

Views & Comments

## 核能在制氢领域发挥重要作用

Shinji Kubo

Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki-ken 311-1393, Japan

### 1. 核能作为一次能源,氢能作为二次能源

化石资源在地球上分布不均,作为一种有限的一次能源,被广泛用于工业(工厂等)、交通运输(汽车等)和能源转换(发电等)。必须提及的是,大量消耗化石资源是不可持续的。可替代化石燃料能源的一次能源包括可再生能源和核能,而氢能有可能成为二次能源,在工业中有各种用途,包括将氢气作为化工产品的原料、还原剂和燃料。例如,国际能源署(IEA)提供了一个到2050年实现净零排放的路线图[1],指出全球大约需要 $530 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$ 氢气。这大约是2020年氢气需求(约 $90 \text{ Mt} \cdot \text{a}^{-1}$ )的6倍。

核能可以在不使用化石资源的情况下提供稳定的电力供应。核能还可以平衡可再生能源产量的波动,并生产可用于各种用途的氢气。将一次能源转化为氢气中的化学能正变得越来越重要。本文从能量形式转换的角度,描述了核能作为一种一次能源在制氢中可以发挥的作用。

### 2. 利用核能制氢的方法

图1展示了利用核能制氢所涉及的能量形式转换。作为二次能源,氢气可以通过将水或碳氢化合物(化石资源)作为原料加入核能(一次能源)来生产。也就是说,这个过程将核能转化为氢气的化学能。产生热能的核反应堆包括以下反应堆类型,每个反应堆的热能可用温度从低

