OSCOUSE
 Scoustann

 中交換や照用
 JSTERNIN

 中互料技術や照用
 DOAJERNIN

## 面向海上风电的碱性电解水制氢系统热力学分析与优化设计

渠秀媛 李青山 余潜跃 孙立

Thermodynamic analysis and optimization design of alkaline water electrolysis hydrogen production system for offshore wind power

QU Xiuyuan, LI Qingshan, YU Qianyue, SUN Li

在线阅读 View online: https://doi.org/10.19693/j.issn.1673-3185.03658

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

## 离子交换膜电解槽电解海水制氯技术的验证

Verification of chlorine production through seawater electrolysis using ion–exchange membrane electrolytic bath

中国舰船研究. 2021, 16(6): 216-224, 230 https://doi.org/10.19693/j.issn.1673-3185.02173

船用蒸汽蓄能器充能过程的非平衡态热力性能

Thermodynamic nonequilibrium performance of energy charge process for marine steam accumulator 中国舰船研究. 2019, 14(S1): 23-27, 40 https://doi.org/10.19693/j.issn.1673-3185.01538

船舶氢储直流电力推进系统控制器转速环带宽设计方法

Speed–loop bandwidth design method for controller parameters of ship hydrogen storage DC electric propulsion system

中国舰船研究. 2023, 18(1): 260-268 https://doi.org/10.19693/j.issn.1673-3185.02558

## 破冰船柴电混合动力系统优化设计及敏感性分析

Optimization design and sensitivity analysis of diesel/battery hybrid propulsion system for polar icebreaker 中国舰船研究. 2021, 16(5): 127–136 https://doi.org/10.19693/j.issn.1673–3185.02260

## 基于CFD的风洞及循环水槽设计系统程序开发

Development of CFD-based design program for wind tunnel and circulating water channel 中国舰船研究. 2020, 15(2): 42-48 https://doi.org/10.19693/j.issn.1673-3185.01748

## 舰船铅酸蓄电池室氢气浓度特征研究

Research on characteristics of hydrogen in typical vessel lead-acid battery cabin 中国舰船研究. 2023, 18(3): 245-249, 258 https://doi.org/10.19693/j.issn.1673-3185.02763



扫码关注微信公众号,获得更多资讯信息

Vol. 19 No. 4 Aug. 2024

本文网址: http://www.ship-research.com/cn/article/doi/10.19693/j.issn.1673-3185.03658

期刊网址:www.ship-research.com

**引用格式:** 渠秀媛, 李青山, 余潜跃, 等. 面向海上风电的碱性电解水制氢系统热力学分析与优化设计 [J]. 中国舰船研究, 2024, 19(4): 82-91.

QU X Y, LI Q S, YU Q Y, et al. Thermodynamic analysis and optimization design of alkaline water electrolysis hydrogen production system for offshore wind power[J]. Chinese Journal of Ship Research, 2024, 19(4): 82–91 (in Chinese).

## 面向海上风电的碱性电解水制氢系统 热力学分析与优化设计



**渠秀媛<sup>1,2</sup>,李青山<sup>1,2</sup>,余潜跃<sup>1,2</sup>,孙立<sup>\*1,2</sup>** 1东南大学能源与环境学院,江苏南京 211189 2东南大学能源热转换与控制教育部重点实验室,江苏南京 211189

**摘 要:**[**目**的]为了最大化利用电能与海水资源,针对海上风电的碱性电解水(AWE)制氢系统进行热力学 分析和优化设计,研究工作压力、工作温度、碱液流量等对系统运行特性的影响。[**方法**]基于热力学、电 化学及质量平衡模型,通过 Aspen Plus 软件建立碱性电解水制氢的热力学平衡模型,并与实验结果进行对比 验证。[**结果**]结果表明,此方案碱性电解水制氢系统最佳工作压力和工作温度分别为9 bar 和 70℃,最佳 碱液流量为1 600 th。系统能量损失和拥损随输入电流密度的增加而增加。碱性电解输入电流密度为3 000 A/m<sup>2</sup> 时,系统能量效率和烟效率分别为 63.58% 和 57.27%,系统能量损失占总能量投入的 26%,其中电解槽烟损最 高,占系统总烟损的 93.39%。[**结论**]通过该参数优化方法,可以得到合适的工作参数范围,能够为海上风 电制氢参数选择提供参考。

关键词:海上风电;碱性电解水制氢;热力学;参数优化 中图分类号:U664.1;TM614,TQ116.2<sup>\*</sup>1<sup>\*</sup>1 **文献标志码:**A

**DOI:** 10.19693/j.issn.1673-3185.03658

# Thermodynamic analysis and optimization design of alkaline water electrolysis hydrogen production system for offshore wind power

QU Xiuyuan<sup>1,2</sup>, LI Qingshan<sup>1,2</sup>, YU Qianyue<sup>1,2</sup>, SUN Li<sup>\*1,2</sup>

1 School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211189, China

2 Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University,

#### Nanjing 211189, China

**Abstract**: **[ Objectives ]** In order to fully leverage electricity and seawater resources, this paper carries out the thermodynamic analysis and optimization design of an alkaline water electrolysis(AWE) hydrogen production system for offshore wind power. The focus comprises the impacts of operating pressure, temperature and lye flow rate on the operational characteristics of the system. **[ Methods ]** Thermodynamic, kinetic and flux balance analyses are carried out to develop a thermodynamic equilibrium model for hydrogen production by alkaline water electrolysis using Aspen Plus software, which is then validated in comparison with the experimental results. **[ Results ]** The optimum working pressure and temperature of the alkaline water electrolysis hydrogen production system are 9 bar and 70 °C respectively, and the optimum lye flow rate is 1 600 t/h. The system energy loss and exergy loss increase with the increase of input current density. When the alkaline water electrolysis input current density reaches 3 000 A/m<sup>2</sup>, the system energy efficiency and exergetic efficiency are 63.58% and 57.27% respectively, and the system energy loss accounts for 26% of the total energy input, of which the exergy loss of the electrolyzer is the highest, accounting for 93.39% of the total exergy loss of the system. **[ Conclusions ]** Through this parametric optimization method, a suitable range of operating parameters.

