

氯碱工业副产氢在氢燃料电池中的应用前景

Application prospect of chlor-alkali enterprises by-product hydrogen used in hydrogen fuel cells

汪 婧(赤壁市高质量发展研究院,湖北 咸宁 437000)

Wang Jing(Chibi High Quality Development Research Institute,Hubei Xianning 437000)

摘 要: 内容摘要: 本文基于保障我国能源安全大背景下分析了氢能产业发展形势,综述了多种氢气制取途径以及氢燃料电池原料氢的质量要求,并针对氯碱工业副产氢供给氢燃料电池的可行性进行了研究。氯碱工业副产氢对于氢燃料电池的广泛应用有着重要的意义。

关键词: 氢燃料电池;副产氢纯化;氯碱工业

Abstract: This paper analyzes the development situation of the hydrogen industry based on ensuring the energy security of China, summarizes multiple hydrogen production ways and quality requirements for hydrogen fuel cell. The feasibility of supplying hydrogen fuel cell with by-product hydrogen in chlor-alkali industry is studied. The chlor-alkali enterprises by-production hydrogen is of great significance to the wide application of hydrogen fuel cells.

Key words: hydrogen fuel cells; purification of by-product hydrogen; chlor-alkali enterprises

氢能由于燃烧性能好、环保低碳、资源丰富等优势特点,被视为是未来最有发展前景的清洁能源之一,是国家能源体系的重要组成部分。上游能源端氢的制取已成为当前氢能产业链的重要环节之一,寻求价格相对低廉、低碳环保的制氢方式,是推动氢燃料电池规模化应用发展的关键因素。氯碱工业副产氢纯化利用相比于其他制氢方式,具有原料丰富、产品纯度较高、资源利用、减排环保等优势,是中国氢燃料电池产业发展初期和中期的最佳原料氢供给方案之一。

1 氢能产业发展形势

氢能产业横跨电力装备、交通运输、新材料、智能制造等众多领域,是重要的战略性新兴产业,可望对人类未来的生活方式和经济模式产生变革式影响。氢能应用场景日益丰富,可利用氢燃料电池技术应用在汽车、船舶、航空器等领域,减少石油、天然气等一次能源用量,从而减少碳排放量、改善环境污染问题;作为储能载体与光伏、风能等新能源技术结合,能有效弥补新能源波动性、间歇性等技术缺陷,提升可再生能源利用率、保障我国能源安全。迄今,我国许多部委及省市相继出台了多项战略规划与政策支持氢能产业的发展,积极布局氢能产业。

氢燃料电池,通过电化学反应的方式,将氢燃料和氧化剂中的化学能转换为电能的发电装置,不受卡诺循环的限制、能量转化效率高,无运动部件、运行无噪声、维修频率低,还具有动态响应速度快、环保低碳等优势,是发展氢能的最佳技术手段,被视为是未来解决可持续发展问题最具前景的方案之一,在船舶、汽车、储能等领域极具应用潜力。

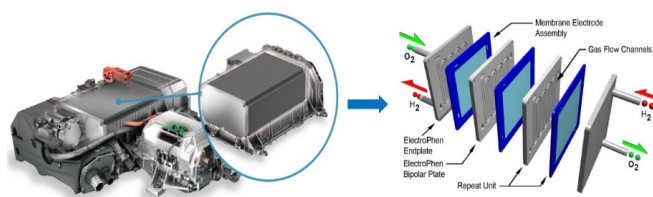


图1 氢燃料电池

1.1 氢能产业市场规模

氢能产业发展迅猛,国内外市场近年来实现快速增长。国家发改委2022年3月23日公布的《氢能产业发展中长期规划(2021-2035年)》提出,到2025年,基本掌握核心技术和制造工艺,燃料电池车辆保有量约5万辆,部署建设一批加氢站,可再生能源制氢量达到10-20万t/a,实现二氧化碳减排100-200万t/a^[1]。

预计到2025年,氢能在中国能源体系中占比约10%,年产值超过10万亿。

1.2 氢能产业链

氢能产业链主要包括上游能源端制氢、中游氢燃料电池关键零部件段和下游应用端三大环节。随着“中国制造”在全世界范围的崛起,膜电极、双极板、电堆等关键零部件已实现高性能、高品质地自主量产,达到世界先进水平;催化剂、质子交换膜、碳布/碳网等零部件经过多年研发沉淀,性能稳步提升,不久将实现工业化生产。上游能源端制氢符合国家战略能源转型需要,下游应用市场需求增长迅速,产业链上下游共同驱动,氢能产业未来发展潜力大。

