

基于 HI 电解的新型硫碘循环制氢系统流程模拟及计算

杨景洋^{1,2}, 应芝^{1,2}, 王雅彬^{1,2}, 郑晓园^{1,2}

(1. 上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093)

摘要: 为了简化热化学硫碘循环制氢流程, 构建了基于 HI 电解的新型硫碘循环制氢系统。通过建立 HI 电解过程的数学模型和自定义模块, 利用 Aspen Plus 软件对该系统进行流程模拟, 计算系统质量与能量平衡, 评估系统热效率, 进行灵敏度分析。结果表明: 该系统 H₂ 和 O₂ 的产出率分别为 10 L/h 和 5 L/h。在考虑废热回收的情况下, 系统的最高理论热效率为 31.1%; 通过灵敏度分析发现, HI 电解部分的耗电量随着质子传递数 t_+ 的增加而降低, 硫酸分解转化率和精馏塔塔顶采出率变化对硫酸分解部分能耗的影响显著。

关键词: 制氢; 硫碘循环; HI 电解; Aspen Plus; 热效率; 灵敏度分析

中图分类号: TK911 文献标识码: A DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2022.01.022

[引用本文格式] 杨景洋, 应芝, 王雅彬, 等. 基于 HI 电解的新型硫碘循环制氢系统流程模拟及计算[J]. 热能动力工程, 2022, 37(1): 166-171. YANG Jing-yang, YING Zhi, WANG Ya-bin, et al. Process simulation and calculation of a new sulfur-iodine cycle based on HI electrolysis for hydrogen production system[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2022, 37(1): 166-171.

Process Simulation and Calculation of a New Sulfur-iodine Cycle based on HI Electrolysis for Hydrogen Production System

YANG Jing-yang^{1,2}, YING Zhi^{1,2}, WANG Ya-bin^{1,2}, ZHENG Xiao-yuan^{1,2}

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093; 2. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, Shanghai, China, Post Code: 200093)

Abstract: In order to simplify the process of thermochemical sulfur-iodine (SI) cycle for hydrogen production, a new sulfur-iodine cycle for hydrogen production system based on HI electrolysis was constructed. The mathematical model and the user-defined module of HI electrolysis process were established, and then the system process was simulated by using Aspen Plus software. The mass and energy balances of system were calculated, the thermal efficiency of system was evaluated, and the sensitivity analysis was conducted. The research results show that the system produces H₂ of 10 L/h and O₂ of 5 L/h respectively. The maximum theoretical thermal efficiency of the system reaches 31.1% considering waste heat recycling. Sensitivity analysis shows that the power consumption of HI electrolysis section decreases with the increase of proton transfer number t_+ , while the conversion rate of sulfuric acid decomposition and the top

收稿日期: 2021-01-28; 修订日期: 2021-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51606128, 51706144); 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划”(18CG51); 上海市地方高校能力建设项目(18060502600)

Fund-supported Project: National Natural Science Foundation of China (51606128, 51706144); “Chenguang Program” supported by Shanghai Municipal Education Development Foundation and Shanghai Municipal Education Commission (18CG51); Capacity Building Project for Shanghai Local Universities and Colleges (18060502600)

作者简介: 杨景洋(1998-), 男, 湖南邵阳人, 上海理工大学硕士研究生。

通讯作者: 应芝(1988-), 女, 江苏淮安人, 上海理工大学副教授。

recovery rate of distillation column have significant influence on the energy consumption of sulfuric acid decomposition section.