到高排序:轻水反应堆(冷却剂:水);快中子增殖反应堆(冷却剂:钠),以及高温气冷反应堆(冷却剂:氦气)。

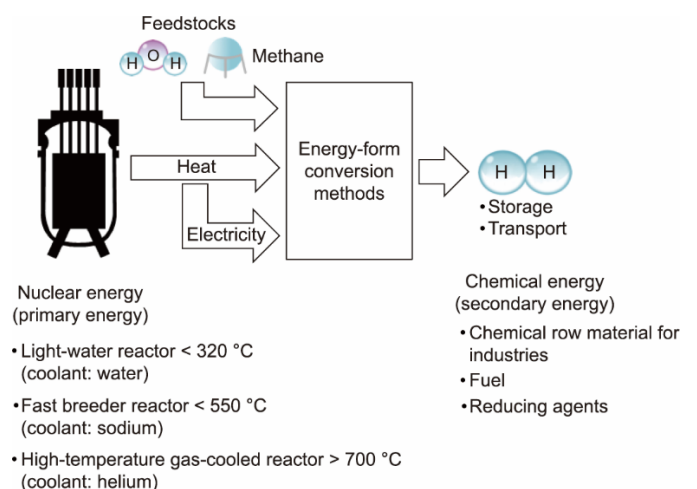


图1. 利用核能制氢的能量形式转换。

直接热能或发电转换的电能通过能量转换方法,将原材料转化为氢气。产生的氢气可以储存起来,输送给消费者的氢气有广泛的用途(作为燃料、化学原料、还原剂等)。

图2总结了可以利用核能的制氢方法、所需原材料和所需的驱动能源形式。

图2所示的前两种制氢方法涉及水的电解。液态水的低温电解可以通过碱性水电解或使用聚合物电解质膜

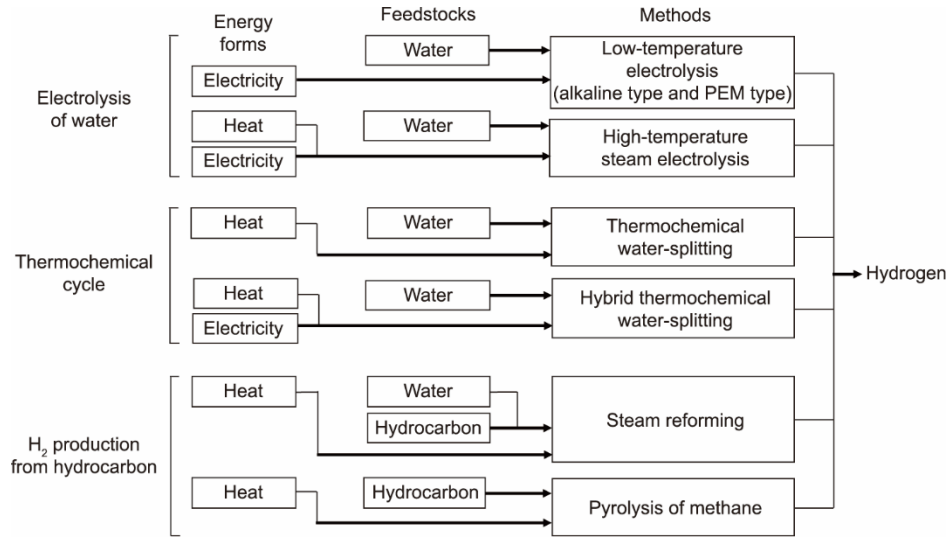


图2. 利用核能制氢的方法。PEM: 聚合物电解质膜。

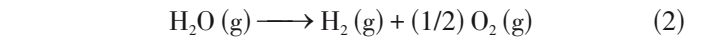
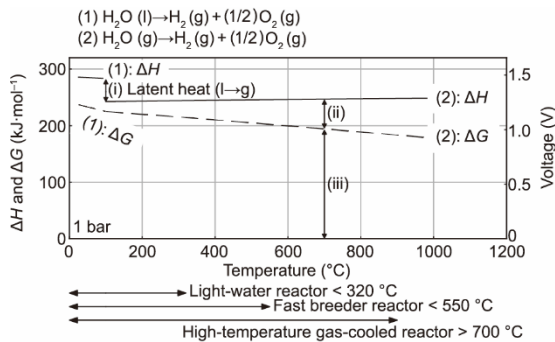
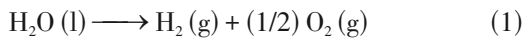
(PEM) 进行, 这一过程使用电能。另一种方法是高温蒸汽电解, 这一过程使用热能和电能。

图2中所示的两种方法涉及热化学循环。热化学分解水通过将低温区域的放热化学反应和高温区域的吸热化学反应相结合产生氢气。混合型热化学分解水在整个化学反应循环的某些部分使用电能。

图2中, 下方所示的两种制氢方法涉及使用碳氢化合物作为原料的吸热化学反应。用核电补充化学反应所需的热量, 可以减少制氢中的化石资源消耗。用碳氢化合物和水制氢的蒸汽重整法是一项成熟的工业技术, 而正在开发中的甲烷热解法则将甲烷转化为氢气和固体碳。

### 3. 电解水

氢气可以通过电解水获得。电解水的化学方程式如下所示:



其中, “l” 表示液相, “g” 表示气相。图3 (a) 显示了水分解反应的  $\Delta H-T$  和  $\Delta G-T$  图, 其中,  $T$  是反应温度,  $\Delta H$  和  $\Delta G$  分别是反应物和产物之间的焓差和自由能差 (液体和气体的热化学数据见文献[2])。

为了分解液态水以获得气态氢 (1 mol) 和氧 (0.5 mol), 需要与图3 (a) 中标明的 (i) + (ii) + (iii) 中的能量相应的总能量 (286 kJ)。至少必须添加对应于 (iii) 中能量的自由能 (237 kJ) 作为电能。在低温水电解中, 所有的能量 [(i) + (ii) + (iii)] 都是由电能提供。

另一方面, 在高温蒸汽电解中, 水的汽化潜热 (i) 可以由热能提供, 这样所需能量就会相应减少。原则上,  $\Delta H$  (ii) 的能量可以由外部以热能提供; 在实践中, 一个主流的方法是通过给电解池通电, 将电能转化为焦耳热 (同时承受这种焓损失), 这被称为热中性条件[3]。

由于低温水电解法可以仅由电能驱动, 因此可以使用轻水反应器、快中子增殖反应器或高温气冷反应器作为能源。高温蒸汽电解所需的水汽化热 (i) 也可以由轻水反

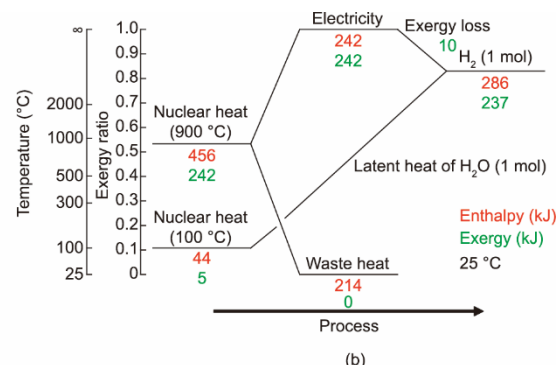


图3. (a) 水分解反应的  $\Delta H-T$  和  $\Delta G-T$  图; (b) 高温蒸汽电解的能量转换图。

应堆、快中子增殖反应堆或高温气冷反应堆提供。

图3 (b) 展示了一个能量转换图[4]，它利用高温蒸汽电解将核热能转换为氢气。该能量转换图以焓效比为指标（纵轴），比较了能量转换前后的焓值和焓值。一定温度下的热焓效比表示当温度下降到环境温度（25 °C）时潜在可用功（相对于焓）的百分比。原则上，制氢效率随着发电效率的提高而提高，从而导致更高的焓效比；也就是说，反应堆温度可以按以下顺序排列：轻水反应堆<快中子增殖反应堆<高温气冷反应堆。

