

第 1 章 清洁能源概述

能源是推动社会发展和经济进步的重要物质基础,每次能源技术的进步都会带来能源结构的演变和人类社会的进步。18 世纪末期蒸汽机的出现,带来了世界第一次工业革命,煤炭作为蒸汽机的原动力,成为当时的主要能源。20 世纪 40 年代,由于石油的大量开采,石油作为优质能源逐渐取代了煤炭,推动了内燃机、燃气轮机的发展。20 世纪末,世界经济迅速发展,人们逐渐意识到煤炭、石油等化石燃料资源面临短缺的危险,加上人们环境保护意识的加强,促使人们开始努力寻找化石燃料的替代能源——清洁能源,其中包括可再生能源和其他新能源。可再生能源主要包括风能、太阳能和生物质能。新能源指近几年发展的二次能源技术,如燃料电池、新型二次电池。与核能一样,这些都属于清洁能源。

清洁能源、新材料、生物技术和信息技术是当今社会发展最重要、最有潜力的领域,而材料又是新能源、信息技术实现的基础和保证。本书从第 2 章开始主要介绍核能材料、氢能及应用(燃料电池材料)、太阳能应用及太阳电池材料、新型电池材料技术的理论基础、发展现状、存在的热点问题和发展趋势。本章简单论述能源发展趋势,并简要介绍洁净煤技术、材料与能源的关系。

1.1 能源发展趋势

目前世界能源结构呈多元化发展趋势,能源生产和消费走向全球化,在世界范围内实现替代能源的商业化还存在一定距离时,煤炭、石油和天然气在未来的 30~50 年内仍然是主要的能源。近十几年间世界上一次能源增长速度最快的是核能(表 1-1),平均增长率为 5.1%,1997 年占一次能源供应的 7.3%。煤炭消费量从 1979 年的 49.68% 下降到 1997 年的 27%,化石能源中天然气的增长速度最大,年平均增长率为 2.8%,占一次能源消费的 25% 左右。

能源结构变化还表现在能源的应用形态上,信息技术的发展促进了小型分立的可移动电源需求的迅速增长,如新型二次电池在 20 世纪 90 年代后每年销售量达到十几亿只;电动汽车的发展也促进了燃料电池和二次电池等可移动电源的发展。

日益加剧的环境污染和对化石燃料资源枯竭的担忧促使世界总体的一次能源结构将继续向高效、洁净方向发展,提高能源的利用率。

表 1-1 世界一次能源消费构成

年份	消费量/Mt	构成/%				
		煤炭	石油	天然气	水电	核电
1979	6 953	49.68	31.24	12.82	4.24	1.55
1984	6 753.5	30.3	29.5	19.6	6.7	3.9
1989	7 776.9	27.8	38.3	21.3	7.0	5.6
1994	7 984.0	27.2	40.0	23.0	2.5	7.2
1997	8 387.6	27.0	39.9	23.2	2.6	7.3

1.1.1 我国煤炭能源的发展

长期以来我国一次能源消费以煤炭为主，占总消费的 70%左右，1998 年全国煤炭消费量为 12.95 亿 t,大部分用于直接燃烧,而且由于燃煤设备落后,煤炭质量低下，煤炭利用效率只有 30%。1999 年全国 SO₂ 排放总量为 1 857 万 t,烟尘排放量 1 159 万 t,其中 75% 以上与燃煤污染有关,大多数城市如北京、沈阳、太原等大气污染水平居世界前列。当今,我国的 CO₂ 排放量居世界第二位。过度开采煤矿带来严重的耕地损失、水源污染；煤炭的长途运输给交通和经济造成极大压力。表 1-2 给出了我国历年能源消费总量和构成情况。

表 1-2 我国历年能源消费总量和构成

年份	消费量 /Mt	构成/%			
		煤炭	石油	天然气	水电
1980	602.75	72.2	20.7	3.1	4.0
1985	766.82	75.8	17.1	2.2	4.9
1990	987.03	76.2	16.6	2.1	5.1
1995	1 311.76	74.6	17.5	1.8	6.1
1996	1 389.48	74.6	18.0	1.8	5.5
1997	1 381.73	71.5	20.4	1.7	6.2
1998	1 360.00	71.6	19.8	2.1	6.5

低效率消费煤已经成为我国经济可持续发展和社会进步的严重阻碍，这已成为人们的共识。因此，在相当长的时间内能源以煤为主的格局还难以改变的情况下，必须大力发展以高效洁净利用为宗旨的洁净煤技术。洁净煤技术是在煤炭开发和利用中减少污染、提高效率的煤炭加工、转化、燃料和污染控制等新

技术,主要包括煤炭烟气脱硫技术(等离子脱硫、辐射脱硫等)、煤炭加工处理技术(提质降硫的洗选技术、提高燃料效率的水煤浆技术和固硫技术等)、提高燃料程度的洁净燃烧与发电技术(如循环流化床锅炉)、煤炭液化气化技术(制备液体燃料和气体燃料)、煤矿区的煤层气开发利用技术、粉煤灰有效利用技术(在建材领域中应用)。

发展洁净煤技术有利于提高煤炭利用效率,减小粉尘和 SO_2 污染。如采用先进的洗选技术,可以降低原煤灰分的 50% ~ 80%,脱除黄铁矿硫 60% ~ 85%,并大幅度降低煤炭的无效运输。对煤实施固硫技术,可使 SO_2 排放减少 30% ~ 40%,使烟尘排放减少 70%,燃烧效率提高 10% ~ 20%。燃烧水煤浆的效率达到 90% 左右,排放的 SO_2 和烟尘低于国家排放标准。

