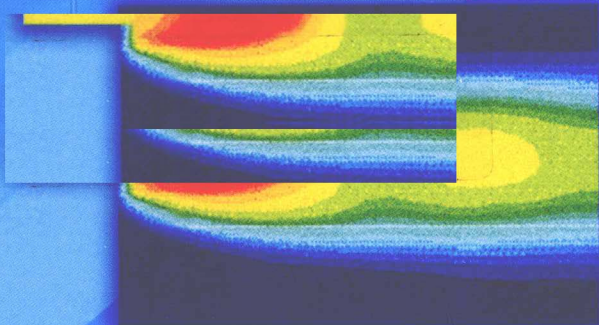


氦泄漏检测技术

QINGXIELOU JIANCE JISHU

秦国军 胡葛庆 袁杰红 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

氢泄漏检测技术

秦国军 胡芑庆 袁杰红 编著

国防工业出版社

北京

图书在版编目(CIP)数据

氢泄漏检测技术/秦国军,胡芑庆,袁杰红编著. —北京:国防工业出版社,2011.3

ISBN 978-7-118-07174-0

I. ①氢... II. ①秦...②胡...③袁... III. ①氢—泄漏—检测 IV. ①TK91

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 253962 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 218 千字

2011 年 3 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2500 册 定价 35.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

在国家中长期科学和技术发展规划中,氢能已被列为重点发展方向之一。可以预见,在未来数十年,氢和燃料电池作为能源载体将在世界能源领域扮演重要角色。然而,由于氢的强穿透性和易泄漏性,随着氢项目的开发和氢经济的发展,安全问题正受到越来越广泛的关注,而氢泄漏检测无疑是保障氢安全和提高氢利用率的关键技术之一。因此,在我国发展氢能与燃料电池技术过程中,对制氢、储氢、输氢及氢应用中的泄漏检测技术进行深入研究和应用,具有重要的经济和社会意义。

近年来,氢安全检测技术已在很多领域取得较大进展,同时,氢作为能源的商业化将推动相关技术的进一步应用和各种集成系统的诞生。但另一方面,由于氢是一个新的能源载体,目前有关氢泄漏检测的研究成果还主要散见于各类期刊、会议论文集以及研究报告。本书作者在对国内外相关技术进行系统归纳总结的基础上,结合自身的研究,围绕氢泄漏检测这一主题,重点论述氢泄漏与扩散分析、氢敏传感器、氢泄漏检测及漏点定位等技术,以期对相关技术人员提供借鉴。

全书共分为7章:第1章简要介绍氢的理化性质,概述氢制取、储存、应用技术及氢安全问题;第2章以钢制储氢容器为对象,对裂纹条件下氢泄漏及扩散过程进行数值分析;第3章结合面向对象的建模方法,对液氢加注系统这一典型输氢环境进行建模和故障仿真;第4章论述各类氢泄漏检测传感器的基本原理并给出

应用案例;第5章针对单个氢传感器的不足,论述智能氢敏传感器与无线传感网络技术;第6章论述基于无线传感网络的氢泄漏源定位技术;第7章介绍几个典型的氢泄漏检测系统应用案例。

本书的编写得到了国家高技术研究(863)课题(2006AA05Z141:氢泄漏检测与预警技术研究)的资助。在课题的研究过程中,北京航天试验技术研究所提供了实验条件和帮助;在本书的编写过程中,国防科学技术大学航天与材料工程学院的田正雨博士对第2章提出了针对性的修改意见。对此,作者表示衷心的感谢。本书是集体智慧的结晶,博士生王珉、胡雷、张文娜、胡海峰、夏鲁瑞,硕士生顾环云、余照、高明、陈铠、李磊、马媛媛、张纪等开展了大量的、卓有成效的研究工作,并协助进行了资料准备,在此一并表示诚挚的谢意。同时,本书还借鉴和引用了国内外众多学者在该领域的一些学术论文和报告,在此谨向上述相关单位和专家、学者表示衷心感谢。

