

文章编号:0253-9950(2011)04-0193-11

核能制氢技术的发展

张 平,于 波,徐景明

清华大学 核能与新能源技术研究院,北京 100084

摘要: 氢是清洁能源,有非常好的应用前景。但氢是二次能源,需要利用一次能源来生产。以可持续的方式(原料来源丰富、无温室气体排放)实现氢的大规模生产是实现氢广泛利用的前提。核能是清洁的一次能源,核电已经成为世界电力生产的主要方式之一。正在研发的第四代核能系统除了要使核电生产更经济和更安全之外,还要为实现核能在发电之外的领域的应用开辟途径。核能制氢就是以来源丰富的水为原料,利用核能实现氢的大规模生产。热化学循环工艺和高温蒸汽电解都是有望与核能耦合的先进制氢工艺,世界上许多国家,如美国、日本、法国、加拿大和中国,都在大力开展核能制氢技术的研发工作。中国正在积极发展核电,在大力开展核电站建设的同时,也非常重视核氢技术的发展。可以提供高温工艺热、最适合用于制氢的高温气冷堆示范电站的建设已经列入国家重大专项;在进行示范电站建设的同时,正在开展制氢工艺的研发工作。在 2009 年,清华大学核能与新能源技术研究院成功进行了对硫碘热化学循环和高温蒸汽电解的实验室规模工艺验证。

关键词: 氢能;核能制氢;热化学循环;高温蒸汽电解

中图分类号: TL99 **文献标志码:** A

Development of the Technology for Nuclear Production of Hydrogen

ZHANG Ping, YU Bo, XU Jing-ming

Institute of Nuclear and New Energy Technology (INET), Tsinghua University,
Beijing 100084, China

Abstract: Hydrogen is a clean energy and must be produced by means of primary energy. To use nuclear energy for producing hydrogen in commercial scale is a promising way in the future. High temperature gas cooled reactor (HTGR) can generate electricity with high efficiency and provide high temperature process heat, therefore, it is most suitable for hydrogen production. Two hydrogen production processes, thermochemical cycle and high temperature steam electrolysis (HTSE), could be used for coupling with HTGR. These processes are being investigated in many countries, such as the United States, Japan, France, Canada and China. The nuclear power is rapidly developing in China. The construction of 200 MWe HTGR-PM demonstration plant has been started. In the meantime, the nuclear production of hydrogen processes are being developed in Institute of Nuclear and New Energy Technology (INET), Tsinghua University. The both processes, S-I thermo-

收稿日期:2010-11-29;修订日期:2011-03-28

作者简介:张平(1970—),男,甘肃临泽人,博士,副研究员,化学工程专业,研究方向为核能制氢、核化学化工

chemical cycle and HTSE, have been successfully verified in laboratory scale in 2009.

Key words: hydrogen energy; nuclear production of hydrogen; thermochemical cycle; high temperature steam electrolysis

1 核能-氢能系统

在工业革命以来的 200 余年中,化石燃料(煤、石油、天然气)是人类利用的主要的一次能源。按照 IEA(International Energy Agency)的预测^[1],到 2030 年,这种局面还不会有根本的改变。但是,这一持续了 200 余年的世界能源体系是不可持续的,无论从资源、环境还是从社会角度看都是如此,要为向后化石能源(post-fossil energy)时代过渡做好准备^[2]。

近年来,可再生能源正在以高于预期的速度增长,欧洲、美国和中国正在大力发展风力发电,光伏发电也呈现指数增长,但是大部分可再生能源都会受到地理、环境和气候条件的影响,因此存在难以稳定供应的问题,随着可再生能源的日益广泛利用,这个问题会越来越突出,因此需要利用能源载体,即二次能源。

氢是自然界中蕴藏量最丰富的元素,在作为能源利用时只形成水,是最清洁的能源。但由于氢的化学性质非常活泼,在自然界没有纯氢存在,必须利用其他能源来生产,是一种二次能源。与电力相比,氢更容易储存和输送,因此是可以用于所有一次能源和电力生产的能源载体,氢的利用可以为可再生能源的大规模利用创造条件。

由于氢可以像汽油和天然气一样通过分配系统来供应,并且可以在车辆中储存,因此未来氢最有可能的直接利用就是用于分散式发电和电动汽车。随着燃料电池技术的发展,氢作为能源的直接利用也指日可待。

氢的广泛利用是能源体系的重大改变,需要解决好氢的大规模生产、储存、输送分配和终端利用等所有环节的问题,因此氢经济(hydrogen economy)的实现不会是一蹴而就,可能需要几十年的时间,这是处于后化石能源时代的世界要应对的巨大挑战。

目前世界每年生产氢的数量为大约 6 500 万吨,主要采用化石燃料(96%)生产,常规水电解(碱性电解)占 4%。利用化石燃料制氢是成熟的工业技术,但是在制氢过程中会造成 CO₂ 的大量

排放。目前生产的氢主要用于石油、化学、电子、冶金等工业部门,如果将氢用作燃料使用,生产量就要大大增加,无论从化石燃料的资源来看,还是考虑温室气体的排放,利用化石燃料制氢都不是可持续的。常规水电解(碱性电解)制氢的主要问题是效率低,电解效率只有 70%~80%,总的制氢效率大约只有 30%左右。为了能够实现以可持续方式高效制氢,就必须利用清洁的一次能源,并采用先进的制氢工艺。可用于制氢的清洁能源包括可再生能源(太阳能、风能、生物能等)和核能。

利用可再生能源制氢是新能源领域的一个研究热点,已经提出了“可再生氢”(renewable hydrogen)的概念^[3],正在开展的研究包括:利用可再生电力电解水制氢、生物质气化和蒸汽重整制氢、生物质热解制氢、光电化学法制氢和太阳能与热化学循环耦合制氢等。

