景噪声中,信噪比降低,且易受环境变化影响而引起误差。

在波长调制结合直接吸收检测法的基础上,也可应用谐波检测法对调制光的透射信号进行检测。但是,应用谐波检测法的前提是波长调制,波长调制引起的光强波动与调制信号本身存在的较强周期性干扰信号会产生调制信号,调制噪声会导致光谱预处理困难。傅里叶变换无法去除调制噪声,因此在对原始信号进行谐波检测处理前,应先对原始噪声进行预处理。

3.3.2 Pd基光纤传感技术性能局限性

尽管Pd传感性能还有一些局限性,但迄今为止,其仍被视为对氢检测最好的传感材料,特别是Pd做成的各种薄膜,目前Pd基光纤传感器已有广泛应用。

虽然Pd基光纤传感器形状和结构多种多样,但从传感材料对传输光特性影响的角度分类,主要有相位调制型、强度调制型和波长调制型。其中:相位调制型传感器灵敏度最高,但测量噪声大;波长调制型传感器波长漂移量较小,测量适应性不强;强度调制型传感器的稳定性、适应性、灵活性相对较高且成本低廉,因而研究最为深入,应用最广泛。

4 氢安全与氢泄漏检测发展思路

4.1 氢安全发展思路

4.1.1 减少制取“灰氢”

在制氢阶段,由于化石燃料燃烧生成“灰氢”,高温高压的工作环境容易使反应容器发生完整性失效,进而导致氢泄漏、爆炸等灾难性事故发生。为了避免风险,一方面需要设计选用安全系数更大的反应容器;另一方面尽量使用可再生能源制氢,积极推进大规模化石能源低碳制氢技术的研究^[50]。

4.1.2 保障储氢容器安全性能

在储氢阶段,安全风险主要集中在储氢容器。高压储氢气瓶正在不断朝着轻质、高压、高储氢密度的方向发展,新型的V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承载能力和安全性能。液氢储存安全风险主要集中在绝热问题处理不当，容易发生液态氢的汽化现象，瞬间产生较大的压强，引发爆炸。因此，液氢的储存技术关键在于低温材料、低温绝热技术以及液氢储罐。液氢存储过程中可以通过优化储罐结构、强化储罐绝热能力等措施来避免液氢储存的安全风险。

被动绝热技术是低温绝热技术的一种，并且已经广泛应用于一些低温设备，此技术结合气冷屏等结构，能在绝热性能上有很大提高。另外，在太空领域，辐射制冷能够在缺少良好保温材料的情况下实现液氢零蒸发储存。主动绝热技术目前已经实现地面液氢的零蒸发储存，但是还未应用，仍然需要继续投入研究。

4.1.3 安全防护输氢线路

输氢阶段的3种运输方式是结合氢的状态和运输距离来选择的。因此，3种输氢方式都应该在各自的安全风险问题上进行安全防护。长管拖车运输过程中安全风险主要集中在运输途中储氢管的放置上，需要采取正确得当的安全防护措施，防止储氢管的磕碰损伤。液氢槽车的安全风险在液氢储罐上。管道在长距离运输时，安全风险主要是气态氢与管道发生氢脆反应，导致爆炸。

4.1.4 开展“线上+线下”双排查

在用氢阶段，氢安全事故主要发生在供氢场所的安全检测系统故障和储氢罐的管路、安全阀故障，并且一旦发生爆炸事故，直接造成整个场所以及周围环境的强烈反应。

目前，大多数研究都只涉及加氢站的整体安全性分析，对加氢站单个设备的安全性研究相对较少^[51]。因此，在供氢阶段，最好采用较为直观的在线检测系统，并且也要进行定期的线下人工安全管路阀门故障排除，线上和线下共同排查隐患。

4.1.5 完善氢能相关标准

在氢能产业标准制定方面，国内外相关标准尚不全面且不尽统一，有待进一步规范。我国近几年已经制定了关于氢能产业的标准，但一方面

借鉴国外制定的相关标准，另一方面参考天然气相关标准，尚不全面。例如，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。

4.2 氢泄漏检测发展思路

4.2.1 拓展现有检测技术

TDLAS技术目前已经在其他气体浓度检测领域初步应用，在H₂检测领域近2年才开始研究。目前，TDLAS技术在H₂的应用问题主要集中于直接吸收光谱法气体信号容易淹没在周围环境的噪声中，应用谐波检测法的波长调制引起光谱预处理困难。现有TDLAS技术能够在H₂检测领域有所成就，还需要聚焦于直接吸收光谱法的气体检测复杂噪声消除研究以及谐波检测法的光谱预处理研究。

