

水电解制氢氧

王廉舫 编著

湖南省工业气体专业委员会

水电解制氢氧

王廉舫 编著

湖南省工业气体专业组

一九九六年

内 容 提 要

本书详细地叙述了水电解制氢、氧的基本理论、设备构造、生产过程、系统设施、操作方法、节能降耗、工艺计算、故障排除、检修方法、氢气纯化、分析检测、气瓶检验、气体充装、安全技术等，并系统地介绍了当前国内外先进的电解槽。

本书实用性强，可作为从事氢、氧气生产的广大技术人员、工人、管理人员的教材，并供设计人员及大专院校相关专业师生参考。

水电解制氢氧

王廉舫 编著

*

湖南省株洲钻石印刷厂印刷

787×1092mm 16开 印张 14.6

字数 360千字 印数 1—4000

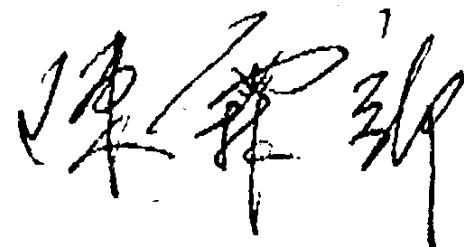
准印证号：湘株文准字(1995)第066号

前 言

氢气是可燃易爆气体，广泛用于冶金、电子、电力、化工和建材等行业，作为产品生产过程中的保护气、携带气、原料气（反应气）。水电解制氢是当前国内应用较多的氢气生产方法，它是一种历史悠久的传统生产方法。近年来，国内外从事制氢生产的科技人员，为降低水电解制氢的电能消耗，提高制氢系统和设备的安全、稳定、可靠的运行，开展了大量的研究、试验和生产实践，取得了较大的进展。

《水电解制氢》共七章，对氢、氧气性质、水电解的基本原理、水电解设备及生产系统、水电解装置的运行维护、氢、氧气分析和安全技术等进行了详实的叙述，是一本从事水电解制氢生产的运行维护人员不可多得的好书。

本书作者是一位在水电解制氢生产第一线长期耕耘的科技工作者，他在工作实践中积累了丰富的实践经验，获得了大量第一手的技术资料、数据，现在他将这些贡献给广大读者，我和广大读者由衷的高兴和热情的欢迎。预祝《水电解制氢》发行成功。



一九九五年十一月

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 氢	(1)
一、氢的发现	(1)
二、氢在自然界的分布	(1)
三、氢的原子结构与同位素	(1)
四、氢的物理性质	(2)
五、氢的化学性质	(2)
六、氢的用途	(4)
七、氢的制备	(4)
第二节 氧	(8)
一、自然界里的氧	(8)
二、氧的性质和用途	(8)
三、氧的制备	(9)
第二章 水电解的基本原理	(10)
第一节 水电解液	(10)
一、电解质溶液	(10)
二、电解液的选择	(11)
第二节 电解电压	(12)
一、水的分解电压	(12)
二、极化作用	(17)
三、电解液的电压损耗	(20)
四、电解槽内电压的衡算	(24)
第三节 电解反应	(24)
一、电解液的导电机理	(24)
二、电解时的电极反应	(25)
三、法拉第定律	(27)
第四节 能量衡算和物料衡算	(29)
一、电能消耗和电流效率	(29)
二、热量衡算	(29)
三、水的消耗	(29)
第三章 水电解的设备及生产流程	(31)
第一节 电解槽	(31)

