# 地下规模化储氢衬砌混凝土渗透性 试验方法

周 柳,李 想\*,孙 艳,冉 深,蒋菁旖,黄润希

重庆科技大学安全工程学院,重庆

收稿日期: 2024年4月22日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年6月30日

### 摘要

地下规模化储氢一般是指利用地下盐穴、枯竭油气藏和含水层等地下自然封闭空间或地质构造储存高压 氢气,但这类地下空间对岩层条件要求极高,在未来可能会限制氢能源储存位置的选址。人工地下结构 是较为常见的工程结构,如确保其密封性,可将其用于地下规模化储氢。高性能混凝土凭借其极低的气 体渗透性可用于人工地下规模化储氢的衬砌材料。但目前尚无专门用于这类材料的氢气渗透试验装置, 本文通过分析对比现有混凝土的渗透性试验方法,提出用于高性能混凝土材料的氢气渗透试验方法。

#### 关键词

地下储氢,高性能混凝土,渗透性,试验方法

# Permeability Test Method for Underground Large-Scale Hydrogen Storage Lining Concrete

#### Liu Zhou, Xiang Li\*, Yan Sun, Shen Ran, Jingyi Jiang, Runxi Huang

School of Safety Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2024; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2024; published: Jun. 30<sup>th</sup>, 2024

### Abstract

Underground large-scale hydrogen storage generally refers to the use of underground salt caverns, depleted oil and gas reservoirs, aquifers and other underground natural closed spaces or geological

\*通讯作者。

structures to store high-pressure hydrogen, but this type of underground space has extremely high requirements for rock conditions, which may limit the location of hydrogen energy storage in the future. Artificial underground structures are relatively common engineering structures. If their sealing is ensured, they can be used for underground large-scale hydrogen storage. High-performance concrete can be used as artificial underground large-scale hydrogen storage lining materials due to its extremely low gas permeability. However, there is currently no hydrogen permeation test device specifically used for this type of material. This paper analyzes and compares the existing concrete permeability test methods and proposes a hydrogen permeation test method for high-performance concrete materials.

### **Keywords**

Underground Hydrogen Storage, High-Performance Concrete, Permeability, Test Method

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

# 1. 引言

氢气是一种清洁能源,具有可燃性强、热值高和无污染等优点,未来氢能源很可能成为人类的主体 能源并被广泛应用。2022 年 3 月,我国颁布《氢能产业发展中长期规划(2021~2035 年)》,强调氢能是 未来国家能源体系中的重要组成部分,氢能的规模化存储,可以促进异质能源的跨区域和跨季节优化配 置[1]。

氢能的存储技术种类很多,主要分为高压气态储氢、低温液态储氢、有机液态储氢和固态合金储氢 [2],其中气态储氢具有成本低、充放速度快等优势,也是规模化储氢的最佳选择。但是,在地面进行大 规模的高压气态储氢需要相当数量的压力容器,长期存储的安全风险较高,存储成本昂贵。1979年,美 国天然气技术研究院发表了一项关于大量地下储存气态氢的研究报告,证实了地下储氢经济和技术上的 可行性[3]。地下规模化储氢是一种利用地下构造大量储氢的方法,即将氢气注入并储存在不同深度的岩 穴、枯竭油气藏和含水层等地下地质构造中。近年来,为应对全球的气候和能源问题,欧美发达国家在 地下储氢领域也开展了一些研究[4]。中国目前在地下储氢领域尚处于起步阶段,目前暂无成熟的理论和 成功的工程实践。

根据已有的研究成果,目前地下规模化储氢必须依赖特殊的地质条件实现封存,并且需要顾及氢气 与地下空间周围不同矿物质的化学反应[5],这将极大地限制未来氢能源规模化存储区域的规划选址及广 泛应用。因此,人工地下结构储氢的方法被提出,以解决密闭地质构造储氢方法的局限性。

巷道、隧道、硐室、井筒、地下室、防空洞等均属于地下人工结构,被广泛应用于矿山、交通、水 利、军事等领域,专门用于存储氢气的地下结构与这类工程结构基本相似,但需重点考虑氢气的渗透性。 一般的人工地下结构,需要使用混凝土结构封闭或支挡岩土,但一般混凝土属于多孔材料,无法达到超 低渗透性要求。因此,规模化储氢人工地下结构的支护需要高性能混凝土材料,一方面符合支护结构力 学性能要求,另一方面,需要满足高压氢气地下储存的密闭性要求。

综上所述,对高性能混凝土的氢气渗透性开展研究是地下规模化储氢的重要内容,其中试验方法是 研究材料渗透特性的重要途径,因此,非常有必要对高性能混凝土材料氢气渗透性试验方法进行梳理, 为人工地下结构储氢研究提供参考。