核能是清洁的一次能源,经过半个多世纪的发展,核电已经成为清洁、安全、成熟的发电技术。核能制氢(nuclear production of hydrogen)就是将核反应堆与采用先进制氢工艺的制氢厂耦合,进行氢的大规模生产。

为了实现核能的可持续发展,核能界提出了第四代核能系统的概念^[4],即利用已经大规模商用的核电系统的经验开发出更安全、经济性更好的核能系统。由世界主要核电国家(美国、法国、英国、日本、韩国、加拿大、中国等)组成的第四代国际论坛于 2002 年提出了 6 种第四代反应堆堆型。未来的核能系统分成两大类型:(1)采用闭合循环的快中子堆,以便在实现持久的电力生产的同时,使铀的需求和长寿命高放废物的负荷最小;(2)高温气冷堆,使核能生产延伸到为工业提供高温工艺热,用于制氢和生产合成燃料。第四代核能系统的发展不仅可以为更多利用核电创造条件,而且也可以为核能在电力生产之外的领域的应用开辟道路。

能够与制氢工艺耦合的反应堆可有多种选择,但从制氢的角度来看,制氢效率与工作温度密切相关^[5]。为了获得高制氢效率,应该选择出口温度高的反应堆堆型。高温气冷堆(出口温度

700~950 °C)和非常高温气冷堆(出口温度950 °C以上)是最适宜的选择。

2 先进制氢工艺

未来的核能-氢能系统除了要采用先进的核能系统之外,还要采用先进的制氢工艺。对工艺的要求是:(1)原料资源丰富,即利用水分解制氢;(2)制氢效率高(制氢效率定义成所生产的氢的高热值与制氢所耗能量之比);(3)制氢过程中不产生温室气体的排放。按照上述要求,热化学循环工艺和蒸汽高温电解有很好的应用前景。

2.1 热化学循环

在理论上,水的热解离是利用水制氢的最简单的反应,但是不能用于大规模制氢的原因至少有两点:第一需要4 000 °C以上的高温^[5];第二要求发展能在高温下分离产物氢和氧的技术,以避免气体混合物发生爆炸^[6]。这是在材料和工程上都极难解决的问题。为了避免上述问题,提出采用若干化学反应将水的分解分成几步完成的办法,这就是所谓热化学循环。热化学循环既可以降低反应温度,又可以避免氢-氧分离问题,而循环中所用的其他试剂都可以循环使用。

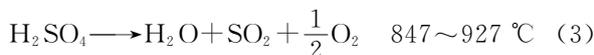
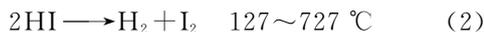
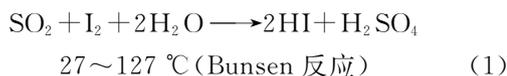
对热化学循环的研究始于20世纪60年代^[6],目的是利用核反应堆提供的高温热能制氢。研究者提出了很多个可能的循环,对这些循环进行了大量的研究,在热力学、效率和预期制氢价格等几方面进行研究和比较,以便找到最有应用前景的循环。但是80年代后期,由于有廉价的化石燃料可用,而且核能的发展受到三哩岛核电站事故和切尔诺贝利核电站事故的影响,因此对热化学循环制氢技术的兴趣有所减退,直到签订了京都议定书之后,才又形成了研究热潮。

人们所以对热化学循环感兴趣,是因为其有很高的制氢效率,一些循环的理论效率可以达到50%甚至更高。为了能够实现用于大规模制氢的目的,对循环的要求是:(1)步骤不能太多;(2)物质循环量不能太大,最好是气体或液体;(3)副反应少;(4)反应动力学要快;(5)试剂化学毒性低。已经提出的热化学循环可分为三类:即硫循环、氧化物循环和低温循环。

目前认为最有应用前景的硫循环是由美国

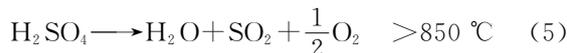
General Atomics (GA)公司发展的硫碘循环(S-I循环)和由西屋公司发展的混合硫循环(HyS)。

硫碘循环或GA工艺包括3个化学反应:

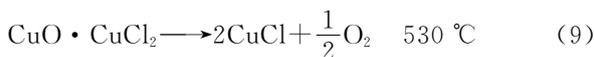
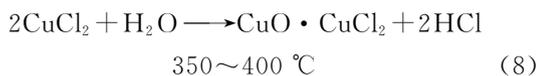
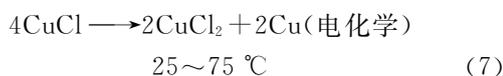
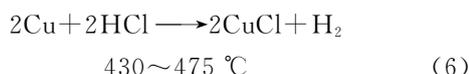


硫碘循环是迄今为止研究最多的热化学循环,GA公司在20世纪七八十年代对循环的每个部分都进行了验证^[7],目前日本、美国、法国、韩国和中国都在开展硫碘循环的研究。

混合硫循环或西屋工艺是电化学-热化学混合循环,由两步组成:



由于硫循环中的硫酸分解需要较高的温度,因此使得能与其耦合的反应堆的类型受到限制,为了能够与出口温度低的核反应堆耦合,近年来也非常关注发展低温循环,例如Cu-Cl循环。混合铜-氯循环主要在美国阿贡实验室(ANL)开展研究^[8],循环包括3个热反应和1个电化学反应:



2.2 电解制氢

水电解反应过程是:



