

大型液氢球罐保冷行为研究

文/张雨晨 顾玉钢 吴晓红 陈永东
合肥通用机械研究院有限公司传热技术与装备研究所

摘要：随着我国在航天科技领域的高速发展，同时为了实现碳中和目标，大型液氢球罐成为地面大规模氢能储存的重要发展方向。由于氢液化过程中耗能极大，液氢蒸发后气体爆炸极限低，可靠的保冷系统是确保液氢储存装备经济性和安全性的关键。我国在空心玻璃微珠作为绝热材料的研究上起步较晚，现在的工作还主要聚焦在微珠的制备及微珠绝热性能的测定上。为实现液氢球罐国产化设计，基于玻璃微珠传热机理的研究，总结了玻璃微珠各规格参数对其绝热性能的影响，并针对大型液氢球罐，给出了球罐日蒸发率随微珠平均粒径、壁厚及球罐夹层真空度等因素的变化规律，得到了在常见规格范围内，液氢球罐日蒸发率随微珠平均粒径的增大而减小，随微珠壁厚先减小后增大的结论。同时，在真空度高于1 Pa时，液氢球罐日蒸发率几乎不受真空度的影响。

关键词：液氢；球罐；空心玻璃微珠；保冷

在航天领域，液氢（ LH_2 ）作为一种高效、清洁的推进剂，被大量运用在大推力火箭发射中。此外，为了实现碳中和的目标，氢能成为最有发展潜力的能源。随着对氢能需求量的日益增长，氢能储运成为制约其发展的瓶颈。在常见的高压氢气储氢、物理吸附储氢、液态储氢等氢能储运方法中，液氢储存是最为经济可靠的方式。

氢的沸点极低（20.37 K），与环境温差极大，保冷系统是液氢储存设备设计中最大的难点。由于氢液化过程中耗能极大，液氢蒸发后气体爆炸极限低，可靠的保冷系统是确保液氢储存装备经济性和安全性的关键。一般认为储罐漏热量与容器的比表面积（ S/V ）成正比，由几何学可知，球形是所有形状储存容器中比表面积最小的，同时也具有应力分布均匀、机械强度好等优点，所以大型液氢储罐基本上采用球形储罐。

20世纪60年代，为航天飞机计划，NASA在美国肯尼迪航天中心建有两台3 200 m^3 液氢球罐。球罐为双层壳体形式，绝热系统采用“真空+珠光砂”，夹层真空度保持在2.67~8.0 Pa，球罐日蒸发率设计值为0.075%，实测日蒸发量接近1.14 m^3 ，即蒸发率为0.035%。2001年，NASA发现其中一台球罐的日蒸发率超出设计值，经检查后发现在该球罐顶部的珠光砂填充层出现空洞，造成严重漏热。据报道，带来100万美元/d的经济损失。对于125 m^3 卧式储罐，美国采用高真空多层绝热系统。俄罗斯设计制造了一系列液氢储存设备，容积为25~1 400 m^3 ，其中1 400 m^3 液氢储存设备为球形，设计日蒸发率为0.13%，采用高真空多层绝热方式。

我国尚无液氢球罐的设计制造经验，现有液氢储存设备主要为卧罐形式。我国自主研发的100 m^3

基金项目：合肥通用机械研究院有限公司青年科技基金项目（2021010520），合肥通用机械研究院有限公司博士科技基金项目（2020011749）

及300 m³液氢卧式储罐均采用高真空多层绝热形式,设计日蒸发率分别为0.5%和0.25%,真空寿命为5年。

由国外使用经验可知,大型液氢球罐的绝热结构多采用高真空多层绝热及“真空+珠光砂”两种形式。高真空多层绝热称为超级绝热,具有极低的表观导热系数,但由于其结构形式的限定,高真空多层绝热多应用于圆筒形设备,应用在复杂容器上具有局限性。珠光砂材料在长期使用中易发生压实效应,进而产生空洞,形成漏热点,造成设备日蒸发量升高。