Key words: hydrogen production, sulfur-iodine cycle, HI electrolysis, Aspen Plus, thermal efficiency, sensitivity analysis

引言

当前可再生制氢技术广受关注,其中热化学硫碘(SI或IS)循环水分解制氢由于其热效率高、对环境无污染、易实现规模化产氢、可匹配太阳能和核能等热源,被评为最有应用前景的方法之一^[1-3]。

为实现硫碘循环的工业化,各国学者提出了各自的系统流程,并不断进行优化。美国通用原子能公司最早设计出热效率达到 47% 的硫碘循环流程^[4]。日本原子能研究所的 Kasahara 等人^[5]采用电渗析 EED 技术和氢气选择性膜反应器,使整个系统的热效率达到 56.8%。清华大学核能与新能源技术研究院设计并建立了一套实验室闭环制氢系统(IS-100),成功实现连续运行 86 小时和产氢速率为 60 L/h 的设计目标^[6]。此外,为了解决本生反应产物分离问题,本课题组设计并模拟了一种基于电化学本生反应的硫碘循环制氢流程^[7],考虑废热回收后的系统热效率为 42%~50%。

在传统硫碘循环制氢系统中,HI 分解采用的是热催化分解方式,条件苛刻且其热分解率低(723 K 时,约为 20%),从而导致 HI 分解单元的能耗较高^[8]。为了摆脱 HI 热力学平衡分解率低的限制和降低能耗,本文将 HI 电解引入硫碘循环制氢系统中替代 HI 分解单元^[9],设计并模拟一种基于 HI 电解的新型硫碘循环制氢系统,计算该系统的能量平衡和质量平衡,评估系统热效率,并通过灵敏度分析,考察主要设计参数对该系统的影响。

1 HI 电解过程的建模

考虑到 Aspen Plus 软件中没有电解模块,采用自定义方式,基于 EXCEL 模型,建立用于电解 HI 的模块。

HI 电解模块如图 1 所示,包括阳极、阴极、阳极流道和阴极流道以及 Nafion 117 质子交换膜(PEM)。其反应原理为: I^- 在阳极被氧化为 I_2 , H^+

随着水的渗透通过 PEM 从阳极室迁移到阴极室,在阴极被还原为 H_2 。其中 H^+ 和 H_2O 的渗透用质子传递数 t_+ 和水渗透系数 β 两个参数表示,与反应温度有关。在电解过程中假定温度的变化可以忽略不计,则 t_+ 和 β 是恒定的。

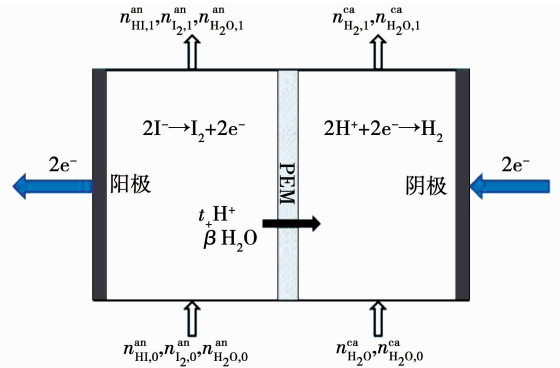


图 1 HI 电解模块示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HI electrolytic module

根据法拉第第二定律和质量守恒定律,推导出阴阳极流道出口组成与入口组成、电流输入、质子传递数 t_+ 和水渗透系数 β 之间的关系为:

$$n_1^{ca} = n_0^{ca} + \frac{(t_+ + 2\beta t_+)I}{2F} \quad (1)$$

$$n_1^{an} = n_0^{an} - \frac{(t_+ + 2\beta t_+)I}{2F} \quad (2)$$

$$n_{H_2O,1}^{ca} = n_{H_2O,0}^{ca} + \frac{\beta t_+ I}{F} \quad (3)$$

$$n_{H_2,1}^{ca} = n_{H_2,0}^{ca} + \frac{t_+ I}{2F} \quad (4)$$

$$n_{H_2O,1}^{an} = n_{H_2O,0}^{an} - \frac{\beta t_+ I}{F} \quad (5)$$

$$n_{I_2,1}^{an} = n_{I_2,0}^{an} + \frac{t_+ I}{2F} \quad (6)$$

$$n_{HI,1}^{an} = n_{HI,0}^{an} - \frac{t_+ I}{F} \quad (7)$$

式中: n —单位时间的物质的量, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$;上标 an, ca—阳极和阴极;下标 0, 1—电解池流道的入口和出口; I —电流, A; F —法拉第常数。

