

核能制氢的效率分析

Efficiency Estimation of Nuclear Hydrogen Production

张 平/ZHANG Ping,徐景明/XU Jing-ming

清华大学核能与新能源技术研究院,北京 102201

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

[摘要] 氢气的高效、清洁、大规模制备方法是发展氢能经济的基础,现有制氢技术难以满足这些需要。核能制氢作为一种有前景的大规模制氢方法,受到广泛研究。利用核能作为一次能源,对利用高温电解和碘硫循环两种工艺进行大规模制氢的热氢转换效率进行了估算及总结,并与目前工业应用的甲烷重整制氢与水电解制氢方法的效率进行了比较。研究结果表明,碘硫循环和高温电解的预期效率均可达到 50%以上,显著高于从热到电再到氢的转换效率。

[关键词] 核能制氢;高温电解;碘硫循环;制氢效率

[文献标识码] A

[中图分类号] TL99

[文章编号] 1000-7857(2006)06-0018-05

Abstract: The production of hydrogen in a large scale with clean, CO₂ free and efficient way is the fundamental of hydrogen economy. However, current hydrogen production methods can not meet these demands. As a promising massive way, nuclear hydrogen production is being extensively investigated across the world. The efficiencies of hydrogen production with nuclear energy as the primary energy supplier by various processes, including high temperature steam electrolysis (HTSE) and iodine sulfur (IS) thermochemical process, are estimated and compared with that of industrial methods, such as SMR and traditional electrolysis. Results show that the estimated hydrogen production efficiencies of IS cycle and HTST are both above 50%, which is remarkably higher than the overall conversion efficiency from heat to electricity and to hydrogen.

Key Words: nuclear hydrogen production; HTSE; IS cycle; hydrogen production efficiency

CLC Number: TL99

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)06-0018-05

以化石燃料为基础的能源体系的应用引起两方面问题:①化石燃料为不可再生的能源,其供应日趋紧张;②化石燃料的使用向环境排放大量 CO₂,被认为是引起温室效应的主要原因^[1]。氢是一种洁净、高效的能源载体,氢能被认为是未来最有希望代替化石燃料的可持续的能源体系,因为它能够满足氢经济、清洁、高效、不向环境排放 CO₂ 和其他有害废物的要求。但是,由于技术和经济性方面的困难,氢的广泛应用目前仍然是不可行的。难题之一就是如何实现可持续、清洁、高效、大规模的制氢。

氢可以通过甲烷重整(SMR)、水电解、生物质转化、石油部分氧化、煤或生物质的热解或气化等方法制备。目前工业上占主导地位的是 SMR 和水电解两种方法,前者排放大量 CO₂,后者相对昂贵而且发电过程大部分也都可能排放 CO₂。因此,目前的制氢方法都不能满足氢经济的要求。

核能是清洁的一次能源,人类利用裂变能生产电力已有超过半个世纪的历史。随着反应堆技术的不断发展,利用其产生的高温工艺热通过核热辅助的蒸汽重整、热化学循环、高温蒸汽电解等技术制氢,其效率可以显著高于常规的由热到电、再由电到氢的制氢效率,且可以减少甚至完全消除温室气体排放,未来在经济上也可能具有竞争力^[2-4]。目前,美国、日本、法国、韩国等都正积极开展核能制氢方面的研究。我国清华大学在国家 863 项目支持下,于 2000 年成功建成 10 MW 高温气冷试验堆(HTR-10),并于 2003 年实现满功率运行。这为我国开展核能制氢研究提供了得天独厚的条件,目前正在进行着热化学循环、高温蒸汽电解等制

