

煤基发电系统燃烧前后氨水吸收 CO_2 的对比

高 健, 倪维斗, 李 政

(清华大学 热能工程系, 北京 100084)

摘 要: 对氨水脱碳用于燃烧前(整体煤气化联合循环, 即 IGCC)和燃烧后(直接燃煤电厂)发电系统进行了对比研究, 结果表明在燃烧前脱碳时, 氨损失及净化气氨含量都较小, 与其用于燃烧前脱碳相比, 氨法用于燃烧后脱碳损失的水量约是燃烧前系统的 300~400 倍, 损失氨量从 200~500 倍不等(与吸收采用的氨水浓度有关)。还将氨法脱碳与其它化学脱碳方式用于燃烧前脱碳进行了对比, 结果表明, 氨法脱碳是一种很有优势的方法, 相比于 MEA, 可使脱碳热耗下降近两个百分点, 并且其可以带压再生, 对后续进一步压缩处理更为有利。

关 键 词: 二氧化碳脱除; 氨水; 能耗; IGCC; 燃煤电厂

中图分类号: X701.7 文献标识码: A

引 言

以二氧化碳为主体的温室气体排放已经对世界气候和环境造成了触目惊心的影响^[1], 2006 年诺贝尔奖的获得者戈尔以直观的视觉冲击为我们展现了可怕的后果, 各个学科的研究者们都在为解决这个问题而进行不懈的努力, 尤其在能源生产领域中(主要指电力), 这个问题更成为研究热点。人们纷纷提出能够以 CO_2 排放量很低或为零的各种能源转换系统的概念设计, 但由于目前技术或材料所限, 这些概念设计成为现实应用还尚需时日, 在近期和中期解决 CO_2 问题还得依靠耗能较少的 CO_2 捕集方式。

目前工业上有许多成熟的捕集 CO_2 的方式, 如 MEA、MDEA 和低温甲醇洗等, 但都是用于化工生产中脱碳的需要, 在用于电力生产系统时, 都会带来较大的效率损失, 尤其是在用于烟气脱碳时, 仅捕集一项就导致系统发电效率下降约 10 个百分点, 这使得 CO_2 的脱除难以用于实际。人们开始研究新的、能耗更少的捕集 CO_2 的方法。文献[2~4]进行了用氨水脱除 CO_2 的实验研究和系统模拟计算, 但都只是考虑用于燃煤电厂烟气脱碳时的情况。实际上, 我国早在六、七十年代, 小型合成氨厂就利用浓氨水吸

收法将二氧化碳的吸收与碳酸氢氨产品的生产相结合, 成为碳化法合成氨生产流程^[3], 但是后来由于生产碳酸氢氨的经济效益不如生产尿素, 因此小厂纷纷转产。根据这些现状, 对氨水吸收 CO_2 用于燃烧前发电系统(IGCC 发电系统)进行了研究, 并与该技术用于燃烧后发电系统脱碳(烟气脱碳)时进行了比较, 结果表明该方法应用于燃烧前脱碳更为有利。