通过采用 $t_+ = 0.95$, $\beta = 3$, PEM 有效面积为

25 cm²的条件模拟运行本文自定义的 HI 电解模块, 获得电解池流道出口各物质的摩尔量, 并与实验结果^[9]相比较, 相对误差在 5% 以内。

2 SI 循环的流程设计

基于 HI 电解的 SI 循环设计流程如图 2 所示, 主要包含本生反应部分、HI 电解部分、以及 H₂SO₄ 分解部分。

2.1 本生反应

本生反应部分主要由本生反应器和液-液分离器组成。本生反应的设计温度 $T = 343 \text{ K}$, 压力 $p = 0.1 \text{ MPa}$, SO₂ 转化率为 100%。反应后两相中各物质的摩尔比分别为: (1) 碘化氢相: HI: I₂: H₂O: H₂SO₄ = 0.123: 0.282: 0.588: 0.007; (2) 硫酸相: H₂SO₄: H₂O: HI: I₂ = 0.16: 0.829: 0.009: 0.002。

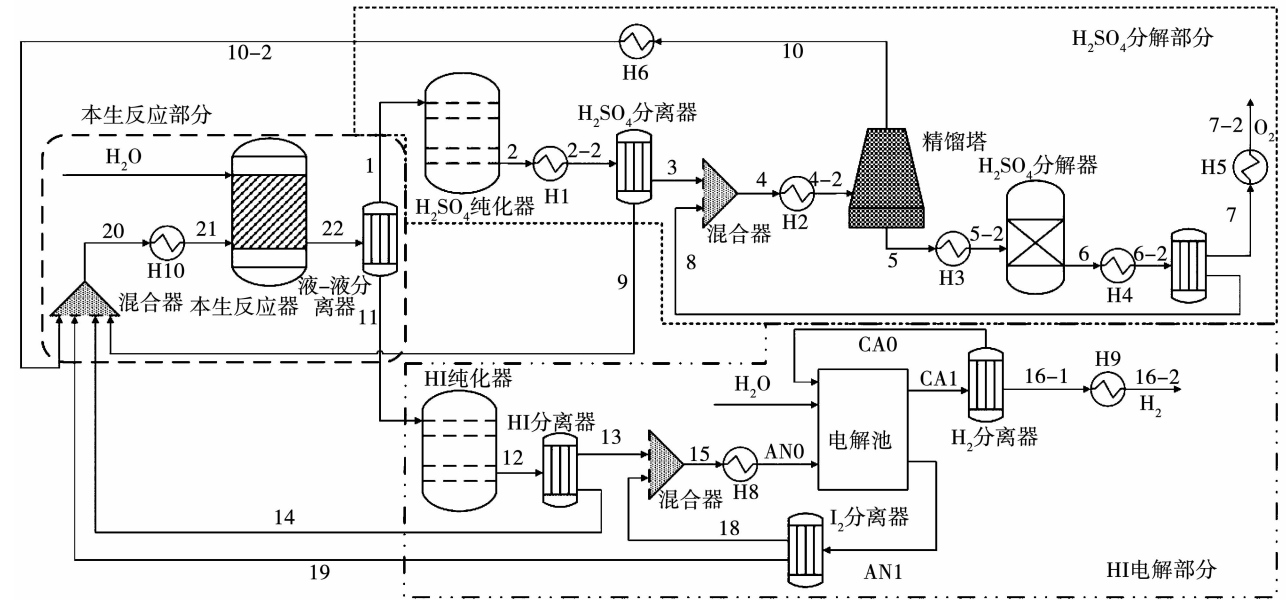


图 2 基于 HI 电解的 SI 循环系统流程图

Fig. 2 Flowchart of SI cycle system based on HI electrolysis

2.2 HI 电解

本生反应产物经液-液分离后, 下层碘化氢相进入 HI 电解部分。由于碘化氢相中存在少量的杂质酸 H₂SO₄, 因此需通过 HI 纯化器进行纯化。即在 373 K、0.1 MPa 条件下利用本生反应的逆反应 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 除去所有 H₂SO₄ 杂质。纯化后, 经过 HI 分离器, 得到 I₂/HI/H₂O 三元溶液, 该溶液进入电解池阳极室进行电解, 由阴极输入一定量的水。阳极产物(物流 AN1)经 I₂分离器分离得到的 HI 和 H₂O 循环至电解池, 其余产物返回到本生反应器。阴极产物 H₂/H₂O(物流 CA1)进入 H₂分离器分离后, 输出纯 H₂(物流 16-1), 而分离出的 H₂O(物流 CA0)返回到阴极室继续循环电解。

2.3 H₂SO₄ 分解

上层 H₂SO₄相进入 H₂SO₄分解部分, 由于存在少量的杂质酸 HI, 需要通过 H₂SO₄纯化器进行纯化。在 403 K、0.1 MPa 条件下采用本生反应逆反应来脱除全部 HI。

纯化后, 汽液混合物经 H₂SO₄分离器分离, 得到不含杂质的稀 H₂SO₄溶液, 送入精馏塔。该塔采用 7 块塔板, 塔顶采出率为 0.85, 回流比为 1, 压力为 0.08 MPa。精馏后塔顶的 SO₂和 H₂O 返回到本生反应部分再循环使用, 塔底得到 95% 的浓 H₂SO₄溶液。浓 H₂SO₄在 H₂SO₄分解器中以 1 100 K、0.1 MPa 条件进行催化分解, 分解率为 95%, 得到 O₂作为产物输出, H₂SO₄、H₂O 与 SO₂的气液混合物返回精馏塔。