循环流化床锅炉燃烧劣质煤的效率达到 85%,炉内脱硫率可达 85%。采用煤的液化气化技术,可以将煤转化为清洁的二次燃料,转化过程脱除硫、灰等有害物质。而燃烧后的烟气脱硫技术,脱硫率达到 90% 以上。

另外,洁净煤技术具有节能的作用,通过该方式的节能可有效地减少了温室气体 CO_2 的排放。

我国石油和天然气资源短缺,石油进口量逐年加大,石油安全问题成为能源安全的主要问题。因此,从能源战略和安全角度看,发展洁净煤技术,在很大程度上可以缓解石油、天然气的供应不足。

1.1.2 未来我国能源发展

洁净煤技术是我国现阶段清洁能源新技术的重点领域。经济的迅速发展,必然伴随着能源消费量的增加,预计到 2050 年我国的一次能源需求量将达到 50 亿 t 标准煤,届时可获得的煤炭、石油、天然气和水电等总计能源相当于 30 亿 t 标准煤,20 亿 t 标准煤的缺口将从以下几个方面来填补:

(1) 部分依靠进口石油和天然气,但这里存在国际市场不确定性和能源安全无法得到根本保障;

(2) 发展可再生能源和新能源,如风能、太阳能和生物质能等,但这些能源也只能提供相当于 4 ~ 5 亿 t 标准煤,适合作为小型补充能源、边远地区生活用能源等。

(3) 大规模发展核能。核能发展 50 多年的经验表明,核能是最有希望能大规模替代化石能源的一次能源。

我国长期的能源发展战略将是以煤为主的多元化并存的清洁能源体系,核能、太阳能、生物质能、风能等是重要的组成部分。

1.2 材料与能源

能源技术的进步一方面依靠新的原理、新的技术来改善旧的系统和发展新的能源系统,另一方面更依靠新材料的开发应用。材料不仅影响能源系统的性能、效率、寿命、安全性,还对系统的成本起着重要作用。能源材料发展除了兼顾这些性能外,还要考虑材料本身的资源问题和环境问题。

1.2.1 材料对能源的影响

材料的组成、结构影响能源的转化效率,如半导体材料是决定太阳能电池光电转化效率的关键,二次电池电极材料的容量影响电池的容量,固体氧化物燃料电池电解质的离子导电率、电极电子导电率等是决定电池性能的关键。

材料加工制作、材料成本直接影响能源系统的成本,质子膜燃料电池的高价格来源于昂贵的聚合物和 Pt 催化剂材料;管式固体氧化物燃料电池由于管结构制作困难,造成电池成本高、开发困难。平板式固体氧化物燃料电池对双极连接板材料要求苛刻,连接板材料及加工成本占电池成本的 80%,降低电池成本的关键因素是开发低成本连接材料。Co 元素在二次电池中的应用提高了电池成本,因此,二次电池材料的一个重要发展方向是用 Mn、Si 等元素替代高价格的稀有金属。

提高能源材料使用寿命的同时,也相应地提高能源系统的寿命。核能源对材料主要的要求是提高材料的耐腐蚀性能、抗辐照性能、阻挡裂变产物能力,从而提高反应堆的安全性能。

1.2.2 能源材料的种类

与能源的开发、运输、转换、储存和利用相关的材料都属于能源材料,能源材料的种类繁多,表 1-3 给出部分能源材料的种类及应用。

能源技术的发展越来越需要耐高温、抗氧化、高强度、高耐磨性的材料,在常规能源系统装置中使用,可以提高系统的性能和寿命,在反应堆中应用还需要具有高的抗辐照性能和抗腐蚀性能,提高反应堆的安全。按组成分有合金、氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、硅化物以及氮化物陶瓷。

对红外光谱具有高发射率的材料在节能方面将起很大作用。热量传输有三种形式,传导、对流和辐射。传导和对流需要依靠介质实现,介质造成较大的热损失,造成热量利用效率低。辐射传热速度与光速相同,气体对热量的吸收较少,可以提高热的利用率。最近几年的研究表明,窑炉、炼钢熔炉、电阻炉发热体表面和内衬涂覆高发射率材料层(实现红外加热)后,节能效果十分显著。

表 1-3 部分能源材料的种类及应用

材料种类	应用场所	材料实例
高温材料	热机、核反应堆、高温固体氧化 物燃料电池	高温合金, SiC, ZrC, 陶瓷型核 燃料
超硬耐磨材料	采矿挖掘	碳化物陶瓷、金刚石
绝缘材料	电缆、绝缘壁	高压绝缘陶瓷及新型电容器
绝热保温材料	供热管道、锅炉、建筑、流化 床、电炉	玻璃棉、硅酸铝陶瓷纤维毡、泡 沫塑料、透明绝热材料
冷却材料	高温炉、核反应堆	气体、水、液态金属
导电材料(包括离 子、电子导电)	燃料电池、二次电池、导线	高温高导电体、超导材料
红外辐射材料	窑炉、红外加热炉、电阻炉、热 沉	红外光高发射率材料(碳化物、 复合碳纤维等导电型红外辐射 材料)
磁性材料	发电设备、电动车	高磁能积材料、高导磁材料
电热材料	发热体	炭、W、Mo、SiC
储氢材料	Ni/MH 电池、燃料电池	储氢合金、炭、碳纳米管
光伏材料	太阳能电池	单晶、多晶硅、化合物半导体
光谱选择吸收材 料	太阳能利用技术、建筑节能技 术	无机、有机、半导体薄膜和涂层
核材料	核反应堆	核燃料、慢化剂、包壳、控制材料 等