2000年前后,NASA开始将3M公司生产的K1型空心玻璃微珠材料用于大型液氢球罐保冷系统研究中,并对该材料进行了一系列材料试验、小型试验及场地试验。小型试验结果表明,采用体积为1 m³的双层球罐作为测试容器时,与珍珠岩相比,“真空+玻璃微珠”保冷系统在真空度0.13 Pa时,液氢的蒸发量减少34%;在真空度13.3 Pa时,液氢的蒸发量减少46%。在发生同等程度的沉降后,“真空+玻璃微珠”保冷系统的绝热性能优于“真空+珠光砂”的51%。218 m³双层球罐场地试验表明,“真空+玻璃微珠”保冷系统日蒸发率为0.10%,日蒸发量为216 L,与“真空+珠光砂”绝热形式相比,液氢日蒸发量下降44%。

这些结论表明,“真空+玻璃微珠”保冷性能优于“真空+珠光砂”,在真空夹层出现破损泄漏时,“真空+玻璃微珠”保冷形式可使液氢的储存维持更长时间。据报道,美国正在建造中的4 600 m³液氢球罐选用了“真空+玻璃微珠”保冷系统。

我国对“真空+玻璃微珠”保冷系统的研究起步较晚,主要的研究内容集中在空心玻璃微珠的制备及材料绝热性能测定上,还未将“真空+玻璃微珠”的保冷形式用于大型液氢储存设备中。NASA的相关研究均只针对K1型玻璃微珠,未从传热机理层面对液氢球罐“真空+玻璃微珠”保冷系统开展系统研究。

大型液氢球罐“真空+玻璃微珠”保冷系统的作用效果与微珠直径、壁厚及真空度等规格参数紧密相关,对其进行系统研究有重要意义。本文基于空心玻璃微珠传热机理,阐述了微珠各规格参数对传热性能的影响,并针对大型液氢球罐,探索了液氢蒸发率与“真空+玻璃微珠”保冷系统各规格参

数之间的关系。

空心玻璃微珠保冷机理

空心玻璃微珠(Hollow Glass Microspheres, HGM)是一种由无机非金属材料制成的球形粉末,常见球体直径10~120 μm,壁厚0.5~2.0 μm。球体内部可填充SO₂气体对空心玻璃微珠的破损情况进行监控。

空心玻璃微珠保冷系统的传热主要通过球间固体热传导、残余气体热传导及热辐射。

一般常用材料密度 ρ_h 、真密度 ρ_t 、堆积密度 ρ_b 、平均外径 d 及壁厚 t 对空心玻璃微珠的几何尺寸进行描述,其中 ρ_h 与 ρ_t 间的关系为

$$\rho_t = \left[1 - \left(1 - \frac{2t}{d} \right)^3 \right] \rho_h \quad (1)$$

空心玻璃微珠保冷系统空腔率 φ 为

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \quad (2)$$

空心玻璃微珠固体部分占比 δ_s 为

$$\delta_s = \frac{\rho_t}{\rho_h} \quad (3)$$

1. 固体导热

Chan和Tien对简单立方、体心立方及面心立方三种堆积方式的实心、空心及组合形式的玻璃微珠固体导热进行研究,给出了导热系数的解析表达式。其中,无外力作用下的空心玻璃微珠固体导热表达式为

$$k_{sc}(T) = k_s(T) S_N \left(\frac{(1-\mu^2) \rho_t V_s L g}{E r_0^3} \right)^{1/3} \quad (4)$$

式中, E 、 μ 分别为空心玻璃微珠的杨氏模量和泊松比; r_0 、 V_s 分别为空心玻璃微珠的平均半径、平均体积; L 为绝热层厚度; $k_s(T)$ 为空心玻璃微珠材料在温度 T 下的导热系数; g 为重力加速度; S_N 表示不同堆积方式下的堆积系数, S_N 的表达式为

$$S_N = 1.143 \left(\frac{S_F^{1/3}}{S_j} \right) \left(\frac{N_a}{N_t^{2/3}} \right) r_0^{4/3} \quad (5)$$