2 上游能源端制氢

上游能源端制氢是决定氢燃料电池经济性的关键因素之一,受制于制氢技术存在不足、运氢设施的不完善等障碍,我国目前制氢成本困境仍然存在,限制了氢能大规模应用。所以亟需寻求低碳环保、低成本的制氢工艺技术,加速推进氢能大规模发展。

2.1 氢气制取途径

作为世界第一产氢大国,2021年我国氢气产量约3000万t,但目前主要用作工业原料而非能源。目前工业氢气制取技术已经相当成熟,主流氢气制取途径主要有三种:

2.1.1 化石能源制氢

化石能源制氢,主要利用煤、天然气、甲醇等作为原料,是一种传统的制氢方式。工艺技术最为成熟完善,加之其生产成本低约为8~16元/kg,所以是目前国内外主流的制氢方式。但其制氢过程碳排放量高、配套设备复杂,产品中还掺杂少量一氧化碳、二氧化硫等杂质会对氢燃料电池性能造成严重影响,后续需进行多工序处理。

2.1.2 电解水制氢

电解水制氢主要包括三种主流技术:碱性电解水制氢技术(实现工业化应用)、质子交换膜电解水制氢技术(基本成熟)和固体氧化物电解水制氢技术(实验室研发阶段)。电解水制氢工艺生产方式灵活、氢气产品质量高,同时还能获取同样高价值高纯度的氧气。电解水制氢利用电能进行生产,电能费用占较大一部分的生产成本,高达70%以上,按照中国当前的市场电价,制氢成本约为30~40元/kg。现行电解水制氢成本仍然较高,需与未来光伏发电、风电等新能源技术结合,方可降低成本。

2.1.3 副产氢纯化

我国氯碱、炼焦以及化工等行业有大量副产氢资源,副产氢中硫、一氧化碳等杂质含量低,纯化后作为燃料电池原料氢成本约为10~16元/kg^[2],因此是氢燃料电池用氢的较优来源。工业副产氢纯化制氢方式,相较于其他制氢方式,额外新增纯化装置资本投入少,既能有效地节约制氢成本,又能实现对工业废气的回收利用,节能减排适于可持续发展。

现阶段电解水制氢成本居高不下,氢能产业发展初期和中期应以工业副产氢供给为主,未来先进发电技术得以发展补充后将以电解水制氢为主。中国已是世界上最大的工业副产氢国家,所以利用副产氢具有得天独厚的原料优势。

2.2 燃料电池用氢质量要求

表1 国内标准对燃料电池用氢杂质组分含量要求

标准名称	ISO14687: 2019	GB/T37244: 2018 SAEJ2719: 2015	GBIT3634.2 工业高纯氢
氢气纯度 (摩尔分数)	99.97%	99.97%	99.999%
非氢气总量	300μmol/mol	300μmol/mol	10μmol/mol
单类杂质的最大浓度			
水(H ₂ O)	5μmol/mol	5μmol/mol	3μmol/mol
氧(O ₂)	5μmol/mol	5μmol/mol	1μmol/mol
二氧化碳 (CO ₂)	2μmol/mol	2μmol/mol	1μmol/mol
一氧化碳 (CO)	0.2μmol/mol	0.2μmol/mol	1μmol/mol
总硫	0.004μmol/mol (按S1计)	0.004μmol/mol (按H ₂ S计)	/
氨 (NH ₃)	0.1μmol/mol	0.1μmol/mol	/
最大颗粒 物浓度	1mg/kg	1mg/kg	/

氢气中的一氧化碳、二氧化碳、氨气、含硫化合物和颗粒物等杂质会对氢燃料电池的内部构件造成腐蚀,导致电池性能受到影响,并会大幅度降低电池使用寿命。其中,一氧化碳和含硫化合物会导致氢燃料电池含铂催化剂中毒,不可逆吸附导致催化性能严重衰减;氨气会影响质子交换膜的传输能力,大幅度降低电池内部反应速率;二氧化碳和颗粒物超标可能堵塞电解质通路和质子交换膜的孔隙。

目前中国关于氢燃料电池用氢质量标准主要有 ISO14687:2019、SAEJ2719:2015、GB/T37244-2018 和 GB/T3634.2 工业高纯氢,四个标准对各个杂质组分的限值要求基本保持一致,限值要求如表所示。