绝热材料的应用领域很广,高温下使用的目的是减少热量损失, 0°C 以下使用则是为了保冷。绝热材料有无机和有机两种,无机材料包括硅藻土、矿棉、膨胀珍珠岩、泡沫玻璃、多孔硅酸镁或硅酸钙、硅酸铝纤维等,后者有聚氨酯、泡沫塑料制品、透明绝热材料等。透明绝热材料代表性的基体材料是聚四氟乙烯、聚碳酸酯,它具有蜂窝状结构,导热方向具有单方向性,而且热量传输靠辐射和传导进行,对流被抑制。由于具有对光透明的特性,有望在建筑节能、太阳能利用、汽车节能等领域得到广泛应用。无机透明绝热材料应用还有待于进一步研究和完善。

磁性材料大体上分为两类:一是铁磁有序的金属磁性材料;二是绝大多数为亚铁磁有序、具有半导体导电性能的非金属磁性材料。20 世纪 50 年代以前,金属磁性材料占绝对优势,50 年代以后,非金属磁性材料发展成为磁性材料的主流,除电力工业用的高饱和磁化强度 FeSi 合金外,铁氧体几乎应用于各

个领域。而 20 世纪 90 年代后,金属磁性材料又以新的面貌出现,3d (4f, 4d, 5d, 5f)合金与化合物、非晶、纳米微晶磁性材料重新占据主流,其性能远超越铁氧体。纳米磁性材料将成为新的功能材料。

磁性材料除在常规的发电机上应用外,在汽车和电动车领域也有大量的应用。为了提高汽油的燃烧效率,减少尾气中污染气体含量,国际上大多汽车发动机采用电磁控燃料多点喷射技术,其中电磁控喷射阀使用磁性材料。电动汽车的发展需要开发高质量的电机。要想获得高质量的车用电机,优质的磁性材料如低铁损的铁心和高磁能积的永磁材料是不可缺少的。从能源角度考虑,磁性材料控制构件具有体积小、重量轻的优点,因此使用磁性控制可以减少汽车的耗油量。

磁性材料另一个重要应用领域是磁致冷,原理是利用自旋系统磁熵变化(磁热效应)来致冷,与气体压缩(膨胀)产生的吸热(放热)相似。与通常的压缩气体制冷方式相比,它具有效率高、节能、噪音小、体积小、无污染等优点。磁致冷发展的总趋势是由低温向高温发展。20 世纪 90 年代用磁性铁离子取代部分非磁性镧离子,由于铁离子与钆离子之间存在超交换作用,使局域磁矩有序化,构成磁性的纳米团簇,得到在 20 K 温区最佳的磁致冷材料。近年来,由于氟里昂气体制冷剂的禁用,室温磁致冷成为国际前沿研究课题。尽管目前室温磁致冷离实际应用还有一定的距离,但它正一步步走向实用化。室温磁致冷如能实现,将会产生巨大的经济效益。

1.3 能源材料与环境

人口膨胀、资源短缺和环境恶化是当今人类社会面临的三大问题,走可持续发展的道路成为全世界的共识和未来发展的战略目标。材料是人类文明的物质基础,又是造成资源、能源过度消耗、环境恶化的主要原因之一。为了保护环境,材料产业的发展必须走与资源、能源和环境相协调的道路,因而出现了“环境材料”(ECO-Materials(Environmentally conscious materials))。

对传统的材料研究、开发与生产只是片面地追求良好的使用性能,而忽视了材料在生产、使用和废弃过程中需要消耗大量的能源和资源,忽视这一过程对环境的危害。环境材料是指同时具有良好的使用性能和优良的环境协调性或者能改善环境的材料。环境材料的环境协调性的含义是对资源和能源消耗少,对环境污染少和循环再生利用率高。

材料与环境联系的途径主要有资源、能源和废弃物。环境材料的开发思路就是综合考虑这三方面的关系,把材料纳入环境系统中,在满足材料使用性能的

前提下,减少资源、能源的浪费,减少材料在整个生命周期对环境的破坏和污染,保证废弃物的循环利用。近年来,国际上对环境材料开展了广泛的研究,自1993年起每两年召开一次环境材料国际会议,探讨材料与地球环境协调问题,除了在理论和设计上做了大量工作外,对环境材料本身的开发研究也取得重要进展。环境材料领域总体包括四个方面研究内容:① LCA 理论方法及软件开发;②应用 LCA 对产品进行设计和对材料进行评价;③与环境协调的材料技术开发;④改善或治理环境污染的材料技术研究。

1.3.1 LCA 理论方法及应用

评价环境材料的指标是 LCA (Life cycle Analysis ,环境负荷评价),它是对材料从生产、使用、废弃和再生循环的整个寿命周期的环境负荷进行评价,做到既不损害材料特性,又不增加环境负荷,力求二者平衡。应用 LCA 对产品进行环境协调性设计和对材料进行评价,是环境材料研究的重要内容,这方面内容在多次国际环境材料会议和国内外文献报道的较多。