有3条技术路线,即碱性电解、聚合物电解质(PEM)酸性电解和固体氧化物蒸汽高温电解。

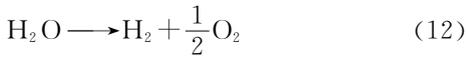
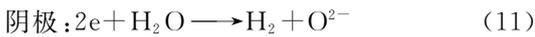
碱性电解池有3个部件,即2个电极和隔膜,阴极提供电子将水分解得到氢,氢氧根通过隔膜扩散到阳极,使电路闭合并阳极释放电子得到氧。碱性电解是成熟技术,制氢规模达到MW级。优点是设备寿命长,可得到高纯产品并可加压运行。缺点是电解效率低^[9]。

聚合物电解质(PEM)酸性电解使用聚氟磺

酸膜,是质子交换膜燃料电池的逆运行。PEM 电解是在 20 世纪 70 年代由美国 General Electronics(GE)公司发展的,与碱性电解相比,其功率密度和效率更高,设备更紧凑,系统简单,适合高压操作。但是价格昂贵,因此目前只是在军事和航天部门用于为生命支持系统提供氧,以及用作实验室的小型氢氧制备设备。目前在世界上仅有少数制造商能够提供商业产品,产氢率最大约 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ (标准状态)^[10]。

上述 2 种电解技术都是低温电解,是靠电能来实现水的分解,如果在高温下电解水蒸气制氢(HTSE),就可以:(1)减少电能的需求,例如在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电解,电能需求就降低到大约 70%,其余 30%由热能提供;(2)大大降低电解池的极化损失和欧姆电阻;(3)加快电极反应动力学。

高温电解的电解反应是:



高温电解是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆运行,在目前的研究中,大多采用平板式固体氧化物电解池(SOEC),SOEC 的阴极(氢电极)采用 Ni/YSZ 材料,电解质为氧化钇稳定的氧化锆(YSZ),阳极(氧电极)采用铈掺杂的锰酸镧(LSM)。在电解过程中,在阴极发生还原反应得到氢气,所形成的氧离子通过 YSZ 电解质迁移到阳极,并在阳极释放电子,形成氧气。

高温电解的电解效率可接近 100%^[11],总的制氢效率接近 50%。正因为如此,固体氧化物高温电解技术的发展在世界上受到高度关注。在 1970—1987 年执行的欧洲 HOTELLY 项目中采用管式电解池进行了高温电解实验^[12],证实了用于制氢的可行性。大约在同一时间,西屋公司也利用管式 SOEC 进行了电解实验。美国爱达荷国家实验室(INL)与 Ceramtec 公司、阿贡实验室、橡树岭实验室合作,在 2003 年开始了研究活动,并在 2004 年底宣布验证试验成功。INL 先后进行了不同规模的高温电解实验,从单电池(约 1 W)到小功率电堆(约 500 W),在 2008 年完成了 15 kW 的整体性实验室规模的电解系统(ILS)的实验运行^[13]。设在德国卡尔斯鲁厄的欧洲能源所也在进行高温电解制氢

研究,他们利用一个小功率电堆(由 5 片单电池组成,每片活性面积 50 cm^2)进行了约 5 000 h 的运行实验^[14]。

3 核能制氢技术的材料问题

材料是发展核能制氢技术并实现商业利用所必须解决的最关键问题之一,很多研究机构对硫碘循环和高温电解的材料进行了大量研究。

硫碘循环体系的腐蚀性环境包括硫酸、氢碘酸、碘以及这些物料的混合物。在整个过程中, H_2SO_4 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的沸腾蒸发是腐蚀最严重的步骤。GA 和日本原子力开发机构(JAEA)筛选了多种材料,包括 Fe-Si 合金、SiC、Si-SiC、 Si_3N_4 等;研究了它们在不同浓度的硫酸蒸发和汽化条件下的抗腐蚀性性能。含硅陶瓷材料如 SiC、Si-SiC、 Si_3N_4 等都表现出了良好的抗硫酸腐蚀性。对于 Fe-Si 合金,Si 含量对抗腐蚀性起决定作用,但材料表面形成钝化层的临界硅含量随硫酸浓度而异。在较低温度的体系中,如 Bunsen 反应、两相纯化部分、HI 浓缩部分的材料,可以用钢衬玻璃或搪瓷、钢衬聚四氟等;在硫酸浓缩部分可以采用哈氏合金、合金 800;在 HI 分解部分,可以采用镍基合金 MAT21。材料科学与工业的进展为硫碘循环技术的发展提供了良好的保障条件。

与硫碘循环相比,高温电解环境的腐蚀性要弱得多,但其核心部件高温氧化物电解池(SOEC)仍处于相对苛刻的环境中。目前 SOEC 采用的主要材料均为固体氧化物燃料电池所用材料,阴极: Ni/YSZ 多孔金属陶瓷;阳极: 掺杂锰酸镧(LaMnO_3),电解质为氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)或氧化铈稳定的氧化锆。为了扩大制氢规模,需要将多个电解池组装成电解池堆,为此还需要有连接体和密封材料。连接体材料可以使用 LaCrO_3 基的陶瓷材料和高温合金材料。密封材料的研究主要集中在以硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐为基础的玻璃材料、玻璃-陶瓷复合材料和陶瓷复合材料。

4 核能制氢的经济性研究

目前生产的氢主要用于石油、化学、电子、冶金等工业部门,除航天外不作为燃料使用。如果未来将氢用作能源使用,需求量将会大大增加,因此制氢技术的经济性非常重要。核能

制氢技术能否实现商业利用,不仅取决于技术本身的发展,还取决于所能实现的制氢效率和生产的氢的价格能否被市场所接受。正因为如此,尽管核能制氢技术还处在发展的前期,但其未来的可能实现的制氢价格受到广泛的关注。目前,美国、法国等大力发展核能制氢技术的国家和国际原子能机构(IAEA)都在开展核氢经济性的研究。