1 反应机理

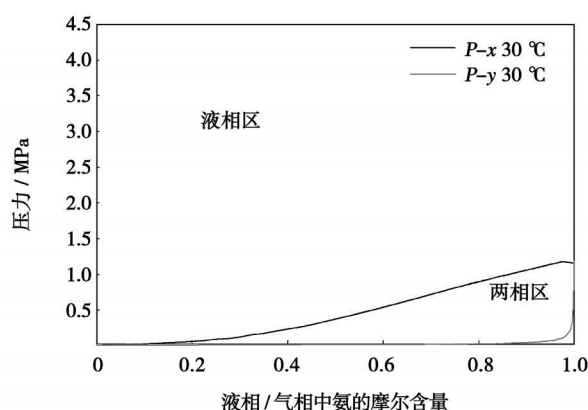


图 1 30 °C 时氨水混合物的 P - xy

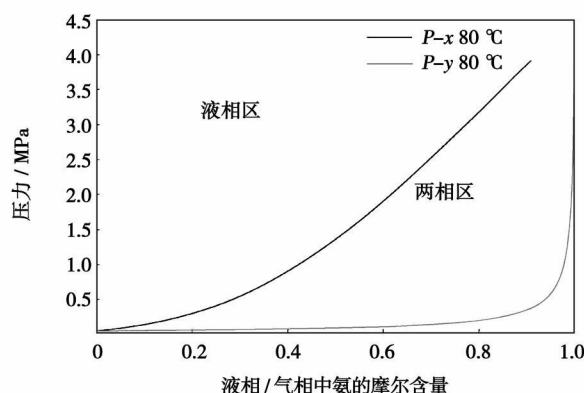


图 2 80 °C 时氨水混合物的 P - xy

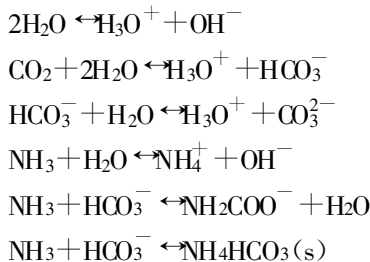
收稿日期: 2007-11-29; 修订日期: 2008-01-28

基金来源: 国家重点基础研究发展计划基金资助项目(2005CB221207)

作者简介: 高 健(1980—), 女, 陕西咸阳人, 清华大学博士研究生。

图 1 和图 2 分别是两种不同温度下 (30 和 80 ℃), 氨-水的气液相平衡图。从图中可以看出, 无论是在较低温度还是在较高温度下, 高压下的吸收操作 (燃烧前脱碳, 约 3 MPa) 在氨水浓度升高时更容易处在液相区, 即氨更不容易逸出造成氨损失, 尤其是在温度较低的时候, 如图 1 所示。

采用 Aspen Plus 软件进行模拟, 考虑以下化学平衡反应:



2 系统模拟与对比

对氨水脱碳系统和再生系统进行模拟, 采用 Aspen Plus 软件中的物性数据库, 脱碳塔和吸收塔模型采用文献 [4] 中验证过的模型及设置。

2.1 吸收过程对比研究

对氨水脱碳系统分别用于燃烧后和燃烧前时, 吸收塔的参数随氨水浓度的变化进行研究。根据文献 [4] 的研究, 用于燃烧后脱碳时, 在常规的 1 个大气压下进行, 由于操作压力太低, 会造成氨损失过大以及脱碳后烟气中氨含量较高, 不能直接排放, 因此需将烟气压缩到约 0.3 MPa, 在此压力下进行吸收操作, 这将要耗费很大的压缩功, 本文不考虑这部分压缩功。在本计算中, 燃烧后所需处理的是烟气, 燃烧前所需处理的是经过变换过程的气化合成气, 计算参数如表 1 所示, 取燃烧后和燃烧前所需处理气体中的二氧化碳流量相同。

表 1 吸收塔计算参数

	燃烧后	燃烧前
吸收塔压力/MPa	0.3	3.0
吸收塔入口氨水温度/℃	25	25
吸收塔入口气体温度/℃	40	40
吸收塔入口气体流量/ $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$	70 000	16 430
吸收塔入口气体 CO_2 体积分数/%	9.4	40

图 3 是在脱除相同数量的二氧化碳时, 用于燃烧后脱碳和用于燃烧前脱碳的氨水用量随氨水质量浓度的变化曲线。从图中可以看出, 氨水浓度越高, 所需氨水循环用量就越少。由于在燃烧前脱碳时二氧化

碳浓度高于燃烧后脱碳, 所处理的气体流量较少, 并且燃烧前系统的吸收压力 (3 MPa) 远高于燃烧后系统 (0.3 MPa), 因此在多个氨水浓度下, 燃烧前脱碳所用的氨水流量均低于燃烧后脱碳的用量。

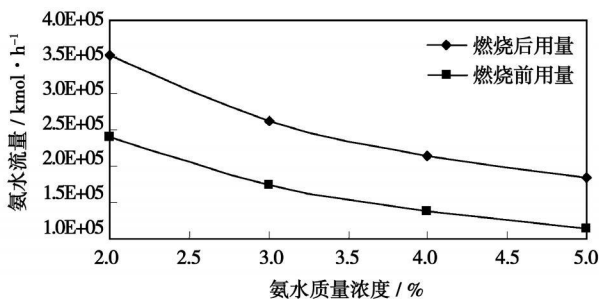


图 3 氨水用量随浓度变化示意图

图 4 是净化气中带走的氨和水的摩尔流量, 吸收塔中损失的流量随氨水质量浓度的变化曲线, 从图中可以看出, 随着氨水浓度的增加, 燃烧后脱碳造成吸收塔损失的氨和水的摩尔流量远大于燃烧前脱碳的损失, 这使得燃烧后脱碳时净化气中的氨含量远大于燃烧前脱碳时的氨含量, 如图 5 所示, 且由于燃烧后脱碳烟气中氨含量随氨水浓度增加很快, 因此不能采用较高浓度的氨水, 这就使得吸收采用的氨水流量较大。图 4 和图 5 也表明了用氨水脱碳的方法更适宜用于燃烧前脱碳。

