第 30 卷第 9 期　　工 程 热 物 理 学 报　　Vol.30, No.9
2009 年 9 月　　JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS　　Sep., 2009

太阳能高温电解水蒸气制氢系统热力学分析

黄志刚[1,2]　李增耀[1]　陶文铨[1]

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，陕西 西安 710049;　2. 第二炮兵工程学院，陕西 西安 710025)

摘　要　本文对太阳能高温电解水蒸气制氢系统进行了设计。该系统以太阳能为唯一的一次能源，采用太阳能分频技术，提供高温电解水蒸气制氢所需的电能和热能。此外，利用余热回收器回收电解产物的余热。热力学分析表明: (1) 系统制氢效率可达 34.8%; (2) 太阳能聚光 - 分频热电联产装置是系统能量和㶲损失最大的环节。提高电解温度和降低操作电压可减小电解环节的㶲损失。

关键词　太阳能制氢; 分频; 高温电解; 热力学分析
中图分类号: TK123　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-231X(2009)09-1445-03

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SOLAR HYDROGEN PRODUCTION WITH HIGH TEMPERATURE STEAM ELECTROLYSIS

HUANG Zhi-Gang[1,2]　LI Zeng-Yao[1]　TAO Wen-Quan[1]

(1. *State Key Lab of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China;*
2. *Second Artillery Engineering Institute, Xi'an* 710025, *China*)

Abstract　In this paper, a new solar hydrogen production system with high temperature steam electrolysis (HTSE) is designed. The system utilizes solar energy as the only prime energy source. Solar concentrating and spectral beam splitting technologies are employed to provide electricity and thermal energy for high temperature steam electrolysis. Additionally, the heat of electrolysis products is recuperated by heat exchanger. Thermodynamic analysis results show that (1) the system hydrogen production efficiency can reach 34.8%, and (2) the solar concentrating and spectral beam splitting device is the principal thermodynamics loss source. It is found that an increase in temperature and decrease in operating voltage can reduce the exergy destruction in the electrolysis cell.

Key words　solar hydrogen production; beam splitting; high temperature electrolysis; thermodynamic analysis

0 引　言

在电解水制氢中，电费占整个电解水制氢生产费用的 80%左右 [1]。利用光伏电池提供电能时，由于光 - 电转化效率低，使得制氢成本较高，难以实现大规模商业化应用。

电解消耗的能量由电能和热能两部分组成，即:

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T\Delta S(T) \tag{1}$$

式中, ΔH、ΔG、ΔS 为反应前后的焓变、吉布斯自由能变化、熵变，分别反映了电解过程总的能量、电能和热能的需求，如图 1 所示。从热力学角度来说，随着工作温度升高，电解所需总能略有增加，从动力学来说，高温有利于提高电极活性，减少过电压。因此，与低温电解水相比，高温电解水蒸气制氢具有电能消耗少、高效、成本较低等诸多优点。

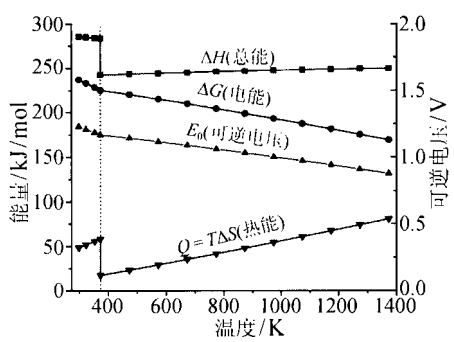

图 1　电解水和水蒸气能量消耗
Fig. 1　Energy demand for water and steam electrolysis

电解所需的热能和电能可由太阳能提供。Arashi 等人以聚光太阳能为热源对高温电解水蒸气进行了实验研究 [2]。Rachid 和 Sofiane 则提出利用光伏电池提供电能、聚光动力站提供热能和压缩氢气的动

收稿日期: 2008-12-27; **修订日期**: 2009-07-16
基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No.50736005; No.50636050)
作者简介: 黄志刚 (1979-), 男, 安徽岳西人, 博士研究生, 主要从事太阳能、氢能等新能源开发与利用研究。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

力[3]。Padin 设计了太阳能热电复合系统提供热能和电能的高温电解水制氢系统[4]。Licht 提出了光－热－电化学法制氢[5]。

Rosen 对低温电解水制氢系统进行了能分析和㶲分析[6]。Ni 等人对高温电解水制氢过程进行了能分析和㶲分析[7]。Liu[8] 和 Shi[9] 等人分别对核能高温电解水制氢系统进行了热力学分析。本文提出了一种太阳能制氢系统并对所提出的太阳能高温电解水制氢系统进行了热力学分析。