Pd基传感技术方面最应该解决的问题是提高传感器性能，包括提高传感器灵敏度、降低传感器的测量范围下限、增强传感材料结构上的稳定性、延长传感器使用寿命。

4.2.2 开发新的检测技术

除了在目前已有研究技术上进行拓展研究以外，在“碳中和”“碳达峰”目标下，未来几十年氢能应用涉及的范围会越来越广。为了保证氢能利用安全，现有的泄漏检测技术可能不能满足氢能利用各种场景的检测条件。因此，在氢泄漏检测方面，需要开发新的检测技术，根据不同氢能场景的具体要求条件对氢泄漏问题进行检测。例如，基于可再生能源电解的“绿氢”，可利用太阳能光伏板或者借助风力驱动形成电能后，通过电解水来制氢。电解水制氢过程中的安全风险主要是制氢设备、压力容器、制氢机的损坏导致制取的氢气泄漏。根据表2，可再生能源制氢的安全检测可以采用电化学检测技术和光学检测技术。

5 结论

梳理了氢能全产业4个环节的安全问题以及安全风险，并提出了4个环节的发展思路。通过分析氢泄漏检测技术的研究现状可得出，完善各

类传感器性能和研发针对各场景的安全检测技术是氢能产业安全检测的重中之重。

氢安全问题一直是氢产业发展过程中最关键的一环,要加强氢能全产业相关领域的发展,还需要在以下领域加强研究。

1) 储能领域。氢储能作为新能源储能领域的一种重要技术,具有能源利用率高、储存方式灵活的优点,未来随着技术进步,氢储能将成为主流技术之一。在氢储能技术的安全方面,应该加强氢储能系统的安全状态监管,确保系统安全运行。

2) 交通运输领域。氢燃料汽车和加氢站数量的逐年增加,为交通运输产业注入新兴力量。在交通运输领域,一方面,要降低燃料电池成本,使氢燃料交通工具形成规模化应用;另一方面,要加强燃料电池的安全防护和日常保养。

3) 氢能制-储-运-用领域。氢能产业4个阶段的安全问题必须有所保障。加强在各阶段的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,建立各个环节的安全风险响应机制,为氢能产业各环节的安全运行提供支撑。

4) 氢泄漏安全检测领域。目前,光纤光栅结构型的氢气传感器凭借其极强的稳定性、抗干扰能力,成为发展势头最强的传感器。因此,氢能应用、供应场景中可以从各场景的特殊性出发,改善传感器性能,研发新的检测技术。