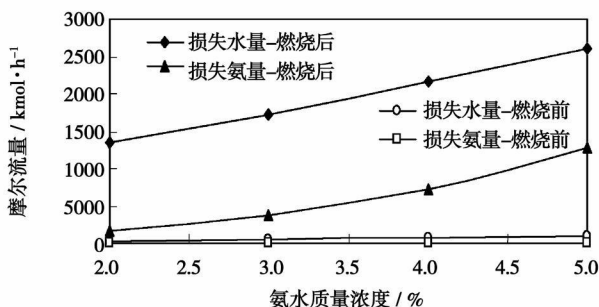


图 4 吸收塔氨、水损失与浓度关系

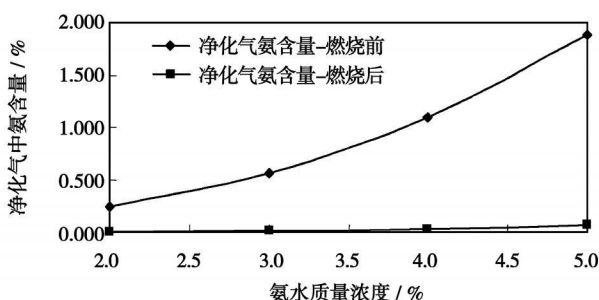


图 5 净化后气体中氨含量

结合图 3 ~ 图 5 可知, 对燃烧前氨水吸收可以采用更高质量浓度的氨水, 这进一步降低吸收所需的氨水用量。

2.2 解吸过程对比研究

取上节质量浓度为 3% 时氨水脱碳后的富液进行解吸研究, 图 6 和图 7 分别是解吸塔气相产品出口处二氧化碳和氨含量随解吸压力的变化趋势。从图中可以看出, 无论是在燃烧后系统还是在燃烧前系统, 当解吸塔出口富液温度为定值时(165 ℃), 解吸塔出口的二氧化碳摩尔含量随解吸压力的升高而升高, 如图 6 所示, 即二氧化碳产品纯度高; 解吸塔出口的氨含量随解吸压力升高而降低, 如图 7 所示, 即解吸塔产生的氨损失更小。这表明氨水吸收二氧化碳后的富液再生更适宜于在较高压力下操作, 这样捕集到的 CO₂ 具有一定压力(由解吸塔操作压力决定), 也为后续的二氧化碳进一步加压带来好处。

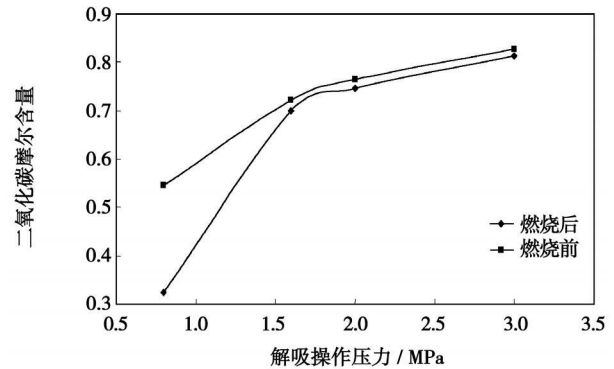


图 6 二氧化碳浓度随解吸压力的变化

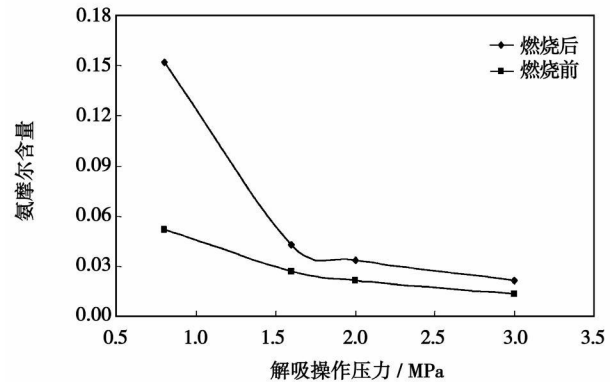


图 7 氨含量随解吸压力的变化

图 8 是单位质量二氧化碳消耗的再生热耗随解吸操作压力的变化趋势。从图中可以看出, 燃烧前和燃烧后系统都有一最佳操作压力, 在此操作压力下, 二氧化碳的再生热耗最小。但无论在哪种操作