3 结果与分析

3.1 质量平衡与能量平衡分析

根据实验数据以及单元模块参数的设置,对设计流程进行模拟,获得产氢率为 0.45 mol/h (10 L/h)。各股物流温度 T 、压力 p 以及组分的摩尔流量 q 的质量平衡计算结果列于表 1 ~ 表 3 中。本生反应、HI 电解和 H_2SO_4 分解的耗热量分别为 72.16, 221.98 和 298.57 kJ/h, 其中 H_2SO_4 分解的耗热量最高, 因为其催化分解需要 1 110 K 的高温。HI 电解池耗电量为 109.22 kJ/h, 按电厂发电效率的 45% 折算成热量为 242.71 kJ/h。

表 1 本生反应的质量平衡

Tab.1 Mass balance of Bunsen reaction section

物流	T/K	p/MPa	$q/mol \cdot h^{-1}$				
			H_2O	H_2SO_4	HI	I_2	SO_2
1	343	0.1	2.08	0.46	0.02	0.004	0
11	343	0.1	7.69	0.09	1.60	3.69	0
20	382	0.1	9.38	0	0.52	4.25	0.55
21	343	0.1	9.38	0	0.52	4.25	0.55
22	343	0.1	9.75	0.55	1.63	3.69	0

表 2 H_2SO_4 分解的质量平衡

Tab.2 Mass balance of H_2SO_4 decomposition section

物流	T/K	p/MPa	$q/mol \cdot h^{-1}$					
			HI	H_2SO_4	H_2O	O_2	I_2	SO_2
1	343	0.1	2.08	0.46	0.02	0.004	0	1
2	403	0.1	0	0.45	2.14	0	0.02	0.01
2-2	343	0.1	0	0.45	2.14	0	0.02	0.01
3	343	0.1	0	0.45	2.14	0	0	0.01
4	344	0.1	0	0.56	3.02	0	0	0.45
4-2	373	0.1	0	0.56	3.02	0	0	0.45
5	411	0.1	0	0.56	0.17	0	0	0
5-2	1110	0.1	0	0.56	0.17	0	0	0
6	1110	0.1	0	0.11	0.62	0.22	0	0.45
6-2	473	0.1	0	0.11	0.62	0.22	0	0.45
7	471	0.1	0	0	0	0.22	0	0
7-2	313	0.1	0	0	0	0.22	0	0
8	471	0.1	0	0.11	0.62	0	0	0.45
9	343	0.1	0	0	0	0	0.02	0
10	309	0.1	0	0	2.85	0	0	0.45
10-2	333	0.1	0	0	2.85	0	0	0.46