参考文献

- [1] WINTER C J. Hydrogen energy: abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system-of-change[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(14): S1-S52.
- [2] 高慧, 杨艳, 赵旭, 等. 国内外氢能产业发展现状与思考[J]. 国际石油经济, 2019, 27(4): 9-17.
GAO H, YANG Y, ZHAO X, et al. The hydrogen industry at home and abroad[J]. International Petroleum Economics, 2019, 27(4): 9-17.
- [3] 于蓬, 王健, 郑金凤, 等. 氢能利用与发展综述[J]. 汽车实用技术, 2019(24): 22-25.
YU P, WANG J, ZHENG J F, et al. Review on hydrogen energy utilization and development[J]. Automobile Applied Technology, 2019(24): 22-25.
- [4] 王虹, 梁雪莲, 陈庆玺. 氢能产业政策研究[J]. 煤气与热力, 2020, 40(7): 27-31.
WANG H, LIANG X L, CHEN Q X. Research on hydrogen industry policy[J]. Gas & Heat, 2020, 40(7): 27-31.
- [5] 王家恒, 韩震. 中国氢燃料电池技术发展现状及趋势[J]. 汽车实用技术, 2019(22): 20-23.
WANG J H, HAN Z. Current situation and trends of fuel cell technology in China[J]. Automobile Applied Technology, 2019(22): 20-23.
- [6] 杨曙光. 浅谈氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势[J]. 新型工业化, 2020, 10(6): 127-128.
YANG Y G. Discussion on the present situation and development trend of hydrogen energy and hydrogen production application technology[J]. The Journal of New Industrialization, 2020, 10(6): 127-128.
- [7] 雷超, 李韬. 碳中和背景下氢能利用关键技术及发展现状[J]. 发电技术, 2021, 42(2): 207-217.
LEI C, LI T. Key technologies and development status of hydrogen energy utilization under the background of carbon neutrality[J]. Power Generation Technology, 2021, 42(2): 207-217.
- [8] 何青, 孟照鑫, 沈轶, 等. “双碳”目标下我国氢能政策分析与思考[J]. 热力发电, 2021, 50(11): 27-36.
HE Q, MENG Z X, SHEN Y, et al. Analysis and thinking of hydrogen energy policies in China under “double carbon” target[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(11): 27-36.
- [9] 郑津洋, 刘自亮, 花争立, 等. 氢安全研究现状及面临的挑战[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(1): 106-115.
ZHENG J Y, LIU Z L, HUA Z L, et al. Research status-in-situ and key challenges in hydrogen safety[J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(1): 106-115.
- [10] 张灿, 张明震, 申升, 等. 中国氢能高质量发展的路径建议与政策探讨[J]. 南方能源建设, 2022, 9(4): 11-23.
ZHANG C, ZHANG M Z, SHEN S, et al. Path suggestion and policy discussion for china's high-quality development of hydrogen energy[J]. Southern Energy Construction, 2022, 9(4): 11-23.
- [11] 程一步. 2022年国内氢能产业发展动态及新政策对产业影响浅析[J]. 石油石化绿色低碳, 2022, 7(5): 1-6.
CHENG Y B. China's hydrogen energy industry development and new policy implications in 2022[J].

- Green Petroleum & Petrochemicals, 2022, 7(5): 1-6.
- [12] 沈丹丹, 高顶云, 潘相敏. 氢能源利用安全性综述[J]. 上海节能, 2020(11): 1236-1246.
- SHEN D D, GAO D Y, PAN X M. Literature review on safety of hydrogen energy utilization[J]. Shanghai Energy Conservation, 2020(11): 1236-1246.
- [13] 闫晓, 闫军芬, 陈珂, 等. 氢泄漏与扩散研究及加氢站安全防护[J]. 能源与节能, 2022(7): 6-10.
- YAN X, YAN J F, CHEN K, et al. Research on hydrogen leakage and diffusion and safety protection of hydrogenation station[J]. Energy and Energy Conservation, 2022(7): 6-10.
- [14] 宋睿悦. 敞开环境下低温氢气泄漏危险和扩散特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2020.
- SONG R Y. The danger of low temperature hydrogen leakage in open environment and diffusion characteristics [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2020.
- [15] HOLBORN P G, BENSON C M, INGRAM J M. Modelling hazardous distances for large-scale liquid hydrogen pool releases[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(43): 23851-23871.
- [16] SUN R F, PU L, YU H S, et al. Investigation of the hazardous area in a liquid hydrogen release with or without fence[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(73): 36598-36609.
- [17] 焦明宇. 燃料电池卡车供氢系统氢气泄漏扩散仿真分析研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2021.
- JIAO M Y. Research on simulation analysis of hydrogen leakage and diffusion in hydrogen supply system of fuel cell truck[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2021.
- [18] HAJJI Y, JOUINI B, BOUTERAA M, et al. Numerical study of hydrogen release accidents in a residential garage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(31): 9747-9759.
- [19] LI Y, JIANG J, YU Y, et al. Numerical simulation of dispersion and distribution behaviors of hydrogen leakage in the garage with a crossbeam[J]. Simulation, 2019, 95(12): 1229-1238.
- [20] 商铭恒. 加氢站氢气泄漏燃烧爆炸影响因素模拟分析[D]. 济南: 山东建筑大学, 2022.
- SHANG M H. Simulation analysis on influencing factors of hydrogen leakage, combustion and explosion in hydrogen refueling station[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2022.
- [21] 韩森. 立方舱中浓度梯度氢气爆炸特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.
- HAN S. Hydrogen explosion characteristics with concentration gradient in cubic enclosure[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019.
- [22] TSUNEMI K, YOSHIDA K, YOSHIDA M, et al. Estimation of consequence and damage caused by an organic hydride hydrogen refueling station[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(41): 26175-26182.
- [23] KIM E, PARK J, CHO J H, et al. Simulation of hydrogen leak and explosion for the safety design of hydrogen fueling station in Korea[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(3): 1737-1743.
- [24] 许未晴, 鲁仰辉, 孙晨, 等. 天然气掺氢输送系统氢脆研究进展[J]. 油气储运, 2022, 41(10): 1130-1140.
- XU W Q, LU Y H, SUN C, et al. Research progress on hydrogen embrittlement in hydrogen-blended natural gas transportation system[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(10): 1130-1140.
- [25] 郑津洋, 马凯, 周伟明, 等. 加氢站用高压储氢容器[J]. 压力容器, 2018, 35(9): 35-42.
- ZHENG J Y, MA K, ZHOU W M, et al. High-pressure gaseous hydrogen storage vessel for hydrogen refueling station[J]. Pressure Vessel Technology, 2018, 35(9): 35-42.
- [26] MATSUNAGA H, YOSHIKAWA M, KONDO R, et al. Hydrogen-assisted cracking of Cr-Mo steel in slow strain rate tensile test with high-pressure gaseous hydrogen[C]//Proceedings of the ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Conference. Boston, Massachusetts, USA: ASME, 2015: 45742.
- [27] MIGUEL N, ACOSTA B, MORETTO P, et al. Hydrogen enhanced fatigue in full scale metallic vessel tests-Results from the MATHRYCE project[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(19): 13777-13788.
- [28] IJIMA T, ITOGA H, AN B, et al. Fracture properties of a Cr-Mo ferritic steel in high-pressure gaseous hydrogen[C]//Proceedings of the ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Conference. Boston, Massachusetts, USA: ASME, 2015: 45328.
- [29] 邹强, 田颖, 李红松, 等. 基于支持向量机的燃料电池发动机氢气泄漏检测方法[J]. 北京交通大学学报, 2020, 44(1): 84-90.
- ZOU Q, TIAN Y, LI H S, et al. Hydrogen leakage detection method for fuel cell engine based on support vector machine[J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2020, 44(1): 84-90.