## 2. 高性能混凝土气体渗透性试验方法

#### 2.1. Cembureau 法

我国《混凝土气体渗透率试验方法》中规定采用 Cembureau 法测定高性能混凝土材料的渗透率[6], 混凝土试件采用直径为(150 ± 1) mm、高度为(30 ± 1) mm 的圆柱体试件,每组试件为 3 块,混凝土中骨 料最大公称粒径不超过 25 mm。

在试验室制作试件时,使用 Φ150 mm × 200 mm 试模。试件成型后立即用塑料薄膜覆盖并移至标准 养护室。试件在(24 ± 2)h内拆模,然后立即将试件送入标准养护室进行养护,养护的温度和湿度符合《普 通混凝土力学性能试验方法标准》GB/T 50081-2019的规定,养护龄期为 28 天。

试件达到龄期后,根据混凝土类型从试件中切取3个高度为(30±1)mm的圆柱体作为试验试件,试件两个端面应采用水砂纸和细锉刀打磨光滑,将加工密封好的试件放入烘箱中,并应在(60±5)℃下烘7d。 烘干结束后将试件移入温度为(20±2)℃、相对湿度为(60±5)%的恒温恒湿条件下静置14d。

用环氧树脂涂覆圆柱体混凝土试件侧面密封。涂覆时应注意填补涂层中的孔洞并应注意密封材料涂 覆的表面平整度。涂完后将圆柱体混凝土试件放置在温度为(20±2)℃、湿度为(60±5)%的环境中不少于 24h至密封材料固化。

试验的气体采用氮气或氧气,压力控制在150~300 kPa,试验装置如图1所示。



注: 1-高压气瓶; 2-气路总开关; 3-高精度压力表; 4-密封气路减压阀; 5-密封气路开关; 6-进气气路减压阀; 7-进 气气路开关; 8-混凝土试件; 9-PVC 圆垫板; 10-圆钢套; 11-底板; 12-充气橡胶囊; 13-橡胶密封套; 14-顶板; 15-橡胶套进气嘴; 16-渗透单元进气嘴; 17-渗透单元出气嘴; 18-底板螺栓; 19-气路塑料管; 20-流量计; 21-气路管。

# **Figure 1.** Concrete gas permeability test device diagram 图 1. 混凝土气体渗透率试验装置图

根据不同的进气端压力可测得不同的体积流量,进而求解表观渗透率和固有渗透率,详见式(1) 和式(2):

$$K_a = \frac{2\mu L P_a Q_V}{A \left( P_H^2 - P_a^2 \right)} \tag{1}$$

$$K_a = K_i \left( 1 + \frac{b}{\overline{P}} \right) \tag{2}$$

 $K_a$  ——表观渗透率(m<sup>2</sup>);  $K_i$  ——固有渗透率(m<sup>2</sup>);  $Q_v$  ——气体体积流量(m/s); L——试件厚度(m); A——试件横截面积(m<sup>2</sup>);  $\mu$ ——在测试温度下的气体粘度(Pa·s);  $P_H$ ——进气端压力(Pa);  $P_a$ ——大气压(Pa);  $\bar{P}$ —— $\bar{P} = \frac{P_H + P_a}{2}$ ; b——滑移因子(Pa)。

### 2.2. OPI 法

OPI 法是南非评价混凝土耐久性指标的一种渗透性试验方法[7],对混凝土材料采用标准养护后取直 径为 68 mm、厚度为 25 mm 的试样,在烘干箱内保持温度(50 ± 2)℃干燥 7 天,直至质量恒定,然后将其 置于渗透仪中,仪器如图 2 所示。



注: 1-高压气瓶; 2-气路开关; 3-混凝土试件; 4-穿孔盖版; 5-橡胶圈; 6-气压表; 7-进气口; 8-出气口。

Figure 2. OPI method test device diagram 图 2. OPI 法试验装置图

在渗透仪一端施加 200 kPa 的初始压力,另一端与大气连通,当压力下降至(150 ± 2) kPa 或在 6 h ± 5 min 后终止,通过测量氧气通过试样引起的压力衰减,由式(3)计算得到气体渗透系数 K (m/s):

$$K = \frac{MVgd}{RATt} \ln \frac{P_0}{P}$$
(3)

*K*——渗透系数(m/s); *M*——摩尔质量(kg/mol); *V*——气体体积(m<sup>3</sup>); *g*——重力加速度(m/s<sup>2</sup>); *R*——气体常数(J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>); *A*——试件截面积(m<sup>2</sup>); *d*——试件厚度(m);

