

# 铁法链式反应器煤基氢电联产系统性能模拟

向文国, 陈盈盈

(东南大学洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏省 南京市 210096)

## Carbon-free Co-production of Hydrogen and Electricity From Coal Using Chemical Looping Reactors

XIANG Wen-guo, CHEN Ying-ying

(Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology of Education Ministry, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

**ABSTRACT:** Using FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an oxygen carrier, a carbon-free co-production system of hydrogen and electricity with chemical-looping reactors was proposed. The performance of the new system was investigated using ASPEN PLUS software. The influence of chemical-looping reactor's temperature, steam conversion rate on the system performance was simulated and the exergy performance was also discussed. The results show that the purity of H<sub>2</sub> production reaches 99.9% and CO<sub>2</sub> can be separated. The system efficiency is 58.06% assuming steam reactor at 815°C and the steam conversion rate of 37%. The system efficiency is affected by the steam conversion rate obviously, rising from 53.17% to 58.33% with the increase of steam conversion rate from 28% to 41%. The exergy losses of the whole system are mainly taken place in the process of gasification and heat recovery steam generator (HRSG).

**KEY WORDS:** co-production; coal gasification; chemical-looping; zero CO<sub>2</sub> emission

**摘要:** FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>作载氧体,以链式反应器构建煤气化氢电联产系统,用ASPEN PLUS软件对系统的性能进行了模拟。研究链式反应器温度、水蒸气转化率对系统性能的影响,并对系统流程进行了焓分析。结果表明,系统生产的H<sub>2</sub>的纯度高,可达99.9%,CO<sub>2</sub>近零排放;当水蒸气反应器在815°C、水蒸气转化率为37%时,系统的净效率达到58.06%;水蒸气转化率对系统性能影响较大,由28%增加到41%时,系统的效率由53.17%增加到58.33%;系统的焓损主要集中在气化炉和余热锅炉部分。

**关键词:** 氢电联产; 煤气化; 化学链原理; CO<sub>2</sub>零排放

基金项目: 国家自然科学基金项目(90410009)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (90410009).

## 0 引言

中国煤存储量达6000亿吨,居世界第3位,而石油和天然气的存储量较低,今后若干年煤作为一次能源的格局将不会改变。环境污染问题日趋严重,煤利用面临方法上的革新。煤气化技术是未来洁净煤发电技术的基础。IGCC技术提高了燃煤电厂的供电效率,同时部分解决了燃煤带来的环境污染问题,段立强<sup>[1-2]</sup>、Antonio Valero<sup>[3]</sup>等人对IGCC的底循环系统及IGCC的综合性能做了深入的研究和评估,但目前IGCC系统只解决了NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>等污染问题,很难解决尾气中CO<sub>2</sub>的分离和回收问题。通过煤的气化生产洁净合成气,发展氢、化学品、电联产技术(Robert H. Williams<sup>[4]</sup>),以氢气作为洁净的二次能源载体将是解决该挑战的可行技术,达到煤的资源环境一体化高效利用目的。

目前煤气化制氢方法有多种。最成熟的是采用水煤气变换反应和变压吸附提纯的方法,Thomas Kreutz<sup>[5-6]</sup>等人基于以上技术设计了煤气化氢电联产减排CO<sub>2</sub>的系统结构;张斌<sup>[7]</sup>等人在上述技术的基础上对煤气化氢电联产系统的能量利用进行了研究。Luca De Lorenzo<sup>[8]</sup>等人研究的煤气化氢电联产减排CO<sub>2</sub>的方案是在水煤气变换反应的基础上,用膜分离法将氢气提纯。王智化<sup>[9]</sup>等人对以CaO为CO<sub>2</sub>接受体的无氧气化法为基础的新型煤气化燃烧集成制氢系统进行了化学热力学分析。

用化学链反应代替传统的水煤气变换反应可获得纯净的H<sub>2</sub>并有效的减排CO<sub>2</sub>。如图1所示原理,合成气在燃料反应器中,高价态载氧体(金属及其氧化物)被还原,生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,被还原的载氧体进