图3说明了使用高温气冷反应堆在900 °C的温度下（作为示例）加热生产1 mol氢气的过程。900 °C时的热焓效比为0.53。因此，原则上从焓值为456 kJ的热量中可以获得242 kJ的电能，另外214 kJ必须作为废热排放到低温环境中。此外，在100 °C时可以从焓值为44 kJ的热量中获得1 mol的水蒸气。由于氢的标准焓效比为0.83，因此电能和水蒸气转换产生的氢气的焓值为286 kJ，焓值为237 kJ（焓损失为10 kJ）。

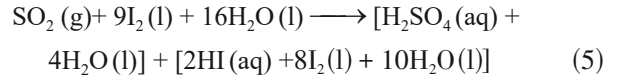
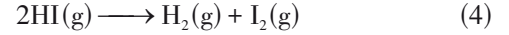
这样，以核热能为出发点，将其转化为氢能的高温蒸汽电解法可以理解为：原则上，456 kJ的热量（900 °C）和44 kJ的热量（100 °C）可以得到1 mol的氢气。由于焓效比约为0.5（900 °C）的核热能被转化为焓效比约为0.8的氢能，因此该过程必须包括近一半热能的废热。就像用于提高能源质量的热泵一样，通过将具有约0.1（100 °C）焓效比的核热能转化为具有高焓效比的氢能，低温热能可以得到有效利用。

## 4. 热化学循环

水的直接热分解需要几千度的高温。热化学循环是通过结合各种化学反应在更实用的1000 °C或更低的温度水

平下热分解水的方法。作为热化学循环的示例，碘硫（IS）工艺（也称为SI工艺）和混合硫工艺的硫族循环如下所述。

IS过程由以下三个化学反应组成：



其中，“aq”表示水溶液。反应（3）是硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）分解反应，在气相中热分解 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 产生氧气，反应（4）是碘化氢（HI）分解反应，在气相中热分解HI产生氢气。反应（5）称为本生反应，是水、二氧化硫和碘反应生成硫酸和HI的一种液相反应。本生反应中产生的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和HI可以通过液-液相分离现象分离为上层液相和下层液相。

图4 (a) 显示了构成IS过程化学反应的 $\Delta H-T$ 和 $\Delta G-T$ 图[液体和气体的热化学数据见文献[2]，硫酸和HI的稀释焓值和水合焓（无限稀释）见文献[5]]。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 分解反应（3）在600 °C以上进行，其中， $\Delta G$ 为负值，并伴有大量吸热。HI分解反应（4）是一个轻微吸热反应，在约500 °C下进行。由于其 $\Delta G$ 虽小但为正，该反应偏向原料。因此，正在研究应用一种膜反应器，通过氢气分离膜从反应场中提取氢气（ $\text{H}_2$ ）作为产品，以改进这一反应。本生反应（5）在100 °C以下进行，其中， $\Delta G$ 为负值；并且产生大量放热。

如上所述，通过在自由能变化为负值的温度范围内操作化学反应，热化学循环可以仅由热能驱动。因此，该过程就像一个热机在工作，吸收高温热量并排出低温热量，产生分解水所需的功。