Key words: offshore wind power; alkaline water electrolysis hydrogen production; thermodynamic performance; parametric optimization

收稿日期: 2023-11-21 修回日期: 2024-02-05 网络首发时间: 2024-07-16 09:59 基金项目: 江苏省科技厅"双碳"项目资助(BE2022040);南京市科技局科技发展计划资助项目(202211007) 作者简介: 渠秀媛, 女, 1998 年生, 硕士生。研究方向: 能源系统工程。E-mail: 220210486@seu.edu.cn 孙立, 男, 1989 年生,副研究员,博士生导师。研究方向: 能源系统工程。E-mail: sunli12@seu.edu.cn \*通信作者: 孙立

## 0 引 言

近年来,海上风电因其资源丰富、发电时间 长、对环境影响小、不占用土地资源等优势,发展 迅速。预计到2025年,全球海上风电新增装机将 达到25GW<sup>[1]</sup>。但风电具有强随机性、间歇性、反 调峰等特点,大规模并网会影响电力系统的正常 运行,导致严重弃风现象的发生<sup>[2]</sup>。同时,因其地 域性与离岸的特点,深远海风电输电配套与供需 消纳问题亟待解决。运用海上风电耦合制氢技 术,可将电力转化为可持续的高纯度氢气,实现 海上风电大规模消纳,跨地域、跨时段的存储和 输送。可持续的氢生产必须确保生产过程中使用 的所有资源,即能源和水的长期可用性,同时不 损害社会公共利益和环境。海上风电制氢与海洋 可再生能源相结合是满足工业化国家未来需要的 可持续解决方案<sup>[3]</sup>。

利用风能的绿色制氢已经进行了许多研究。 Diéguez 等<sup>[4]</sup>采用 Ulleberg<sup>[5]</sup>提出的电化学模型, 研 究了商用碱性水电解槽在不同操作条件下的热性 能。Mori 等<sup>66</sup>使用该经验模型对商用碱性水电解 槽进行了实验研究,该电解槽用于制氢,以平衡 可再生能源的分散电力生产,并评估不同操作压 力对电解槽性能的影响。Sánchez 等<sup>17</sup>引入了一 个具有新参数的模型,该模型包含了法拉第效率 和产气纯度,这些内容在以往的工作中很少涉 及。Hammoudi 等<sup>™</sup>提出了一个多物理场模型,该 模型综合考虑了几何、电化学和热力学变量以及 两相流。以上两项研究都在模型中考虑了压力变 量,但这两种模型都不足以完全解释压力对电解 槽性能的影响。前者研究了电池在低压范围内 (小于 10 bar)的性能,但很难估计高压下的性能 趋势;后者在两种情况下的模拟中只显示了1~7bar 的比较结果。因此,这意味着需要进行系统性能 分析来找出使系统效率最大化的最佳操作参数, 如工作温度和工作压力。

现有海上风电耦合制氢技术的研究主要集中 在可行性、经济性分析与系统配置方面。Dinh等<sup>(9)</sup> 通过对爱尔兰东海岸质子交换膜电解槽和地下储 存氢气的虚拟 101.3 MW 风电场分析,证明了海 上风电制氢系统的可靠性。Meier<sup>(10)</sup>研究了挪威 海上平台的制氢过程,考虑了质子交换膜和固体 氧化物两种电解方式,结果表明,盈利能力受到 所有模型参数的影响,并且尽管固体氧化物(SOEC) 和质子交换膜(PEM)两种电解制氢方式的生产成 本较高,但随着化石燃料价格的上涨以及海上风 电场和电解槽的安装和运营成本的降低,海上风 电制氢平台会有较好发展。D'amore-domenech 等<sup>[11]</sup> 考虑了潮汐、波浪能、海上风电等不同的海洋可 再生能源,分析了3种水的电解类型——直接海 水电解、高温电解和低温电解,研究了最有效的 制氢方式。通过海水直接电解生产氢气所需的能 量是低温电解的 1.6 倍, 不适合使用。高温电解 可以高效地将电力转化为氢气,但效率低下。并 且,由于在海上保持接近800℃的操作条件十分 困难,因此低温电解是最实用的方法。田甜等<sup>[12]</sup> 以某海上风场为例,建立总投资成本模型,分析 了海上风电岸上制氡系统、海上平台制氡及船舶 运氢系统和海上平台制氢及管道输氢系统3种离 网型风电制氢系统的经济性。Franco 等<sup>113</sup>结合液 态氢、NH3转化、液态有机氢载体(LOHC)转化 3种状态和2种传输方式(容器、管道),以及直流 传输、管道压缩氢气等途径,同时考虑多种方法 比较了其经济可行性。Loisel 等<sup>14</sup>对并网型海上 风电-氢能系统运行进行了优化,研究其对风电 消纳和二氧化碳减排的作用。Hou 等<sup>[15]</sup> 建立了并 网型海上风电-氢能系统配置优化的双层模型, 通过净现值方式研究了系统的配置与经济性。司 杨等16号考虑了风电-氢能系统的热平衡性,对电 解槽和燃料电池容量进行了优化。