1.3.2 与环境协调的材料技术开发思路

自然资源的枯竭主要有两个原因,一是过度开采,二是资源回收利用率低。因此,环境材料开发研究要坚持尽量减少自然资源采掘量并持续提供高性能的再生循环材料的原则。对不同的工程材料,开发思路有所不同。金属材料的应用在 21 世纪仍将占主导地位,环境材料问题的提出将对金属材料现有的理论、方法引入新的思考。日本钢铁工业在这方面开始采取一系列措施,以提高钢铁产品与环境的相容性。金属类环境材料发展的思路主要是减少冶炼加工过程中有害气体的排放和减少能源的消耗,提高金属材料的循环再生能力和达到零废弃。与金属材料相比,无机非金属材料很难再生、循环使用,制备无机非金属材料能耗较大,因此无机非金属材料的环境协调性设计主要以降低能耗和大幅度提高产品的使用寿命为出发点;有机高分子材料的原料主要来自石油化工,近 30 年来,高分子材料发展速度十分迅猛,应用范围越来越广。在整个寿命周期内,高分子材料伴随着化学物质的使用、气体的排放,尤其是废弃材料,严重污染河流、土壤和空气,威胁人类的生存环境。高分子材料在现在社会物质文明中扮演着重要角色,要实现经济可持续发展,环境协调性高分子材料发展之路重点是减少对石油化工原料的消耗和高分子材料的再生循环,提高可降解性。

建筑材料在国民经济中占有重要地位。在它的寿命周期的各个环节中,都与能源、环境有着密切的关系。建筑材料很容易对人类的生存环境、健康造成损害和威胁。开发新型生态建材,为人类创造健康、舒适、美观的生活与工作空间是时代的需要。我国建筑材料目前存在的问题是:以水泥、粘土砖等低档次

产品为主，资源和能源消耗过度，环境污染严重；建筑废料、废弃混凝土等数量巨大，还缺乏再生利用的有效途径；多功能建材少；室内装饰材料释放对人体有害的毒气，放射性大。因此，生态建材的开发思路如下。

(1) 采用新工艺，减低水泥烧成工艺的能量消耗，并延长混凝土的使用寿命，降低环境负荷。

(2) 充分利用煤渣、矿渣、火山灰、垃圾焚烧灰及废弃建材等废弃物作为主要原料，制备水泥或混凝土。

(3) 将太阳能技术与建筑结合起来，依靠太阳能取暖和制冷。

(4) 制备多功能混凝土，如多孔轻质、吸收电磁波、透水性混凝土等，降低环境负荷。多孔混凝土具有吸音、蓄热、吸附气体等特性；透水性混凝土主要用于广场、轻型车道、网球场、停车场等路面铺设，可以使雨水及时渗入地下，不仅有利于交通安全，而且由于增大地表水量，可以消除城市热岛现象，保护生态环境，同时还可以在透水性混凝土表面进行绿化，用于河川护堤的绿化。日本、法国、美国等透水性混凝土已得到实际应用。

在装饰材料上，利用水性涂料、粉末涂料代替有机溶剂涂料，减少有毒气体的挥发；应用辐照固化技术减少有机物的排放和节能。同时开发抗菌、蓄热等多功能涂料。

图 1-1 是环境材料通用的发展思路，指导思想是将材料与环境、能源构成一个系统进行考虑，同时把金属材料、硅酸盐材料、高分子材料组成一个整体来考虑，做到减少对资源、能源消耗，减小环境污染。

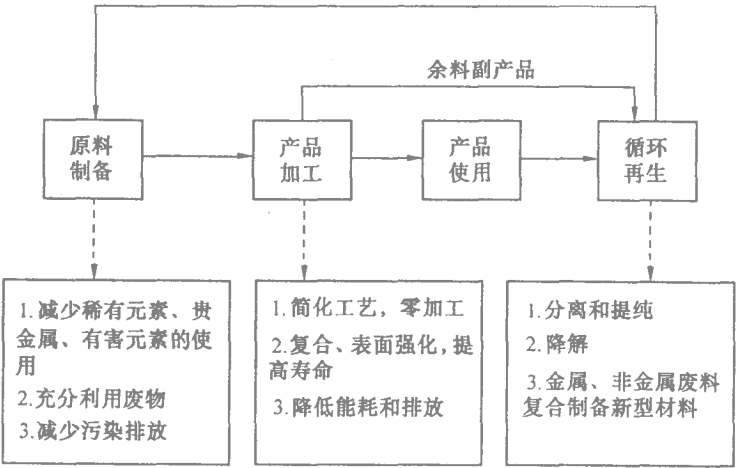


图 1-1 环境材料开发思路

从上述介绍分析看出，将金属、陶瓷、有机高分子材料与建筑材料结合起

来,充分利用废弃材料开发新型生态建材,如图 1-2 所示,是环境材料发展的一个重要思路 and 方向。

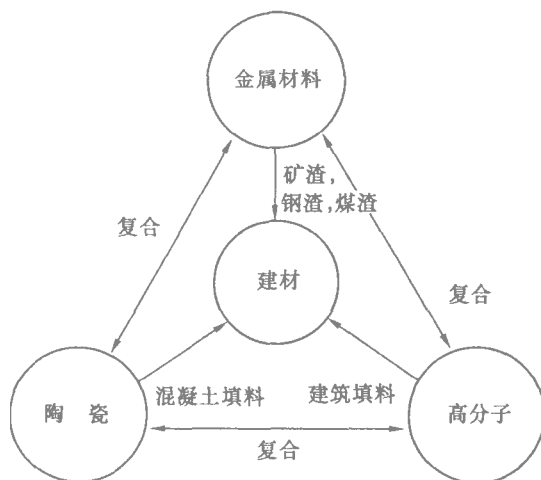


图 1-2 建材与工程材料关系

降低能耗的材料事例：在微电子封装技术中，基板的导体布线材料使用 Au、Ag-Pd 等高电性能的金属，为减少贵金属使用，用电阻率低的 Cu 代替 Au 和 Ag-Pd。形成 Cu 布线通常的工艺是化学气相沉积技术，通常 H_2 与 $CuCl_2$ 反应，在基板沉积 Cu 膜，反应温度在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右；为了降低温度减少能耗，人们开发研究新型前驱体铜有机化合物，沉积温度小于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；新研究开发的选择化学气相沉积制备 Cu 线条图形技术，免去刻蚀 Cu 线条的复杂工艺，简化工艺流程，节约大量能源。