混合硫工艺（也被称为Westinghouse工艺）是一种将反应（4）和（5）替换为反应（6）的方法。

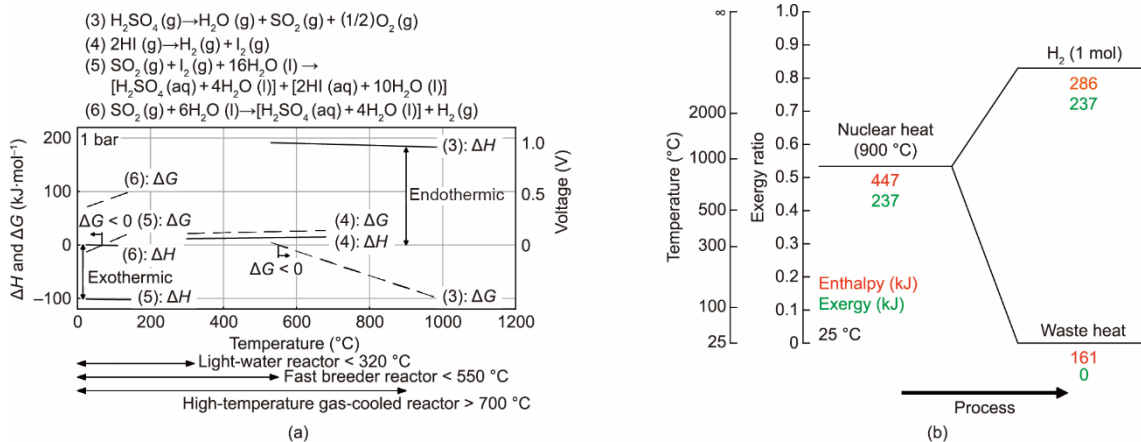


图4. (a) 热化学循环反应的 $\Delta H-T$ 和 $\Delta G-T$ 图；(b) 热化学循环的能量转换图（碘硫过程和混合硫过程）。



反应(6)是通过亚硫酸电解氧化得到氢气和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的液相电化学反应。这种对电能的利用在一定程度上将化学反应的数量简化为两个。反应在 $140\text{ }^\circ\text{C}$  [6]或更低温度下进行,所需电压约为 $0.37\text{ V}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ),如图4(a)所示,其优点是电压小于水电解所需的 $1.48\text{ V}$ 。

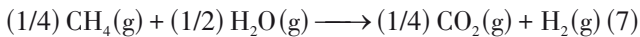
由于IS工艺和混合硫工艺需要 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温反应场来驱动硫酸分解反应(在实践中,应该在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 左右才能获得高转化率),因此高温气冷反应堆适合作为热源。

图4(b)是用热化学循环将核能转化为氢能的能量转换图。原则上,  $1\text{ mol}$ 的氢气可以从 $447\text{ kJ}$ 的热量( $900\text{ }^\circ\text{C}$ )中获得。通过耗尽近一半约 $0.5$  ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) 焓效比的核热能,可以将核能转化为具有约 $0.8$ 高焓效比的氢能。

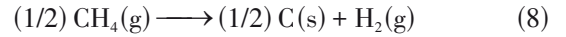
## 5. 甲烷制氢

甲烷是一种丰富的化石资源,有 $50\text{ 年}$  ( $2 \times 10^{14}\text{ m}^3$ )的探明储量和 $200\text{ 年}$  ( $8 \times 10^{14}\text{ m}^3$ )的可能储量[7]。甲烷蒸汽重整法是一种通过在高温( $800\text{ }^\circ\text{C}$ )下使天然气(即甲烷)等碳氢化合物燃料与蒸汽反应产生氢气(和 $\text{CO}_2$ )的工艺。这种方法在工业上是一种成熟的技术,天然气(甲烷)重整占全球氢气总产量的 $48\%$ ,石脑油蒸汽重整占全球氢气总产量的 $30\%$ 。

蒸汽重整法的反应式如下所示。



甲烷是最稳定的有机分子之一,因为它具有很强的C—H键。甲烷直接热解技术的研发正在进行中,该技术有可能通过形成不会扩散到大气中的固体碳来制氢。甲烷热解的反应式如下所示。



其中,“s”表示固相。可以通过用核能补充热量来减少甲烷的使用,而不是消耗化石燃料来获得高温和反应热。

图5(a)展示了蒸汽重整和甲烷热解的化学反应的 $\Delta H-T$ 和 $\Delta G-T$ 图(固体和气体的热化学数据见文献[2])。这两个反应都是吸热反应, $\Delta G$ 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上变为负值,有利于反应的进行。因此,高温气冷反应堆适合作为热源。

图5(b)显示了利用核能将甲烷转化为氢气的能量转换图。甲烷的焓效比约为 $0.9$ 。通过在甲烷中加入焓效比约为 $0.5$ 的核热能,可以得到焓值为 $286\text{ kJ}$ 、焓为 $237\text{ kJ}$ 的氢气。

因此,利用核能将甲烷转化为氢气的过程可以理解:如果不提供核能,将需要 $1.28$ 倍的甲烷量(包括提供反应热量的燃料);原则上,使用核能可以节省这一数量的甲烷。通过在使用甲烷的吸热反应中加入具有约 $0.5$ 焓效比( $900\text{ }^\circ\text{C}$ )的核热能,就像放入热泵一样将低质量的热能抽到具有高焓效比的氢气水平,从而提高了该能源的质量。在这种转换中,由于原则上不产生废热,因此核能可以得到有效利用。