氢工艺方面的研究,目标是在 2010 年之后开始与高温堆耦合的实验。

本文计算并总结了碘硫循环和高温蒸汽电解这两种最有前景的核能制氢工艺的制氢效率,并与传统的电解制氢和甲烷重整进行了比较。

1 核能制氢效率概述

图 1 所示为水分解过程中的热量和参数变化。

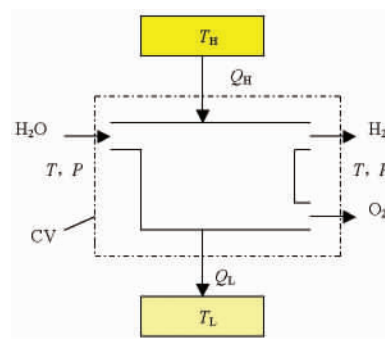


图 1 在操作温度 T_H 和 T_L 之间热分解水示意图
Fig. 1 Schematic map of a thermal water-splitting process operating between T_H and T_L

收稿日期:2006-04-20

作者简介:张 平,男,清华大学核能与新能源研究院,助理研究员,主要研究方向为核能制氢;E-mail:zhangping77@tsinghua.edu.cn

根据热力学第一定律: $Q_H - Q_L = \Delta H_R$ (1)

根据热力学第二定律: $\Delta S_R \geq \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L}$ (2)

其中 ΔH_R 和 ΔS_R 分别为反应过程的焓变和熵变。

制氢过程的热氢转换效率可定义为工作流体的净焓变(或制得的氢所含的能量)与加入到系统中的高温热之比^[5]:

$$\eta_T = \frac{\Delta H_R}{Q_H} \quad (3)$$

结合第一和第二定律,则有:

$$\eta_{T_{\max}} = \frac{1 - T_L/T_H}{1 - T_L \Delta S_R / \Delta H_R} \quad (4)$$

由于水分解反应可看作氢气燃烧生成水的逆过程,因此其焓变等于氢气的热值:

$$\Delta H_R = q$$

再假设图 1 中的 T 和 P 即代表标准条件, $T_L = T_0$, 则有:

$$\Delta H_R - T_L \Delta S_R = -\Delta G_{H_2O}^0$$

因此效率可以表示为:

$$\eta_T = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \left(\frac{q}{-\Delta G_{H_2O}^0}\right) = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \left(\frac{1}{0.83}\right) \quad (5)$$

本式适用于电解和热化学循环过程。由上式可知,对于这两种过程,输入高温热温度越高,则制氢过程效率越高。

2 热化学碘硫循环制氢效率

2.1 过程概述

在提出的 100 多个热化学循环中,由美国 GA 公司首先开发的碘硫(IS)循环和日本东京大学提出的 UT-3 循环被认为是最优流程^[6-8]。其中 IS 循环近年来在包括日本原子力研究所(JAERI)、美国 GA 公司、法国原子能委员会、韩国能源研究所以及清华大学核研院在内的诸多研究机构内得到广泛研究,并于 2004 年在 JAERI 建成了一套产氢量为 50 NL/L 的热化学碘硫循环制氢台架^[9]。

理论上,IS 循环过程由以下 3 个反应组成。

1) Bunsen 反应: $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$

2) 硫酸分解反应: $H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 1/2 O_2$

3) 氢碘酸分解反应: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

循环过程及各步反应的热化学数据示意图 2^[10]。

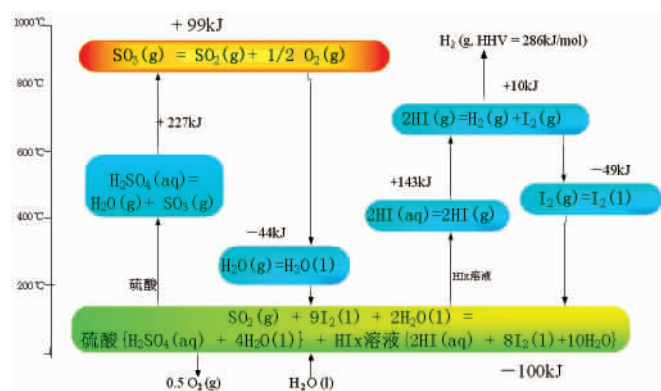


图 2 碘硫循环示意图

Fig. 2 Schematic flow sheet of IS cycle

IS 循环制氢过程的效率可定义为:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_{H_2O}^0(T_a)}{Q + W/\eta_r} \quad (6)$$