压力下, 燃烧前系统的 CO₂ 再生热耗都小于燃烧后系统的再生热耗。

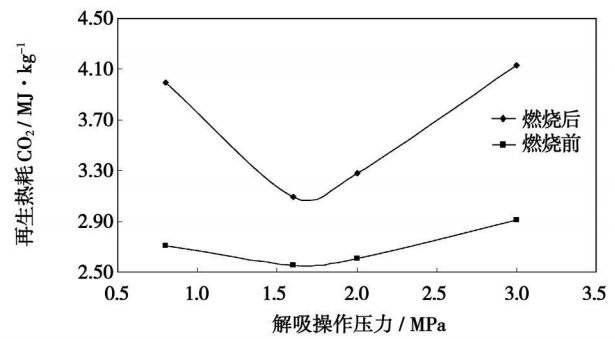
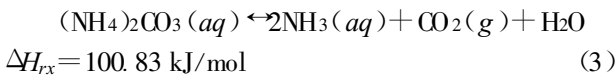
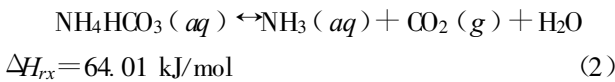
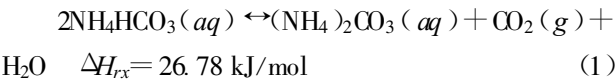


图 8 单位质量二氧化碳再生热耗

再生溶液时可能发生的化学反应方程式如下所示:



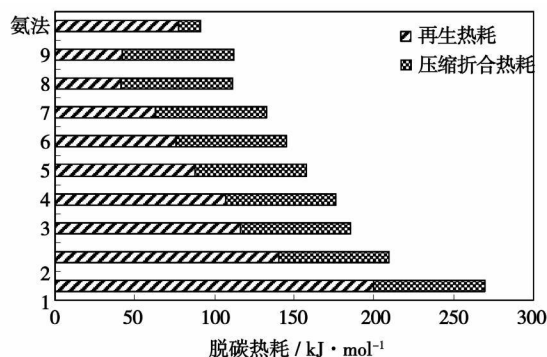
从式(1) ~ 式(3)可以看出, NH₄HCO₃ 分解生成 (NH₄)₂CO₃ 和 CO₂ 所需要的能量是最小的。(NH₄)₂CO₃ 可以进一步分解放出 CO₂, 但是需要更多的能量。在高压下进行解吸操作, 溶液再生热耗小, 由于高压下氨不易逸出, 反应尽可能按式(1)进行。

通常的富液再生(即解吸操作)都通过温度升高或压力降低进行, 但作为吸收剂的氨是易挥发成份, 在一定压力条件下解吸能抑制氨的逸出, 因此解吸能耗随压力升高先降低, 压力升高到一定程度后, CO₂ 的逸出也变得困难, 不利于解吸操作, 因此能耗又随操作压力的升高而升高。

2.3 氨水脱碳与其它化学脱碳方法用于燃烧前脱碳的比较

在以煤为原料的化工行业中, 工艺气或变换气中的 CO₂ 都需要进行不同程度的脱除。在化工生产中, 把脱除工艺气体中 CO₂ 的过程称为“脱碳”, 可采用的脱碳方法有很多, 本节对已在化工生产中成熟应用的化学脱碳方法的能耗与氨法进行了对比研究, 其脱碳热耗的工业数据如图 9 所示^[9], 图中方案 1 ~ 方案 9 为采用不同溶剂的化学脱碳法, 例如 MEA 方法用于燃烧前脱碳已经有很长的历史, 在化工行业是比较成熟的技术。从图中可以看出, 大部分方式的脱碳热耗都大于氨法脱碳热耗(采用氨水质量