3 氯碱工业副产氢

氯碱工业指的是利用电解饱和氯化钠溶液,制取主产品氢氧化钠,并副产氯气和氢气的生产过程。主产品氢氧化钠年产量约为 3000 万 t,占全球产能的 40% 以上。每制取 1t 氢氧化钠便会产生大约 278Nm^3 (质量约为 25kg) 的副产氢,考虑损耗氯碱工业副产氢气约为 80 万 $\text{t}^{[1]}$ 。我国氯碱副产氢主要用于生产乙烯基化合物、氯化铵、盐酸等化工产品,但仍有约 20% 直接放空,放空量高达 20 万 t,导致了氢气资源的大量浪费。

3.1 氯碱工业副产氢利用途径

国内目前利用氯碱工业副产氢主要有如下途径:一是参与催化加氢反应,运用于化工品生产中的精细化工合成;二是通过建设发电厂,将氢气作为燃料燃烧,进而通过热能转换产生蒸汽发电;三是通过纯化干燥压缩等后续处理步骤后,对外运输销售压缩氢气;四是用于石油加工行业中的石油加氢裂化过程;五是利用氢气生产氨气,后续合成铵盐作为肥料应用于农业。其中,制氢行业、石油加工行业和精细化工合成行业消耗副产氢占比较大。

3.2 氯碱工业副产氢纯化工艺

氯碱工业副产氢主要含有少量氮气、氧气、水蒸气、氯气、二氧化碳、一氧化碳等杂质,没有上述会严重影响氢燃料电池性能的氨气、含硫化合物等杂质,纯化前氢气纯度可达 99%,但是要满足燃料电池原料氢苛刻的纯度指标要求,氯碱工业副产氢仍需进行后续纯化工艺。

氯碱工业副产氢的纯化工序大致分为以下三个步骤:①除氯;②除氧;③除氮。

首先,副产氢经过淋洗塔,利用硫化钠溶液去除

杂质氯气,经反应后生成氯化钠,可溶于水以除去氯气;

第二步,通过加压、脱水等工序处理后,利用钌触媒催化剂催化副产氢中剩余的氧气,令其与氢气反应生产水;

第三步,经过冷凝器冷却后的气体,利用分子筛在高压工况下吸附副产氢中的氮气,且可实现变压条件下吸附剂再生循环使用;

最终能实现副产氢纯化后纯度达到 99.999%,满足氢燃料电池用氢条件。

3.3 氯碱工业副产氢用于氢燃料电池的可行性

氯碱工业副产氢具有原料丰富、产品纯度较高、资源利用、减排环保等优势,纯化工艺简单、新增改造设备成本低,国内外已有多例供给氢燃料电池发电的项目案例。营创三征(营口)精细化工有限公司,成功实现了氯碱副产氢用于氢燃料电池的商业化运行,已于 2016 年建成全球首套 2MW 氢燃料电站,发电效率超过 80%,副产氢消耗量约为 $1440\text{Nm}^3/\text{h}$,年节约电费近千万元。

大力发展氢能利用中心附近的氯碱工业副产氢,不仅能有效提高氯碱企业的经济效益、有效降低生产成本、增强市场竞争力,还能大力推动氯碱高耗能行业走上造能的转变之路,发挥氢能更高价值。

4 结论与展望

中国氯碱行业产能一直位居世界前茅,但由于产品结构单一,副产氢的利用率较低,造成氢资源严重浪费。氯碱工业副产氢纯化利用相比于其他制氢方式,具有原料丰富、产品纯度较高、资源利用、减排环保等优势,是中国氢燃料电池产业发展初期和中期的最佳原料氢供给方案之一。合理利用氢能有利于环境的保护、避免资源浪费,还能大力支持氢能产业发展,进一步保障我国能源安全。利用氯碱工业副产氢对于氢燃料电池的广泛应用有着重要的意义。

参考文献:

- [1] 白宇,谢文川.绿氢将是我国氢能产业重要发展方向——《氢能产业发展中长期规划(2021-2035 年)》解读[J].中国电业与能源,2022(4):46-49.
- [2] 宋小云,白子为,张高群,等.适于 PEM 燃料电池的工业副产氢气纯化技术及其在电网中的应用前景[J].全球能源互联网,2021.
- [3] 刘思明,石乐.碳中和背景下工业副产氢气能源化利用前景浅析[J].中国煤炭,2021,47(6):4.