其中 $\Delta G_{H_2O}^0(T_a) = 286$ kJ/mol, 为标准状况下水的生成热,即氢的高热值。 Q 和 W 分别为所需热和功, η_r 为系统转换效率,在计算中取 $\eta_r = 0.5$, 对应于目前高温堆工程的效率。

对每一步反应的反应热、功与焓、熵及 Gibbs 自由能之间的关系满足:

$$Q \leq T \Delta S; W \geq \Delta H - T \Delta S = \Delta G; W + Q = \Delta H$$

按照 Goldstein 的假设^[11], 每步反应所需的热可以用下式计算:

$$\text{若 } \Delta H - \Delta G > 0, Q = \frac{\Delta G}{\eta_r} + (\Delta H - \Delta G) \quad (7)$$

$$\text{若 } \Delta H - \Delta G < 0, Q = \frac{\Delta G}{\eta_r} \quad (8)$$

综合利用前述参考文献中给出的各步中涉及的化学反应和单元操作的热力学数据,可以估计碘硫循环的制氢效率并找出能耗最高的步骤。

2.2 热力学数据

IS 循环按照涉及的反应以及分离过程可以分为 3 个部分:① Bunsen 反应部分;② 硫酸部分,包括硫酸分离、蒸发、分解, SO_3 分解等;③ HI 酸部分,包括 HI 酸分离、蒸发和分解等。表 1 列出了这些过程中部分反应的热力学数据。

表 1 IS 循环各步热力学函数与总热量
Tbl. 1 Thermodynamic data and total quantity of heat in various section of IS cycle

	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	1 mol H_2 所需热量/kJ	所占百分数 /%
Bunsen 反应	-93	-72	-93(120°C)	
HI 酸部分				
HI 酸浓缩	122	77	199	34.6
HI 酸分解	-24	12	24(350°C)	4.2
浓缩+分解	98	89	187	38.8
H_2SO_4 浓缩	58	40	98	17.1
H_2SO_4 蒸发			58(340°C)	10.1
H_2SO_4 分解		0	94.3(400°C)	16.3
SO_3 分解	97.6	4.5	102(850°C)	17.7
总计			539	100

注:表中第五列没有标明温度的表示此过程非恒温。

从表 1 可知,不考虑过程中的乏热回收利用及物料输送消耗的能量,估算的过程效率为: $\eta_T = (286/539) \times 100\% = 53.1\%$ 。由于 HI 酸与水形成恒沸混合物,使得其浓缩成为整个过程中能耗最高的步骤,达到 34.6%。此外,硫酸的浓缩、分解及 SO_3 分解过程能耗也较高。因此,进一步提高过程效率的途径在于开发新技术,降低这些关键过程的能耗,尤其是 HI 酸的浓缩过程。

2.3 不同工艺和技术条件下的过程效率

由于 HI 酸的浓缩是能耗最高的步骤,所以多年来研究者们尝试开发不同技术来改进这一过程。提出的有效的工艺包括用磷酸萃取、反应精馏和电渗析浓缩。

Norman 等^[12]提出用磷酸打破恒沸过程,同时在液相中进行 HI 酸的分解反应,提高转化率。用磷酸进行萃取蒸馏如图 3 所示。

在 GA 流程中, I_2 和 H_2O/HI 通过直接与 H_3PO_4 接触分离,然后用萃取蒸馏将 HI 从含 H_3PO_4 和 HI 的水溶液中分离;用 Pd 作催化剂使 HI 气体分解;磷酸水溶液通过蒸汽再压缩浓缩后循环使用。但是这种方法在循环中引入了新的物种,后续处理复杂,导致效率低下。