由于氢泄漏检测技术的相关研究涉及面广、发展迅速,加之我们的理论水平和学识有限,以及所做研究工作的局限性,书中疏漏之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

作者

2010年9月于长沙

目 录

第1章 绪论	1
1.1 氢的特性	2
1.1.1 氢的一般理化性质	2
1.1.2 氢的一般安全特性	4
1.2 氢的制取、储存与应用	4
1.2.1 氢的制取技术	4
1.2.2 氢的储存技术	7
1.2.3 氢的应用技术	11
1.3 氢的安全性问题概述	12
1.3.1 氢的泄漏性	13
1.3.2 氢致金属性能损伤	14
1.3.3 氢的扩散性	15
1.3.4 氢的可燃性	15
1.3.5 氢的爆炸性	17
1.4 氢泄漏检测概述	19
1.4.1 氢泄漏扩散分析方法概述	20
1.4.2 氢敏传感器概述	21
1.4.3 氢泄漏检测系统概述	25
参考文献	26

第2章 高压氢泄漏及扩散分析	29
2.1 储氢容器壁面裂纹扩展特性分析	29
2.1.1 储氢容器裂纹受力分析	30
2.1.2 氢损伤下裂纹滞后断裂分析	34
2.1.3 氢损伤下裂纹扩展速度分析	38
2.2 高压氢气泄漏扩散数值模拟方法	42
2.2.1 高压泄漏氢气的扩散流动状态	42
2.2.2 组分传输的数值模拟	44
2.2.3 扩散湍流的数值模拟	45
2.3 开放空间泄漏氢气扩散数值分析	55
2.3.1 特定条件泄漏扩散场数值分析	56
2.3.2 不同泄漏环境下数值模拟与分析	60
2.4 密闭空间泄漏氢气扩散数值分析	74
2.4.1 密闭空间泄漏氢气扩散的非稳态分析	74
2.4.2 单通风口密闭空间泄漏氢气扩散分析	82
2.5 本章小结	87
参考文献	87
第3章 氢加注系统建模与故障仿真	89
3.1 氢加注系统结构分析	89
3.2 氢加注系统模块化分解	91
3.2.1 气路系统模块分解	91
3.2.2 液路系统模块分解	99
3.3 氢加注系统正常状态建模与仿真	107
3.3.1 系统正常状态模型的建立	107
3.3.2 正常状态系统仿真结果分析	108
3.4 氢加注系统泄漏故障仿真分析	112
3.4.1 氢加注系统故障模式分析	112

3.4.2 泄漏故障仿真分析	114
3.5 本章小结	117
参考文献	117
第4章 氢泄漏检测传感器	118
4.1 氢敏传感器基础	118
4.1.1 氢敏传感器的组成	118
4.1.2 氢敏传感器的分类	119
4.1.3 氢敏传感器的基本特性	120
4.2 电化学氢敏传感器	126
4.2.1 恒电位电解型气敏传感器	127
4.2.2 原电池型气敏传感器	128
4.2.3 固态电解质电化学氢敏传感器	129
4.3 半导体氢敏传感器	131
4.3.1 电阻式氢敏传感器	131
4.3.2 肖特基二极管型氢敏传感器	132
4.4 光学氢敏传感器	134
4.4.1 光纤微透镜型氢敏传感器	135
4.4.2 光纤等离子共振型氢敏传感器	136
4.4.3 光纤光栅氢敏传感器	137
4.4.4 光纤倏逝场型氢敏传感器	140
4.5 其他类型氢敏传感器	141
4.5.1 热导型氢敏传感器	141
4.5.2 表面声波氢敏传感器	143
4.5.3 智能氢敏涂料	144
4.6 氢敏传感器应用案例	145
4.6.1 氢泄漏检测变送器设计	145
4.6.2 变送器性能验证	150
4.7 本章小结	152
参考文献	152