固体废物高附加值利用事例：冶金钢铁行业产生的废料主要有炉渣、钢铁屑、氧化皮、粉尘和粉煤灰等，其中含大量 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 等，因此可以利用废渣制备陶瓷材料、代替水泥的凝石材料、填加到混凝土中得到高强度混凝土、提纯出空心微球和活性矿物质制备出高性能吸附材料及用于污水和污染气体的处理等。

1.3.3 环境污染控制材料

环境污染控制材料主要包括环境净化材料、环境修复材料、环境替代材料等。环境净化材料包括大气、水污染控制及吸收噪音、电磁波等材料。如利用活性多孔材料吸附 SO_2 、粉尘等，催化转化材料将汽车尾气的氮氧化合物还原为 N_2 和 CO 氧化为 CO_2 以及催化转化处理染料毒物等。

环境替代材料常见的是无氟制冷剂代替氯氟烃化合物 CFC，替代石棉的保温和密封材料，如木材陶瓷、膨胀石墨 微电子行业的 Sn-Pb 焊料替代材料 Sn-

Zn 焊料以及导电胶等,减少 Pb 的用量。目前在 Pb 的使用中,微电子行业用量 (Sn-Pb 焊料)仅次于蓄电池。废弃的电路板很难回收再利用,对环境产生严重的 Pb 污染,日本以及欧洲一些国家承诺在 2005 年以后电子行业不再使用含 Pb 的焊料。

1.3.4 智能环境材料

智能材料是对环境条件可感知、可响应、并能自适应、自执行的材料。它是受仿生学的启发,并根据集成电路原理开发的材料。例如,船舰底部的钢铁材料防腐用高吸淡水微囊,利用海洋微生物的嗜淡水而停止繁殖的特性可以达到防污的目的,避免使用毒药造成海洋污染 房屋内墙使用高吸水聚合物材料,根据室内干燥程度自动吸收和放出水气,达到调节湿度的目的;农作物使用农药控制释放微球,既保证了绿色食品,又可达到消灭害虫的目的。

智能材料由于具有独特的其他材料无法达到的功能,在改善保护生态环境中将有着广阔的应用前景。

1.3.5 清洁能源技术与材料

目前我国依靠化石原料进行发电还占有很大比例,产生大量的 CO_2 和 SO_2 ,不仅造成极大的资源浪费,同时也造成环境恶化。煤炭资源限制和环境问题的提出,给清洁能源的发展带来契机,清洁能源包括新型与环境友好的电池、太阳能电池、燃料电池、风能、生物质、氢能和核能等。

为了扩大核能的应用,人们致力反应堆安全性的提高和核废料的后处理,采用先进的燃料循环和分离嬗变技术,减小核废料的存放量,对长寿命的放射性产物进行嬗变。在反应堆燃料元件上,开发全陶瓷包覆型燃料元件、混合燃料元件以及惰性基体燃料元件等,进一步降低使用过的乏燃料的放射性,提高阻挡裂变产物释放的能力。这些内容将在本书的后续内容中相继介绍。二次电池主要使用无 Pb、无 Cd、少 Co 或无 Co 等绿色环保材料,在本书的电池材料中将详细介绍这些环保电池材料;太阳能电池存在的问题是电池转换效率低,因此研究热点是开发新型材料,提高转换效率。利用氢能的关键技术是氢的制备和贮氢材料的研制,利用太阳能分解水制氢已引起人们极大的兴趣。

1.3.6 清洁能源材料的再生循环

清洁能源技术可以减少环境污染,提高资源利用率,清洁能源材料本身也需要考虑再生循环利用问题。在金属氢化物镍电池 (Ni/MH) 和锂离子电池 (LIB) 的生产和使用量迅速增长的同时,人们也将面临大量废弃的二次电池处理问题和材料回收问题。首先,废弃物中含有可能对环境危害的元素 Ni、V、Cr 等元素,必须限制排放 其次,废弃材料中含有 Co、稀土等价格昂贵的金属元素,回收利用可以节省资源。新型二次电池材料的再生利用是电池材料研究的

一个重要课题。目前对 Ni/MH 电池材料的再生利用技术研究较为成熟，主要有三种典型的处理工艺。

(1) 火法冶金处理：该工艺的目标是回收得到 Ni-Fe 合金。废旧 Ni/MH 电池经机械解体后洗涤除去 KOH 电解质，分离出有机物后经高温熔炼，获得 Ni-Fe 合金。

(2) 湿法冶金处理：该工艺的目标是回收多种金属元素。电池经解体、洗涤、分选后，碾碎成颗粒物质，先经过重力和磁力分选，得到含 Fe 物质，所剩活性物质溶解到酸液中，使金属溶于酸液，添加 NaOH 使除 Co、Ni 以外的金属以氢氧化物沉淀形式析出，最后用电解沉积方法得到 Co、Ni 元素。

(3) 大型动力电池材料的冶金回收工艺：该工艺是根据大型动力电池的正、负极等构件比较容易分离的特点制定的。处理时根据不同构件的材料特性分别进行处理，如负极采用磁力分选、精炼等提出 Fe 和储氢合金；正极采用湿法化学处理，最后电解沉积得到 Co、Ni 金属。