上述文献主要研究了电解槽性能和面向海上 风电的制氢的可行性、技术经济性与系统配置, 但没有从参数优化角度提高面向海上风电的制氢 系统性能,以最大化利用电能与海水资源。在海 洋环境中有3种主要的电解候选方法:海水直接 电解、碱性水电解(AWE)和质子交换膜电解<sup>177</sup>。 虽然海水电解具有直接供应海水作为电解液而无 须脱盐的优点,但电解过程中产生和释放的 Cl2 或氯酸盐会造成环境污染<sup>118]</sup>。AWE的开发时间 最长,技术水平较高,它使用廉价的材料有利于 大规模应用,且使用寿命最长。PEMEC 也是一项 完整的技术,可以在比AWE更高的电流密度下 工作,但规模较小。因此,AWE可用于海上风电 场等大型发电厂,通过不断地研究与开发,运行 效率和耐用性得到提高,并已实现商业化。本文 将基于热力学平衡理论,采用 Aspen Plus 软件建 立面向海上风电的碱性电解水制氢模型,并与实 验数据进行对比验证,分别从能量和烟的角度分 析系统在不同操作工况条件下的系统性能及能量 的损失情况。所得结果将为海上风电碱性电解水 制氢技术的发展提供有益参考。

## 1 碱性电解槽模型

碱性电解槽以碱性电解液为反应基础, 阴阳 极分别浸入两个电解槽, 槽之间通过隔膜分隔。 电解液常采用碱性 NaOH、KOH 或 GaOH 溶液。 特定的隔膜将电解槽分隔出阴极电解区域和阳极 电解区域。阴极产生的氢气和阳极区产生的氧气 彼此不混合, 增强了装置的安全性。在外部电源 的作用下, 碱性电解槽中的 OH<sup>-</sup>失去电子成为 O<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O, 被吸附在阴极催化层的水分子获得电 路供给的电子, 生成 H<sub>2</sub>和 OH<sup>-</sup>。碱性电解水制氢 基本原理如图 1 所示。





具体的反应如式(1)~式(3)所示。

阳极: 
$$2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$$
 (1)

阴极: 
$$2H_2O+2e^- \longrightarrow 2OH^-+H_2$$
 (2)

总反应:  $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$  (3)

## 1.1 热力学模型

在标准温度和压力条件下(T=298 K, P=1 atm), 液态水可以解离成气态 H<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>, 如式(3)所示。

该反应的标准摩尔反应焓变、标准摩尔反应 熵变和标准摩尔反应吉布斯自由能变化分别为<sup>19</sup>:

 $\Delta H_{\rm d}^0({\rm H_2O(l)}) = +285.840 \text{ kJ/mol}$ (4)

$$\Delta S_{d}^{0}(H_{2}O(l)) = +163.15 \text{ J/(mol} \cdot \text{K})$$
(5)

$$\Delta G_{d}^{0}(H_{2}O(l)) = \Delta H_{d}^{0}(H_{2}O(l)) - T \cdot \Delta S_{d}^{0}(H_{2}O(l)) =$$
237.22 kJ/mol (6)

式中:H为标准摩尔反应焓;S为标准摩尔熵;G为标准摩尔应言布斯自由能。

标准摩尔反应焓变是指参加反应的各物质都 处于标准态时的反应焓变;标准摩尔反应熵变是 指对化学反应而言,若反应物和产物都处于标准 状态下,单位反应进度时反应过程的熵变; 吉布 斯自由能改变量表明状态函数 *G* 是体系所具有 的在等温等压下做非体积功的能力, 吉布斯自由 能的变化可作为恒温、恒压过程自发与平衡的判据。

#### 1.2 电化学模型

电化学反应所需的能量来自海上风电,电解 过程中,电解槽的槽电压 V<sub>cell</sub> 随电解电流增加而 提高。出于电解槽装置及设备的原因,电解槽存 在各组件之间产生的接触电阻,当阴阳电极间发 生电解反应时,电子迁移过程的能垒会产生活化 电阻。由于电解反应中电解质传输的速度不同, 靠近电极的流体(气体和水)的聚集和扩散影响 电流值,引起分压和化学反应速度的变化,导致 出现浓差过电势,使得电解过程中电解槽的电压 值大于理论上水电解所需的电压值。电解槽中存 在的各项电压值关系如下:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{rev}} + V_{\text{act}} + V_{\text{ohm}} + V_{\text{con}}$$
(7)

式中: $V_{rev}$ 为电解槽反应的平衡电压; $V_{act}$ 为电解 槽的活化过电势; $V_{ohm}$ 为电解槽的欧姆过电势;  $V_{con}$ 为电解槽的浓差过电势。理论上, $V_{con}$ 在电解 槽中往往数值较小,且远小于 $V_{ohm}$ 和 $V_{act}$ 。其中, 平衡电压 $V_{rev}$ 可由式(8)计算:

$$V_{\rm rev} = V_{\rm rev}^{\rm o} + RT/2F \ln((P - P_{\rm H_2O})^{1.5} P_{\rm H_2O}^* / P_{\rm H_2O}) \qquad (8)$$