IAEA核能处正在执行氢经济性评估计划(HEEP)^[15],要通过评估给出产品氢的平准化价格。所考虑的技术既包括成熟技术——蒸汽重整和低温电解,也包括正在发展的新技术——热化学循环(S-I、HyS、Cu-Cl等)。与制氢厂耦合的反应堆包括:PWR-PHWR(较低温度)、SCWR(中等温度)和VHTR-FBR-MSR(高温)。预期HEEP将包括利用核能制氢和氢的储存、输送与分配价格,与核氢安全问题相关的费用也将包括在HEEP中。

核氢启动计划(NHI)是美国能源部(DOE)氢计划的一部分,NHI除了要发展核氢技术之外,还开展了核氢经济分析^[16],正在开发NHI经济性评估系统。NHI系统的目标是:对制氢工艺的费用进行评估,以决定工艺示范的次序和为进一步的决策提供依据;了解相关费用和风险,并为之作为R&D资源分配的依据;对相关的市场问题和风险进行评价。

评估中选择的制氢工艺是:热化学S-I循环、高温蒸汽电解和混合硫循环(HyS)。经济评估的数据和分析系统以对确定的制氢工艺的投资和运行费用的估算为输入,经过计算得到的输出数据是氢的价格。在2007年完成了初步分析。2008年又组织西屋、南非球床模块反应堆项目(PBMR)和Shaw公司进行评估。评估中反应堆系统采用高温气冷堆(HTGR),假设核供热系统(NHSS)产热550 MW_t,输送910℃的氦给工艺耦合热交换器,返回NHSS的氦气的温度是275~350℃。一座反应堆配置一个制氢厂,制氢厂的规模考虑目前石化工业的需求,大约为175 000 Nm³/h(365 t/d,4.2 kg/s)。如果制氢厂采用高温电解工艺,则HTGR除了为制氢厂供热之外,多余的热采用Rankine循环和蒸汽透平发电,所发的电电解使用,多余电力上网。核热的价格输入为30美元/(MW·h),核电的输入价格为75美元/(MW·h)。2008年得到的评估结果

列于表1。

表1 NHI经济分析2008年评估结果
Table 1 Results from 2008 NHI economic evaluation

制氢工艺 (Hydrogen production technology)	制氢效率 (Efficiency)/%	氢销售价格 (Price) (USD/kg H ₂)
S-I循环(S-I process)		
HI部分:反应精馏(Reactive distillation)	42	3.57
高温电解(High temperature electrolysis)	37	3.85
混合硫循环(Hybrid sulfur process)	38	4.40

2008年的评估结果是:在制氢效率为37%~42%时,氢价为3.60~4.40美元/kg。在评估中发现最大的问题是新技术的流程和模拟模型的不确定性,此外还有工艺性能的稳定性以及设备维修和更换费用等问题,因此与其他制氢技术的经济性进行直接比较还有一些困难,另外核热和核电的价格目前也是不确定的——因为还没有建成商业运行的高温气冷堆。

尽管如此,NHI经济分析所得到的3.60~4.40美元/kg的价格是可接受的,因为目前利用碱性电解制氢的价格在3~4欧元/kg^[17]的范围。当然评估还有很大的不确定性,评估结果的精度为±40%,因此还需要做大量的技术研发和进行设计的更新,NHI的经济评估工作也将继续进行下去。

5 核氢安全问题

目前世界上生产的氢主要用于石油精炼和化肥工业,食品工业和电子工业等部门也消耗大量的氢。在所有这些应用中都有相应的安全法规和安全标准,也有很好的安全记录。在大多数情况下,生产氢和消耗氢都在同一地点,氢的散发式利用只占氢产量的很少部分。

未来的核氢厂既有核设施又生产氢,安全问题至关重要^[18]。尽管这项技术还处于发展的前期,但是核氢安全问题必须及早考虑。核能制氢是美国的下一代核电站计划(NGNP)的一个主要组成部分,因此美国已经开始为未来的核

氢设施的建造和运行许可证的审评和发放做准备^[19],为此美国能源部(DOE)和核管会(NRC)组建了联合工作组,任务是制定 NGNP 模式堆的许可审批战略,要确定研发需求、相关政策和许可证申办程序,这项工作也是 NGNP 计划的一个部分。

对未来的核氢系统的安全管理的目标是:确保公众健康与安全、保护环境。涉及核反应堆和制氢设施耦合的安全问题有 3 类:(1) 制氢厂发生的事故和造成的释放,要考虑可能的化学释放对核设施的系统、结构和部件造成的伤害,包括爆炸形成的冲击波、火灾、化学品腐蚀等,核设施的运行人员也可能面临这些威胁;(2) 热交换系统中的事件和失效;核氢耦合的特点就是利用连接反应堆一回路冷却剂和制氢工艺设施的中间热交换器(IHX),热交换器的失效可能为放射性物质的释放提供通道,或者使中间回路的流体进入堆芯;(3) 核设施中发生的事件会影响制氢厂,并有

可能形成放射性释放的途径;反应堆运行时产生的氦有可能通过热交换器迁移,形成进入制氢厂的途径,包括进入产品氢。

因此核氢设施的设计要考虑:核反应堆与制氢厂的安全布置;核反应堆与制氢厂的耦合界面——中间热交换器安全设计;核反应堆与制氢厂的运行匹配;氦的风险。

在核氢厂的概念设计中,对这两座设施的实体采取了充分隔离的措施,以消除制氢厂可能发生的爆炸和化学泄漏对反应堆造成的伤害,同时也保证制氢厂的放射性水平足够低——使制氢归于非核系统。在设计上使二回路压力高于一回路,从而可有效实现核系统与制氢系统的隔离。氢的同位素——氢(H)、氘(D)和氚(T)能够通过金属渗透,为防止氢进入一回路及防止堆芯中的氦进入二回路,正在对渗透的可能进行考察,并在开发防止渗透的技术^[20]。图 1 是核氢设施的一种布置。