德国 RWTH 的 Knoche 等对反应精馏进行了研究^[13],可在一个如图 4 所示的反应精馏设备中从 $H_2O/HI/I_2$ 混合物中直接实现 HI 酸分解;使 I_2 富集在柱的底部, H_2 富集在顶部,未分解的 HI 酸从侧线采出。

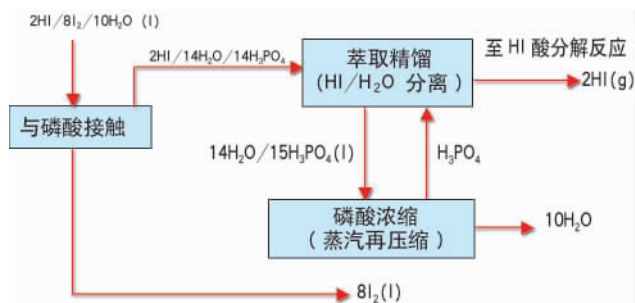


图 3 GA 公司碘硫循环中 HI 酸分解与浓缩工艺
Fig. 3 HI decomposition and concentration of IS cycle developed by GA Co.

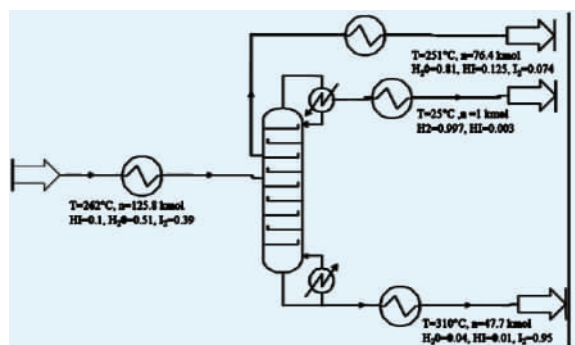


图 4 反应精馏浓缩并分解氢碘酸示意图
Fig. 4 Schematic map of HI concentration and decomposition by reactive distillation

与 GA 的磷酸萃取精馏工艺相比,这一方法的显著优点在于降低了过程的复杂性,也使效率得以提高。

近年来,JAERI 开发了用电渗析过程浓缩氢碘酸的新技术,其原理如图 5 所示^[14]。

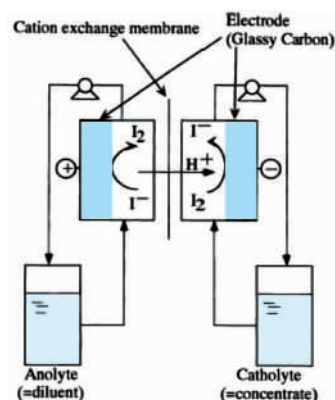


图 5 电渗析浓缩 HI_x 溶液原理示意图

Fig. 5 Schematic map of HI_x concentration by electrodialysis

在电渗析过程中质子可以选择性渗透通过膜,而水的渗透率较低;通过牺牲阳极液中的 HI,增加了阴极液中 HI 浓度,这样就可以达到浓缩 HI 酸的目的。结果表明,该法用于 IS 循环中可以显著提高整个过程的热效率。

表 2 总结了不同年代各研究机构在 HIx 处理上采用不同工艺时的 IS 循环制氢效率。

表 2 碘硫循环制氢效率
Tbl. 2 Hydrogen production efficiency by IS cycle

研究机构	年代	H ₂ 处理技术	制氢效率/%
GA	1983	磷酸萃取精馏	47
GA	2003	反应精馏并提高温度	52
JAERI	2003	反应精馏 35%	50.8
JAERI	2003	电渗析浓缩 HI 酸	28.6~55.2
CEA	2004	电渗析浓缩 HI 酸	33~36
东京大学	2004	电渗析和硅膜反应器	35

由表 2 可知,随着 HI 酸浓缩分解工艺的不断进步,尤其是采用电渗析等代替精馏技术后,可使能耗显著降低,从而提高碘硫循环的制氢效率。如果将过程优化并考虑乏热的综合利用(如发电),则效率有望达到、甚至超过 60%。