式中: *V*<sup>o</sup><sub>rev</sub>为标准电位; *P*, *T*, *R*, *F*分别为工作压力、 工作温度、通用气体常数和法拉第常数; *P*<sub>H2</sub>O为 电极附近的湿氢气和氧气的压力; *P*<sup>\*</sup><sub>H2</sub>O为纯水的 蒸汽压。第1项为标准电位,受工作温度影响较 大,可由式(9)确定<sup>[8]</sup>:

$$V_{\rm rev}^{\rm o}(T) = 1.503\ 42 - 9.956 \times 10^{-4}T + 2.5 \times 10^{-7}T^2$$
 (9)

第2项表示压强对可逆电动势的影响。Hammoudi 等<sup>[8]</sup>提出的相关性用于测定 $P_{H_2O}$ 和 $P^*_{H_2O}$ 。这 两种相关性是温度 *T* 的函数,  $P_{H_2O}$ 还包括摩尔浓 度 *m* 的影响, 可以用 KOH 溶液的温度 *T* 和质量 百分比浓度 *w* 来表示:

 $P_{\rm H_2O}^* = T^{-3.4159} \exp(37.043 - 6275.7/T)$ (10)

 $P_{\rm H_2O} = T^{-3.498} \exp(37.93 - 6\,426.32/T) \times \\ \exp(0.016\,214 - 0.130\,82m + 0.193\,3m^{0.5})$ (11)

$$m = (w/5\ 610.5) \times (183.122\ 1 - 0.568\ 45T) +$$
  
984.567 9 × exp(w/115.962 77) (12)

活化过电势是电化学反应打破平衡状态并开

85

始正向流动时所消耗的电压,它发生在两个电极 上,在大多数情况下,阳极侧的过电压更大。通 常使用 Butler-Volmer 方程来计算活化过电势<sup>[14]</sup>。

$$V_{\rm act} = RT / F\alpha_{\rm a} \sinh^{-1}(j/j_{0,\rm a}) + RT / F\alpha_{\rm c} \sinh^{-1}(j/j_{0,\rm c})$$
(13)

式中:j为电流密度; $j_{0,a}$ 和 $j_{0,c}$ 分别为阳极和阴极的电流密度; $\alpha_a$ 和 $\alpha_c$ 分别为阳极和阴极的电荷传递系数。

离子或电子的转移产生欧姆过电势。电解槽 内的主要欧姆成分包括电极、电解液和膜。假定 双极板的电阻可以忽略不计。根据欧姆定律,将 总电阻与电流相乘即可计算出过电压。经常用膜 电阻对该损失进行描述<sup>[20]</sup>:

$$V_{\rm ohm} = j \cdot R = j \cdot \delta_{\rm m} / \sigma_{\rm m} \tag{14}$$

式中: $\delta_m$ 为膜厚度; $\sigma_m$ 为膜电导率。

通常,含水量和温度函数的膜电导率由式(20) 计算:

$$\sigma_{\rm m} = (0.005\ 139\lambda - 0.003\ 26) \times \exp[1\ 268(1/303 - 1/T)]$$
(15)

膜含水量λ的计算公式为:

$$\lambda = 0.085\ 33T - 6.776\ 32\tag{16}$$

基于上述计算,碱性电解槽总输入功率为:

$$W_{\text{stack}} = V_{\text{stack}} \cdot J = (V_{\text{cell}} \cdot n \cdot Ncell) \cdot (j \cdot A_{\text{cell}})$$
(17)

式中: W<sub>stack</sub> 为电解槽总输入功率; V<sub>stack</sub> 为电解槽 总电压; V<sub>cell</sub> 为单个电解槽的电压; J为电流; A<sub>cell</sub> 为电解槽有效面积。

#### 1.3 质量模型

根据碱性电解槽基本原理,电解过程的氢、 氧产量和耗水量由式(3)确定,电堆中的质量守 恒可描述为:

$$n_{\rm H_2, prod} = n_{\rm H_2, cat} \tag{18}$$

$$n_{\text{O}_2,\text{prod}} = n_{\text{O}_2,\text{an}} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2,\text{prod}}$$
 (19)

$$n_{\rm H_2O} = n_{\rm H_2, prod} \tag{20}$$

式中: *n*<sub>H<sub>2</sub>,prod</sub>为氢气生成量; *n*<sub>O<sub>2</sub>,prod</sub>为氧气生成量; *n*<sub>H<sub>2</sub>,cat</sub>为阴极氢气生成量; *n*<sub>O<sub>2</sub>,an</sub>为阳极氧气生成 量; *n*<sub>H<sub>2</sub>O</sub>为耗水量。

阴极的产氢速率取决于电池的电化学行为, 确定方法如下:

$$n_{\rm H_2, prod} = \eta_{\rm F} \cdot n \cdot Ncell \cdot I/(z \cdot F)$$
(21)

其中,

$$\eta_{\rm F} = n_{\rm H_2, prod} / n_{\rm H_2, tn} \tag{22}$$

式中: $\eta_F$ 表示法拉第效率,指的是实际产氢量  $n_{H2,prod}$ 与在同一时间内理论产氢量 $n_{H2,m}$ 之比,如 式(27)所示;I为电解槽的输入电流;z为反应每 生成1mol氢气所需的电子数量;F为法拉第常 数,其值为96485 C/mol。