第 5 章 智能氢敏传感器与无线传感器网络	157
5.1 智能氢敏传感器设计	157
5.1.1 传感器选型	158
5.1.2 智能传感器硬件设计	162
5.2 智能氢敏传感器信号处理	164
5.2.1 传感器信号温度、湿度校正	164
5.2.2 氢敏传感器稳态响应值预测	167
5.3 智能氢敏传感器节点的设计	173
5.3.1 无线传感器网络简介及节点开发平台	174
5.3.2 氢泄漏检测无线传感器网络节点设计	179
5.4 氢敏传感器节点无线组网技术	187
5.4.1 无线传感器网络组网技术简介	187
5.4.2 氢泄漏检测对无线传感器网络协议的需求分析	191
5.4.3 无线通信网络协议概述	193
5.4.4 精简 ZigBee 协议	199
5.5 氢泄漏无线传感网络构建的几点考虑	207
5.6 本章小结	208
参考文献	209
第 6 章 氢泄漏源定位技术	211
6.1 无线传感器网络节点定位技术概述	211
6.1.1 无测距分布式算法	212
6.1.2 测距定位算法	215
6.2 基于信号衰减特性的无线传感器网络定位	217
6.2.1 利用无线信号衰减特性定位的原理	218
6.2.2 基于 RSSI 的定位方法应用与验证	220
6.3 基于多近邻传感器的氢泄漏源定位技术	223
6.3.1 氢气稳定泄漏扩散浓度场参数模型	224

6.3.2 基于人工神经网络的泄漏源定位方法	230
6.4 本章小结	234
参考文献	234
第7章 氢泄漏在线监测系统	237
7.1 航天飞机主发动机多点氢泄漏检测系统	237
7.1.1 系统背景简介	237
7.1.2 氢敏传感器设计与试验	238
7.1.3 多点氢泄漏检测系统设计	243
7.1.4 系统集成应用	247
7.2 X-33 火箭发动机氢泄漏检测系统	248
7.2.1 系统背景简介	248
7.2.2 光纤氢敏传感器设计与考核	250
7.2.3 系统集成与应用验证	256
7.3 加氢站泄漏检测无线传感器网络系统	260
7.3.1 系统背景简介	260
7.3.2 系统结构与组成	261
7.3.3 系统功能与节能设计	265
7.4 本章小结	267
参考文献	267

第1章 绪 论

过去的150年间,人类成功实现了从利用植物能源向利用煤炭、天然气、石油、水能及核能的转换^[1]。进入21世纪以来,随着化石能源逐渐减少,以氢能为代表的可再生能源发展和利用受到普遍重视,包括美国、日本等发达国家以及中国、巴西、印度等经济发展强劲的发展中国家在内的国际社会,强烈意识到氢能可作为未来清洁、可持续能源系统中一个关键、重要的组成部分。发达国家正以前所未有的速度和力度加快对氢能的研发。

作为一种广泛应用的工业气体和燃料,氢广泛用于工业、民用和航天工程领域。虽然用氢作为车辆燃料的想法可追溯到1800年,但直到20世纪70、80年代,由于石油逐渐减少和技术进步,这一想法才重新受到重视。鉴于全球气候变暖、空气质量变差、噪声和能源供应安全等原因,为了实现在空气污染最小和二氧化碳零排放前提下提供能源的目标,2003年初,美国政府宣布投资20亿美元用于氢能源的研究开发,此后,又追加了54亿美元支持氢能的开发与应用。2004年出台的《美国向氢经济过渡的2030年远景展望报告》认为,氢能是美国未来能源的发展方向之一,要走以氢能为能源基础的经济发 展道路。日本、欧盟也都制定了氢能发展规划,拨专款用于氢能和燃料电池的研发,并开始燃料电池公共汽车商业化的载客运行。我国也把氢能作为能源战略的发展重点之一,并在2003年与美、日、俄等14个国家和欧盟共同签署了“氢经济国际合作伙伴计划(IPHE)”参考条款^[2-5]。因此,可以预见,在未来的数十年,氢能作为能源载体将在世界能源领域扮演重要角色。

