

中低温废热与甲醇重整结合的氢电联产系统

廖腾飞¹, 洪 慧², 刘柏谦¹

(1. 北京科技大学 机械工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

摘 要: 提出了烧结机烟气中低温废热与甲醇蒸汽重整制氢整合的新方法, 模拟建立了中低温废热结合甲醇重整制氢的系统。基于能的品位概念, 采用 EUD 图像焓分析方法, 揭示低品位的中低温废热转化为高品位化学能的能量转换特性; 研究了中低温废热品位的提升随甲醇重整反应温度的变化规律。研究结果表明: 新型制氢系统的焓效率有望达到 82.8%, 比传统甲醇制氢系统约高 12 个百分点, 甲醇燃料节能率 23.7%。另外, 初步静态经济性分析表明: 新系统可使氢气生产成本约为 1.5 元/ m^3 , 远低于电解水制氢成本(5.5 元/ m^3)。当甲醇原料成本价格保持在一定的价格范围内, 其制氢成本可以与传统天然气制氢成本 1.2 元/ m^3 相竞争。本研究为冶金工业同时解决中低温废热利用和制氢能耗高的难题提供了一个新途径。

关 键 词: 中低温废热; 甲醇蒸汽重整制氢; EUD 图像焓分析

中图分类号: TK91 文献标识码: A

引 言

目前, 传统制氢方法主要是电解水制氢和矿物燃料制氢^[1], 电解水制氢不仅能耗大, 而且成本高, 标况下每立方米氢气的能耗高达 5.5 kWh 电能, 制氢成本高达 5.5 元。由于矿物燃料制氢需要消耗石油、天然气和煤等化石燃料燃烧为制氢反应提供需要的反应热, 因此化石燃料的直接燃烧不可避免地造成巨大化学能损失, 同时又带来大量的 CO_2 等温室气体排放, 产生严重环境污染^[2]。对于目前传统制氢存在的能耗和环境的问题, 国内外都提出了很多新型的制氢方法^[3~11]。

目前冶金行业废热丰富, 然而 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温废气余热的热利用效率较高, 而 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 中低温废气余热的回收利用率较低^[12]。对于 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下的低温烟气余热更是作为废气废热被浪费。以烧结工序为例, 烧结工序中的余热大约有 50% 热量以废热形式被排入大气。在冶金工业中, 像这样 200~450 $^{\circ}\text{C}$ 的中低温废热占总余热的 2/3 以上, 其热

焓值约占总废热焓值的 1/3, 有巨大的利用潜力。

针对传统制氢能耗大和冶金工业 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 中低温废热利用难的问题, 本研究提出烧结机烟气中低温废热和甲醇蒸汽重整反应整合的新型制氢系统。利用 EUD 图像焓分析法, 阐明新系统相对传统甲醇制氢系统焓效率高的特性, 揭示中低温废热提升到高品位化学能的能量转化特征, 分析中低温废热品位提升的变化规律, 初步评价新系统静态制氢成本。

1 中低温废热结合甲醇蒸汽重整制氢系统

1.1 新系统的流程概述

中低温废热结合甲醇制氢新型系统流程主要由预热重整过程、变压吸附分离过程和弛放气动力系统构成, 如图 1 所示。

1.1.1 预热重整

以宝钢烧结厂一号烧结机为例, 以 367.7 $^{\circ}\text{C}$ 烧结机尾部烟气为热源, 首先给重整反应器提供需要的反应热, 然后出口烟气给水蒸气过热器、蒸发器中供热, 最后烟气给甲醇蒸汽过热器、甲醇蒸汽发生器供热, 出口烟气进入烟道。

甲醇、无离子水(甲醇水摩尔比 1:1.5)经过预热、蒸发、过热后进入重整器, 反应生成合成气, 合成气余热回收后进入变压吸附器。

1.1.2 变压吸附过程

合成气先通过冷却分离出未反应的甲醇、无离子水, 然后在 40 $^{\circ}\text{C}$, 2 MPa 的条件下进入变压吸附器, 分离出氢气。

1.1.3 弛放气动力系统

变压吸附分离出的弛放气作为气体燃料燃气轮机燃料, 如图 1 所示: 弛放气经过压缩机压缩后, 与回热空气混合进入燃烧室燃烧, 进入透平做功, 出口烟气余热生产蒸汽产品回收。

收稿日期: 2008-01-28; 修订日期: 2008-12-07

基金项目: 国家自然科学基金委员会青年基金资助项目(50506004)