## 2 碱性电解水制氢系统模型

#### 2.1 系统建模

本文根据热力学、电化学及质量平衡模型, 采用 Aspen Plus 软件建立面向海上风电的碱性电 解水制氢系统模型,如图 2 所示。该系统包括碱 性电解槽、泵、冷却系统、气液分离器等。氢气 和氧气作为气相产物,在液体电解质中溶解。当 电解液中溶解的氢气和氧气的量达到饱和,且高 于每种气体相应的溶解度时,多余的氢气和氧气 会形成气泡。为了获得高纯度的氢和氧,这些气 体首先进入气液分离器,然后通过冷凝器去除 水。为得到工业要求的氢气,进入气液分离器后 的氢气经多级压缩机得到一定压力温度条件下 (16 bar, 25 ℃, 1 804 kg/h)的产品。

在碱性电解过程中,两个水分子在阴极侧分 解,一个水分子在阳极侧重组。因此,阳极侧电 解液浓度会逐渐升高,而阴极侧电解液浓度则会 逐渐降低。为了均衡这种浓度差,气液分离器的 底部会通过管道连接在一起,氢氧两侧的经过气 液分离后的碱液又重新混合。电解过程产生的热 量会使电解槽出口碱液的温度升高。为了维持热 平衡,汇流后的碱液需要通过换热器与冷却水进 行换热,使碱液温度维持在设定的温度范围内, 冷却水的热量由冷水机带走后重新进入换热器给 碱液降温。降温后的碱液由碱液循环泵重新泵入 电解槽进行电解反应,这样就形成了一个碱液循 环系统<sup>[21]</sup>。由于电解过程不断地消耗水,所以需 要将海水淡化后得到的去离子水通过补水泵补入 碱性电解水制氢系统中。

海上风电制氢系统主要由风力发电机组、电 解水制氢系统和氢储运系统组成。根据海上电解 水制氢系统形式的不同,分为集中式电解水制氢 和分布式电解水制氢两种系统方案<sup>[2]</sup>。

本文基于以下假设进行建模与分析[23]:

1)系统所用去离子水均由海水淡化得到,海水淡化系统不参与热力学计算;



图 2 面向海上风电的碱性电解水制氢系统框架

Fig. 2 Diagram of alkaline water electrolysis hydrogen production system for offshore wind power

2) 电解槽效率假设为 63%;

3) 泵和压缩机效率分别为 85% 和 95%;

4) 电解系统由海水冷却, 海水温度假设为 25 ℃。

## 2.2 系统热力学评价

系统能量平衡主要基于系统进、出口焓值计算:

$$\sum_{\rm in} m_{\rm in} h_{\rm in} - \sum_{\rm out} m_{\rm out} h_{\rm out} + W - Q = 0 \qquad (23)$$

式中:  $\sum_{in} m_{in} h_{in} \pi \sum_{out} m_{out} h_{out}$ 分别为系统进、出口物流总焓值; W为系统总输入电功; Q为系统总散热量。

系统净输入功率为

$$W_{\rm NET} = W_{\rm stack} + W_{\rm comp} + W_{\rm p} \tag{24}$$

式中: W<sub>stack</sub>, W<sub>comp</sub>和 W<sub>p</sub>分别为电解槽总输入功率、压缩机功耗和泵功耗。

系统能量效率可表示为

$$\eta_{\rm en} = n_{\rm H_2, prod} \cdot \rm LHV_{\rm H_2} / W_{\rm NET}$$
(25)

式中:LHV<sub>H</sub>为氢气的低位热值;n<sub>H,prod</sub>为产氢量。

$$Ex = Ex_{\rm phy} + Ex_{\rm chem} \tag{26}$$

物理畑的计算公式为

$$Ex_{\rm phy} = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H) + 1/2Gc^2 + Ggz \quad (27)$$

式中: T<sub>0</sub>, S<sub>0</sub>, H<sub>0</sub>分别为环境状态条件下流体的温度、熵和焓; S, H分别为工作条件下的熵和焓;

1/2Gc<sup>2</sup> 为物流动能,其中G为物流质量,c为流 速;Ggz 为物流势能,其中g为重力加速度,z为物 流相对参考点的高度。在制氢工艺中,物流的流 动相对稳定,动能和势能相对于焓值可忽略不 计,故物理烟可以简化为:

$$Ex_{\rm phy} = T_0(S_0 - S) - (H_0 - H)$$
(28)

本文各过程系统的物理///通过 Aspen plus 软件计算获得。

化学烟的大小因物质及其所处的环境而异, 纯组分的标准化学烟如表1所示。其他物流的化 学烟相当于等于每个纯组分的标准化学烟*Ex*<sub>ch0,i</sub> 乘组成*x*<sub>i</sub>:

$$Ex_{\rm ch,non-gas} = \sum x_i E x_{\rm ch0,i}$$
(29)

表 1 纯组分标准化学烟 Table 1 Standard chemical exergy of pure component

组分	相态	$Ex_{\mathrm{ch0},i}$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )
$H_2$	气体	236.09
$O_2$	气体	3.97
$H_2O$	液体	0.90

整个系统烟平衡和烟效率分别可由式(35)和 式(36)计算:

$$Ex_{in,Q} + Ex_{in,W} + m_{in} \sum Ex_{in} = Ex_{out,Q} + Ex_{out,W} + m_{out} \sum Ex_{out} + Ex_{d}$$
(30)