式中, S_F 、 N_a 、 S_j 和 N_t 为与堆积方式有关的系数。

由式(5)知,空心玻璃微珠保冷系统固体导热系数与微珠材料的导热系数成正比,且与微珠结构的平均外径及壁厚相关。为研究空心玻璃微珠保冷系统固体导热与微珠几何参数之间的关系,图1给

出了空心玻璃微珠保冷系统固体导热与微珠材料导热系数比,即 $k_{sc}(T)/k_s(T)$ 与微珠平均外径 d 的关系。从图1可以看出,当微珠壁厚一定时,保冷系统固体导热系数随微珠平均外径的增大而减小,且随着微珠直径的增大,导热系数减小的速度减慢。图2给出了空心玻璃微珠保冷系统固体导热与微珠材料导热系数比,即 $k_{sc}(T)/k_s(T)$ 与微珠壁厚 t 的关系。从图2可以看出,当微珠平均外径一定时,保冷系统固体导热系数随微珠壁厚的增大而增大,且随着壁厚增大,导热系数变化速率略微减小。同时,由图1和图2可知,系统固体导热系数随绝热层厚度 L 的增大而增大。

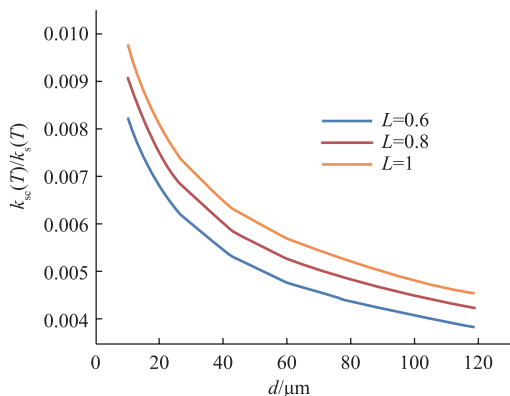


图1 $k_{sc}(T)/k_s(T)$ 随 d 的变化情况 ($t=1\ \mu\text{m}$)

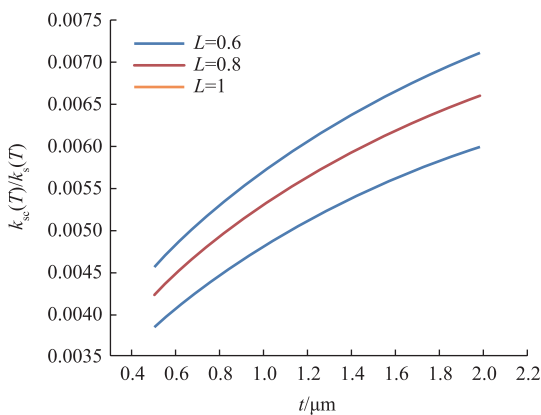


图2 $k_{sc}(T)/k_s(T)$ 随 t 的变化情况 ($d=60\ \mu\text{m}$)

2. 辐射传热

Klein等提出了空心玻璃微珠的辐射传热关系式,辐射传热的等效导热系数 λ_r 为

$$\lambda_r = \frac{4\sigma d}{\delta_s} \left(\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon} \right) T^3 \quad (6)$$

式中, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常量 $\sigma=5.67 \times 10^{-8}\ \text{W/}$

$(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$; ε 为空心玻璃微珠材料的发射率,与球壁的组成材料有关, ε 值通常为0.8~0.95; d 为空心玻璃微珠的平均直径; T 为绝热层平均温度。