然而，氢是穿透性最强的气体，特别容易泄漏。部分科学家估计，在生产、储存、运输和分销全过程中，泄漏将达到氢总量的10%~20%。同时，由于氢/空气混合物燃烧体积比范围大，着火能低，容易爆炸，故而随着氢项目开发和氢经济的发展，氢的安全问题必然会受到越来越广泛的关注。

1.1 氢的特性

1.1.1 氢的一般理化性质

在常温下，氢是一种易燃、易爆、无色、无臭的气体，而液氢则是一种无色、无味的透明液体，泄漏后的液氢很快汽化，与空气混合，形成易燃易爆气体。

氢的一般理化性质如表 1-1 所列^①。

表 1-1 氢的一般理化性质表

项 目		单 位	数 值
分子量			2.016
临界压强		MPa	1.2759
临界温度		K	32.976
临界密度		kg/m ³	31.4
液氢密度		kg/m ³ (20K)	70.09
液氢黏度		Pa · s(20K 1atm ^①)	13.2×10 ⁻⁵
空气中扩散系数		cm ² /s(20℃)	0.63
空气中扩散速度		cm/s(20℃)	≤2.00
空气中飘浮速度		cm/s(20℃)	1.2~9
爆轰极限 (体积分数)	空气中	%	18.3~59.0
	氧气中	%	15.0~90.0
	氯气中	%	4~96
① 1atm 即 1 个标准大气压，约为 0.101MPa			

(续)

项 目		单 位	数 值
空气中理论化学体积配比		%	29.53
理论配比需要 量 (体积分数)	氧	%	0.50
	空气	%	2.38
点燃温度		K	858
空气中最高火焰温度		K	2318
氧气中最高火焰温度		K	2933
燃烧热 (低值)		kJ/g	119.93
燃烧热 (高值)		kJ/g	141.86
氢—空气混合物燃烧热 (氢体积分数为 29.5%)		kJ/m ³	3029
燃烧极限 (体积分数)	空气中	%	4.0~75.0 ^①
	氧气中	%	4.5~95.0
氧极限指数 (体积分数)	H ₂ -N ₂ -O ₂ 系统	%	5.0
	H ₂ -CO ₂ -O ₂ 系统	%	5.9
空气中燃烧速度		cm/s(20°C 1atm)	265~325
空气中爆轰速度		km/s(20°C 1atm)	1.48~2.15
氧气中爆轰速度		km/s(20°C 1atm)	2.819
空气中最小点火能量		MJ	0.019
氧气中最小点火能量		MJ	0.007
空气中不传爆最大间隙		mm	0.102
氢气爆炸能		MJ/m ³	8.484
液氢爆炸能		MJ/cm ³ (1atm)	7.182
① 有研究表明(Katsuki A., et al., 1998), 氢在空气中的爆炸极限体积分数为 4.65%~93.9%			

1.1.2 氢的一般安全特性

1. 泄漏与扩散特性

氢的泄漏能力特别强，氢气的泄漏速度（体积流量）约是空气的两倍，而液氢的泄漏速度约为汽油的 100 倍。泄漏的液氢会迅速汽化向四周扩散，若升温至 0℃，体积增大约 800 倍。

2. 燃烧特性

纯氢本身难于着火，但与空气混合后，着火性质发生显著变化。氢的点火能量很低，一般撞击、摩擦、不同电位之间的放电、各种起爆药物的引爆、明火、热电流、雷电感应、电磁辐射等都可点燃氢/空气混合物。在开放环境中，氢/空气混合物一般发生爆燃。爆燃产生的热气体迅速膨胀，形成一种压力波。而在封闭或半封闭环境中，当氢浓度在爆轰极限范围且有点火源存在，或在开放环境中存在炸药、雷管等强烈起爆源激发时，都会发生爆轰。