式中: *Ex*<sub>in</sub>, *Ex*<sub>out</sub> 表示系统进出流体的, *Ex*<sub>0</sub>, *Ex*<sub>W</sub> 分别为系统吸放热及电力消耗和发电产生的, *Ex*<sub>d</sub> 为, *K*<sub>d</sub> 为, *K*<sub>d</sub> 汤, *K*<sub>d</sub> 之, *K*<sub>d</sub> 2, *K*<sub>d</sub> 2, *K*<sub>d</sub> 2, *K*<sub>d</sub> 2, *K*<sub>d</sub> 2, *K*<sub>d</sub> 3, *K*<sub>d</sub> 2, *K*<sub>d</sub> 3, *K*<sub>d</sub> 3,

$$\eta_{\text{ex}} = m_{\text{H}_2} E x_{\text{ch0},\text{H}_2} / (W_{\text{NET}} + m_{\text{H}_2\text{O}} E x_{\text{ch0},\text{H}_2\text{O}}) + m_{\text{O}_2} E x_{\text{ch0},\text{O}_2} / (W_{\text{NET}} + m_{\text{H}_2\text{O}} E x_{\text{ch0},\text{H}_2\text{O}})$$
(31)

## 3 结果与讨论

#### 3.1 模型验证

本文基于 Aspen Plus 定义流股和能量接口, 根据碱性电解槽热力学和电化学机理模型建立了 电堆仿真模型。图 3 为碱性电解槽在 40,60 和 80 ℃工作温度下的仿真和实验<sup>[5]</sup>极化曲线对 比。结果表明,本文碱性电解槽模型可反映其电 化学特性,误差在 5% 以内,具有一定的准确性。 模型参数如表 2 所示。



Fig. 3 Simulation and experimental polarization curves

表 2 碱性电解槽结构参数 Table 2 Structural parameters of alkaline water electrolyzer

参数	数值
有效面积A <sub>cell</sub> /m <sup>2</sup>	4
通道宽度B <sub>s</sub> /m	2
通道长度L <sub>s</sub> /m	2
孔半径r/m	1×10 <sup>-6</sup>
通道厚度t <sub>s</sub> /m	0.02
电极粗糙因子 $\sigma_{\rm d}$	1.25
多孔材料厚度d <sub>s</sub> /m	0.002
气泡区宽度os/m	0.0045
通道粗糙因子 $\sigma_{\rm s}$	1
活化自由能/(cal·mol <sup>-1</sup> )	19 229.5
电堆数量n	20
每个堆的电池数量N <sub>cell</sub>	200

## 3.2 工作压力和温度对系统性能影响

本节基于碱性电解水制氢系统模型,将对比研究碱性电解槽工作压力、工作温度和电流密度 对电解槽和系统性能的影响,以及对比分析电解 槽在不同工作状态条件下,系统能量损耗与电能 供应情况。

图 4 显示了不同工作压力下碱性电解槽的极 化曲线和所需功率。主要的变化发生在欧姆过电 势上,主要与电解过程中产生的气泡的大小有关<sup>[7]</sup>。 一方面,当压力升高时,由于产生的气泡尺寸变 小,电极之间的空隙率降低。气泡尺寸的减小也 会影响电极和电解质之间的有效接触面积,从而 降低欧姆电阻和所需的电池电压。另一方面,可 逆电池电压随压力的增加而增加。因此,在所研 究的工作压力范围内,这些现象是平衡的,欧姆 过电势随着压力的增加而略有增加。对于激活过 电位,压力几乎没有影响。



图 4 工作压力对碱性电解水极化曲线和电解槽所需功率的影响 Fig. 4 Effect of operation pressure on AWE polarization curves and electrolyzer power required

图 5(a)和图 5(b)分别为工作压力对系统功 率及效率的影响。图 5(a)中AWE功率及泵和压 缩机功率、换热器冷负荷均随工作压力增加而降 低。这主要是由于随着压力的增加,泵的功率增 加量小于压缩机功率的减少量。在当前压力研究 范围内,工作压力为9 bar时所需功率最小,其中 AWE所需电功率为 108 320 kW,泵和压缩机功耗 为 419.49 kW,换热器冷负荷为 4193.8 kW。

图 5(b)表明系统能量效率和烟效率随工作 压力增加而升高。系统能量效率和烟效率呈现相 同的变化趋势。这主要是由于随着工作压力的增 加,电解槽及其他辅助设备(泵、压缩机)所需电 功率减少,能量效率呈现增加的趋势。烟效率增 加主要为氢气和氧气产品的输出烟增加量大于原 料水输入烟和所需电功率的增加量。系统电效率 和烟效率在9bar时最高,分别为64.52%和54.27%。 综合考虑电解槽电压、电功率、系统能量效率、 系统烟效率及设备承压能力,取电解槽工作压力 为9bar。

图 6 显示了不同工作温度下碱性电解槽的极 化曲线和所需功率。根据该模型,当工作温度从 50 ℃ 升高到 80 ℃ 时,电压逐渐降低。因此,当工



图 5 不同工作压力条件下系统各设备功率和系统效率

Fig. 5 Power of each equipment of the system and system efficiency under different operation pressures

作温度升高时,电解中所需的电解槽功率降低。 原因在于欧姆过电势与电解槽的不同材料及其界 面的电阻有关,而激活过电位是电极上发生的反 应活化能的结果。当电流密度增大时,两个过电 位都显著增大,从而使得总电位增大。当工作温 度升高时,由于电化学反应加快,导致激活过电 位降低。另外,电解质的高导电性导致了较低的 欧姆过电势<sup>[24]</sup>。





图 7显示了不同工作温度下的产氢量。当温度 降低时,产氢量增加。这是因为温度升高,电阻会 降低,寄生电流损失增加,降低了法拉第效率<sup>[20]</sup>。