由式(6)可知,空心玻璃微珠辐射传热等效导热系数 λ_r 与 d/δ_s 成正比, δ_s 为一个与微珠几何尺寸相关的参数。为研究微珠几何尺寸对保冷系统辐射传热的影响,图3、图4分别给出了空心玻璃微珠保冷系统等效导热系数 λ_r 随微珠外径 d 及壁厚 t 的变化情况。由图3可知,保冷系统辐射传热随着微珠直径的增大而增大,且当微珠壁厚较大时,直径对辐射传热的影响减小。由图4可知,保冷系统辐射传热随着微珠壁厚的增大而减小,并且在微珠直径较小时,壁厚对辐射传热几乎无影响。

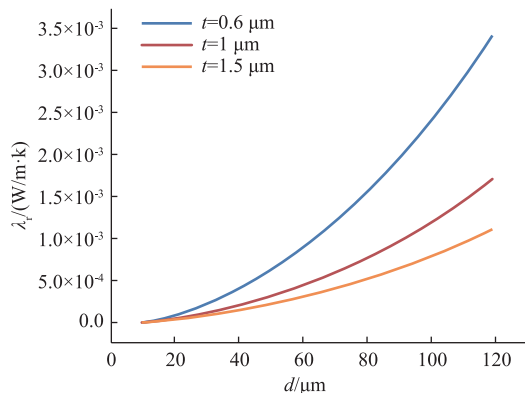


图3 λ_r 随 d 的变化情况

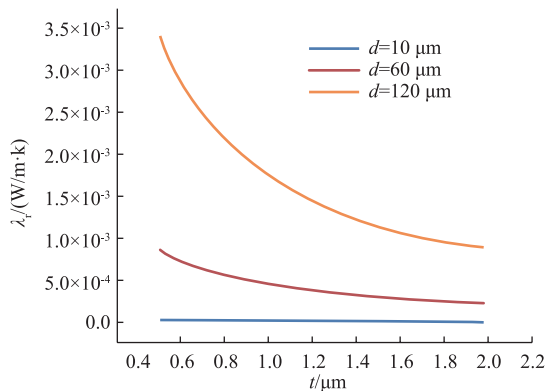


图4 λ_r 随 t 的变化情况

3. 气体导热

Y.Liao等给出了空心玻璃微珠堆积绝热保冷系统中残余气体导热系数 λ_g 的表达式

$$\lambda_g = \frac{\lambda_g^0(T)\varphi}{(1+2\beta K_n)} \quad (7)$$

式中, $\lambda_g^0(T)$ 为大气压下温度 T 时气体的导热系数;
 $\beta = \frac{2\varepsilon(2-\alpha)}{(\gamma+1)\alpha}$, $\varepsilon = \frac{9\gamma-5}{4}$, γ 为比热比, α 为适应系数;
 ϕ 表示微珠堆积的空隙率, K_n 为克努森数, 用于表征气体分子状态, 对于空心玻璃微珠保冷系统, K_n 表达式为

$$K_n = \frac{l}{d} \quad (8)$$

l 为气体分子的平均自由程, 表达式为

$$l = 1.146 \times 10^{-4} \frac{\mu}{p} \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (9)$$

式中, p 为气体压力; μ 为气体黏度; m 为气体分子质量。

由式(8)、式(9)可知, 空心玻璃微珠保冷系统残余气体导热系数随气体压力的增大而增大, 图5给出了不同微珠直径下, 导热系数随压力的变化曲线。从图5可以看出, 在气体压力较低的情况下, 压力对导热系数的影响较小; 当气体压力达到 1 Pa 后, 导热系数迅速增大; 同时, 导热系数随微珠直径的增大而增大。