作者简介: 廖腾飞(1985-)男, 湖北荆门人, 北京科技大学硕士研究生

2.2 系统性能特征

2.2.1 评价指标

为了更好地揭示新系统的热力性能,分别采用热效率和火用效率作为评价指标^[4]。根据文献[14],中低温废热与甲醇重整结合制氢系统热效率:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{G_{\text{H}_2} \cdot L_{\text{LHV}}_{\text{H}_2} + W_{\text{g}} + H_{\text{s}}}{Q_1 + G_{\text{M}} \cdot L_{\text{LHV}}_{\text{Me}}} \quad (1)$$

式中: G_{H_2} —氢气的流量; $L_{\text{LHV}}_{\text{H}_2}$ —氢气的低位热值; W_{g} —输出电功; H_{s} —燃气轮机废气回收的蒸汽的焓; Q_1 —蒸汽的中低温废热; G_{M} —甲醇流量; $L_{\text{LHV}}_{\text{Me}}$ —甲醇燃料低位热值。

由于本系统输出产品有氢气、燃气轮机做功、燃气轮机废气回收的蒸汽热火用,因此,中低温废热结合甲醇重整制氢系统的火用效率为:

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{E_{\text{H}_2} + W_{\text{g}} + E_{\text{Me}} + E_{\text{s}}}{Q_1 \cdot (1 - T_0 / T_1) + E_{\text{Me}}} \quad (2)$$

式中: E_{H_2} —输出的氢气的化学火用, T_1 —中低温废热的平均供热温度; E_{Me} —甲醇燃料的化学火用; W_{g} —输出电功; E_{s} —回收蒸汽热火用。

2.2.2 模拟结果

由于中低温废热与甲醇重整结合制氢反应是新系统的关键过程,因此将模拟所得的甲醇转化率随温度变化的曲线与相关实验文献数据进行比较^[5],通过图3可以明显看出,在220~240℃温度范围内,模拟结果与实验数据能较好吻合,由此说明模拟的可靠性。

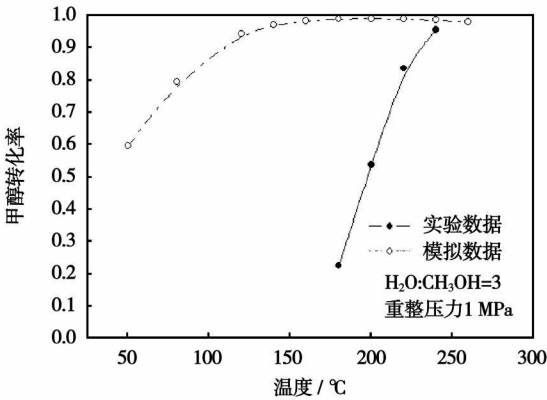


图3 甲醇重整转化率随温度的变化

表2以每摩尔甲醇原料为单位,说明了新系统与传统甲醇制氢系统的火用平衡分析比较结果。由表2看出,新系统热效率和火用效率分别为89.6%和82.8%,比传统甲醇制氢系统热效率高9.4个百分点,火用效率高近12个百分点。另外,由于避免了

燃料的燃烧所造成火用损失,新系统相对常规甲醇重整制氢系统,可降低甲醇直接燃烧损失89.56 kJ/mol—CH₃OH,约占总输入的10.2%,即使考虑驰放气的燃烧火用损失。新系统相对常规甲醇重整制氢系统,可降低甲醇直接燃烧损失89.56 kJ/mol—CH₃OH,约占总输入的10.2%。即使考虑驰放气的燃烧火用损失。

表2 中低温废热甲醇重整制氢系统与
传统甲醇制氢系统的热力性能分析比较

	中低温甲醇重整制氢系统		常规甲醇制氢系统	
	火用(kJ/mol)— (CH ₃ OH)	比例	火用(kJ/mol)— (CH ₃ OH)	比例
总输入火用	782.15	100%	882.31	100%
甲醇化学火用	690.5	88.2%	690.5	78.3%
烟气热火用	91.65	11.8%	0	0
燃料	0	0	191.81	21.7%
燃料燃烧火用损	无	—	89.56	10.2%
预热重整				
重整单元	29.834	3.814%	44.04	4.99%
烟气换热	12.575	0.016%	26.33	2.98%
合成气热回收	2.525	0.323%	2.525	0.286%
变压吸附分离				
回收甲醇和水	1.034	1.61%	1.034	0.117%
变压吸附	10.71	1.37%	10.71	1.20%
总火用损	130.2846	16.66%	265.50	30.1%
回收甲醇化学火用	8.3	1.06%	8.3	0.941%
驰放气动力子系统	17.7	2.26%	82.97	7.8
氢气	625.16		625.16	100%
输出火用				
电	9.91		0	0
蒸汽热火用	12.0		0	0
火用效率	—	82.8%	—	70.8%
热效率	—	89.6%	—	80.2%