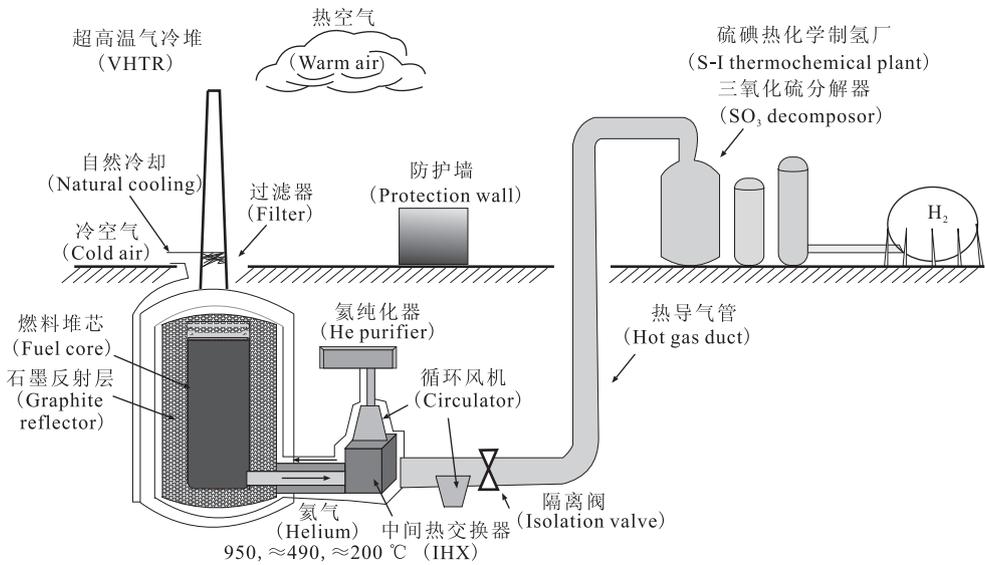


图 1 核氢设施的布置

Fig. 1 Schematic of the layout design of the integrated nuclear and hydrogen production plants

6 世界上开展的核能制氢研究的现状

6.1 美国的核氢研究

DOE 认为:“驱动美国能源政策的两个因素是能源保障和环境”,而“氢的利用,特别是在交通部门的利用是目前能满足这两个因素的要求的唯一措施”。进入新世纪以来,美国出台了一系列发展氢能的计划,包括 2002 年提出的“国

家氢能技术路线图”,2003 年提出的氢燃料计划和 2004 年开始执行的“核氢启动计划(NHI)”。在下一代核电站计划中要设计、建造高温气冷堆并用于制氢。

NHI 的 R&D 集中在开发能够由先进核系统驱动的高温水分解技术和支持这些先进技术的基础科学研究^[21],高温电解(HTE)和热化学循环是大力发展的制氢技术。

(1) HTE 的所有研发活动都由 Idaho 实验室(INL)领导,并与 DOE 的固体氧化物燃料电池的材料与技术的研发活动相配合。

(2) DOE 对 S-I 循环的研发主要是根据国际核能研究启动计划(I-NERI)与法国原子能委员会(CEA)、GA 公司和 Sandia 国家实验室(SNL)合作。

(3) HyS 热化学循环由 Savannah River 实验室(SRNL)研发,在 2008 年,SRNL 成功地对这一技术放大的可能性进行了验证。

在 HTE 领域,目前 INL 处于世界领先水平。在 INL 执行的计划同时强调发展 SOEC 技术和技术的放大,进行材料研发、电池和电堆实验、以及开展计算机流体动力学分析和系统建模工作。研究计划也包括利用 SOEC 在高温下电解还原制备合成气的研究(水和 CO₂ 的共电解)。

建立了 HTE 厂的过程模型,开发了过程软件,对 HTE 厂进行了系统分析,结论是:HTE 如果和出口温度高于 800 °C 的反应堆耦合,制氢效率高于 50%。

INL 的实验计划(电堆试验使用 Ceramtec 公司制造的板式电堆)包括:(1) SOEC 的运行特性试验;(2) 单电解池和电堆的材料试验;(3) 电解池和电堆的性能实验和长期性能衰减试验;(4) 大规模试验,技术示范和系统试验(氢的再循环和热回收)。

在单电池实验和小电堆实验的基础上,开发了 15 kW 的 HTE 集成实验室规模试验系统(ILS),系统包括 3 个电解模块,每个模块有 4 个 60 片电堆(每个模块 240 片,系统共有 720 片)。利用 ILS 系统进行了 1 000 h 的运行试验,对大规模 HTE 制氢进行了成功验证,在大约 17 h 里,峰值功率消耗达到 18 kW,标准状态下产氢率达到 5.7 m³/h,利用 HTE 技术实现大规模制氢的工艺可行性已经初步得到证实^[13]。

6.2 日本的核氢研究

日本是坚持大力发展核氢技术的国家,30 MW 高温气冷试验堆(HTTR)于 1998 年首次实现临界,2001 年满功率运行,反应堆出口温度在 2004 年达到 950 °C。核氢工艺的研发重点是 S-I 循环,日本原子力开发机构(JAEA)在 1997 年利用 1 L/h 规模的实验台架进行了工艺验证;实验室规模实验使用玻璃材料的台架(50 L/h),

于 2004 年 6 月实现成功运行,规模约 30 L/h,连续运行 1 个星期。上述实验都是在 1 个大气压下(0.1 MPa)进行的,使用电加热^[22]。

目前 JAEA 正在进行工艺的 engineering 研究^[23],对部件的技术可靠性和系统的可控性进行考查,在完成这些研究以后,计划利用 HTTR 对核氢技术(HTTR-IS)进行示范,产氢率达到 1 000 m³/h(标准状态)。