表 2 系统模拟计算参数选取

Tab. 2 Assumptions adopted for performance simulation		
单元名称	参数	数值
气化炉	气化温度/°C	1400
	气化压力/MPa	3
	氧/煤质量比	1
	碳转化率/%	99.5
	压力损失/%	5
	热损失/%	0.5
	粗煤气温度/°C	900
	计算煤粉流率/(kg/s)	1
CLC 反应器	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 流率/(kg/kg煤)	15.02
	反应温度/°C	815
水蒸气反应器	压力损失/%	5
	H <sub>2</sub> O—H <sub>2</sub> 转化率/%	37
燃料反应器	反应温度/°C	800
	压力损失/%	5
透平	TIT/°C(透平1)	1350
	绝热膨胀效率/%	90
	排气压力/MPa	0.1025
	机械效率/%	99
	电机效率/%	99
余热锅炉	接近点温差/°C	8
	节点温差/°C	10
	热损失/%	0.7
CO <sub>2</sub> 压缩	级压比	3.5/3.5/3.5/3.0
	绝热压缩效率/%	85
	循环冷却水温度/°C	20
	换热器压损/%	3
	换热器CO <sub>2</sub> 出口温度/°C	30
	机械效率/%	99
	电机效率/%	99
给水泵	效率/%	75

2.2 化学链式反应器温度对系统性能的影响

根据FR和SR的热量平衡和反应动力学关系建立反应器的模型。为保证煤气在链式反应中H<sub>2</sub>转化率最大，进入FR的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>需有过剩。根据文献[10]，载氧体在FR中的还原形式为FeO，且有CO(6%~8%)和H<sub>2</sub>(6%左右)未反应完全，与本文ASPEN的模拟结果很吻合。而在SR中水蒸气只能将FeO氧化到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的形式。因此，载氧体以FeO和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的状态循环。实际过程中，实际载氧体的质量  $M_{Fe_3O_4}$  大于反应所需最小的载氧体质量  $M_{Fe_3O_4,min}$ ，定义载氧体载氧量的过剩系数为  $\alpha = M_{Fe_3O_4} / M_{Fe_3O_4,min}$ ，取  $\alpha = 1.3$ 。

两个反应器中总反应是变换反应： $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 - 41.18kJ/mol$ ，放出一定的热量，但尚不足以维持反应器在较高的温度。因此，需要加热进口燃料和水蒸气。设定FR的煤气入口温度为800°C(被粗煤气加热)，SR的温度在800~850°C之间变化，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>显热维持FR反应过程，图3示意FR温度随SR温度的变化，在771~812°C之间。载氧体从SR携带热量随SR温度的增加而增加，相应FR反应器本身温度随之增加。为了维持两个反应器的热量平衡，水蒸气温度也随着增加，需要有更大的过热

度。相应的，余热锅炉中补燃加热蒸汽的燃料量增加；而由于FR温度的增加，透平1前用于补燃的燃料量减少。最终导致进入FR的燃料量减少，系统总补燃量增加，氢气产量下降。同时，FR出口的未完全反应的CO和H<sub>2</sub>的量减少，纯氧消耗量减少。当补燃的煤气量继续增加时，用于氧化未完全反应的CO和H<sub>2</sub>的纯氧减少量小于用于氧化补燃煤气的纯氧增加量时，纯氧的总消耗量呈增加趋势。因此纯氧的消耗量先减少后增加，而系统的净功率需要扣除制氧耗功，也呈现出先增加后减少的趋势，如图4~6所示。系统整体效率在SR温度为815°C时最高，为58.06%。

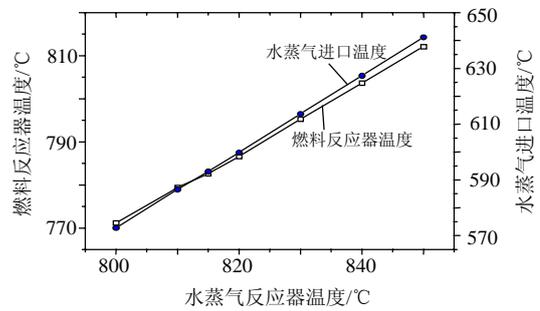


图 3 链式反应器中的温度关系  
Fig. 3 The temperature relationship between the chemical-looping reactors