1.2 氢的制取、储存与应用

1.2.1 氢的制取技术

作为重要的清洁能源和重要的化工原料，氢的制取途径和方法很多。图 1-1 给出了氢能与其他能源的关系以及氢气制取的各种途径。总体上讲，目前氢气的制取大都是从一次能源转化而来，而大规模工业用氢主要采用化石燃料制取。主要制取途径和方法包括煤或焦炭气化制氢、天然气或石油产品转化制氢、各种工业尾气回收或副产氢、水电解制氢等。其中，作为化工原料的含氢气体主要采用化石燃料制取，而其他工业用氢气则主要通过对含氢气体或工业含氢尾气采用变压吸附（PSA）法或膜法分离制取，或通过水电解法制取^[7]。

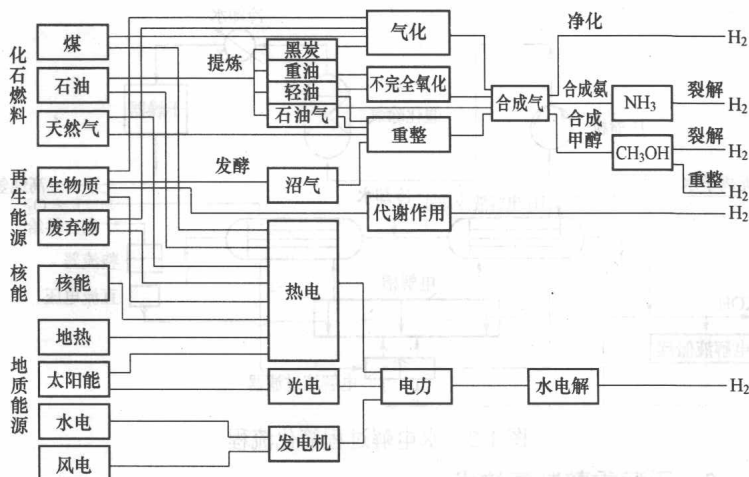


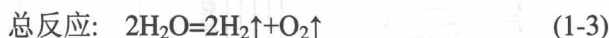
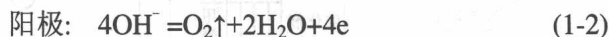
图 1-1 氢能与其他能源关系以及氢气的制取途径

1. 水电解制氢技术

随着化石燃料价格的不断上升和资源逐渐枯竭，以及温室效应对环境破坏的不断加剧，利用可再生资源制氢将更有前途。其中，水电解制氢以其技术成熟、操作简单等特点已在小容量用氢场合获得了广泛应用。

水电解制氢过程如图1-2所示^[8]，把两个电极浸没在电解液中，中间隔以防止气体渗透的隔膜就可构成水电解池，在电极上加直流电压时，水就发生分解，在阴极析出氢、阳极析出氧。

以碱性水溶液为电解液的电解反应为例，其电化学反应式为



水电解方法制氢的材料易于获取，设备简单、运行可靠、管理方便，不产生污染，制得的氢气纯度较高、杂质含量少，可应用于各种使用氢气的场所，在某些特殊场合可用作氢能发电的氢源；但电能消耗较大，通常情况下电解氢气的成本较高。近年来，由于氢能受到世界各国的关注，低电能消耗的水电解制氢装置正在研制中。