浓度为 20%)。其中方案 6~方案 9 脱碳热耗小于氨法, 原因在于它们是先降压(降至约 0.1 MPa)闪蒸出大部分 CO_2 , 然后再用蒸汽再生残余的 CO_2 。



1—MEA; 2—MEA(胺保护法 1); 3—MEA(胺保护法 2); 4—Benfield(一级再生); 5—Benfield(一级再生, 贫液闪蒸, 蒸汽喷射器); 6—Benfield(二级再生, 贫液闪蒸, 蒸汽喷射器); 7—Benfield(二级再生, 贫液闪蒸, 蒸汽压缩机); 8—Benfield(变压再生, 蒸汽压缩机); 9—活化 MDEA(二级再生)

图 9 燃烧前脱碳方式的热耗比较

由于氨法脱碳在再生方面表现出的优势, 研究者在进一步挖掘氨法脱碳低能耗的特性^[7], 使其尽可能以碳酸氢氨分解为碳酸氨的形式脱碳, 如式(1)所示, 从而大大降低溶液的再生温度(可低于 100 °C)。醇胺类吸收液再生温度通常都在 140 °C 以上, 不可避免地使部分水汽化带走了额外热量, 因此, 脱碳热耗可有望进一步降低。

由于燃烧前脱碳通常是在化工厂中进行, 二氧化碳都被放空, 因此再生时都采用降压至常压的方法进行, 使脱碳热耗达到最小。但是, 如果考虑到二氧化碳后续的埋存, 则需要进一步压缩。氨法脱碳可在一定压力下进行, 脱出的二氧化碳如果带有一定的初步压力, 可大大减小后续压缩功。

为了更好地从能量耗费角度对比多种方案, 除了再生热耗外, 必须对 CO_2 的进一步压缩所耗费的功耗和再生的热耗统一考虑, 即把压缩功耗折算到热耗。图 10 是不同温度、压力参数蒸汽的抽取所对应的不同热功转换效率 α ^[8]。由图中可知, 通常化学吸收的再生温度在 140~200 °C 之间, 为了能在“capture ready”的基础上对脱碳方式进行比较, 取平均热功转换效率 α 为 0.275, 将二氧化碳的压缩功耗转换为再生时抽取对应的低压蒸汽热量。

采用四级压缩、三级间冷的方式将二氧化碳产品压缩到最终压力 15 MPa。燃烧前脱碳采用氨水吸收的二氧化碳产品初压为 3 MPa。采用其它化学

吸收方式再生所得二氧化碳初压为 0.1 MPa, 则以氨水吸收方式的二氧化碳压缩功耗为 3.8 kJ/mol, 其它方式压缩功耗为 19.1 kJ/mol, 二者折合为热耗分别为 13.8 和 64.5 kJ/mol, 如图 9 所示, 从总能耗来看, 氨水吸收是耗能最小的脱碳方式。

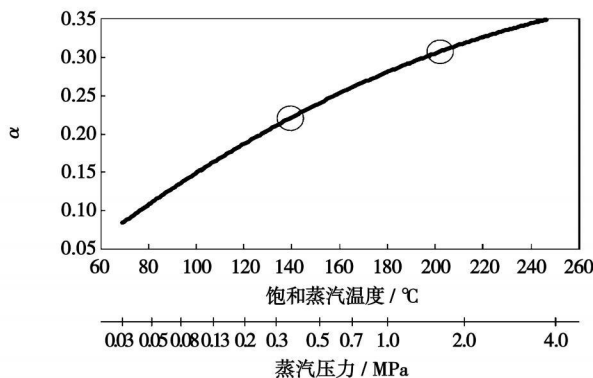


图 10 蒸汽的热功转换效率

2.4 对发电系统效率的影响

对氨法脱碳方式用于发电系统进行研究, 仅考虑再生热耗对系统造成的影响。分别对燃烧前和燃烧后脱碳进行了研究, 并与采用 MEA 脱碳方式进行对比, 如表 2 所示。从表中可以看出, 在对输出净功率为 300 MW 的发电系统进行脱碳时, 无论是燃烧前还是燃烧后系统, 氨法脱碳效果都好于 MEA, 但需要注意的是, 此处并没有把烟气压缩的功耗考虑进去, 如果考虑烟气压缩功耗, 则氨法未必优于 MEA 方式^[4]。但在燃烧前系统, 氨法使二氧化碳脱除能耗比 MEA 方法减少了 1.9 个百分点, 总的脱碳能耗降到 4 个百分点左右, 这是非常令人鼓舞的。