1 太阳能高温电解水制氢系统设计

太阳能高温电解水制氢系统主要由太阳能聚光分频装置、高温固体氧化物电解池和换热系统组成，如图 2 所示。

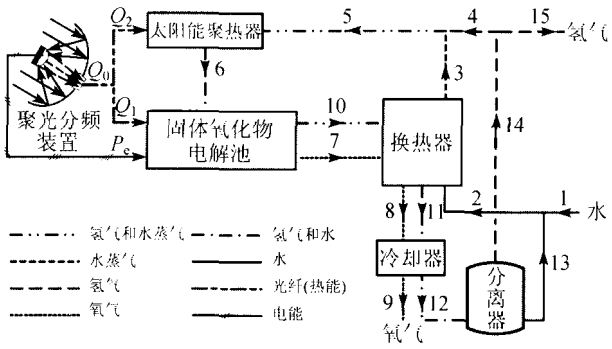

图 2 太阳能高温电解水蒸气制氢系统图

Fig. 2 Solar hydrogen production via HTSE

光伏电池对光的吸收存在截止波长(长波限)。采用聚光－分频技术，将小于截止波长的能量用于光伏电池发电提供电解所需电能，而长波部分经过聚光后可通过光纤传输至固体氧化物电解池和太阳能集热器。聚光分频装置采用碟式[10]和塔式[11]均可。

为了保持阴极的还原性状态，在阴极通入 10%的氢气。阴极产出 10%的水蒸气和 90%的氢气混合物，阳极产出氧气，然后经换热器与和冷却器冷却至标准状态。水和氢气在气液分离器中分离。分离出的与补充的水混合后经过换热器回收电解产物的热能，经过太阳能聚热器温度升高至电解温度后进入固体氧化物电解池。

2 系统热力学分析

2.1 聚光分频热电联产热力学模型

太阳能经聚光分频后短、长波分别到达光伏电池和太阳能集热器，产生的热能和电能：

$$P_e = \eta_e P_{solar} \tag{2}$$

$$Q_0 = \eta_h P_{solar} \tag{3}$$

式中，P_{solar} 为太阳辐射总功率。P_e、Q_0 为发电功率和产热量。η_e、η_h 为发电效率和产热效率，与聚光、分频、光伏电池、光纤传输和聚热器等特性有关。

太阳辐射能的㶲为[12]：

$$E_{X,solar} = \left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{T_0}{T_S}\right)^4 - \frac{4}{3}\frac{T_0}{T_S}\right] P_{solar} \tag{4}$$

经聚光分频，光－电/热转换后，产生的㶲为：

$$E_{X,cs} = P_e + (1 - \frac{T_0}{T_E})Q_0 \tag{5}$$

式中，T_S、T_0、T_E 分别为太阳温度、环境温度和电解温度。

2.2 高温电解热力学模型

电解可逆电压和热中性电压分别为：

$$E_0 = \frac{\Delta G(T)}{2F} \tag{6}$$

$$V_{tn} = \frac{\Delta H(T)}{2F} \tag{7}$$

压力为 101.325 kPa 时，由 Nernst 方程可知，电解池的开路电压为：

$$E_{ocv} = E_0 - \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{y_{H_2O}}{y_{H_2}y_{O_2}^{1/2}}\right) \tag{8}$$

式中，y_{H_2O}、y_{H_2}、y_{O_2} 分别为水、氢气和氧气的摩尔分数，F 为法拉第常数，96487 C/mol。

电解池的最小操作电压为：

$$V_{op} = E_{ocv} + i \times ASR \tag{9}$$

式中，ASR 为面积电阻，反映了浓差、活化性和电阻等过电位损失，目前已达 0.5 $\Omega\cdot cm^2$。i 为电流密度，I 为电流。

向电解池中输入的热量为：

$$Q_1 = I(V_{tn} - V_{op}) \tag{10}$$

氢气产生的摩尔速率为：

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} \tag{11}$$

2.3 热回收换热器

热回收换热器为逆流式换热器，冷热流体最小接近温差为 5 K[13]。氢气/水蒸气混合物和氧气的温度经过热回收换热器后温度降至 303 K。换热器交换的热流量可根据热流体流量、进出口焓值计算。

2.4 能和㶲效率计算

假定环境和水均处于标准状态，忽略电解过程中，设备、管线向环境的散热损失。物质的㶲由物理㶲和化学㶲组成，即：

$$E_X = E_{X,chem} + E_{X,phy} \tag{12}$$

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

忽略动能和位能，稳定流动系统物质的物理㶲为：

$$E_{\mathrm{X,phy}} = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \tag{13}$$

设备中的能量在传递和转换过程中，㶲效率为收益㶲与耗费㶲的比值。

从氢气的使用角度来说，使用氢气的低位热值更具意义。因此，系统的能效率和㶲效率定义如下：

$$\eta_{\mathrm{en}} = \frac{LHV_{\mathrm{H_2}} \times \dot{N}_{\mathrm{H_2}}}{P_{\mathrm{solar}}} \tag{14}$$

$$\eta_{\mathrm{ex}} = \frac{E_{\mathrm{X,H_2}} \times \dot{N}_{\mathrm{H_2}}}{E_{\mathrm{X,solar}}} \tag{15}$$