在常规甲醇重整制氢系统,驰放气没有加以利用。而新系统的驰放气作为燃气轮机燃料驱动系统的变压吸附和压气机电。由表2可以看出:产生9.91 kJ/mol—CH₃OH的电能和12.0 kJ/mol—CH₃OH的蒸汽热火用,这部分产品进一步利用了废热和甲醇燃料化学能,使系统火用效率提高了2.8个百分点。

3 系统关键过程 EUD 分析

采用了EUD方法分析新系统中各个子系统的

能量利用情况^[1], EUD 图象分析方法是基于能的品位概念, 将系统各个能的转化过程的能量变化、能的品位变化与能量传递过程的炯损失三者关系有机联合, 共用一个图象描述出这三者的内在联系。任何过程都有能量释放侧和接受侧, 且释放侧的品位 A_{ed} 应大于能量接受侧的品位 A_{ea} 。以能的传递量 ΔH 为横坐标, A_{ed} 和 A_{ea} 为纵坐标作图, 那么 A_{ed} 和 A_{ea} 两条曲线之间的面积为相应过程的炯损失。

3.1 中低温废热结合甲醇重整制氢的系统炯分析与比较

图 4 为中低温废热结合甲醇重整制氢系统的关键过程的 EUD 图, 主要包括重整过程、中低温烟气的换热过程、变压吸附过程、弛放气动力系统。图 5 是传统甲醇重整制氢系统关键过程的 EUD 图, 主要包含了燃料燃烧、重整过程、烟气换热过程、变压吸附过程。

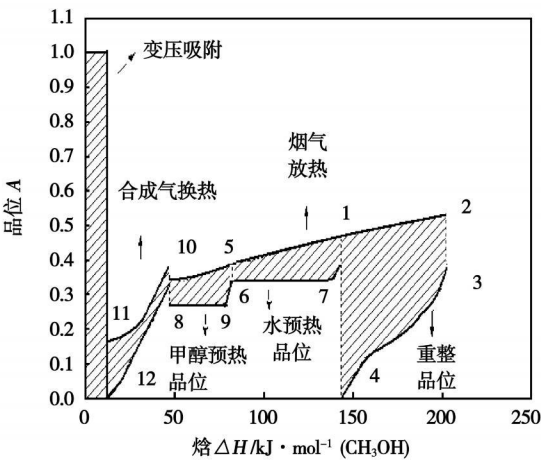


图 4 新系统的重整制氢过程 EUD

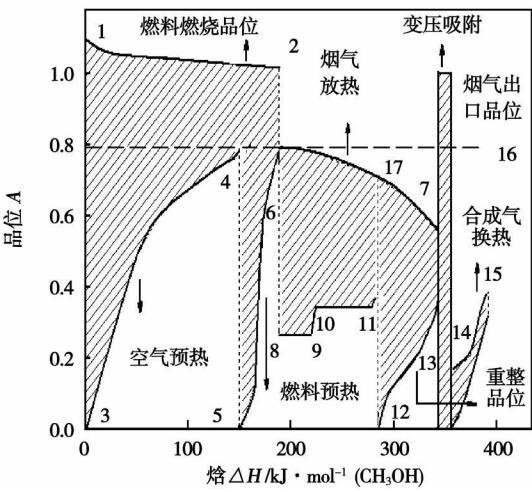


图 5 传统甲醇重整制氢过程 EUD 图

(1) 重整反应: 如图 4 所示, 曲线 2—1 为中低温烟气给重整反应提供热量的放热过程。曲线 4—3 为重整反应过程。阴影面积 1—2—3—4 表示重整过程的炯损失为 $29.83 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。在图 5 中阴影面积 17—7—13—12 表示传统重整过程的炯损失为 $44.04 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。由图 4 和图 5 比较看出: 当能量接收侧品位 (即甲醇重整反应品位) 相同时, 然而新系统的能量释放侧的中低温废热品位从 0.53 到 0.47 (对应温度变化 $367.7 \sim 294.4 \text{ }^\circ\text{C}$), 大大低于传统系统的高温烟气能量释放侧品位变化 ($0.8 \sim 0.58$)。由此可见, 新系统甲醇重整制氢的能量释放侧与能量接收侧品位匹配较好, 产生较小炯损失。