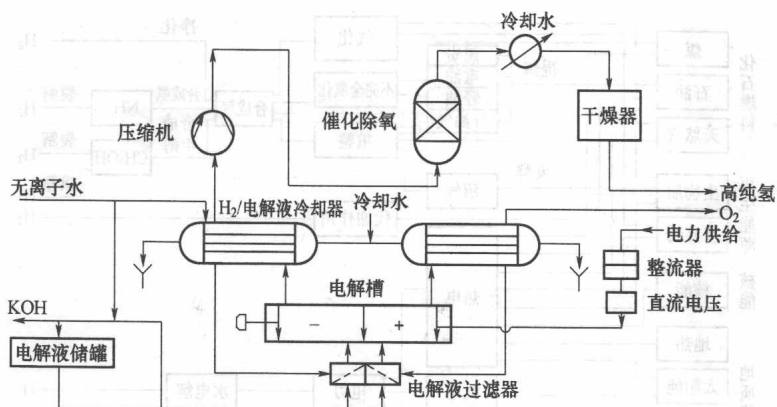


图 1-2 水电解过程简化流程

2. 甲醇重整制氢技术

近年来，为了适应中、小型氢能发电系统特别是移动氢能发电的需要，甲醇重整制氢技术获得了很大发展。甲醇分解制氢是一个低温过程。当存在铜锌催化剂和水的情况下，甲醇可以分解产生含氢、一氧化碳、二氧化碳等气体的混合气体，经冷却后进入变压吸附系统分离净化，得到纯氢产品。甲醇分解过程的简化流程如图1-3所示。

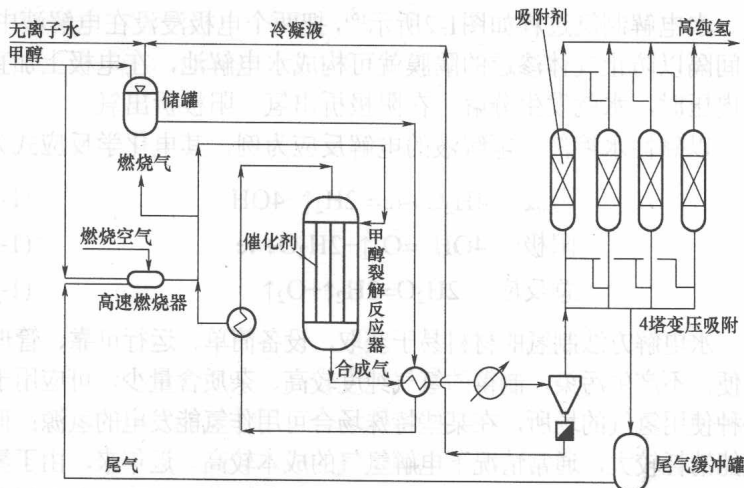
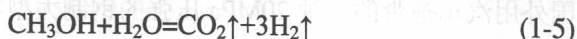


图 1-3 甲醇分解过程简化流程

甲醇重整制氢的常用方法是催化蒸气重整，其化学反应原理为



对生成气体中含有的CO，可采用净化方法予以去除。常用的净化方法包括氧化（或甲烷化）、变压吸附和膜净化处理等。

与采用其他原料重整制氢相比，甲醇重整制氢的特点是反应器简单、安全性能好；但甲醇的毒性大，对腐蚀性密封系统有侵蚀。国外已研制出多种轻便式甲醇重整器产品，其输出可直接向燃料电池供氢。

1.2.2 氢的储存技术

安全储运是氢能应用的一个重要环节。虽然以气态形式由管道运输氢最为便利和简单，但目前仍以高压气瓶储氢居多。常规高压气瓶储氢压强为15MPa，储氢质量分数约为1%，体积储氢密度约为0.071g/mL。为了提高气态储氢密度，国内外已研制出多种重量轻、耐压高的复合材料气罐，如玻璃纤维增强铝金属罐、碳纤维增强铝金属罐等。采用高压气瓶储氢的主要缺点是储氢密度低、压力大、安全性差，氢气需要高度压缩，操作复杂。而液态储氢的效率，但必须使用耐超低温（-252.6℃）的绝热容器，充、放氢系统复杂、成本高、安全性差。固态储氢目前主要是采用金属氢化物，它具有（体积）储氢密度高、储氢压力低、安全性好的优点，适用于固定式氢能发电系统^[9]。

1. 高压压缩储氢

目前，除少部分服务于军事和航天目的而采用液氢方式储运氢气外，我国几乎所有的氢气都使用高压容器（气瓶）配送。高压储氢容器先后经历了从钢制、金属内衬纤维缠绕到全复合纤维缠绕的发展历程，目前国际上正积极开发压力更高的轻质储氢压