一、电解槽的基本构造	(31)
二、电解槽的分类	(42)
三、国内外一些常见的电解槽	(44)
第二节 其它有关设备	(99)
一、气体储存设备	(99)
二、气体加压设备	(101)
三、气瓶	(111)
第三节 水电解的生产工艺流程	(113)
一、常压生产工艺流程	(114)
二、压力生产工艺流程	(114)
第四章 电解槽的组装运行维护和水电解节能	(115)
第一节 电解槽的组装	(115)
一、组装前的准备	(115)
二、电解槽的组装	(115)
三、组装中的注意事项	(117)
第二节 电解槽的运行和维护	(118)
一、开车前的准备	(118)
二、开车操作	(118)
三、正常运行及维护	(119)
四、停车操作	(119)
五、运行中可能出现的问题及处理	(120)
六、电解槽的检修	(122)
第三节 水电解的节能	(124)
一、目标是降低极间电压	(124)
二、在电解液中加入添加剂	(125)
三、电解槽的低电流密度经济运行	(126)
第五章 氢气纯化	(130)
第一节 催化脱氧	(130)
一、催化脱氧的原理	(130)
二、催化剂及其性能	(131)
三、脱氧器	(134)
第二节 吸附干燥	(134)
一、吸附的基本概念	(134)
二、几种常见的吸附剂	(135)
三、吸附剂的性能比较	(136)
四、吸附剂的再生	(138)
第三节 催化——吸附法纯化装置	(141)
一、常压型氢气纯化装置	(141)

二、压力型氢气纯化装置	(146)
第四节 其它有关纯化方法	(147)
一、钯合金膜扩散法	(147)
二、低温吸附法	(148)
三、金属无机膜分离法	(148)
四、金属氢化物法	(150)
第六章 分析检验	(151)
第一节 氢氧气的技术指标和分析方法	(151)
一、工业氢气技术指标	(151)
二、纯净氢气技术指标	(151)
三、工业氧气技术指标	(152)
四、氢氧气的分析方法	(152)
第二节 氢气中氧含量的测定	(152)
一、气相色谱法	(152)
二、比色法	(156)
三、电化学法	(160)
四、燃烧法	(164)
五、热化学法	(165)
六、奥氏吸收法	(165)
第三节 氧气纯度的测定	(167)
一、铜氨溶液吸收法	(167)
二、燃烧法	(168)
三、热导法	(169)
第四节 气体中其它杂质的测定	(170)
一、微量水分的测定(露点法、电解法)	(170)
二、气瓶中水分的测定(倒置法)	(174)
三、碱的检测(酚酞显色法)	(174)
第五节 电解用水的分析	(175)
一、氯含量的测定(比浊法)	(175)
二、铁含量的测定(邻菲罗啉分光光度法)	(176)
第六节 电解液的分析	(177)
一、氢氧化钾和碳酸钾含量的测定(酸碱滴定法)	(177)
二、氯含量的测定(容量法)	(178)
三、铁含量的测定(邻菲罗啉分光光度法)	(179)
第七章 安全技术	(180)
第一节 氢氧站厂房的安全技术要求	(180)
一、站区位置的选择	(180)
二、对厂房的安全技术要求	(180)

第二节 氢氧站电气安全技术	(181)
第三节 氢气管道的安全技术	(181)
第四节 氧气管道的安全技术	(182)
第五节 氧气系统的脱脂	(184)
一、氧气设备的脱脂	(184)
二、氧气管道的脱脂	(184)
第六节 氢氧站安全操作技术	(185)
第七节 气瓶的安全技术	(187)
一、气瓶的检验	(187)
二、气体的充装和气瓶的运输储存	(190)
三、气瓶的安全使用	(192)
 附录一 《氢氧站设计规范》GB50177—93	(193)
附录二 《氢气使用安全技术规程》GB4962—85	(211)
附录三 常用法定计量单位	(217)
附录四 气体的物理化学性质表	(219)
附录五 气体的露点—ppm—绝对湿度换算表	(220)
附录六 氢氧化钾水溶液的百分浓度—密度—波美度换算表	(211)
附录七 氢氧化钠水溶液的百分浓度—密度—波美度换算表	(211)
附录八 石棉橡胶板性能表	(222)
附录九 筛目表	(222)
附录十 水的等温压缩系数	(223)
参考文献	(224)

第一章 概 述

第一节 氢

世界上的东西品种繁多，千差万别，其实这一切都是由一百多种基本元素所组成，氢元素就是其中之一。比如，水就是由氢和氧组成的，甲烷、乙炔就是由氢和碳组成的，酒精、食糖、脂肪、淀粉等有机化合物就是由氢、氧和碳组成的……。