图 8(a)和图 8(b)分别为工作温度对系统产 热及效率的影响。图 8(a)中电解槽产热随工作



Fig. 7 Effect of temperature on hydrogen flow rate

温度的增加而降低,而换热器冷负荷随工作温度 的增加保持较小的增速。其原因在于,随着工作 温度的增加,电解槽阴极出口侧氢气温度升高, 后续进入压缩装置的气体需更多的温降,换热器 冷负荷增大。在当前温度研究范围内,工作温度 为80℃时系统产热最小,其中,碱性电解槽产热为 36 094 kW,换热器冷负荷为4 631 kW。



图 8 不同工作温度条件下系统产热和效率



图 8(b)表明系统能量效率和///效率随工作 温度的升高而升高。系统能量效率和///效率呈现 相同的变化趋势,这主要是由于随着工作温度的 增加,电解槽及其他辅助设备(泵、压缩机)所需 的电功率减少,能量效率呈现增加的趋势;而/// 效率增加的主要原因是氢气和氧气产品的输出//// 增加量大于原料水输入烟和所需电功率的增加量。 系统电效率和烟效率在80℃时最高,分别为62.45% 和56.55%。综合考虑电解槽电压、功率、产氢量、 系统能量效率及系统烟效率,取电解槽工作温度 为70℃。

#### 3.3 海水冷量需求影响因素分析

本节将研究碱液流量对换热器冷负荷、泵功 率的影响以及输氢过程中产氢量对压缩机功耗、 换热器冷负荷的影响。

图 9 为碱液流量对泵功耗及换热器冷负荷的 影响。随着碱液流量的增多,泵功率增加。另 外,为了冷却从电解槽流出的热流体,需要换热 器 C101 和 C102 提供更多的冷量,即需要更多的 海水来达到所需的电解槽温度。综合考虑泵功耗 及换热器冷负荷等因素,取碱液流量为1600 t/h。





Fig. 9 Effect of lye flow rate on pump power consumption and cooling loads of heat exchanger

图 10 为产氢量对压缩机功耗及换热器冷负荷的影响。随着产氢量的增加,压缩机的功耗呈上升趋势,换热器 C103 和 C104 也需要更多的海水来冷却。产氢量每增加 100 Nm<sup>3</sup>/h,输氢过程两级压缩系统压缩机功耗增加 18.82 kW,换热器冷负荷增加 26.67 kW。







## 3.4 碱性电解水制氢系统热力学分析

本节基于上述最佳工作参数,主要从热力学的角度对比分析了碱性电解槽在不同工作状态条件下的系统能量损耗与产热情况。基于热力学第 二定律,分析了系统㶲流及㶲损情况<sup>[5]</sup>。

图 11 为电解槽在不同输入电流密度条件下的系统热输出和电能损耗。系统电力输入主要为电解槽的电力,泵和压缩机的电力占比较小。电流密度为 3 000 A/m<sup>2</sup>时,系统电力投入 110.3 MW,电解槽所需电能占总电能投入的 99.62%,系统能量效率为 63.58%,能量损失占总能量投入的 26%。随着输入电流密度的增加,系统能量损失也会增加,热输出比例逐渐增加,直接电解水电功率比例逐渐降低。



图 11 不同输入电流密度条件下系统能量占比 Fig. 11 System energy ratio under different input current density

图 12 为输入电流密度为 3000 A/m<sup>2</sup> 时系统在 上述最佳工作温度、工作压力及碱液流量下的烟 流分布情况。系统烟效率为 57.27%,系统总输入 烟为 110.31 MW,主要为输入电功率。系统输出 烟流主要为氢气和氧气,分别为 1.705 和 2.86 MW。 泵和压缩机功耗分别为 15.42 和 408.22 kW。

图 13 为 AWE 输入电流密度为 3 000 A/m<sup>2</sup> 时 系统各部件的畑损。系统总畑损为 105.78 MW, 碱性电解槽畑损最高为 98.79 MW, 占系统总畑损 的 93.39%。系统总换热畑损为 6.95 MW, 占系统 总畑损的 6.57%。泵和压缩机畑损为 0.022 MW, 占 系统总畑损的 0.02%, 组分分离器畑损为 0.018 MW, 占系统总畑损的 0.02%。

## 4 结 论

本文通过热力学、电化学及质量平衡模型, 采用 Aspen Plus 软件建立了海上风电电解水制氢 系统模型。针对电解槽工作温度、工作压力及碱 液流量等关键参数进行了优化分析,基于热力学



Fig. 12 System exergy flow with optimal working parameters under normal working conditions





第一、第二定律研究了系统关键部件能耗及畑损 情况,结论如下:

1)电解槽电压及电功率随工作温度和工作 压力的增加而降低,系统能量效率和烟效率随工 作温度和工作压力的增加而提高。综合考虑电解 槽功率、系统能量效率、系统烟效率及设备承压 能力,取此方案电解槽工作压力为9 bar,工作温 度为 70 ℃。

2)随着碱液流量的增多,换热器冷负荷增加,此时需要更多的海水来提供冷量,取最佳碱 液流量为1600 t/h。

3)系统能量损失和, 加损随输入电流密度的 增加而增加。在输入电流密度为3000 A/m<sup>2</sup> 工况 下,系统能量效率和, 网效率分别为63.58%和57.27%, 系统热量损失占总能量投入的26%。

#### 参考文献:

- Global Wind Energy Council. Global wind report 2023 [EB/OL][2023-7-1]https://gwec.net/globalwindreport2023/.
- [2] 左逢源,张玉琼,赵强,等.计及源荷不确定性的综合能