JAEA 还进行了未来的大型 S-I 循环核氢厂(GHTGR300)设计:采用 600 MWt 的反应堆和直接循环气体透平进行发电,GHTGR300 还有氢联产系统 GHTGR300C,在 GHTGR300C 中,用中间热交换器(IHX)将部分反应堆热传送给二回路的氦,再由氦气将高温热传送到 S-I 制氢厂,其规模是产氢率约 0.6 × 10⁶ m³/d(标准状态),制氢用电 200 MWe,由高效气体透平发电提供,由海水淡化厂提供原料水(9 万吨/天)。

6.3 法国的核氢研究

法国原子能委员会(CEA)的核氢战略是^[24]:集中发展可以与核电或可再生能源耦合的、能够以可持续方式生产的制氢工艺。

法国的 R&D 针对三种需要高温的基本工艺:高温蒸汽电解(HTSE)、硫碘循环(S-I)和混合 S 循环(HyS),也对在较低温度下运行的其它循环进行研究,特别是 Cu-Cl 循环。正在从可行性和还存在的技术问题的角度进行循环的评价。

从 2004 年起,CEA 就在执行发展 HTSE 技术的重大项目,对电解器的所有问题都进行了研究,包括部件和建模、材料和系统。对电解池堆的设计进行了研究,目前采用不同设计的 3~6 片电堆在电解条件下运行的性能大约是 0.1 L/(h · cm²)。

与 Sandia 国家实验室(SNL)和 GA 公司合作,在 San Diego 进行 S-I 循环试验。这是由 CEA 和 DOE 支持的国际核能研究启动计划(NERI),目标是进行实验室规模的 S-I 循环试验,形成利用 S-I 循环制氢的整体性运行和示范的能力。系统采用板块式设计,即 3 个工艺板块和 1 个化学储存板块,已经进行了实验室规模整体实验,规模是 50 L/h(标准状态),加压运行,关键设备采用工程材料。由于试验的几个部分连续发生设备故障,因此试验的进展比预期要差,但是也取得了很多有价值的热力学数据,并获得了在苛刻化学环境下的运行经验。

CEA 正在研发 H_2S 循环,并考虑了所有可能的热化学循环,在进行了评估之后,最终选择了 Cu-Cl 循环,这个循环提供了与其他第四代反应堆耦合的可能性,例如钠冷快堆和超临界水堆。

正在进行对 4 种工艺的技术-经济评估,为此最好做规模达到大约 $100 \text{ m}^3/\text{h}$ 的中试,但是由于示范的成本太高,只能做 2 种先进工艺的中试,按照法国的路线图要在 2009 年决策,并在 2012 年做中试,作出选择的一个重要的理由就是采用不同工艺能够实现的生产价格。

6.4 韩国的核氢研究^[25]

韩国政府在 2005 年提出了氢经济计划,其主要内容是要在 2020 年之前研发、2030 年之前向公众示范需要商业化的技术,例如氢燃料的生产、储存和利用技术,也包括利用安全和环境友好已经得到证明的第四代核反应堆系统制氢。

最近韩国能源委员会批准了核氢研发和示范计划,计划的最终目标是在 2030 年之前实现核氢技术的商业化。

从 2004 年起,韩国就在大力执行一项利用核电进行制氢的 R&D 计划,在计划的前三年,确定了利用 VHTR 进行经济的和高效制氢的技术领域,已经作了商用核能制氢厂的前期概念设计。

从 2009 年起,政府决定加大对关键技术研发的支持,政府也在考虑建造一座核氢研发和示范厂(NHDD),将从 2010 年起,对概念设计活动给予资金支持。

使用 Pyrex 玻璃制造的一个小规模 S-I 工艺回路(20 L/h)已经建成和运行。硫酸分解和 Bunsen 反应部分在 2006 年成功运行,产氢率 3.5 L/h 、采用电渗析技术的氢碘酸分解在 2008 年得到验证。目前在研发采用工程材料的高压回路。已经建立了在 $10\sim 15$ 大气压下、S-I 工艺的各种蒸汽-液平衡的热化学数据库,对用于 SO_3 和 HI 分解的非贵金属催化剂和利用离子液体从 SO_2 中分离产物氧也进行了研究。

利用世界上的已有成果对 S-I 热化学循环、高温蒸汽电解和混合硫循环的效率评估正在进行之中。

6.5 加拿大的核氢研究^[26]

2006 年,加拿大天然资源委员会(NRCan)确定了一项国家计划——第四代国家计划,加拿大的第四代国家计划要发展超临界水堆(SCWR)。

正在发展中温($< 550 \text{ }^\circ\text{C}$)热化学 Cu-Cl 循环,以便与 SCWR 耦合进行制氢,也正在研究对高温($> 800 \text{ }^\circ\text{C}$)热化学 S-I 循环进行调配使之适合 SCWR 的较低出口温度($< 625 \text{ }^\circ\text{C}$)。

加拿大原子能公司(AECL)已经与美国阿贡国家实验室(ANL)签订协议,决定将 Cu-Cl 循环作为与加拿大的 SCWR 设计耦合制氢的首选工艺。

6.6 我国的核氢研究进展

清华大学核能与新能源技术研究院(INET)在国家“863”计划支持下,于 2001 年建成了 10 MW 高温气冷实验反应堆(HTR-10),2003 年达到满功率运行。目前 200 MWe 高温气冷堆示范电站建设已经列入国家重大专项,对核能制氢技术的研究也列为专项的 R&D 项目。