3 高温蒸汽电解

3.1 过程原理与概述

高温蒸汽电解过程为目前发展的固体氧化物燃料电池的逆过程,其原理如图 6 所示^[15]。

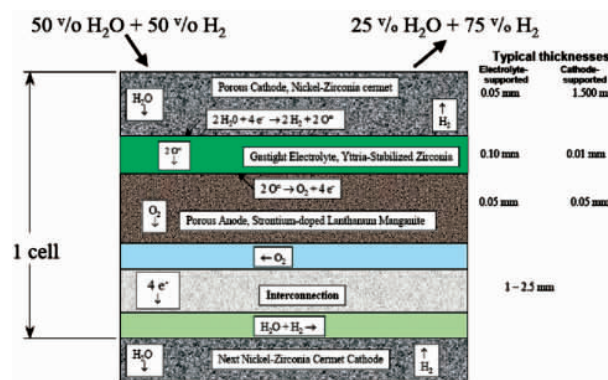


图 6 高温电解原理及电解池组件
Fig. 6 Principle of HTE and components of electrolyzer

高温电解过程由于其高效、清洁、过程简单等优点,近年来受到重视。JAERI、美国 Idaho 国家实验室、韩国能源研究所等都在进行研究。

3.2 过程效率计算

HTSE 制氢过程的效率可用下式表示:

$$\eta_{\text{HTSE,ideal}} = \frac{\Delta H}{Q_N} = \frac{\Delta H}{Q_{N,\text{el}} + Q_{N,\text{es}}} \quad (9)$$

其中 Q_{Nel} 为发电所需的热量, Q_{Nes} 为电解过程中输入的热量。

$$Q_{N,el} = \frac{\Delta G}{\eta_{el}}, \text{ 其中, } \eta_{el} \text{ 为发电效率}$$

$$Q_{N,8} = \Delta H - \Delta G$$

则有:

$$\eta_{\text{HTISE,ideal}} = \frac{\Delta H}{\frac{\Delta G}{\eta_{\text{el}}} + (\Delta H - \Delta G)} = \frac{\Delta H}{\Delta H + \frac{1 - \eta_{\text{el}}}{\eta_{\text{el}}} \cdot \Delta G} \quad (10)$$

考虑在电解过程中的热损失,则实际效率为:

$$\eta_{\text{HISE}} = \frac{\Delta H}{Q_{\text{Ncl}} + Q_{\text{Nes}} + Q_{\text{Loss}}} = \frac{\Delta H}{\Delta H + \frac{1 - \eta_{\text{el}}}{\eta_{\text{el}}} \cdot \Delta G + Q_{\text{Loss}}} \quad (11)$$

由上式可见,高温电解过程的效率决定于过程的焓变、Gibbs 自由能、电解效率以及热损失。由化学热力学计算可知(见表 3),在温度升高(373~1 273 K)的过程中, ΔH 稍有增大,过程熵变(ΔS)显著增加,电解需要的 ΔG 随着温度的升高而降低;在 100℃



我国核电发展与核燃料循环情景研究

Chinese Nuclear Power Development and Related Fuel Cycle Scenarios

刘学刚/LIU Xue-gang, 徐景明/XU Jing-ming, 朱永贻/ZHU Yong-jun

清华大学核能技术设计研究院,北京 102201

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

[摘要] 我国确定了“积极推进核电建设”的方针,到2020年核电装机将达到40 GWe。之后,为了满足持续增长的国家能源需求,核电规模还将扩大。为了保障我国核电的可持续发展,必须建设配套的核燃料循环设施。对2035年前压水堆核电站天然铀资源、铀浓缩和燃料制造能力的需求情况、核电站产生的乏燃料量,以及乏燃料中含钚量进行了预测,探讨了乏燃料后处理和分离钚再循环方式对减少我国未来核电的天然铀需求和核废物积累的影响。