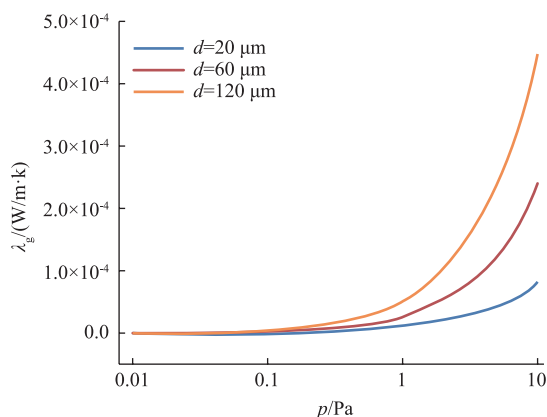


图5 λ_g 随 p 的变化情况

大型液氢球罐玻璃微珠保冷系统

空心玻璃微珠保冷系统表观导热系数为

$$\lambda_1 = \lambda_{sc} + \lambda_r + \lambda_g \quad (10)$$

表达式为:

$$\lambda_1 = k_s(T) S_N \left(\frac{(1-\mu^2) \rho_s V_s L g}{E r_0^3} \right)^{1/3} + \frac{4\sigma d}{\delta_s} \left(\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon} \right) T^3 + \frac{\lambda_g^0(T) \phi}{(1+2\beta K_n)} \quad (11)$$

为考察“真空+玻璃微珠”保冷系统应用于大

型液氢球罐时的作用效果, 采用球罐日蒸发率作为量化指标进行评价。液氢球罐采用内外双层球壳结构, 夹层填充空心玻璃微珠。球罐漏热量为

$$q_1 = \frac{4\pi\lambda_1\Delta T}{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)} \quad (12)$$

式中, ΔT 为内外球壁面温差; r_1 、 r_2 分别表示内、外球半径。

球罐日蒸发率 η 表达式为

$$\eta = q_1 / HVAP / \rho / V \quad (13)$$

联立式(11)~式(13), 可得到液氢球罐日蒸发率与空心玻璃微珠保冷系统各参数的关系 $\eta(p, T, d, t, L, r)$, 图6~图8给出了各参数对 2 000 m³ 球罐日蒸发率的影响情况。

由图6可知, 在微珠粒径较小时, 球罐日蒸发率随微珠壁厚的增大而增大; 当微珠粒径达到一定值后, 存在一个微珠壁厚值, 使球罐日蒸发率最小。由图7可知, 当微珠壁厚较小时, 在常见微珠直径范围内, 球罐日蒸发率呈现随微珠直径先减小后增大的变化趋势; 而随着微珠壁厚的增大, 球罐日蒸发率在此范围内随微珠直径的增大而减小。当气体压力 $p=0.1$ MPa 时, 微珠粒径对残余气体导热系数的影响很小, 且此时残余气体导热相对总热量占比很小, 可以忽略。而固体导热系数和辐射传热系数受微珠尺寸影响的变化趋势恰好相反, 在常见微珠尺寸范围内, 液氢球罐日蒸发率的变化达到200%, 因而选择合适的微珠尺寸是降低液氢球罐日蒸发率的有效手段。

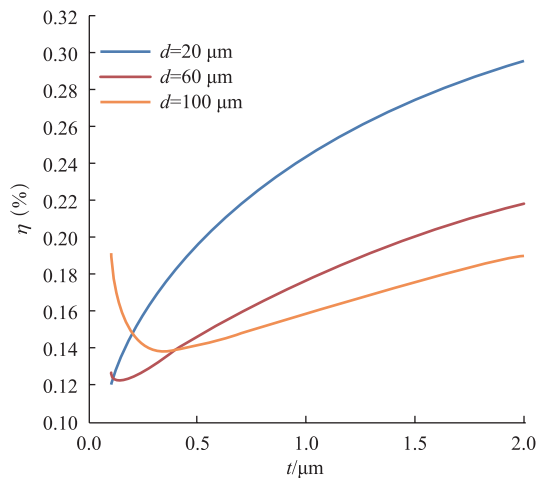


图6 2 000 m³ 球罐日蒸发率随微珠壁厚的变化情况 ($p=0.1$ MPa)