环境材料是一门新兴的交叉学科，随着人们对生存环境和条件的日益重视，开发研究与环境协调的新材料、新工艺将成为本世纪材料科学与技术发展的主导方向。能源材料与环境材料是紧密联系的，发展清洁能源技术，开发清洁能源材料是经济发展和环境保护的需要。

第2章 核能与核能材料

为了保护环境,保障人类的健康,未来的能源需要走“可持续发展 and 无害于环境”之路,这已经成为当今世界各国的共识。核能是可持续发展的清洁能源已经被公认为是一种惟一能够大规模取代常规能源的替代能源。核能被列入我国能源政策之中,我国的核电事业有广阔的发展前景,它将是我国实现国民经济发展战略目标所需能源的重要支柱之一。

经过 50 余年的核能利用和发展,世界上已有 448 座核电机组在运行,核电站装机容量达到 368.4 GW。表 2-1 为现有反应堆的分类,表 2-2 为截止到 1991 年 3 月,核电在主要国家电力总供电量中所占的百分比

表 2-1 现有反应堆的分类(截至 1998 年初)

堆型	运行数量	功率 / MW	占总功率的份额 / %
压水堆	251	235 080	63.81
沸水堆	95	82 920	22.51
重水堆	34	19 555	5.31
水-石墨堆	14	14 600	3.96
气冷堆	35	13 116	3.56
快中子堆	7	2 547	0.69
其他堆	12	590	0.16
合计	448	368 408	100

表 2-2 主要核国家或地区核电占总供电容量的百分比

国家或地区	核电份额/%	国家或地区	核电份额/%	国家或地区	核电份额 / %
立陶宛	87	瑞士	38	美国	14
法国	80	保加利亚	37	加拿大	13
比利时	58.9	西班牙	36	俄罗斯	13
斯洛伐克	54	中国台湾	34	荷兰	5
匈牙利	43	乌克兰	30	南非	4.5
瑞典	42	芬兰	29	中国	0.89
韩国	40	德国	26	哈萨克斯坦	0.5
日本	39.6	英国	17	巴西	0.2

我国能源体系的特点是以燃煤为主, 约占一次能源消耗量的 70%。据有关专家预测, 到本世纪中叶, 煤、气等常规能源将不能满足我国快速发展的经济对能源的需求, 其缺口在很大程度上依靠核能来补充。从环境的角度看, 煤和石油的燃烧, 造成严重的环境污染, 我国许多城市污染物浓度达到世界前列。核能是清洁能源, 核电站运行不排出 CO_2 、 SO_2 及粉尘。统计结果表明, 法国因电力供应主要依靠核能, 其 CO_2 排放量只有周围邻国的 15% 左右。

我国民用核动力事业起步较晚, 1992 年第一座核电站秦山 1 期 300 MW 核电站投产, 接着广东大亚湾 1 号和 2 号核电站分别于 1993 年和 1994 年投入运行, 功率各为 900 MW。秦山 3 期 1 号机组于 2002 年 11 月并网发电, 是我国首座重水堆核电站。广东岭澳核电站和江苏田湾核电站已动工修建。我国规划到 2015 年, 核电功率占到我国总电力容量的 4% 左右。

核动力发展必须解决的两个重要问题——提高反应堆的安全性和改善其经济性, 要解决这两个问题, 一是从设计和管理上解决, 研究发展固有安全性好、非能动反应堆, 二是提高反应堆材料性能。

先进核动力反应堆主要指先进型压水堆、先进型沸水堆、非能动简化型沸水堆、供热反应堆、模块式高温气冷堆、快中子反应堆、聚变反应堆、聚变-裂变反应堆和加速器驱动清洁核能系统(又称能量放大器)等。其中先进压水、沸水、非能动沸水堆是对原来普通水堆的改进和发展, 提高了安全性。本章主要讲述先进核动力反应堆的材料问题、研究内容和发展趋势。2.1 节主要讲述先进热中子反应堆材料; 2.2 节讲述快中子反应堆材料问题; 2.3 节介绍先进燃料循环及材料; 2.4 节介绍聚变堆材料及氚增殖材料。

2.1 先进热中子反应堆材料

先进热中子反应堆包括先进压水堆、先进沸水堆、非能动简化型沸水堆、低温供热堆和高温气冷堆等。低温供热堆的主要目的是供热, 而压水堆、沸水堆则是将核能转化为热能, 最后把热能转化为电能输送出去。图 2-1 和图 2-2 分别为压水堆和沸水堆系统示意图。表 2-3 总结了几种反应堆的特点。

目前世界上的动力反应堆, 绝大部分是轻水堆(LWR), 而 LWR 中又以压水反应堆(占核电总功率的 64%)和沸水反应堆(占核电总功率的 23%)为主, 因此本章着重讨论 LWR 的材料问题, 并单独介绍高温气冷堆材料。LWR 材料主要包括核燃料、包壳、慢化材料和反射层材料、冷却剂、控制材料、压力容器材料和管道材料以及屏蔽材料。本章只介绍燃料、包壳材料、冷却材料、慢化材料和控制材料。首先介绍几个基本概念和基础理论。