一、氢的发现

氢是气体元素中发现最早的，远在十六世纪初叶，人们就用铁和稀硫酸作用制得了氢气，而且还发现它可以燃烧，后来对氢的性质又进行了进一步的研究。但是从氢的发现到确定它是一种元素却经过了二百多年的漫长岁月。直到十八世纪末，法国化学家拉瓦锡(1743—1794年)才确定了氢是存在于水中的一种元素，并且用希腊文把它命名为“水的生成者”，中文译为氢。氢的元素符号“H”，就是采用了这希腊字的第一个字母。

二、氢在自然界的分布

在地球上氢主要以化合物状态广泛存在，是地壳中分布得最广的元素之一，占地壳重量的百分之一。水就是氢和氧的化合物，氢占水重量的九分之一。氢还存在于土壤以及几乎全部有机化合物，如动植物、石油、天然气……之中。但游离状态的氢是极少的，在海面的大气中，按体积计算仅含氢 5.0×10^{-7} ，即千万分之五。在大气的上层，火山爆发出来的气体中以及石油井上喷出的天然气中均有少量的游离氢。

在太阳和很多星球的内部，以及辽阔无边的星际空间，都有大量的氢。可以说，氢是宇宙中存在的最多的元素。

三、氢的原子结构与同位素

氢是结构最简单的元素。在元素周期表中，氢占着第一个位置，即原子序数等于1，可谓元素之首。

氢原子是由一个带正电荷的质子[符号 P，电量 $+4.8 \times 10^{-10}$ 静电单位，或 1.602×10^{-19} C(库仑)，质量 1.67×10^{-24} g]和一个围绕质子高速运转的电子(符号 e，电量 -4.8×10^{-10} 静电单位，或 -1.602×10^{-19} C，质量 9.108×10^{-28} g)组成。氢的原子量为1.008，化合价是正一价。一个氢原子外层只有一个电子，很不稳定，而两个氢原子各给出一个电子很容易以共价键的形式结合成氢分子即氢气，分子式为 H_2 ，分子量为2.016。除普通氢以外，还有重氢、超重氢，这就是氢的同位素。所谓同位素，就是质量数不同而化学性质相同，在元素周期表中占有同一个位置的元素。其质量之所以不同而化学性质一样，是因为它们的原子核中中子数不同而核外的电子数相同。

重氢被命名为氘(音刀)，符号 D，原子量 2.015。它的原子核 是由一个中子(符号 n，不带

电,质量是 1.67×10^{-24} g)和一个质子组成,核外电子数与普通氢一样也是一。在自然界的全部氢中,轻氢占99.984%,重氢占0.016%。

超重氢被命名为氚(音川),符号T,原子量是3.017,在它的原子核中比氚多一个中子。它具有放射性,在自然界中含量极微,是用人工方法获得的。现在还发现了比氚更罕见的“氢4”、“氢5”。

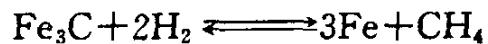
氘和氚的用处很大,可作为示踪原子检查人体和生物体中许多变化,探明许多化学反应的过程。此外,它们也是重要的核燃料,氢弹就是利用氘和氚进行热核反应放出巨大的能量。

重氢和氧组成的水叫“重水”,分子式为D₂O,它是原子反应堆里非常重要的中子减速剂和载热剂。自然界里每50t水中大约含有7.5kg的重水。在水电解过程中,由于普通水很容易被分解而重水不容易被分解,因此把水反复电解,最后能得到很纯的重水。这样制备的重水需要消耗大量的电能,每提炼1kg重水大约消耗电能 6×10^4 kw·h以上。在大规模的水电解部门,可采用联合电解和催化交换的方法来生产重水。

四、氢的物理性质

常态下氢是一种无色、无嗅、无味的气体,在标准状况下(温度为0℃,压力为101·325kPa)的密度是0.08987g/L,仅是空气的2/29,是世界上最轻的物质。氢的分子运动速度最快,从而有最大的扩散速度和很高的导热性,其导热能力是空气的七倍。氢的沸点为-252.78℃,熔点为-259.24℃。液态氢是无色透明的液体,比重是0.070g/cm³(-252℃)。固态氢是雪状固体,比重是0.0807g/cm³(-262℃)。氢在各种液体中都溶解甚微,0℃时100ml的水中仅能溶解2.15Nml的氢;20℃时100ml水中能溶解1.84Nml的氢。