(2) 燃料燃烧: 常规甲醇重整制氢系统需要燃烧化石燃料以提供重整反应热量。在图 5 中, 1—2 曲线表示燃料燃烧的过程。3—4 曲线表示燃烧过程空气的预热过程。曲线 5—6 燃烧过程表示燃料的预热过程。阴影面积 17—7—13—12 表示燃烧过程的炯损失为 $89.56 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。虚线 16 表示燃烧产生 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 烟气 (品位 0.8)。燃烧过程的炯损失占整个重整过程输入总炯的 7.8% 左右。中低温废热制氢直接利用中低温的废热, 避免了燃烧所造成的大量的炯损失, 提高了系统的炯效率。

(3) 烟气换热过程: 如图 4 所示, 曲线 1—10 表示重整过程表示甲醇与水分别预热、蒸发和过热过程。曲线 6—7 为水蒸发、过热过程。曲线 8—9—6 为甲醇饱和液蒸发、过热过程。阴影面积 1—10—8—7 表示中低温烟气换热过程的炯损失 $12.58 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。图 5 反映了常规甲醇制氢系统的烟气换热过程。曲线 6—17 段表示 $1200 \sim 664 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温烟气放热过程。曲线 10—9—8 表示甲醇饱和液的蒸发与过热。曲线 10—11 表示水蒸发过热。由曲线 6—8—11—17 包含的阴影面积表示换热过程炯损失 $26.33 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。可见, 新系统换热过程炯损失制氢系统减少 52%。图 4 与图 5 比较可以看到, 中低温废热烟气的平均品位 ($294.4 \sim 286.6 \text{ }^\circ\text{C}$) 为 0.42 左右, 传统制氢能量释放侧高温烟气的平均品位高达 0.75 ($1200 \sim 664 \text{ }^\circ\text{C}$), 传统系统的高温烟气与甲醇水的换热过程的品位很不匹配, 带来了较大的炯损失 (与甲醇、无离子水换热的品位不匹配, 造成了传统制氢系统换热炯损失更大)。

(4) 变压吸附: 两系统变压吸附的炯损失均为 $10.71 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$, 图 4 曲线 10—11 与图 5 曲线 14—15 分别表示两个系统重整合成气的热回收过

程。热回收过程焓损失为 $2.53 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。

(5) 弛放气动力子系统: 图 6 是该过程的 EUD 图; 其中曲线 1—2 是弛放气燃烧过程, 曲线 12—11 表示空气预热的过程。曲线 10—9 表示弛放气预热的过程。则阴影面积 1—2—9—10—11—12 表示弛放气燃烧过程的焓损失为 $24.70 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。曲线 15—14 表示燃气轮机出口烟气用于回热的过程。曲线 13—12 表示空气在回热器被预热的过程。阴影面积 15—14—12—13 表示回热过程的损失。曲线 5—6 表示回热器出来的烟气(541°C)用来生产蒸汽产品的过程。曲线 8—7—6 表示水被加热生产蒸汽产品的过程。阴影面积 5—6—7—8 表示生产蒸汽产品过程的焓损失为 $8.35 \text{ kJ/mol-CH}_3\text{OH}$ 。

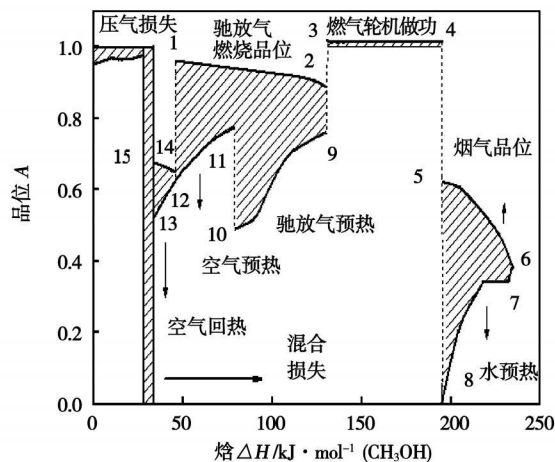


图 6 新系统弛放气动力子系统

3.2 中低温废热结合甲醇重整制氢系统品位的提升

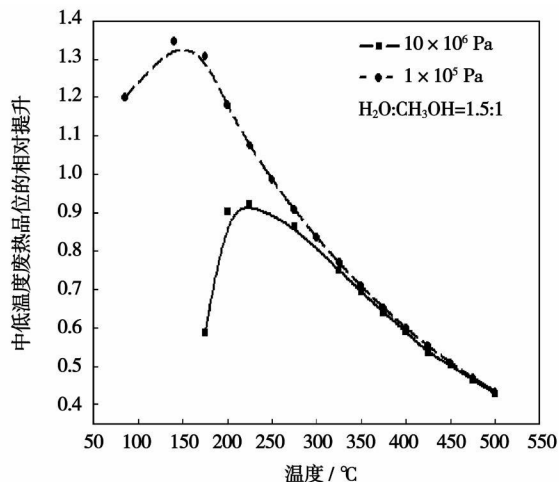


图 7 品位相对提升随废热供热温度的变化

根据文献 [17], 本研究工作对中低温废热能品位的相对提升进行了分析, 中低温废热的品位的相对提升公式为:

$$\frac{A_3 - A_2}{A_2} = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \times \frac{A_1 - A_3}{A_2} - \frac{A_2 - A_{\text{REA}}}{A_2} \quad (3)$$