源生产单元运行调度与容量配置两阶段随机优化 [J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(22): 8205-8214,

ZUO F Y, ZHANG Y Q, ZHAO Q, et al. Two-stage stochastic optimization for operation scheduling and capacity allocation of integrated energy production unit considering supply and demand uncertainty[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(22): 8205–8214,

- [3] LEIRGULEN S I. A new era for hydrogen energy unveiled by summer students at DNV GL[EB/OL]. (2015-08-11) [2018-12-15]. https://www.dnv.com/news/a-new-era-forhydrogen-energy-unveiled-by-summer-students-at-dnv-gl-33379.
- [4] DIÉGUEZ P M, URSÚA A, SANCHIS P, et al. Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: experimental study and mathematical modeling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(24): 7338– 7354,
- [5] ULLEBERG Ø. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(1): 21–33.
- [6] MORI M, MRŽLJAK T, DROBNIČ B, et al. Integral characteristics of hydrogen production in alkaline electrolysers[J]. Strojniški Vestnik-Journal of Mechanical Engineering, 2013, 59(10): 585–594,
- [7] SÁNCHEZ M, AMORES E, RODRÍGUEZ L, et al. Semi-empirical model and experimental validation for the performance evaluation of a 15 kW alkaline water electrolyzer[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(45): 20332–20345,
- [8] HAMMOUDI M, HENAO C, AGBOSSOU K, et al. New multi-physics approach for modelling and design of alkaline electrolyzers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 13895–13913,

- [9] DINH V N, LEAHY P, MCKEOGH E, et al. Development of a viability assessment model for hydrogen production from dedicated offshore wind farms[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(48): 24620– 24631.
- [10] MEIER K. Hydrogen production with sea water electrolysis using Norwegian offshore wind energy potentials
   [J]. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 2014, 5(2): 104.
- [11] D'AMORE-DOMENECH R, LEO T J. Sustainable hydrogen production from offshore marine renewable farms: techno-energetic insight on seawater electrolysis technologies[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(9): 8006–8022,
- [12] 田甜,李怡雪,黄磊,等.海上风电制氢技术经济性对比分析 [J]. 电力建设, 2021, 42(12): 136–144.
  TIAN T, LI Y X, HUANG L, et al. Comparative analysis on the economy of hydrogen production technology for offshore wind power consumption[J]. Electric Power Construction, 2021, 42(12): 136–144 (in Chinese).
- [13] FRANCO B A, BAPTISTA P, NETO R C, et al. Assessment of offloading pathways for wind-powered offshore hydrogen production: energy and economic analysis[J]. Applied Energy, 2021, 286: 116553.
- [14] LOISEL R, BARANGER L, CHEMOURI N, et al. Economic evaluation of hybrid off-shore wind power and hydrogen storage system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(21): 6727–6739.
- [15] HOU P, ENEVOLDSEN P, EICHMAN J, et al. Optimizing investments in coupled offshore wind-electrolytic hydrogen storage systems in Denmark[J]. Journal of Power Sources, 2017, 359: 186–197.
- [16] 司杨,陈来军,陈晓弢,等.基于分布鲁棒的风-氢混合
   系统氢储能容量优化配置 [J].电力自动化设备,2021,41(10):3-10.

SI Y, CHEN L J, CHEN X T, et al. Optimal capacity allocation of hydrogen energy storage in wind-hydrogen hybrid system based on distributionally robust[J]. Electric Power Automation Equipment, 2021, 41(10): 3–10 (in Chinese).

[17] JANG D, KIM K, KIM K H, et al. Techno-economic

analysis and Monte Carlo simulation for green hydrogen production using offshore wind power plant[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 263: 115695.

[18] 邓亚东,魏威,雍兴跃,等.离子交换膜电解槽电解海水 制氯技术的验证 [J]. 中国舰船研究, 2021, 16(6): 216– 224, 230,

DENG Y D, WEI W, YONG X Y, et al. Verification of chlorine production through seawater electrolysis using ionexchange membrane electrolytic bath[J]. Chinese Journal of Ship Research, 2021, 16(6): 216–224, 230,

- [19] JANG D, CHO H S, KANG S. Numerical modeling and analysis of the effect of pressure on the performance of an alkaline water electrolysis system[J]. Applied Energy, 2021, 287: 116554.
- [20] SHIVA KUMAR S, HIMABINDU V. Hydrogen production by PEM water electrolysis–a review[J]. Materials Science for Energy Technologies, 2019, 2(3): 442–454.
- [21] 张腾飞. 碱性水电解制氢系统的建模分析与设计优化
  [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
  ZHANG T F. Modeling analysis and design optimization of alkaline water electrolysis system for hydrogen production[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023 (in Chinese).
- [22] CRIVELLARI A, COZZANI V. Offshore renewable energy exploitation strategies in remote areas by power-to-gas and power-to-liquid conversion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4): 2936–2953.
- [23] IRENA. Green hydrogen cost reduction[R]. Abu Dhabi, AE: International Renewable Energy Agency, 2020.
- [24] SÁNCHEZ M, AMORES E, ABAD D, et al. Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(7): 3916–3929.
- [25] 王旭东,金保昇,董月红,等.移动床煤化学链燃烧耦合制氢系统的热力学特性研究 [J].电力科技与环保, 2022, 38(4): 300–306.
  WANG X D, JIN B S, DONG Y H, et al. Thermodynamic performance investigation on coal chemical looping combustion coupling with hydrogen generation in moving bed[J]. Electric Power Environmental Protection, 2022, 38(4): 300–306 (in Chinese).