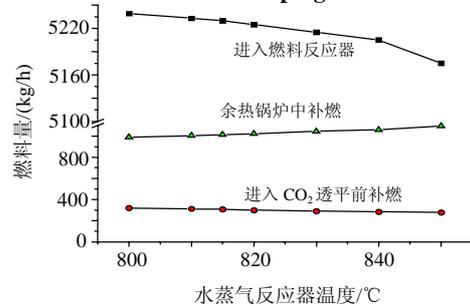


图 4 SR 的温度变化对各部分燃料流量的影响  
Fig. 4 Fuel distribution as a function of steam reactor temperature

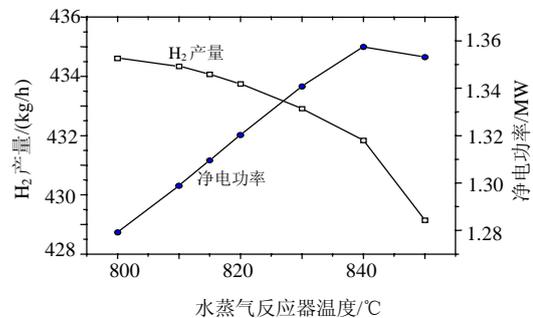


图 5 水蒸气反应器的温度变化对H<sub>2</sub>产量和净电功率的影响  
Fig. 5 H<sub>2</sub> production and power output as a function of SR temperature

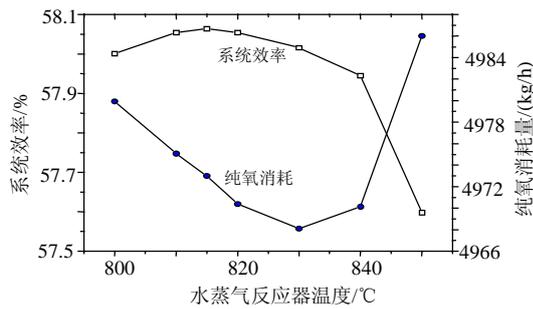


图6 水蒸气反应器的温度变化对系统效率及纯氧消耗量的影响

Fig. 6 System efficiency and oxygen consumption as a function of SR temperature

2.3 SR 中水蒸气转化率对系统性能的影响

SR中水蒸气与FeO反应生成H<sub>2</sub>的转化率对系统效率的影响较大。转化率越高，系统的效率越高。Viktor Hacker在其文章<sup>[10]</sup>中指出，在 800℃左右，水蒸气的转化率在 28%左右；Meyer Steinberg<sup>[18]</sup>等在其文章中指出，在 815~870℃时，该反应中水蒸气的转化率达 37%。S.D. Fraser<sup>[17]</sup>针对在 800℃时 H<sub>2</sub>还原Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>生成FeO和H<sub>2</sub>O的反应做了研究，指出在 800℃时用纯H<sub>2</sub>将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>还原为FeO，当反应达到平衡时，H<sub>2</sub>的浓度是 40.9%，H<sub>2</sub>O的浓度是 59.1%。对于反应(3)，当反应达到平衡时，H<sub>2</sub>的浓度最多是 40.9%。

由于缺乏准确的实验数据，对水蒸气转化率进行了探讨，研究其对系统的影响。随着水蒸气转化率的提高，SR对水蒸气的质量流率需要减少，在满足两个反应器热量平衡的条件下可以降低进入SR中的水蒸气温度。SR出口气体中H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的浓度改变，导致透平2的气体出口温度也随之降低。同时余热锅炉中用于加热水蒸气的煤气补燃流量减少；进入FR中的燃料流量增加，导致透平1前补燃的流量增加；由于前者的减少量远远多于后者的增加量，因此系统总的补燃流量是呈减少趋势。

如图7所示，随着水蒸气转化率的提高，进入FR中的燃料流量和透平1前补燃流量增加，透平1

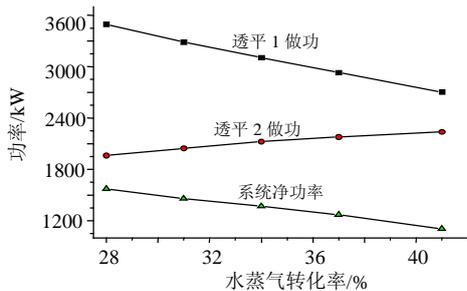


图7 水蒸气转化率对系统功率的影响

Fig.7 Power of system with different steam conversion rate

的做功量增加；而进入SR中的水蒸气流量减少，导致透平2做功量减少；由于透平1做功的增加量小于透平2做功的减少量，系统的净功率减少。最终系统的H<sub>2</sub>产量和效率随着水蒸气转化率的增加而增加，如图8所示。水蒸气的转化率从 28%增加到 41%时，系统的效率由 53.17%增加到 58.33%。