式中, $LHV_{\mathrm{H_2}}$、$E_{X,\mathrm{H_2}}$ 分别为氢气的低位热值和化学㶲。

2.5 计算结果与分析

假定太阳能辐射光谱分布为 AM1.5 分布，辐射光强度为 1000 W/m^2。太阳辐射总能为 694.6 kW。砷化镓聚光光伏电池效率按 28%计算 [14]，热效率为 13.1%。光 - 电/热能量转化㶲效率为 44.5%，㶲损失较大。

电解温度为 1273 K，压力为 101.325 kPa，电流密度为 0.2 A/cm^2，氢气产生速率为 1 mol/s。电解需要的电能为 194.5 kW，热能为 54.8 kW。电解过程的㶲效率为 95%，而文献 [7] 的电解㶲效率为 88%。二者㶲效率差距的主要原因在于：(1) 本文的电解温度提高了 200 K，减小了过电压；(2) 本文是在最小操作电压下电解，而文献 [7] 是在接近热中性电压下工作。因此，提高电解温度和降低操作电压有助于提高电解的㶲效率。

文献 [7] 中，电解产物经过热回收换热器冷却后温度为 373 K，能量损失较大。在本文中电解产物热量得到充分回收，为 58.8 kW。

光伏电池低温电解水制氢系统的能量转化途径为光 - 电 - 化学能，目前制氢效率仅为 9.3%[15]。而本系统的能量转化途径为光 - 电/热 - 化学能，制氢能效率可达 34.8%，㶲效率为 36.1%。

3 结　论

本文提出的太阳能高温电解水蒸气制氢系统能量转化途径为光 - 电/热 - 化学能，实现了太阳能的广谱利用，具有较高的能源转化效率。由本文的初步分析可以得出以下结论：

(1) 在系统各个环节中，聚光 - 分频环节能量和㶲损失最大。

(2) 应尽可能提高电解温度和降低操作电压，以提高电解环节的㶲效率。

(3) 应加强回热换热器设计，使电解产物余热能得到充分回收。

参 考 文 献

[1] 毛宗强编著. 氢能 —21 世纪的绿色能源. 北京: 化学工业出版社, 2005. 41–42
MAO Zong-Qiang. Hydrogen Energy. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 41–42

[2] Arashi H, Naito H, Miura H. Hydrogen Production from High-Temperature Steam Electrolysis Using Solar Energy. Int. J. Hydrogen Energy, 1991, 16(9): 603–608

[3] Rachid M, Sofiane M. Electrolyte Process of Hydrogen Production by Solar Energy. Deaslination, 2007, 206: 69–77

[4] Padin J, Veziroglu T N, Shain A. Hybrid Solar High Temperature Hydrogen Production System. Int. J. Hydrogen Energy, 2000, 25: 295–317

[5] Licht S. Solar Water Splitting to Generate Hydrogen Fuel-a Photothermal Electrochemical Analysis. Int. J. Hydrogen Energy, 2005, 30: 459–470

[6] Rosen M A. Energy and Exergy Analysis of Electrolytic Hydrogen Production. Int. J. Hydrogen Energy, 1995, 20(7): 547–553

[7] Ni M, Michae K H L, Dennis Y C L. Energy and Exergy Analysis of Hydrogen Production by Solid Oxide Steam Electrolyzer Plant. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32: 4648–4660

[8] Liu M Y, Yu B, Xu J M, Chen J. Thermodynamic Analysis of the Efficiency of High-Temperature Steam Electrolysis System for Hydrogen Production. Journal of Power Sources, 2008, 177: 493–499

[9] Shin Y J, Park W, Chang J, et al. Evaluation of the High Temperature Electrolysis of Steam to Produce Hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32: 1486–1491

[10] Lasich J B, Cleeve A, Kaila N,et al. Close Packed Cell Arrays for Dish Concentrotors. Hilton W, Village W. In: Proceedings of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Hawwi: 1994. 1938–1941

[11] Segal A, Epstein M, Yogev A. Hybrid Concentrated Photovoltaic and Thermal Power Conversion at Different Spectral Bands. Solar Energy, 2004, 76: 591–601

[12] Petela R. Exergy of Undiluted Thermal Radiation. Solar Energy, 2003, 74: 469–88

[13] G.McKellar M, A Harvego E. A Process Model for the Production of Hydrogen Using High Temperature Electrolysis. In: Proceedings of the 14th International Conference on Nuclear Engineering. Florida: 2006. ICONE14–89694

[14] Martin A G. Solar Cell Efficiency Tables. Prog. Photovolt Res. Appl., 2007, 15: 425–430

[15] Kelly N A, Gibson T L, Ouwerkerk D B. A Solar-Powered, High-Efficiency Hydrogen Fueling System Using High-Pressure Electrolysis of Water: Design and Initial Results. Int. J. Hydrogen Energy, 2008, 33(11): 2747–2764

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net