6.6.1 研究目标和研究计划 INET 核能制氢项目的最终目标是在 2020 年以后实现利用高温气冷堆的核能制氢,所选择的工艺是热化学 S-I 循环和高温蒸汽电解(HTSE),对工艺的 R&D 分为 4 个阶段:(1) R&D 的启动和前期工作(2005—2007);(2) 制氢工艺验证(2008—2009);在前期工作的基础上,建立 S-I 循环试验台架(10 L/h)和高温电解电堆制氢试验系统(1 L/h)实现硫碘循环连续运行和完成 HTSE 制氢试验;(3) 实验室规模扩大试验(2010—2014):建立实验室规模 S-I 循环试验系统(60 L/h)和 HTSE 试验系统(60 L/h),并实现系统的长期运行;(4) 与 HTR-10 耦合的中试(2015—2020):将根据第二阶段的情况和世界核氢研究的进展选择中试工艺。第二阶段和第三阶段的研发已经得到国家的经费支持(国防基础研究和重大专项)。

6.6.2 INET 的硫碘循环研究活动 到目前为止,INET 硫碘循环的研发活动主要包括 2 个方面:(1) 循环包含的 3 步反应及相关基础研究;(2) 原理验证试验台架(IS-10)的设计、构建及闭合试验。

1) S-I 循环基础研究

对硫碘循环的基础研究涉及到三步反应的工艺研究、硫酸相与 HI_2 相的纯化、HI 酸分解与硫酸分解催化剂开发、电解渗析法浓缩氢碘酸、硫碘循环过程模拟与优化等。所得到的研究结果为工艺流程设计和 IS-10 的设计与运行奠定了基础。

2) IS-10 台架设计

设计并构建了 IS-10 实验台架,主要特征列

于表 2。在进行闭合性和试验之前,在 IS-10 上做了单步连续操作实验,单元连续操作实验和开路循环实验,最后进行了闭合循环实验。闭合循环实验的部分结果如下:

(1) 闭合实验持续了 8 h, HI 和 H_2SO_4 部分在连续模式下运行,而 Bunsen 部分批次运行;

(2) 在 6 h 的连续产氢过程中,设备能够稳定操作,标准状态下氢气产率基本保持在 10 L/h,氢气和氧气产率保持 2 : 1;在与标准状态下 10 L/h 的产氢量对应的硫酸和氢碘酸流速下,硫酸和氢碘酸分解转换率分别达到 75% 和 20% 以上,全流程闭合循环实验结果证实了循环的可行性和可控性。

表 2 IS-10 主要参数
Table 2 Main specifications of IS-10

规模 (Capacity)	主要部件 (Main components)	供热 (Heating)	材料 (Materials)	台架尺寸 (Bench size)	特征 (Features)
标准状态下产氢率 10 L/h (Hydrogen production rate 10 L/h at standard state)	Bunsen 反应器、 H_2SO_4 反应器、HI 分解反应器、电渗析组件、控制系统、泵、流量计等 (Bunsen reactor, H_2SO_4 decomposer, HI decomposer, electro-electrodialysis, control system, pump, MFC, etc.)	电加热 (Electricity)	石英玻璃, B-Si 玻璃, 聚四氟乙烯 (Quartz, B-Si glass, Teflon)	3 000 mm (L) × 2 000 mm (W) × 2 000 mm (H)	自动控温及温度记录 (Automated temperature control and record); 液体流量控制 (计量泵, MFC) (Liquid flow rate control (diaphragmatic metric pump, MFC)); 多模式运行 (部分连续, 开路运行, 闭合运行) (Multi-running modes (section continuous, open-cycle, closed-cycle)); 防止碘的析出 (Protect I_2 from solidifying)

6.6.3 INET 的高温电解制氢研究 近年来,固体氧化物燃料电池 (SOFC) 技术的发展很快,为 HTSE 技术的发展提供了很好的基础,美国的 INL、法国 CEA 和欧洲能源所的研发工作都得到了相关公司的技术支持,但是国内目前尚不具备这样的条件,因此 INET 对 HTSE 的研发工作要从材料研发和固体氧化物电解池 (SOEC) 的制备做起。在研发的前期建立了材料高温电化学性能测试系统、电极材料的开发和单电解池的制备与试验,为执行国防基础研究项目,进行了小功率电解池堆的设计和研制,并设计、构建了 HTSE 试验系统,2009 年成功进行了小功率电堆的制氢试验。

(1) 电极材料研发和电极结构的改进

采用新开发的氧电极材料 (BSCF) 和改进后的氢电极材料制备了高性能的单体固体氧化物电解池,其制氢密度和稳定性较改进前均有大幅度提高。

(2) SOEC 电堆研制

电解池堆的设计和组装是高温电解制氢的核心技术,也是未来该技术实用化的关键。INET 的电解制氢研究选择了平板式电堆结构,与上海硅酸盐研究所合作完成了电堆设计,根据电堆装配和测试的情况对电堆设计进行了改进,分别组装了由一片、三片和五片电解池组成的电解池堆,进行了蒸汽高温电解制氢实验。

(3) 制氢系统研发

根据研究需要,自行设计和开发了 3 套功能不同的测试和制氢实验系统:材料高温电化学性能评估系统、单体 SOEC 高温电解制氢系统和 SOEC 电堆高温电解制氢系统。

(4) 电堆制氢试验

在电堆制氢试验系统中所研发的电堆进行了制氢试验,测试结果表明:单片电堆产氢率可达 1 L/h 以上,50 h 连续稳定运行性能无明显衰减;5 片电堆产氢率可达 5.2 L/h,800 mA 恒流电解

稳定运行 40 h 性能无明显衰减。

通过近几年的努力,INET 在 2 种制氢工艺的研发上取得了很大进展,为今后的发展奠定了基础。

7 结论

(1) 氢是未来最有希望得到大规模利用的清洁能源,核能是清洁的一次能源,半个多世纪以来已经有了长足的发展,核能制氢是二者的结合,其最终实现商业应用将为氢能经济的到来开辟道路。