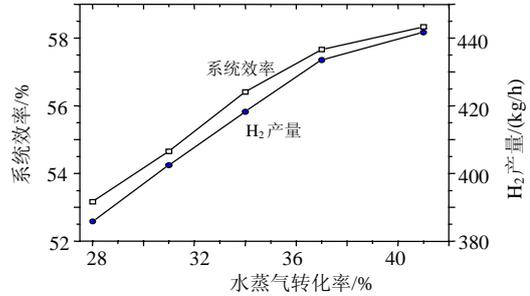


图8 水蒸气转化率对H<sub>2</sub>产量和系统效率的影响

Fig. 8 H<sub>2</sub> production and Efficiency of system with different steam

2.4 系统能量效率分析与火用分析

2.4.1 能量分析

文中制氧耗电按 0.246kW·h/kg<sup>[19]</sup>计算，压缩到 3.6MPa耗电 0.113 kW·h/kg。系统各部分能量分配见表3。

表3 系统各部分能量分析

Tab. 3 Energy distribution in the system

能量输入/MW	H <sub>2</sub> 气产量/(kg/h)	分离CO <sub>2</sub> 耗功/MW	分离H <sub>2</sub> 耗功/MW	制H <sub>2</sub> 耗电/MW	净电功率/MW	能量效率/%
27.455	433.590	1.049	0.943	1.784	1.310	58.06

2.4.2 火用分析

对上述制氢流程进行火用分析，平衡关系式为

$$\sum_{\text{进口}} E_x = \sum_{\text{出口}} E_x + I$$

其中  $\sum_{\text{进口}} E_x$  和  $\sum_{\text{出口}} E_x$  分别为开口稳流系统进、出口的总火用， $I$  为系统的不可逆火损。

本文取环境状态为 25℃，0.1013MPa。稳流工质的火用为物理火用和化学火用两部分组成。

图9为制氢流程中各个部分的火用分析，系统火用效率为氢的火用流、净电功之和与系统输入总火用流的比值，系统的火用效率达 54.25%。从图中可以看出火损较大的环节分别在余热锅炉和气化处，可针对性地对系统进行改进。

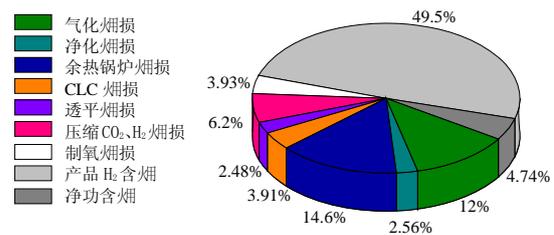


图9 系统火用分析

Fig. 9 Exergy analysis of system

### 3 结论

本文构建了一种新型氢电联产系统, 对该煤气化氢电联产系统做了详细模拟计算, 得出以下结论:

(1) 该新型氢电联产系统的 $\text{CO}_2$ 的回收率达到 100%, 且产品 $\text{H}_2$ 的纯度达到 99.9%。

(2) 影响系统效率的关键因素是蒸汽反应器中水蒸气转换为 $\text{H}_2$ 的转化率, 转化率从 28% 增加到 41%, 系统效率由 53.17% 增加到 58.33%。