在常温下铁能溶解氢,使铁变脆,但这种氢脆作用非常缓慢。当在高温高压的条件下(如温度为370℃,压力为9.8MPa),氢对钢有强烈的脆化作用,这种作用包含着两个因素:一是溶解于钢晶格中的原子氢在随后缓慢变形(如拉力试验)中引起的脆化作用,钢的组织并无变化;另一个因素是氢向钢内扩散,与钢中渗碳体发生如下的作用:



反应生成的甲烷在钢中扩散能力很小,聚积在晶界原有的孔隙内,形成局部高压,使晶界变宽,并发展成为裂纹,在表面则形成鼓泡。如果这种反应不断地进行下去,那最终是金属完全脱碳,裂纹变成网络,钢的强度、韧性丧失殆尽。

此外,如1.0kg铌能溶解104L氢,钯片能吸收比它的体积大700倍的氢气,钯在吸收氢气以后,体积显著膨胀、变脆,而且布满了裂纹。如果把钯捣成细粉,随着它的表面积增大,一体积的钯能溶解900体积的氢。

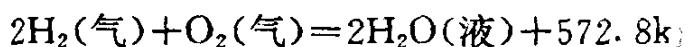
氢的渗透能力很强,由于氢在金属中的可溶性,使其能够透过灼热的钯,在常温下能够透过橡皮,但氢气不能透过玻璃。

五、氢的化学性质

在室温下氢分子不太活跃,但在高温时化学活动性增大,初生状态的氢具有很高的化学活性。

(一)与氧化合

氢的最低着火温度是574℃,它在空气里既可被明火点燃,也可被暗火如砂砾的撞击或静电放电点燃,燃烧时发生浅兰色火焰,生成水,并放出大量的热:



氢气和氧气的混合物具有爆炸性;2份氢和1份氧的混合物其爆炸威力最大。爆鸣气在常温下就是相处几万年也不会化合,在180℃时氢和氧开始明显地化合反应,随着温度的升高,反应的速度加剧。在明火、暗火或高温作用下,氢和氧迅速地化合,并放出大量的热,使体积急剧扩大而发生爆炸。干燥的爆鸣气即使在1000℃时也不发生爆炸。当有催化剂和水汽存在时,加剧了氢与氧的化合反应,促进了爆鸣气体的爆炸。例如,在常温下只要向爆鸣气倒进一点铂粉,爆鸣气就立刻发生爆炸。这是因为铂粉能大量地溶解氢气和氧气,使铂粉里氢、氧气的浓度非常大,增加了气体分子相互碰撞进行化合反应的机会,而当一些气体分子发生反应放出热量使温度升高,又反过来大大促进其它气体分子进行反应,这样就使氢和氧迅速化合而发生爆炸。

氢和氧混合物的爆炸极限是随压力、温度和水蒸汽含量而变化,在大气压下其体积含量的爆炸范围如下:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}_2 & 4\% \sim 95\% \\ \text{O}_2 & 5\% \sim 96\% \end{array} \right.$$

氢气和空气的混合物也具有爆炸性,按体积含量的爆炸范围如下:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}_2 & 4\% \sim 75\% \\ \text{空气} & 25\% \sim 96\% \end{array} \right.$$

(二)与其它非金属作用

氢也能与其它非金属直接化合,例如,氢与氟在低温或暗处就能发生爆炸,生成氟化氢,其水溶液就是氢氟酸:



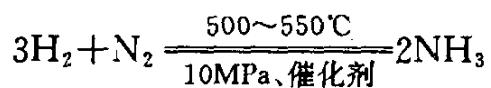
氢与氯在加热或光的照射下能发生爆炸,生成氯化氢(或氢气在氯气中燃烧),其水溶液即盐酸:



氢和氯的混合物按体积含量的爆炸范围是:

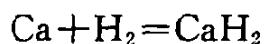
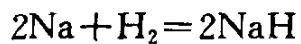
$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}_2 & 3.5\% \sim 97\% \\ \text{Cl}_2 & 3\% \sim 96.5\% \end{array} \right.$$