## 6. 核能制氢的优势

在一些电气化无法覆盖的工业应用中,氢气(作为燃料、化学原料、还原剂等)可以发挥价值。本文基于能量形式的转换提出以下观点:核能可以提供制氢所需的热能和(或)电能的一次能源;提供制氢所需的化学反应的温度水平。可以利用核能制氢的方法包括电解、热化学循环和碳氢化合物制氢法。可提供的温度水平取决于反应堆类型,因此每种类型的反应堆必须与合适的制氢方法相结合。

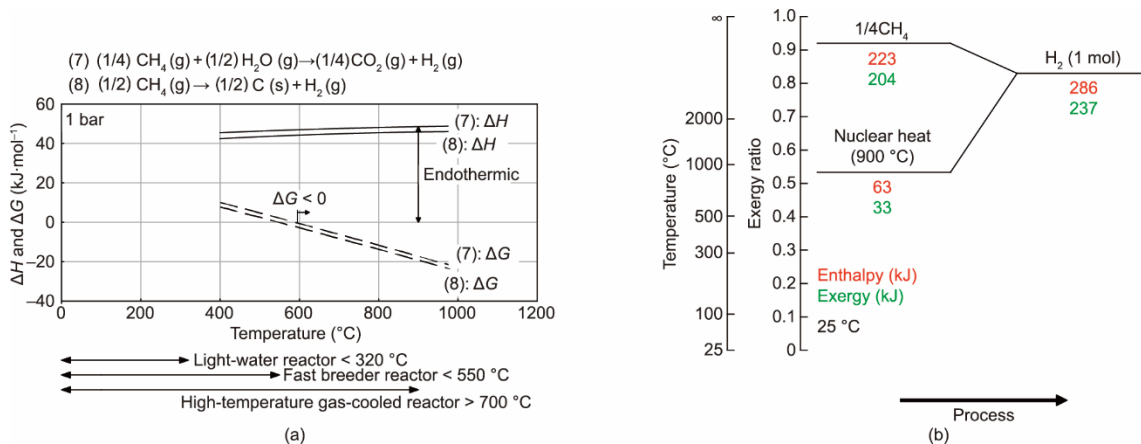


图5. (a) 甲烷制氢反应的 $\Delta H-T$ 和 $\Delta G-T$ 图; (b) 甲烷制氢的能量转换图。

轻水反应堆、快中子增殖反应堆和高温气冷反应堆都可以为电解提供能量。由于相关化学反应进行的温度范围有限，高温气冷反应堆适合作为热化学循环（硫族）以及甲烷重整和热解的热源。此外，由于氢气具有很高的焓效比，因此可以将核电的热质量提高到氢气水平。这样，核能可以通过在制氢过程中发挥作用，为替代化石资源作出贡献。

## References

- [1] International Energy Agency. Net Zero by 2050. A Roadmap for the global energy sector [Internet]. Paris: International Energy Agency; 2021 May [cited 2021 Oct 11]. Available from [https://iea.blob.core.windows.net/assets/beceb956-0dcf-4d73-89fe-1310e3046d68/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector\\_CORR.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/beceb956-0dcf-4d73-89fe-1310e3046d68/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf).
- [2] Binnewies M, Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. 2nd ed. Weinheim: WILEY-VCH; 1999.
- [3] Center for Low Carbon Society Strategy, Japan Science and Technology Agency. SOFC system (Vol.8), evaluations of energy conversion and utilization technologies for hydrogen economy. Report. Tokyo: Center for Low Carbon Society Strategy, Japan Science and Technology Agency; 2021 Jul. Report No.: LCS-FY2020-PP-02. Japanese.
- [4] Yoshida K et al. Exergy kougaku. In: Exergy engineering. Tokyo: Kyoritsushuppan 1999. Japanese.
- [5] The Chemical Society of Japan. Handbook of chemistry, basics. 3rd ed. Tokyo: Maruzen publishing; 1991. Japanese.
- [6] Corgnale C, Gorenssek MB, Summers WA. Review of sulfuric acid decomposition processes for sulfur-based thermochemical hydrogen production cycles. Processes 2020;8(11):1383.
- [7] The Japan Gas Association. Natural gas resources [Intetnet]. Tokyo: The Japan Gas Association; [cited 2021 Aug 6]. Available from: <https://www.gas.or.jp/tokuchoshigen/>. Japanese.