- [30] 苗扬, 陈彦京, 王凯, 等. 光面式高压氢气泄漏快速可视化检测方法及数值仿真研究[J]. 计测技术, 2020, 40(5): 37-42.
- MIAO Y, CHEN Y J, WANG K, et al. A laser sheet method and simulation for rapid visual detection of high pressure hydrogen leakage[J]. Metrology & Measurement Technology, 2020, 40(5): 37-42.
- [31] LEIBFRIED T. Online monitors keep transformers in service[J]. IEEE Computer Applications in Power, 1998, 11(3): 36-42.
- [32] SAAD S, HASSINE L. Hydrogen detection with FBG sensor technology for disaster prevention[J]. Photonic Sensors, 2013, 3(3): 214-223.
- [33] 洪皓. 煤炭制氢经济适用性分析[J]. 能源与节能, 2020(12): 82-85.
- HONG H. Analysis on economic applicability of hydrogen production from coal[J]. Energy and Energy Conservation, 2020(12): 82-85.
- [34] 王阳峰, 张英, 陈春风, 等. 天然气蒸汽重整制氢装置原料优化研究[J]. 石油与天然气化, 2020, 49(3): 48-52.
- WANG Y F, ZHANG Y, CHEN C F, et al. Study on the optimization of raw material for hydrogen production unit in refinery[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49(3): 48-52.
- [35] 董辉, 葛维春, 张诗钊, 等. 海上风电制氢与电能直接外送差异综述[J]. 发电技术, 2022, 43(6): 869-879.
- DONG H, GE W C, ZHANG S T, et al. Summary of differences between hydrogen production from offshore wind power and direct outward transmission of electric energy[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(6): 869-879.
- [36] 秦国军, 胡鸾庆, 袁杰红. 氢泄漏检测技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- QIN G J, HU Y Q, YUAN J H. Hydrogen leakage detection technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.
- [37] 李京祥, 文勇, 王品. 新形势下建设“一专多能”综合性应急救援队伍的研究[J]. 化工管理, 2021(1): 13-15.
- LI J X, WEN Y, WANG P. Research on constructing a comprehensive emergency rescue team with “one specialty and many abilities” under the new situation[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(1): 13-15.
- [38] 宣亚雷. 二氧化碳捕获与封存技术应用项目风险评价研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- XUAN Y L. Study on risk assessment of carbon capture and storage technology application project[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [39] 杨馥源, 田雪沁, 徐彤, 等. 面向碳中和电力系统转型的电氢枢纽灵活性应用[J]. 电力建设, 2021, 42(8): 110-117.
- YANG F Y, TIAN X Q, XU T, et al. Flexibility of electro-hydrogen hub for power system transformation under the goal of carbon neutrality[J]. Electric Power Construction, 2021, 42(8): 110-117.
- [40] 张来斌, 胡瑾秋, 张曦月, 等. 氢能制-储-运安全与应急保障技术现状与发展趋势[J]. 石油科学通报, 2021, 6(2): 167-180.
- ZHANG L B, HU J Q, ZHANG X Y, et al. Research status and development trends of safety and emergency guarantee technology for production, storage and transportation of hydrogen[J]. Petroleum Science Bulletin, 2021, 6(2): 167-180.
- [41] 金星星. 固态氢化物储氢的前景与挑战[J]. 化工管理, 2022(25): 93-95.
- JIN X X. Prospect and challenge of solid-state hydride hydrogen storage[J]. Chemical Engineering Management, 2022(25): 93-95.
- [42] 何青, 沈轶. 风氢耦合储能系统技术发展现状[J]. 热力发电, 2021, 50(8): 9-17.
- HE Q, SHEN Y. Development status of hydrogen energy storage system coupled wind power generation [J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(8): 9-17.
- [43] 郑津洋, 张俊峰, 陈霖新, 等. 氢安全研究现状[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(6): 144-152.
- ZHENG J Y, ZHANG J F, CHEN L X, et al. Research status in situ of hydrogen safety[J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16(6): 144-152.
- [44] 司戈. 氢能源应用的消防安全初探[C]//中国消防协会科学技术年会论文集. 北京: 中国消防协会, 2010: 452-456.
- SI G. Preliminary study on fire safety of hydrogen energy application[C]//CFPA Annual Meeting on Fire Science and Technology. Beijing: CFPA, 2010: 452-456.
- [45] FOORGINEZHAD S, MOHSENI-DARGAH M, FALAHATI Z, et al. Sensing advancement towards safety assessment of hydrogen fuel cell vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2021, 489: 229450.
- [46] 赵贞贞. 基于光吸收传感的电子鼻气体图谱处理方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- ZHAO Z Z. Research on processing methods of gas spectrogram in electronic nose based on light absorption sensing[D]. Chongqing: Chongqing University,