氢与氮在500~550℃、10MPa压力下,用铁作催化剂可合成氨:



(三)与金属作用

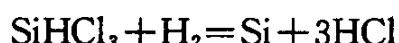
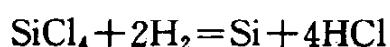
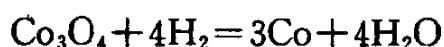
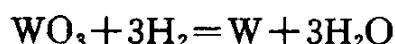
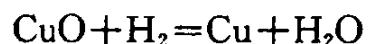
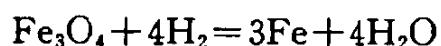
氢可以与许多金属化合生成金属氢化物,活泼的金属元素能与氢化合成固态的离子型氢化物,例如:



有些金属能溶解吸附氢气,详见前述。

(四)还原性

氢的一个重要的化学性质,就是它的还原性。在高温下氢能从许多化合物中夺取氧、磷、硫、氮、氯、碳等,使化合物还原,例如:



六、氢的用途

氢的用途十分广泛,因为它的密度小,人们很早就用它来填充气球,并用于航空、焊接铅、油类氢化和照明等。但是氢成为近代工业和尖端技术中的重要角色,还是在本世纪高温高压合成技术及原子能工业兴起以后。

氢是可燃气体,可直接用作燃料。氢氧焰能达到3000℃高温,可焊接、切割金属,加工石英器件、硬质玻璃、光学玻璃、人造宝石等。

液态氢具有重量轻发热量高的优点,其单位重量所包含的热能几乎是汽油的三倍,而且燃烧时不释放有害气体,是前途很有希望的汽车、飞机、火箭燃料,它原料丰富,运输方便,干净,没有污染。液态氢也被用于低温技术。

在冶金工业和电子工业中,氢主要用作保护和还原气体,如金属的热处理过程中防止表面在高温下氧化,合金的高温机械试验,炉内钢材的加热,高熔点金属钨、钼丝的加工,粉末冶金制取钨、钼、钽、铌等稀有金属,粉末压制品的烧结以及半导体材料硅、锗的提取和外延层生长、器件烧结等。在浮法玻璃生产过程中,为了防止熔融态的锡被氧化,主要也是用氢作保护气体。

大量的氢应用在化学工业中,用氢和氮合成氨制造氮肥;氢和氯直接合成氯化氢制造盐酸。在一定温度、压力和催化剂作用下,氢与一氧化碳反应产生合成汽油、甲醇等,与煤焦油、石油残油等作用制造人造石油和其它化工原料。依靠铂和镍的催化作用,氢还可以跟常温下为液态的不饱和油脂化发生氢化反应,使它变为常温下为固态的硬化油脂,用以制造肥皂和人造奶油等。

在气体制造工业也常用氢来催化除氧,精制氮及惰性气体。

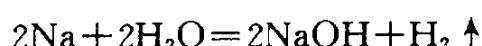
氢还被用来冷却几十万千瓦的大型发电机,以及应用于原子能工业。在一些国家的核电站内附设氢氧站,氢已被用作贮存能量的手段,当用电低谷时大量生产氢气,而且氢气的远距离输送要比电力输送便宜,所以大规模使用氢气的时代正在到来。随着生产和科学技术的迅速发展,氢的用途已越来越广泛。

七、氢的制备

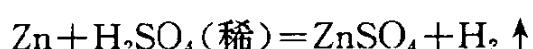
由于现代工业对氢的需要量很大,所以在考虑制备方法的时候,必须结合我国的资源和现有条件,注意经济和方便。例如,原料是否容易取得,反应条件是否容易控制,产品是否纯净等。下面介绍氢的一些主要制法。

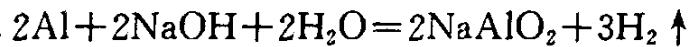
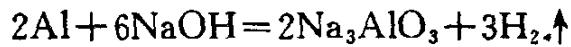
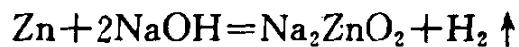
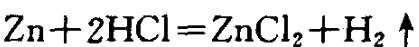
(一) 实验室制氢