(2) 在核能领域,先进的高温气冷堆的发展为实现核能制氢提供了可能,核能制氢可能采用的工艺,如蒸汽高温电解和热化学循环的研究都已经取得了令人振奋的进展,尽管距离目标的实现还有相当长的路要走,但前景无疑是光明的。

(3) 中国已经确定了积极发展核电的方针,与此同时,国家对氢能技术的发展也很重视,包括核氢技术在内的氢能技术的发展已经成为中国的新能源领域的一个热门课题。

(4) 清华大学核能与新能源技术研究院(INET)于 2000 年成功建成 10 MW 高温气冷试验堆 HTR-10。HTR-10 的成功建成和运行,标志着中国在这一代表先进核能技术发展方向的先进堆型的开发上走在世界前列,也为在我国开展核能制氢研究提供了得天独厚的条件,高温气冷堆示范电站的建设已经被列入重大专项,核能制氢技术是专项所设置的研究课题之一,INET 的研究人员已经开始了对于制氢工艺的探索,并已完成了对 2 种制氢工艺的实验验证,重大专项的实施将为在我国发展核能制氢技术提供机会。

参考文献:

[1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2008[R]. Paris: IEA, 2008.

[2] Schindler J. National Strategies and Programs[M]// Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH, 2010: 449-463.

[3] Alan C L, Ed P, Anil B. Renewable Hydrogen Production[M]// Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH, 2010: 465-488.

[4] Henderson A, Pickard P, Park C. The US Department of Energy's Research and Development Plans

for the Use of Nuclear Energy for Hydrogen Production[C]// The Second Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Argonne, Illinois, USA: OECD/NEA, Oct. 2-3, 2003: 73-83.

- [5] Yildiz B, Kazimi M. Efficiency of Hydrogen Production System Using Alternative Nuclear Energy Technology[R]. USA: MIT Report, 2004.
- [6] Christian S. Thermochemical Cycles[M]// Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH, 2010: 189-206.
- [7] Norman G H. Thermochemical Water-Splitting Cycle, Bench-Scale Investigations and Process Engineering, GA-A16713[R]. USA: General Atomics, 1982.
- [8] Lewis M, Masin J. An Assessment of the Efficiency of the Hybrid Copper Chloride Thermochemical Cycle[C]// AIChE Conference Proceedings. Cincinnati USA: AIChE, Oct. 30-Nov. 4, 2005.
- [9] Detlef S, Dennis K. Alkine Electrolysis-Introduction and Overview[M]// Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH, 2010: 243-270.
- [10] Tom S, Sebastian R, Christopher H. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Water Electrolysis[M]// Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH, 2010: 271-289.
- [11] Herring J, Lessing P, O'Brien J E. Hydrogen Production Through High-Temperature Electrolysis in a Solid Oxide Cell[C]// The Second Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Argonne, Illinois, USA: OECD/NEA, Oct. 2-3, 2003: 183-200.
- [12] Erdle E, Doenitz W, Schamm R, et al. Reversibility and Polarization Behaviour of High Temperature Solid Oxide Electrochemical Cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 1992, 17: 817-821.
- [13] O'Brien J E, Stoots C M, Herring J S, et al. High Temperature Electrolysis for Hydrogen Production From Nuclear Energy-Technology Summary, INL/EXT-09-16140[R]. USA: Idaho National Laboratory, 2010.
- [14] Zahid M, Schefold J, Brisse A. High-Temperature Water Electrolysis Using Planan Solid Oxide Fuel Cell Technology[M]// Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH, 2010: 227-242.
- [15] Khamis I. The Development of the Hydrogen Economic Evaluation Program (HEEP) [C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear

- Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 281-287.
- [16] Allen D, Pickard P, Patterson M. NHI Economic Analysis of Candidate Nuclear Hydrogen Process[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 333-342.
- [17] Carles P, Vitar X T, Yvon P. CEA Assessment of the Sulphur-Iodine Cycle for Hydrogen Production[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Argonne, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 167-178.
- [18] Richards M B, Schultz K R, Shenoy A S, et al. Coupling the Modular Helium Reactor to Hydrogen Production Process[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009.
- [19] Rekley W. Nuclear Safety and Regulatory Considerations for Nuclear Hydrogen Production[C]// The Second Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Argonne, Illinois, USA; OECD/NEA, Oct. 2-3, 2003.
- [20] Paster M D. The US Department of Energy Program on Hydrogen Production[C]// The Second Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Argonne, Illinois, USA; OECD/NEA, Oct. 2-3, 2003; 57-72.
- [21] Sink C. Nuclear Hydrogen Production Programme in the United States[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 33-36.
- [22] Ogawa M, Nishihara T. Present Status of Energy in Japan and HTTR Project[J]. Nuclear Engineering and Design, 2004, 233: 5-10.
- [23] Ogawa M, Hino R, Inagaki Y, et al. Present Status of HTGR and Hydrogen Production Development in JAEA[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 47-58.
- [24] Yvon P, Carles P, Naour F L. French Research Strategy to Use Nuclear Reactors for Hydrogen Production[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 37-46.
- [25] Chang J, Lee W-J. Status of the Korean Nuclear Hydrogen Production Project[C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 59-66.
- [26] Suppiah S, Stolberg L, Boniface H, et al. Canadian Nuclear Hydrogen R&D Programme: Development of the Medium-Temperature Cu-Cl Cycle and Contribution to the High-Temperature Sulphur-Iodine Cycle? [C]// The Fourth Information Exchange Meeting of Nuclear Production of Hydrogen. Oakbrook, Illinois, USA; OECD/NEA, April 13-16, 2009; 77-86.