- 2016.
- [47] 宫德宇. 腔增强吸收光谱检测痕量气体浓度的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2017.
- GONG D Y. Study on trace gas concentration by cavity enhanced absorption spectroscopy[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2017.
- [48] 李源, 郭志成, 孟晓超, 等. 基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的炉内燃烧场参数在线监测系统[J]. 发电技术, 2022, 43(2): 353-361.
- LI Y, GUO Z C, MENG X C, et al. Design of an online monitoring system for combustion field parameter in a furnace based on tunable diode laser absorption spectroscopy technology[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(2): 353-361.
- [49] 苗扬. 氢泄漏光学检测技术综述[J]. 北京工业大学学报, 2022, 48(3): 312-330.
- MIAO Y. Overview of optical detection technology for hydrogen leakage[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2022, 48(3): 312-330.
- [50] 孟照鑫, 何青, 胡华为, 等. 我国氢能产业发展现状与思考[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 1-6.
- MENG Z X, HE Q, HU H W, et al. Development situation and consideration of hydrogen energy industry in China[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(1): 1-6.
- [51] 胡华为, 何青, 孟照鑫. 加氢站高压储氢容器安全性分析[J]. 现代化工, 2022, 42(6): 9-15.

HU H W, HE Q, MENG Z X. Analysis on safety of high-pressure hydrogen storage vessel in hydrogen fueling station[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(6): 9-15.

收稿日期: 2022-12-02。

作者简介:



曹冬惠

曹冬惠(1998), 女, 硕士研究生, 研究方向为氢泄漏检测技术与系统, 2268770333@qq.com;



杜冬梅

杜冬梅(1964), 女, 博士, 教授, 研究方向为氢能技术, ddongm@ncepu.edu.cn;



何青

何青(1962), 男, 博士, 教授, 研究方向为氢能技术, 本文通信作者, heq@ncepu.edu.cn。

(责任编辑 尚彩娟)