1. 金属(钠、钾)与水作用

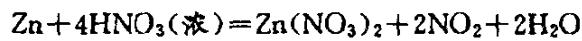
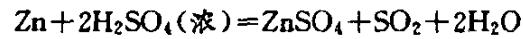


2. 金属(锌、锡、铝)与酸或碱作用





注：如果金属与浓硫酸、浓硝酸等氧化性很强的酸作用，则不能得到氢，其反应是：



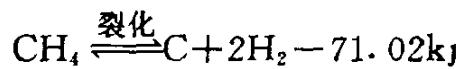
3. 氢化钙与水作用：



此反应速度快且产率高。因氢化钙携带方便，水又到处可找到，因此这种方法也适用于野外制氢。

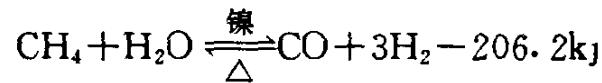
(二) 甲烷制氢

1. 甲烷裂化：



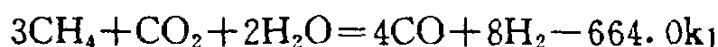
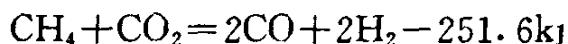
此反应温度控制在 900~1100℃，在裂化炉中进行。裂解气体中除氢气外，还含有甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙炔、乙烯等杂质，需纯化处理。

2. 甲烷与水蒸汽作用

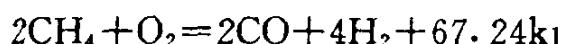


此反应以镍为催化剂，温度控制在 800~900℃。

3. 甲烷与二氧化碳或甲烷与二氧化碳和水蒸汽混和气作用：



4. 甲烷与氧作用：

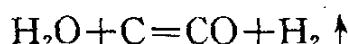


以上几种方法除第一种外，得到的氢气都含有大量的一氧化碳气体，需再用水蒸汽或甲烷化液化剂对它们进行补充处理。

目前有些国家以重油、天然气或液化石油气为原料采用重整法生产氢，此法在大量生产情况下经济上具有优越性，且重整设备操作维修方便。

(三) 水煤气转化法

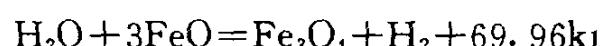
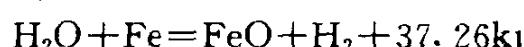
将水蒸汽通过赤热的煤层制得水煤气，再使它与水蒸汽混合，在 400℃时通过催化剂三氧化铁，使一氧化碳转化为二氧化碳。



然后再进行纯化，清除二氧化碳、氮、氧及硫化氢等杂质。此法一般用于合成氨生产。

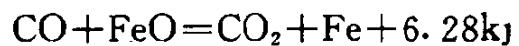
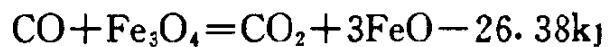
(四) 铁汽制氢

将水蒸汽通过灼热的铁屑来制取氢，反应温度为 700~800℃。



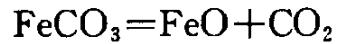
制得的氢气纯度只有 90% 左右，各种杂质较多，纯化处理较麻烦，且生产是间歇的，还要

用水煤气还原氧化铁。

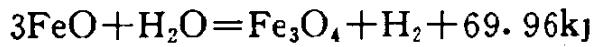


(五) 铁矿石制氢

将菱铁矿(FeCO_3)在 500°C 温度下焙烧,分解为氧化亚铁与二氧化碳:



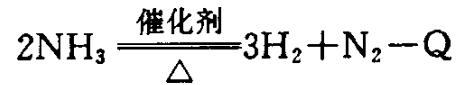
然后在温度为 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 时通入水蒸汽制氢:



氢气中含有硫化氢、一氧化碳、甲烷和氮等杂质。

(六) 氨的分解:

在常压下,温度为 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 并在镍催化剂的作用下将液氨进行分解,可得氢和氮(75% H_2 和 25% N_2)混合气体:



氨分解率可达 99.9%,反应温度愈高,分解得愈完全。每公斤液氨可产生 2.6m^3 混合气。混合气体可用钯合金膜扩散法或分子筛吸附器纯化,制取杂质含量小于 0.1PPm(注:1PPm 就是含量的百万分之一,即 0.0001%)、露点为 -70°C 的高纯氢。

氨分解的气体发生装置工艺流程见图 1-1,目前国内最大已能生产 $200\text{m}^3\text{H}_2/\text{h}$ 的氨分解装置。它设备简单上马容易,采用此法的单位已越来越多。不少单位用氨分解所得的混合气直接用作金属粉末的还原和金属热加工的保护气体。

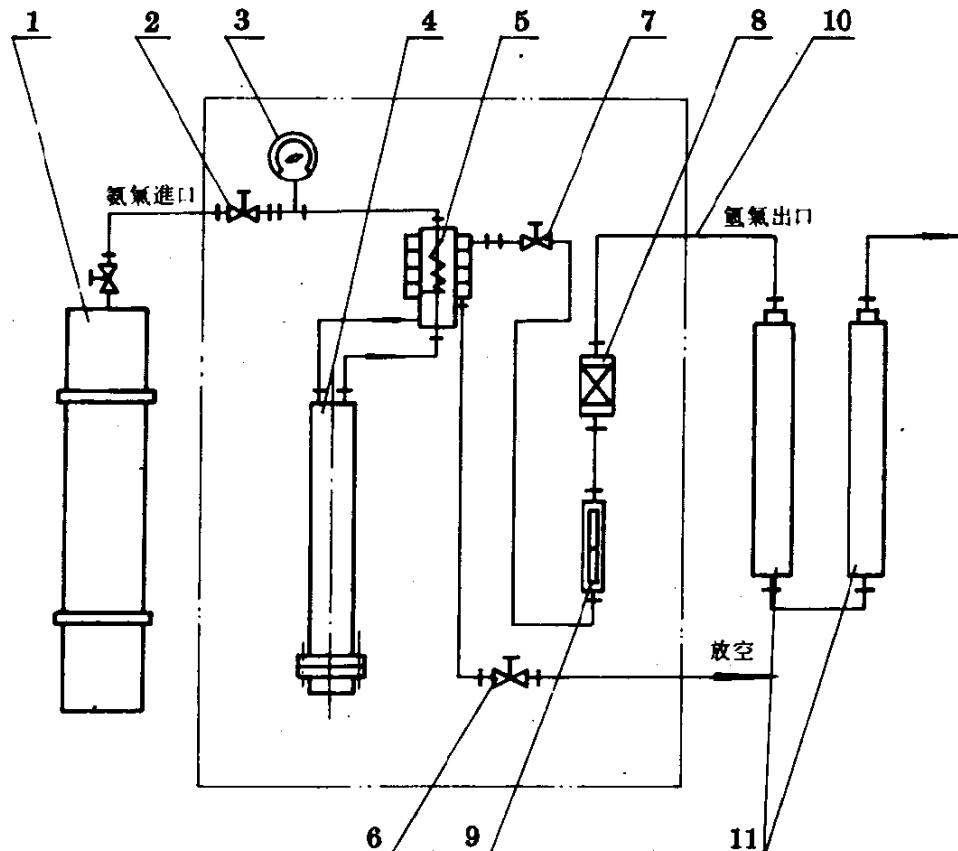


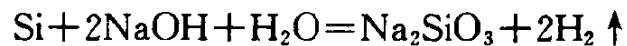
图 1-1 氨分解气体发生装置工艺流程图

1. 氨瓶 2. 氨阀 3. 气压表 4. 分解炉 5. 热交换器 6. 放空阀
7. 氢阀 8. 阻火器 9. 流量计 10. 机箱 11. 纯化器

(七) 硅碱制氢

矽铁(70%的矽)在温度为 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 下与氢氧化钠水溶液作用来制取氢,副产物为硅酸钠

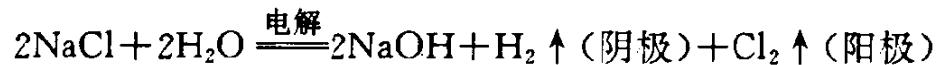
(水玻璃):