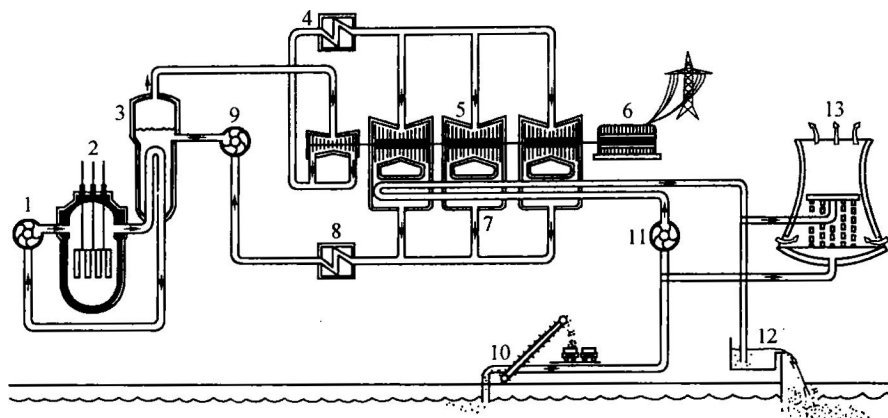
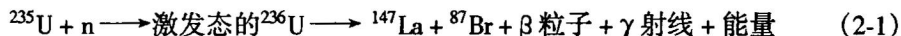


图 2-1 压水堆系统示意图

1—冷却剂主泵;2—压水堆;3—蒸汽发生器;4—汽水分离器和再热器;5—汽轮机;6—发电机;7—冷凝器;8—预热器;9—给水泵;10—冷却水纯化系统;11—冷却水泵;12—溢流池;13—冷却塔

核裂变 天然铀内 ^{238}U 和 ^{235}U (仅占0.7%)两种同位素可以与快中子发生裂变,但只有 ^{235}U 可以被热中子裂变,其中的一个裂变反应式为



式中, n 为中子, La 和 Br 为裂变产物(FP)。

中子轰击 ^{235}U , ^{235}U 的核可能裂变成2个中等质量的原子核,并放出 δ 个快中子(热中子裂变放出2.5个快中子),这些中子进一步轰击其他铀核,维持链式反应。可控地维持这种链式反应的装置就是核反应堆。而对于铀的同位素中数量最多的 ^{238}U 需要在能量1 MeV以上的快中子轰击才能使它裂变,快中子与 ^{238}U 核碰撞时,速度会减慢到“共振能量区”,处于这种能量的中子会被 ^{238}U 俘获,而不参与链式反应过程,因此天然铀块中不可能建立一种原子核裂变及中子数量均随时间成指数增长的链式裂变反应。 ^{238}U 俘获中子后生成的 ^{239}Pu , ^{232}Th 吸收中子后生成的 ^{233}U , ^{239}Pu 和 ^{233}U 与 ^{235}U 具有同样的易裂变性,称为人工的核素。例如在中子作用下 ^{239}Pu 的裂变过程为



其中部分 ^{241}Pu 转变为 ^{242}Pu 。

早期美国芝加哥冶金实验室探索天然铀产生链式反应的目的,是为生产原子弹所需的 ^{239}Pu 。

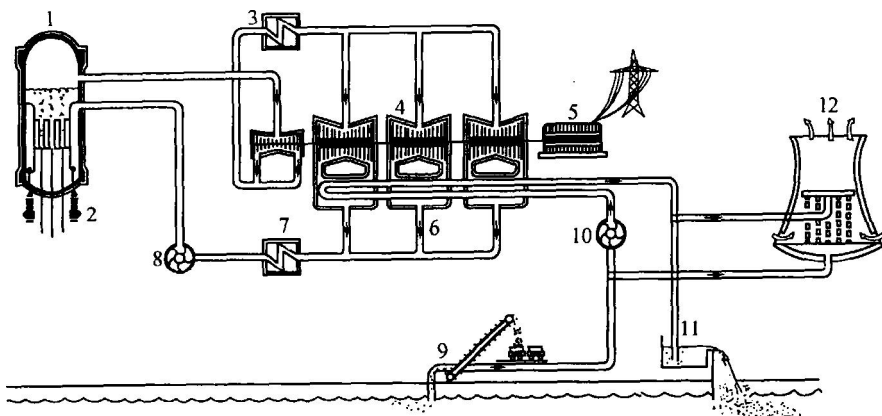


图 2-2 沸水堆系统示意图

1—沸水堆；2—再循环泵；3—蒸汽发生器；4—汽轮机；5—发电机；6—冷凝器；7—预热器；8—给水泵；9—冷却水纯化系统；10—冷却水泵；11—溢流池；12—冷却塔

表 2-3 先进热中子反应堆的特点

堆型	燃料组件的主要改进	反应堆特点
先进压水堆	1. 降低堆心比功率,堆心扩大,热容量增大,提高堆心抗事故能力 2. 堆心下移,冷却剂进出口在堆心上部,减小失水事故后果 3. 燃料包壳厚度加大 4. 增设不锈钢反射层	压水堆的运行经验丰富,生产技术成熟,经济性好。改进后,先进的压水堆的安全性得到提高,增加了运行周期和可靠性
先进沸水堆	1. 元件棒上段燃料的加浓度比下段高,有利于功率均匀 2. 燃料中加入可燃毒物,降低功率峰 3. 包壳内壁加纯 Zr 衬管,外套 Zr-2 管	反应堆直接产生蒸汽供给汽轮机发电,取消蒸汽发生器,提高系统安全性和经济性;堆内工作压力低;自然循环能力强
非能动简化沸水堆	燃料元件与先进沸水堆相同,也可以与普通沸水堆相同	冷却剂全功率自然循环,利用密度差压头,取消主泵,依靠重力等自然规律处理事故,保证安全
低温供热堆	燃料组件与压水堆相同	反应堆工作温度和压力低,能量以热量的形式供应,热水温度在 130℃/70℃ 左右
高温气冷堆	燃料元件最小组元是全陶瓷型包覆燃料颗粒	冷却剂为氦气,石墨为慢化剂;出口温度高,固有安全性好