T──绝对温度(K);
P<sub>0</sub>──初始压力(Pa);
P──终止压力(Pa);
t──测试时间(s)。

### 2.3. Hamami 法

Hamami等提出了一种利用压差变化测试水泥基材料气体渗透性的方法[8],要求试件直径为64 mm、 厚度为50 mm,从100×100×400 mm 棱柱体取芯,然后用树脂横向包裹试件,确保试件径向紧密。在 45℃条件下干燥试样19 周,然后在80℃环境下干燥直至质量稳定。

该方法测试步骤为:首先将样品放置在两个压力室之间,增加"上游"压力室气压至  $P_H > 100$  kPa, 并降低"下游"压力室气压到  $P_L \approx 8.5$  Kpa;维持两个压力室的气压稳定,一段时间后继续保持"上游" 气压  $P_H$ 不变,然后记录"下游"压力  $P_L$ 的变化,当  $P_L$ 达到 35 KPa 时,试验结束,试验装置如图 3 所示。



Figure 3. Hamami method test device diagram 图 3. Hamami 法试验装置图

由于压力梯度较大, $P_L$ 随时间近似呈线性增加,表观气体渗透率  $K_a$  可根据  $P_L$ -t 曲线的斜率  $dP_L/dt$  计算,计算方法详见公式(4):

$$K_a = \frac{2\mu L}{\left(P_H^2 - P_L^2\right)A} V_L \frac{dP_L}{dt}$$
(4)

*K*<sub>a</sub>——渗透率(m<sup>2</sup>);

μ——在测试温度下的气体粘度(Pa·s);

L----试件厚度(m);

- A——试件横截面积(m<sup>2</sup>);
- V<sub>L</sub>---"下游"压力室体积(m<sup>3</sup>);
- *P<sub>H</sub>*——"上游"压力室气压(Pa);
- P<sub>L</sub>——"下游"压力室气压(Pa)。

### 2.4. 南京水利科学研究院方法

我国南京水利科学研究院于 1994 年在 Figg 法基础上提出了一种快速简便的室内混凝土透气性测试 方法[9], 该测试方法沿用了 Schönlin 提出的混凝土气体渗透系数计算公式,并写入《水运工程混凝土试

验规程》,试验装置如图4所示。



注: 1-泵; 2-真空瓶; 3-阀门; 4-压力表; 5-真空橡皮管; 6-橡皮塞; 7-试验槽; 8-试件; 9-乳胶套; 10-真皮橡胶垫圈。

**Figure 4.** Concrete air permeability test device diagram 图 4. 混凝土透气性试验装置图

试验要求试件为直径 100 mm、厚度 60 mm 的圆盘。试件一端抽真空,一端通大气,在气压差的作用下,空气不断从通大气的一端透过混凝土,使真空试验槽内的真空度下降,通过测定真空度由 0.056 MP 下降至 0.050 MPa 所需的透气时间 *t<sub>d</sub>*,再根据公式(5)计算混凝土的透气性:

$$K_{a} = \frac{(P_{1} - P_{0})V_{s}L}{t_{d}\left(P_{a} - \frac{P_{1} + P_{0}}{2}\right)A}$$
(5)

该方法对于高性能混凝土而言,可能测试时间会较长,误差会较大,难以准确评估混凝土的渗透性。

### 2.5. 稳准态流动法

准稳态流动法是由法国里尔中央理工学院 Meziani 和 Skoczylas 提出的气体渗透性试验方法[10],所使用的设备为三轴气液渗透仪,如图 5 所示。



注: 1-高压气瓶; 2-开关; 3-压力表; 4-缓冲瓶; 5-计算机; 6-试样; 7-液压室; 8-高压伺服机。

# **Figure 5.** Quasi-steady-state method test device diagram 图 5. 准稳态法试验装置图

试验步骤为:将圆柱形试件装入橡胶套并固定在渗透仪内,施加一定的围压 *P<sub>c</sub>*,保证侧面密封,在 进气端使用高压气瓶提供稳定进气压 *P<sub>i</sub>*,出气端直接连通大气 *P<sub>a</sub>*,待气流稳定流动后(10~15 min 内 *P<sub>i</sub>*不 改变),关闭高压气瓶阀门,使用体积为 *V<sub>r</sub>*的气体缓冲瓶继续提供进气端气压,此时进气端气压会有一定 的衰减,若衰减量  $\Delta P_i$ 相对于  $P_i$ 较小,可认为渗流过程仍为稳态,即"准稳态"。通过记录  $\Delta t$  时间内进 气端的平均进气压为,  $P_{mean} = P_i - \Delta P_i/2$ ,平均体积流量为  $Q_{mean} = V_r \Delta P_i/(P_{mean}\Delta t)$ ,再根据 Darcy 定律计 算气体表观渗透率,该方法的测试区间在  $10^{-12} \sim 10^{-21} \text{ m}^2$ 之间,可以满足水泥基材料的气体渗透性测试。

$$K_a = \frac{2\mu L P_{mean} Q_{mean}}{A \left( P_{mean}^2 - P_a^2 \right)} \tag{6}$$