(3) 当水蒸气反应器温度在  $815^\circ\text{C}$ 、水蒸气转化率为 37% 时, 系统的净效率为 58.06%。

(4) 系统的焓分析表明焓损主要集中在煤气化和余热锅炉部分, 可针对性地对系统进行改进。

### 参考文献

- [1] 段立强, 林汝谋, 蔡睿贤, 等. 整体煤气化联合循环(IGCC)底循环系统变工况特性[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(2): 26-30.  
Duan Liqiang, Lin Rumou, Cai Ruixian, et al. Off-design characteristic of bottom cycle system in IGCC[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(2): 26-30(in Chinese).
- [2] 段立强, 徐钢, 林汝谋, 等. IGCC 系统热力与环境性能结合的评价准则[J]. 中国电机工程学报[J]. 2004, 24(12): 263-267.  
Duan Liqiang, Xu Gang, Lin Rumou, et al. New evaluation criterion of IGCC system performance integrating thermodynamics with environment[J]. 2004, 24(12): 263-267(in Chinese).
- [3] Williams R H. Toward zero emissions from coal in China[J]. Energy for Sustainable Development. 2001, 5(4): 39-63.
- [4] Valero A, Usón S. Oxy-co-gasification of coal and biomass in an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant [J]. Energy, 2006, 31(10-11): 1643-1655.
- [5] Chiesa P, Consonni S, Kreutz T G, et al. Co-production of hydrogen, electricity and  $\text{CO}_2$  from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(7): 747-767.
- [6] Kreutz T G, Williams R H, Consonni S, et al. Co-production of hydrogen, electricity and  $\text{CO}_2$  from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(7): 769-784.
- [7] 张斌, 倪维斗, 李政. 考虑减排 $\text{CO}_2$ 的几种大规模制氢系统技术经济分析(上) [J]. 天然气工业, 2004, 24(1): 101-106.  
Zhang Bin, Ni Weidouand, Li Zheng. Technical and economical analysis of several large-scale hydrogen-producing systems of mitigation  $\text{CO}_2$  discharge (1) [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(1): 101-106(in Chinese).
- [8] Lorenzo L D, Kreutz T G, Chiesa P, et al. Carbon-free hydrogen and electricity from coal: options for syngas cooling in systems using a hydrogen separation membrane reactor[C]. ASME Turbo Expo 2005, Reno-Tahoe, Nevada, USA, 2005.
- [9] 王智化, 王勤辉, 骆仲决, 等. 新型煤气化燃烧集成制氢系统的热力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(12): 91-97.  
Wang Zhihua, Wang Qinhui, Luo Zhongyang, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by new coal utilization technology with combined gasification and combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(12): 91-97(in Chinese).
- [10] Hacker V, Fankhauser R, Faleschini G, et al. Hydrogen production by steam-iron process[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1-2): 531-35.
- [11] Hacker V. A novel process for stationary hydrogen production: the reformer sponge iron cycle (RESC) [J]. Power Sources, 2003, 118(1-2): 311-314.
- [12] Kindermann H, Kornberger M, Hierzer J, et al. First investigations of structural changes of the contact mass in the RESC process for hydrogen production[J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(2): 697-701.
- [13] Hongguang Jin, Masaru Ishida. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion[J]. Fuel, 2004, 83(4): 2411 - 2417.
- [14] 向文国, 狄藤藤, 肖军, 等. 新型煤气化间接燃烧联合循环研究 [J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(8): 170-174.  
Xiang Wenguo, Di Tengting, Xiao Jun, et al. Investigation of a novel gasification chemical looping combustion combined cycle[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(8): 170-174(in Chinese).
- [15] 关键, 王勤辉, 骆仲决, 等. 新型近零排放煤气化燃烧利用系统的优化及性能预测[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(9): 7-13.  
Guan Jian, Wang Qinhui, Luo Zhongyang, et al. Optimization and performance prediction of a new near zero emissions coal utilization system with combined gasification and combustion [J]. 2006, 26(9): 7-13(in Chinese).
- [16] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] Fraser S D, Monsberger M, Hacker V. A thermodynamic analysis of the reformer sponge iron cycle[J]. Journal of Power Sources, 2006, 4(1): 420-431.
- [18] Steinberg M, Cheng H. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1989, 14(11): 797-820.
- [19] 王宝群. IGCC 系统控制 $\text{CO}_2$ 的过程机理与一体化集成[D]: 北京: 中国科学院工程热物理研究所, 2004.  
Wanf Baoqun. Process mechanism and system synthesis for  $\text{CO}_2$  capture in IGCC system [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences Engineering Thermophysics Institution, 2004(in Chinese).

收稿日期: 2007-02-21。

作者简介:

向文国(1964—), 男, 副教授, 主要从事洁净煤燃烧、热力系统优化和控制方面的研究, wgxian@seu.edu.cn;

陈盈盈(1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事燃气轮机联合循环性能和热力系统优化方面的研究。

(编辑 王庆霞)