转换和增殖利用易裂变物质 ^{239}Pu 和 ^{233}U 可以增大核能资源。将不易裂变物质 ^{238}U 和 ^{232}Th 转变成易裂变物质 ^{239}Pu 和 ^{233}U 的过程称为转换。转换反应为



转换比（也称增殖比）= 产生易裂变物质数量 / 消耗掉的易裂变物质数量

转换比大于 1 的过程称为增殖。要实现增殖，裂变产生的中子数量必须大于 2，其中 1 个中子用于维持链式反应，剩下的 1 个以上中子用于增殖。

裂变产物核燃料经过中子辐照，将产生 30 种以上的反应，可以确定的一级裂变产物(FP)就有 60 多种，如 Sr, Ag, Pd, Cs, Ba, La, Te, Sm, Pm, Nd, I, Kr, Xe 等。裂变产物含有多余的中子，经过一系列的 β 衰变，最后形成稳定的原子核。例如 ^{135}Te 的衰变过程为



裂变产物行为研究是研究核材料和反应堆最重要的内容之一。这是由于①反应堆运行时燃料元件不断积累 FP，要严格防止 FP 的泄漏② FP 衰变时伴随大量热量的放出，停堆后要继续冷却堆心；③辐照后燃料中 FP 具有强放射性，给运输和处理等带来极大不便；④ FP（气体或固体）存在于燃料元件内破坏元件性能，如降低热导率在燃料元件内产生内压，使元件包壳肿胀变形，甚至破裂；而裂变产物腐蚀包壳，造成包壳破损；⑤部分裂变产物中子反应截面大，从而影响反应堆的反应性和中子效益。

浓缩提高放射性同位素的天然浓度称为浓缩。铀的浓缩就是提高 ^{235}U 的浓度。浓缩的工艺包括气体扩散法和离心分离法。

浓缩度 $\gamma = \text{可裂变原子数} / \text{总的重金属原子数}$

燃耗核燃料单位体积裂变速率可以表示为

$$v = \gamma N_f \sigma_f \varphi \quad (2-7)$$

其中， γ 为浓缩度； σ_f 为易裂变原子反应截面； φ 为中子通量； N_f 为重金属原子密度。

对 97% 理论密度 (10.98 g/cm^3) 的 UO_2 ，铀原子密度为

$$N_f / \text{原子} \cdot \text{cm}^{-3} = 0.97 \times 10.98 \times N_A / M = 2.37 \times 10^{22} \quad (2-8)$$

式中， M 为 UO_2 相对分子质量 (270)； N_A 为阿伏加德罗常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。

在辐照期间内，燃料所受的辐照有三种常用的度量单位：

(1) 裂变密度,由下式给出

$$F = v t \text{ 裂变/cm}^3 \quad (2-9)$$

如果中子通量随时间而变化,那么 F 是 v 的积分。

(2) 原子份额燃耗,它的定义为

$$\beta = \text{裂变数/最初的重金属原子数} \quad (2-10)$$

β 也称为 FIMA, 相对于每一个最初的重金属原子的裂变数, 已裂变的原子份额也可以表示为

$$\beta = F/N_f^0 \quad (2-11)$$

其中, N_f^0 是燃料中最初的重金属原子密度, 若增殖比等于 1, 那么式(2-7)中的 γN_f 可以近似地表示为 γN_f^0 , 因此式(2-11)可以写成

$$\beta/\% = \gamma \sigma_f \phi t \quad (2-12)$$

每个重金属原子裂变后产生两个裂变碎片, 所以, 如果反应堆的燃耗达到 10%, 那么燃料中大约有 20% 的裂变产物(不包括氧气)。

(3) 热量燃耗, 指含有 1 t 重金属原子的燃料释放出兆瓦日的热量 (MWd/t(U))。每一次 ^{235}U 核裂变释放的可利用能量为 200 MeV, 它相当于 1 g 易裂变材料裂变时放出 0.95 MWt 的能量, 因此燃耗 MWd/t(U) 是 $0.95 \times 10^6 \times \beta = 9.5 \times 10^5 \beta$ 。作为实际反应堆运行的估计值, 可以把 1% 原子份额燃耗看成 1×10^4 MWd/t(U)。

目前一般 LWR 反应堆的设计燃耗为 5% 左右, 即 5 万 MWd/t(U)。高温堆和快堆的设计燃耗为 10%。为了提高燃料的利用率, 希望未来先进的反应堆燃耗提高到 20%, 这需要改进燃料元件的性能, 尤其是包壳材料的抗辐照性能、抗腐蚀能力。

临界反应堆的裂变链式反应由中子而得以维持, 保持堆内中子数不随时间而变化的状态称为临界。一个快中子堆可能发生的最严重的事故是核的超临界, 超临界会使堆心像爆炸一样释放出大量的能量, 并因此使堆心解体。事故的起因可能是冷却剂发生故障, 燃料因缺乏足够的冷却而使温度升高到燃料和包壳熔化的程度。

热中子与快中子由中子引发的反应, 其反应截面(或概率)随中子能量的增加而减少(^{235}U 在热中子谱反应截面为 550 靶恩, ^{239}Pu 在快中子谱反应截面为 1.8 靶恩)。因此, 降低裂变中子的能量可以提高核裂变反应的可能性。反应堆维持天然铀的链式反应需要低能的中子(平均能量为 0.025 eV), 因此裂变反应放出的快中子(平均能量 2 MeV)需要经过慢化剂慢化, 经反复散射后能量降低, 由于碰撞中子又获得能量, 在这一点达到平衡状态, 处于这种状态的中子称为热中子(平均能量为 0.025 eV)。依靠热中子进行裂变的反应堆是热中子