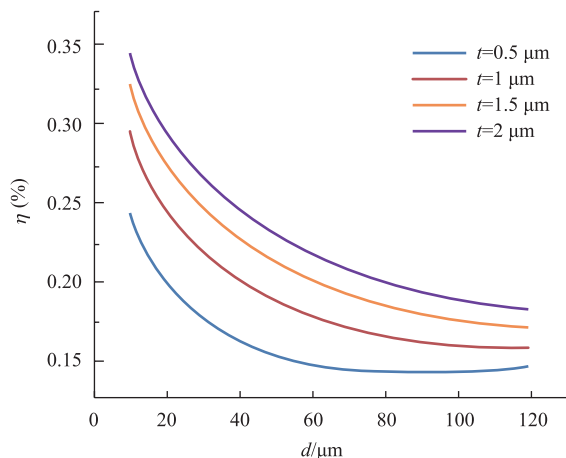


图7 2 000 m³球罐日蒸发率随微珠直径的变化情况

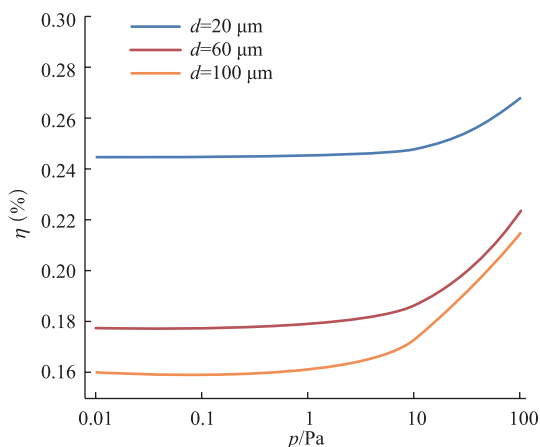


图8 2 000 m³球罐日蒸发率随夹层真空度的变化情况

由图8可知，球罐日蒸发率随夹层气体压力的增大而增大。当夹层气体压力很低时，真空度的降低对日蒸发率的影响较小。随着夹层气体压力的增大，存在一个压力值拐点，气体压力超过拐点后，日蒸发率迅速上升。同时，随着微珠粒径的增大，压力值拐点逐渐前移，说明粒径较大的空心玻璃微珠的保冷能力对夹层真空度更加敏感。夹层真空度仅对残余气体导热部分产生影响。

讨论

将空心玻璃微珠保冷系统表观导热系数的计算值与NASA对3M公司玻璃微珠表观导热系数的测试值对比后发现，计算值与实验值处于同一量级，且与气体压力的变化趋势一致，说明计算值可以准确性描述空心玻璃微珠保冷系统各参数对液氢球罐日蒸发率的影响。数值上的差别是由于本文在计算

表观导热系数时，采用了面心立方堆积模型，而实际测试时，微珠处于随机堆叠的状态，堆积系数的取值存在差异。并且随着气体压力及粒径尺寸的不同，一些情况下，夹层中残余气体处于自由分子状态，由于缺乏适应系数实验测试结果，本文采用了中间压强区气体导热模型。

结束语

本文以空心玻璃微珠传热机理研究为基础，对“真空+玻璃微珠”保冷系统传热性能受各规格参数的影响规律进行总结，得到了如下结论。

- 1) 固体导热系数与微珠材料的导热系数成正比，随微珠平均外径的增大而减小，随微珠壁厚的增大而增大。
- 2) 辐射传热等效导热系数随微珠直径的增大而增大，随微珠壁厚的增大而减小。
- 3) 当气体压力达到1 Pa后，残余气体导热系数迅速增大。同时，气体导热系数随微珠直径的增大而增大。