表 2 脱碳方式对发电系统效率的影响

	燃烧后		燃烧前	
输入标煤/ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	29.5		25.5	
输入热值/MW	867.3		750	
输出净功率/MW	300		300	
发电净效率/%	34.6		40	
脱碳方式	氨法	MEA	氨法	MEA
脱碳热耗/ $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	3.07	41 ^[7]	1.75	2.64 ^[9]
脱碳后系统净效率/%	27.8	25.7	36.1	34.2
效率下降率/%	6.8	8.9	3.9	5.8

3 结 论

(1) 从技术角度来看, 氨水吸收脱碳时的再生热耗虽然较低, 但用于燃烧后脱碳的系统时, 为避免

氨损失过大和净化气中氨含量过高, 需要在一定压力条件下操作, 把烟气压缩至 0.3 MPa 左右, 使能耗大大增加, 从而用氨法脱碳用于燃烧后系统的优势不大;

(2) 与其它化学脱碳方式用于燃烧前系统相比, 由于氨水脱碳可在一定压力条件下再生, 脱出的二氧化碳具有一定的初压, 因此在考虑进一步压缩埋存时, 优势更为明显, 如图 9 所示。如果系统优化得好, 在燃烧前用氨水脱碳对整个系统效率造成的损失可以大大减少;

(3) 氨水脱碳还在经济性等方面有其它好处, 从吸收能力看, 氨水溶液为 MEA 溶液的 2.4~3.2 倍^[9], 而成本仅为 MEA 溶液的 1/6 (工业级); 另外, 如果从循环经济的角度考虑, 将碳酸氢氨产品的生产与二氧化碳的脱除相结合, 可以避免再生热耗, 固体碳酸氢氨作为长效肥料使用生成碳酸盐, 向地下渗透也免去了二氧化碳埋存的问题, 已有许多相关研究在朝这个方向努力^[10~12]。

参考文献:

[1] 阿尔·戈尔. 难以忽视的真相[M]. 环保志愿者, 译. 湖南: 科学技术出版社, 2007.
[2] ANCHIN YE, HSUNLING BAI Comparison of ammonia and mo-

noethanolamine solvents to reduce CO greenhouse gas emissions [J]. The Science of the Total Environment, 1999(228): 121-133.
[3] HSUNLING BAI, ANCHIN YE. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing[J]. Ind Eng Chem Res. 1997(36): 2490-2493.
[4] ANDREA CORTI, LIDIA LOMBARDI Reduction of carbon dioxide emissions from a SCGT/CC by ammonia solution absorption-preliminary results[J]. Int J Thermodynamics 2004, 4: 173-181.
[5] 沈 浚, 朱世勇, 冯孝庭. 合成氨[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
[6] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
[7] YEH JAMES T, RESNIK KEVIN P, KATHY RYGLE, et al. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia[J]. Fuel Processing Technology, 2005 86: 1533-1546.
[8] OLAV BOLLAND, HENRIETTE UNDRUM. A novel methodology for comparing CO₂ capture options for natural gas-fired combined cycle plants[J]. Advances in Environmental research, 2003(7): 901-911.
[9] 刁永发, 郑显玉, 陈 昌. 氨水洗涤脱除 CO₂ 温室气体的机理研究[J]. 环境科学学报, 2003(23): 753-757.
[10] 姚 胜. CO₂ 减排新技术—土壤中 CO₂ 的固定实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2004.
[11] 张志明, 冯元琦. 新型氮肥—长效碳酸氢铵[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[12] JAMES WEIFU LEE, RONGFU LI. Integration of fossil energy systems with CO₂ sequestration through NH₄HCO₃ production[J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44: 1535-1546.