用此法制氢设备简单,但生产是间歇性的,劳动强度大且不安全。

(八)电解氯化钠水溶液制氢:

化工厂在电解氯化钠水溶液时除得到氢氧化钠外,还有副产物氢气和氯气:

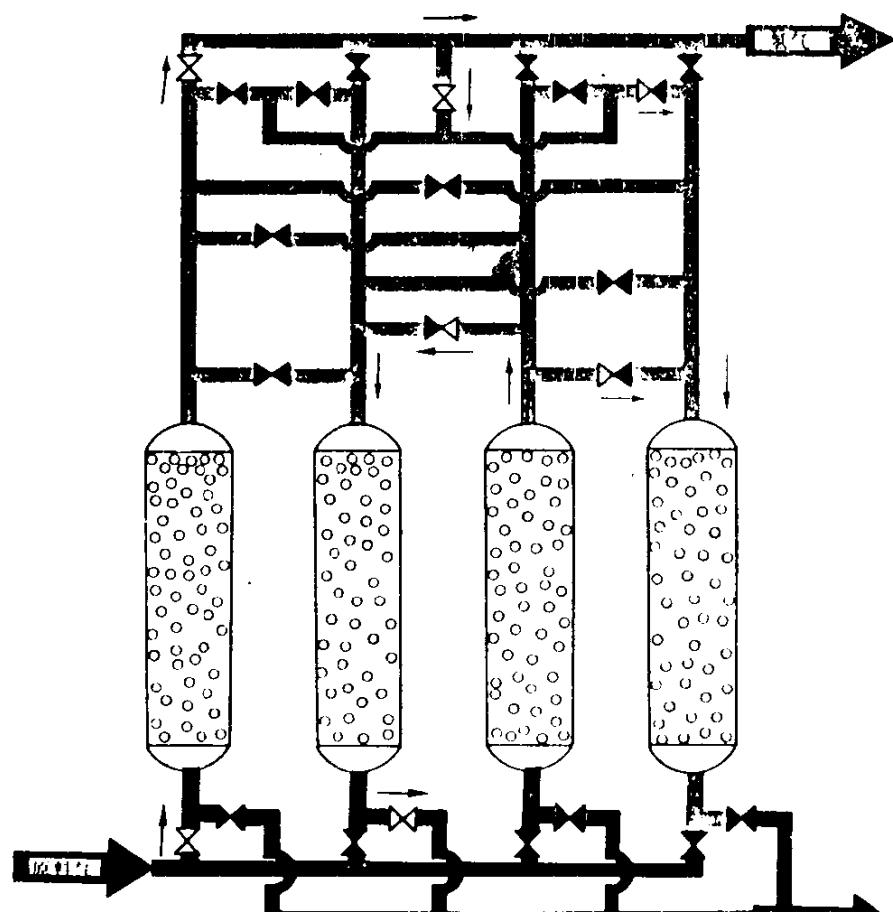


用这种方法制取的氢气纯度比较高。

(九)变压吸附法(Pressure Swing Adsorption)制氢

在很多工业气体甚至排空气体、尾气中,含有较高组份的氢气,如焦炉煤气、水煤气、城市煤气、合成氨弛放气、氨裂解气、甲醇、甲醛尾气等。利用变压吸附(PSA)技术,从混合气(H_2 含量>20%)中把氢气分离出来。原料气首先被压缩、除油,再通过装有分子筛的变压吸附塔把氢气和其它组份分离。变压吸附工艺分离气体混合物的基本原理,是利用吸附剂对各种气体的不同吸附特性,在加压下吸附,然后减压脱吸,这样交替操作以达到分离杂质提取纯氢气的目的。

变压吸附工艺一般用四塔流程,见图1—2,也有多塔流程。在四塔流程中,每一操作周期需经历吸附、均压、顺向放压、逆向放压、冲洗和充压等步骤。操作周期长短是随着气体组成、压力、流量和产品氢气纯度的不同而改变的,一般为6~20min。变压吸附的工艺操作压力,系根据吸附剂性能、工艺特点、原料气压力与组成等因素确定的,一般操作压力为1.5~3.0MPa。



基本流程图
Basic flow diagram

图1—2 变压吸附的基本流程图