3.2 换热体系分析

硫碘循环系统包括 H1 ~ H10 10 个换热器。其中 H2、H3 和 H6 从外界吸收热量, H3 用于加热 H_2SO_4 溶液至分解温度, 故吸热量最高, 为 79.00 kJ/h; 其余换热器向外界放热, H10 和 H1 的放热量最大, 分别为 165.11 和 86.71 kJ/h。

为提高能量利用率, 优先考虑利用系统自身放热来加热系统内的低温物流, 根据能量梯级利用原则实现内部换热。例如, H1 释放的热量分为 $H1_a$ 和 $H1_b$ 两部分, 其中较高品位的 $H1_a$ 用于加热 H2 中的冷物流, 而较低品位的 $H1_b$ 用于加热 H6 中的冷物流。剩余废热按发电效率为 15% 进行回收发电。

表 3 HI 电解部分的质量平衡

Tab.3 Mass balance of HI electrolysis section

物流	T/K	p/MPa	$q/mol \cdot h^{-1}$					
			H_2O	H_2SO_4	H_2	HI	SO_2	I_2
12	373	0.1	7.87	0	0	1.42	0.09	3.78
13	373	0.1	4.17	0	0	1.42	0	3.78
14	373	0.1	3.70	0	0	0	0.09	0
15	371	0.1	7.00	0	0	2.42	0	3.78
CA0	343	0.1	2.69	0	0	0	0	0
AN0	343	0.1	7.00	0	0	2.42	0	3.78
CA1	343	0.1	4.03	0	0.45	0	0	0
16-1	343	0.1	0	0	0.45	0	0	0
16-2	313	0.1	0	0	0.45	0	0	0
AN1	343	0.1	5.66	0	0	1.52	0	4.23
18	343	0.1	2.83	0	0	1	0	0
19	343	0.1	2.83	0	0	0.52	0	4.23

3.3 热效率评估

在硫碘循环系统中, 系统热效率 η 定义为生成 1 mol H_2 时, 其高位发热量与所消耗热能的比值, 是反映系统热能综合利用水平的重要经济技术指标^[10]。其计算式为:

$$\eta = \frac{n\Delta Q_{H_2, HHV}}{Q_{heat} + Q_{elec} - W_{elec}} \quad (8)$$

式中: n —产氢量, mol/h; $\Delta Q_{H_2, HHV}$ —氢气的高位发热量, 285.9 kJ/mol; Q_{heat} —系统消耗的热量, kJ/h; Q_{elec} —耗电量折算热量, kJ/h; W_{elec} —废热发电量, kJ/h。用于废热发电的废热温度下限为 313 K, 发电效率为 15%, 可满足系统自身电力需求。

计算得到的系统热效率如表 4 所示。其中, η_1 为不考虑热量回收和废热发电的热效率, η_2 为考虑热量回收并利用废热发电的热效率, η_3 为最理想(即热量全部回收并利用)的热效率。

表 4 新型硫碘循环制氢系统热效率计算

Tab.4 Thermal efficiency calculation of the new sulfur-iodine cycle for hydrogen production system

热效率	$n/$ $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	$Q_{\text{heat}}/$ $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$	$Q_{\text{elec}}/$ $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$	$W_{\text{elec}}/$ $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$	$\eta/\%$
η_1	0.45	592.71	242.71	0	15.3
η_2	0.45	471.19	242.71	45	19.2
η_3	0.45	170.70	242.71	0	31.0

综上所述, 该系统的热效率可达 15.3% ~ 31.0%。相比于其他流程^[10-11], 将 HI 电解引入硫碘循环系统, 阴极直接生成纯净的 H_2 , 减少了 HI 的浓缩和分离步骤, 有利于系统简化。