 $K_a$ ——渗透率(m<sup>2</sup>);

L——试件厚度(m)

A——试件横截面积(m<sup>2</sup>);

μ——在测试温度下的气体粘度(Pa·s);

 $P_{mean}$  ——进气端平均进气压(Pa);

 $Q_{mean}$  ——平均体积流量(m<sup>3</sup>/s);

 $P_a$ —一大气压(Pa);

 $\Delta P_i$ ——进气端气压衰减量(Pa)。

### 3. 渗透性试验方法分析

前述五种气体渗透性试验的原理简单,方法成熟,均可用于高性能混凝土的氢气渗透性试验,但也 有几点需要注意之处:

首先,这类试验所使用的试验气体为氧气或氮气,需要将试验气体更换为氢气才能与工程实际同步。 但是,氢气属于易燃易爆气体,爆炸极限宽泛,所以,实验室需要严格禁止火源和静电,保持良好的通风,并装设氢气浓度报警装置。

其次,地下储氢工程需要最大限度地提高氢气压力,从而提高有限空间的氢气存储量,而且高性能 混凝土材料的气体渗透性较低,也需要比普通混凝土更高的气体压力才能完成试验。所以,需要对这些 气体渗透试验装置的强度和密封性进行改进,以满足高压氢气在高性能混凝土材料中渗透性的测试要求。

### 4. 结论

 1) 传统混凝土气体渗透性试验方法与高性能混凝土氢气渗透性测试的基本理论一致,可以将其引入 高性能混凝土的氢气渗透试验方法。

2)为测试高压氢气在规模化地下储氢衬砌高性能混凝土中的渗透特性,需要将传统的混凝土气体渗透试验中的气体替换为氢气,且需要提高气体试验压力,才能更加接近工程实际。

3) 从安全角度考虑,需要对传统试验装置在密封性、材料强度等方面进行改进,而且在实验室还应 安装防灭火和报警装置,加强通风,方可确保高压氢气的实验安全。

## 参考文献

- [1] 中国国家发展改革委,国家能源局.氢能产业发展中长期规划(2021-2035年)[EB/OL]. https://www.gov.cn/xinwen/2022-03/24/5680975/files/6b388f7c324a4b1db0b30dc6f52b7e02.pdf, 2024-04-03.
- [2] 李璐伶, 樊栓狮, 陈秋雄, 等. 储氢技术研究现状及展望[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(4): 586-594.
- [3] Foh, S., Novil, M., Rockar, E. and Randolph, P. (1979) Underground Hydrogen Storage. Final Report. [Salt Caverns, Excavated Caverns, Aquifers and Depleted Fields]. Technical Report. <u>https://doi.org/10.2172/6536941</u>
- [4] 陆佳敏, 徐俊辉, 王卫东, 等. 大规模地下储氢技术研究展望[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(11): 3699-3707. https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0297
- [5] 周庆凡, 张俊法. 地下储氢技术研究综述[J]. 油气与新能源, 2022, 34(4): 1-6.

- [6] 住房和城乡建设部办公厅. 20201789-T-333 混凝土气体渗透率试验方法征求意见稿[S]. 2022.
- [7] Starck, S., Beushausen, H., Alexander, M. and Torrent, R. (2017) Complementarity of *in Situ* and Laboratory-Based Concrete Permeability Measurements. *Materials and Structures*, 50, Article No. 177. <u>https://doi.org/10.1617/s11527-017-1037-3</u>
- [8] Hamami, A.A., Turcry, Ph. and Aït-Mokhtar, A. (2012) Influence of Mix Proportions on Microstructure and Gas Permeability of Cement Pastes and Mortars. *Cement and Concrete Research*, 42, 490-498. <u>https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.019</u>
- [9] 赵翠华, 王昌义, 王家顺. 测定混凝土透气性的试验方法[J]. 混凝土, 1994(3): 52-56.
- [10] Meziani, H. and Skoczylas, F. (1999) An Experimental Study of the Mechanical Behaviour of a Mortar and of Its Permeability under Deviatoric Loading. *Materials and Structures*, **32**, 403-409. <u>https://doi.org/10.1007/BF02482711</u>