[关键词] 核电;核燃料循环;后处理;铀资源;乏燃料

[文献标识码] A

[中图分类号] TL241, TL41

[文章编号] 1000-7857(2006)06-0022-04

Abstract: China has proposed the guideline to boost the construction of nuclear power plant. Nuclear power capacity is expected to reach the scale of 40 GWe in the year 2020. To meet the domestic energy demand, nuclear power will keep growing after 2020. Nuclear fuel cycle system is essential for the development of Chinese nuclear power. In this paper, nuclear fuel cycle issues, including the amount of natural uranium resource, separative work and nuclear fuel for PWR power plant, together with spent fuels, separated plutonium and radioactive waste are studied. The influences of spent fuel reprocessing and separated plutonium recycling on the uranium resource demand and accumulated radioactive waste are discussed.

Key Words: nuclear power; nuclear fuel cycle; reprocessing; uranium resource; spent fuel

CLC Numbers: TL241, TL41

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)06-0022-04

国家发改委提出了“积极推进核电建设”的方针,核电装机将从现有的6.7 GWe至2020年发展到40 GWe,占当时电力总装机的4%。之后将进一步扩大核电规模,最终达到电力总装机的

16%左右。随着核电规模的扩大,核电站运行所需要的天然铀和产生的核废物都将增加。为了保障核电的可持续发展,必须解决好铀资源供应、核废物处理处置的问题,必须建设配套的铀浓缩、

收稿日期:2006-04-25

作者简介:刘学刚,男,北京海淀区清华园清华大学核能技术设计研究院,助理研究员,主要研究方向为核化学化工和核燃料循环;

E-mail: liu-xg@mail.tsinghua.edu.cn

- cy generation of hydrogen fuels using nuclear power[C]//First Information Exchange Meeting on Nuclear Production of Hydrogen (OECD/NEA). Paris, France, 2000: 205-218.
- [5] INTERNATIONAL NUCLEAR SOCIETIES COUNCIL. Nuclear production of hydrogen: technologies and perspectives for global deployment[R]. American Nuclear Society, 2004.
- [6] NORMAN G H, BESENCRUCH L C, BROWN L C, et al. Thermochemical water-splitting cycle, Bench-scale investigations and process engineering[R]. Final report for the period February 1977 through December 1981. GA-A16713, 1982.
- [7] SAKURAI M, BILGEN E, TSUTSUMI A, et al. Solar UT-3 thermochemical cycle for hydrogen production[J]. Solar Energy, 1996,57(1):51-58.
- [8] 张平, 于波, 陈靖, 等. 热化学循环分解水研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17(4):644-650.
- [9] KUBO SHINJI NAKAJIMA, HIGASHI S. A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process [J]. Nuclear Engineering and Design. 2004(233): 347-354.
- [10] JAERI Review. 2001-2006.
- [11] GOLDSTEIN S, BORGARD J M, VITART X. Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulphur cycle [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2005(30): 619-626.
- [12] BROWN L C, BESENCRUCH L C, LENTSCH R D. High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power[R]. GA-A24285, 2003.
- [13] ROTH M, KNOCH K F. Thermochemical water splitting through direct HI-decomposition from H₂O/HI/I₂ solutions[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1989, 14(8):545-549.
- [14] ONUKI K, HWANG G J, SHIMIZU S. Electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine [J]. J. Membrane Science. 2000(175):171-179.
- [15] HEERING J S, LESSING P, O'BRIEN, et al. Hydrogen production through high-temperature electrolysis in a solid oxide cell[C]//The Second Information Exchange Meeting on Nuclear Production of Hydrogen(OECD/NEC). Argonne, Illinois USA, 2003.
- [16] Hino, Ryutaro, Hideki Aita, Kenji Sekita, Katsuhiro Haga and Torno-o Iwata. Study on hydrogen production by high temperature electrolysis of steam [R]. JAERI-Research 97-064, Japan Atomic Energy Research Institute, 1997.

(责任编辑 李向荣)