3.4 灵敏度分析

3.4.1 HI 电解的灵敏度分析

当产氢速率和电解池保持不变时, t_+ 和电流是影响能耗和系统热效率的关键参数。如图 3 所示, 所需的电流与 t_+ 成反比。因为从阳极到阴极传递 H^+ 数量的增多使更多 H_2 产生, 在产氢率不变的情况下, HI 电解的电能消耗随着 t_+ 的增加而降低。

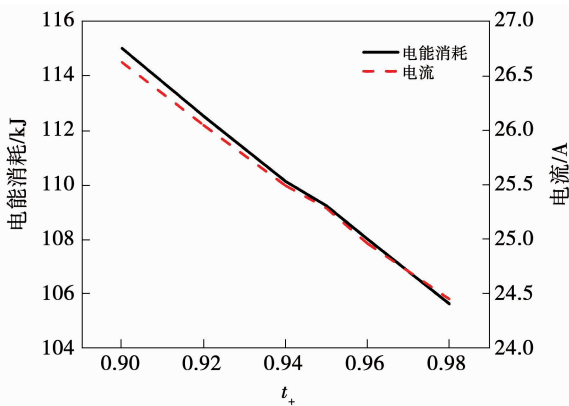


图 3 HI 电解部分的灵敏度分析

Fig.3 Sensitivity analysis of HI electrolysis section

3.4.2 H_2SO_4 分解的灵敏度分析

当 O_2 产量恒定时, 硫酸分解部分的单位产氢量输入热负荷相对于基础值的变化受 3 个参数的影响, 如图 4 所示。硫酸精馏塔塔顶采出率、回流比和硫酸分解转化率的基础值分别为 0.85, 1.0 和 0.95。

当参数小于基础值时, 硫酸分解转化率是最灵敏的, 且能耗与分解转化率负相关, 应尽量保持硫酸的分解转化率不低于基础值; 当参数大于基础值时, 精馏塔塔顶采出率是最灵敏的, 且能耗与其正相关, 应尽可能保持精馏塔的采出率不大于基础值, 从而降低能耗。精馏塔的回流比相对于其他参数灵敏度级别较低, 因此选取基础值作为该参数的优化结果。

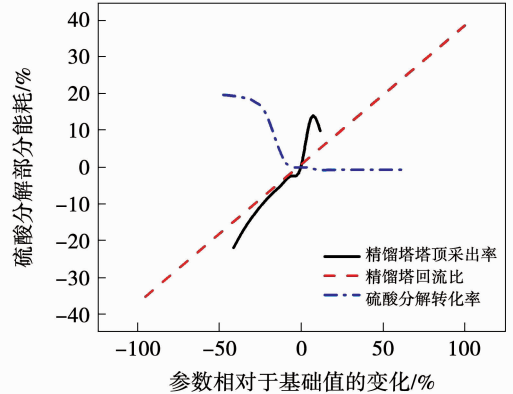


图 4 在三个参数影响下 H_2SO_4 分解部分的单位产氢量输入热负荷相对于基础值的变化

Fig.4 The change of input heat load per unit hydrogen production of H_2SO_4 decomposition section relative to base value under the influence of three parameters

4 结 论

本文设计了一种基于 HI 电解的新型硫碘循环制氢系统, 结合 HI 电解自定义模块对整个系统进行流程模拟, 计算了系统的质量平衡、能量平衡和热效率。考虑废热回收利用情况下系统的最高理论热效率为 31.0%。

利用灵敏度分析, 考察了主要设计参数对该系统的影响。对于 HI 电解部分, 在产氢率不变的情况下, 电能消耗随着 t_+ 的增加而降低, 有利于提高新型 SI 循环的热效率; 硫酸分解转化率和精馏塔塔顶采出率对硫酸分解部分能耗的灵敏度最高。

参考文献:

[1] HOSSEINI S E, WAHID M A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57: 850 - 866.

[2] ACAR C, DINCER I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 1 - 12.