基于以上结论，本文针对大型液氢球罐“真空+玻璃微珠”保冷系统绝热性能进行研究，以球罐日蒸发率为参照指标，得到了下列结论。

- 1) 在微珠粒径较小时，球罐日蒸发率随微珠壁厚的增大而增大；当微珠粒径达到一定值后，存在一个微珠壁厚值，使球罐日蒸发率最小。
- 2) 当微珠壁厚较小时，在常见微珠直径范围内，球罐日蒸发率呈现随微珠直径先减小后增大的变化趋势；而随着微珠壁厚的增大，球罐日蒸发率再随微珠直径的增大而减小。
- 3) 球罐日蒸发率随夹层气体压力的增大而增大，当夹层气体压力很低时，真空度的降低对日蒸发率的影响较小；随着夹层气体压力的增大，存在一个压力值拐点，气体压力超过拐点后，日蒸发率迅速上升。

- 4) 当球罐夹层真空度一致时，采用不同规格的空心玻璃微珠材料，球罐的日蒸发率相差超过200%。

以上结论可为大型液氢球罐“真空+玻璃微珠”保冷系统的设计提供指导，通过选择合适规格的空心玻璃微珠，使保冷系统的保冷效果最大化，实现大规模液氢低损耗贮存。EA

(下转第63页)

- [M]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] DAVIS S J, LEWIS N S, SHANER M, et al. Net-zero emissions energy systems[J]. Science, 2018, 360(6396): 9793.
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 国家能源局. 能源技术革命创新行动计划(2016-2030年)[EB/OL]. (2016-04-07)[2022-03-01]. http://www.gov.cn/xinwen/2016-06/01/content_5078628.htm.
- [5] RIVAROLO M, MARMI S, RIVEROS-GODOY G, et al. Development and assessment of a distribution network of hydro-methane, methanol, oxygen and carbon dioxide in Paraguay[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 77: 680-689.
- [6] 李玉星, 张睿, 刘翠伟, 等. 掺氢天然气管道典型管线钢氢脆行为[J]. 油气储运, 2022, 41(6): 732-739.
- [7] 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.
- [8] SEZGIN J G, BOSCH C, MONTOUCHET A, et al. Modelling of hydrogen induced pressurization of internal cavities[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(22): 15403-15414.
- [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.
- [10] 蒋庆梅, 王琴, 谢萍, 等. 国内外氢气长输管道发展现状及分析[J]. 油气田地面工程, 2019, 12(38): 6-8.

(上接第36页)

参考文献

- [1] NIAZ S, MANZOOR T, PANDITH A H. Hydrogen storage: materials, methods and perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 50: 457-469.
- [2] KRENN, GRAY A. AIP conference proceedings [AIP advances in cryogenic engineering: transactions of the cryogenic engineering conference - CEC, volume 57 - spokane, washington, USA (13-17 June 2011)] - diagnosis of a poorly performing liquid hydrogen bulk storage sphere[J]. American Institute of Physics, 2012: 376-383.
- [3] DOMASHENKO A, GOLOVCHENKO A, GORBATSKY Y. Production, storage and transportation of liquid hydrogen. Experience of infrastructure development and operation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7/8): 753-755.
- [4] 王芳. 大型液氢贮罐的结构设计[D]. 南京: 东南大学, 2006.
- [5] 陈崇昆. 300 m³液氢运输槽车液氢贮罐的研制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [6] 王平. 空心玻璃微球真空绝热性能研究及应用初探[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [7] Ping W, Liao B, An Z, et al. Measurement and calculation of cryogenic thermal conductivity of HGMs[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 129: 591-598.
- [8] CHAN C K, TIEN C L. Conductance of Packed Spheres in Vacuum[J]. Journal of Heat Transfer, 1973, 95(3): 64-64.
- [9] LIAO Y, WU X, LIU H, et al. Thermal conductivity of powder silica hollow spheres[J]. Thermochemica Acta, 2011, 526(1-2): 178-184.
- [10] 徐烈. 低温绝热与贮运技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [11] 陈国邦, 张鹏. 低温绝热与传热技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004.