(编辑 韩 锋)

新技术、新工艺

叶片压配合进轮盘的汽轮机榫头连接的应力分析

据《Тяжелое машиностроение》2008 年 6 月号报道, 在汽轮机和燃气轮机的叶片和轮盘的榫头连接中, 应用纵树形叶根和 T 型叶根。应力集中明显影响到它们的强度, 应力集中不仅取决于结构特性, 而且还取决于在连接内是否存在工艺间隙配合不好情况。

提出用圆柱形根部做汽轮机叶片的根部, 并利用受应力的一摩擦(压)配合把它固定在轮盘中。
本研究给出了供具有叶片压配合进轮盘的榫头连接设计所必要的结果, 提出的工作是研究的初始阶段。根据这些工作的结果, 原则上可建造具有叶片压配合的轮盘的轮缘, 这是因为这种连接方式既可以满足连接固定的要求, 也可以满足静载荷下零件的强度条件。

为了最终解决如此极为重要结构的可靠性问题, 必须研究这种结构在工作载荷下的疲劳强度。
(吉桂明 供稿)

waste incinerator and the formation of pollutants (CO , NO_x , SO_2 , HCl). The model in question includes a submodel for material distribution in an incinerator, one for carbon and volatile combustion, one for oxidization and reduction of NO_x and another one for the reaction of SO_2 and HCl with CaO etc. An applicability test has been performed of the models by using the data measured during the operation of a 150 t/d and 260 t/d solid waste incinerator. By using the model, analyzed was the influence of the excess air coefficient, primary air flow-rate, coal blending ratio and separation efficiency of a separator etc. on the formation of pollutants. The model can be helpful and provide a guide for the analysis and design of incinerators. **Key words:** grate-CFB (Circulating Fluidized Bed), MSW (Municipal Solid Waste) incineration, combustion, pollution, model

煤基发电系统燃烧前后氨水吸收 CO_2 的对比 = **Comparison of CO_2 Capture by Ammonia Water Before and After Combustion in a Coal-fired Power Generation System**[刊, 汉]/ GAO Jian, NI Wei-dou, LI Zheng (Department of Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2009, 24(1). - 127 ~ 131

A contrast study has been performed of carbon removal by ammonia water before combustion in an IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) and after combustion in the coal-fired power plant of a power generation system. It has been found that when the carbon is removed before the combustion, ammonia loss and content of ammonia in purified gas are all smaller. Compared with the carbon removal before the combustion, the water quantity lost in carbon removal after the combustion by adopting an ammonia method will be 300 to 400 times more than that in carbon removal before the combustion, and the ammonia quantity lost will vary in a range from 200 to 500 times (depending on the ammonia water concentration adopted for absorption). A comparison of the carbon removal by the ammonia method with other chemical carbon removal methods for use before the combustion shows that the carbon removal by the ammonia method is a very advantageous one. Compared with MEA (monoethanolamine), the heat consumption of the carbon removal by the ammonia method can be decreased by about 2 percentage points. Moreover, the ammonia can be regenerative at a pressure, offering more favorable conditions for a subsequent further compression treatment. **Key words:** CO_2 removal, ammonia water, energy consumption, IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), coal-fired power plant

双级蓄热与双运行模式的塔式太阳能热发电系统 = **Tower Type Solar Energy-based Thermal Power Generation System with a Two-stage Heat Storage and Dual Operating Mode**[刊, 汉]/ SU Jian-feng, HAN Wei, LIN Ru-mou (Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190), YANG Min-lin (Research Center of Distributed Energy Sources, Dongguan University of Science and Technology, Dongguan, China, Post Code: 523808)// Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2009, 24(1). - 132 ~ 137

The authors have presented a tower type of solar energy-based new thermal power generation system with two stages of heat storage and dual operating mode. The performance characteristics of the new system were simulated and analyzed. In the meantime, by using the EUD (Energy-Utilization Diagrams) analytic method, revealed was the thermal energy stepped utilization and energy-saving mechanism in critical processes. The flow path in the two-stage heat storage system has solved relatively well the problem of a large exergy loss of a conventional system in its heat storage and release process. In the meanwhile, the dual operating mode can provide a new means for lessening the discontinuity defect of the solar energy. Under the condition of a same quantity of heat storage, the power generated by the heat storage subsystem of the above-mentioned new system, when the subsystem operates independently, can increase by 38.1%. The research results can well provide a new approach and theoretical support for the development of high efficiency and low cost tower type of solar energy-based thermal power generation systems. **Key words:** two-stage heat storage, dual operating mode, thermal energy stepped utilization, tower type solar energy-based thermal power generation