式中: A_1 —甲醇的化学能品位; A_2 —中低温废热能的品位; A_3 —反应产物的品位; A_{REA} —重整反应的品位; ΔH_2 —甲醇裂解吸热反应所吸收的中低温废热; ΔH_1 —甲醇燃料的燃烧热值。

由图 7 中低温废热的品位随着废热供热温度的变化特性, 从图中可以看出: 中低温废热与甲醇重整反应需要的反应热品位匹配良好, 不仅得到较好的氢产率, 而且使中低温废热更好的转化为化学能。

4 初步静态经济性分析

对提出系统的制氢成本进行了初步计算; 假定氢气流量 V_{H_2} 为 $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ 计。制氢成本表达式为:

$$H_C = \frac{C_f + C_r + C_w}{V_{\text{H}_2}} \quad (4)$$

式中: C_f —固定成本; C_r —原料成本; C_w —运行成本; V_{H_2} —氢气的标立方米每小时制氢量。

根据文献 [18], 在固定成本中, 假设整套装置的建设费用为 400 万元; 折旧年限: 10 年; 年运行时间: 7 200 h; 维修费用: 占整个建设费用 3%; 管理费用: 建设费用 4.5%。甲醇原料价格: 2 200 ~ 3 500 元/t, 消耗量 0.544 t/h。无离子水单价: 0.5 元/t, 消耗 0.306 t/h。催化剂的消耗为 90 元/t。运行成本假设工人 10 人, 工资为 20 000 元/年。

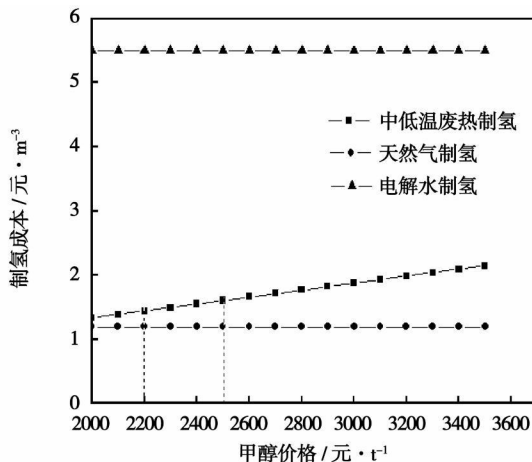


图 8 制氢成本随甲醇价格的变化

甲醇的燃料价格是制氢成本的一个关键因素,它直接影响着制氢成本的高低。为了揭示甲醇燃料价格对制氢成本的影响,图8比较了新系统、电解水和传统天然气重整三种方法的制氢成本。从图中可以看出,中低温废热结合甲醇重整制氢成本随着甲醇价格增加而增加,甲醇市场价格在2 200~2 500元/t波动时,制氢成本不超过1.6元/m³,可以与传统的天然气甲醇重整制氢成本(1.2元/m³)相媲美。另外,若考虑CO₂等温室气体分离排放所带来的成本,中低温废热与甲醇重整制氢经济性将会更加具有吸引力。

5 结 论

提出了利用烧结机350℃中低温废热与甲醇重整结合的制氢新方法。采用EUD图像焓分析法,指出了新型制氢系统热力性能提高的根本原因。相对传统甲醇重整制氢系统,中低温废热与甲醇重整反应结合的制氢系统效率可提高约12个百分点,并且低品位废热提升为高品位化学能,突破了传统低品位废热的“热到热”的物理能转化模式。初步经济性分析表明,当甲醇燃料成本在2 200~2 500元/t时,中低温废热与甲醇重整结合的制氢系统可使制氢成本有望低于1.6元/m³,远低于电解水制氢,并可与大规模的天然气重整制氢相媲美。本研究为冶金工业制氢和中低温废热高效利用提供了一种新途径。

参考文献:

- [1] 刘少文,刘广义.制氢技术现状及展望[J].贵州化工,2003,28(5):4-8
- [2] 金红光.热力循环及总能系统学科发展战略思考[J].中国科学基金,2007,6
- [3] 张敏.焦炉煤气变压吸附制氢在宝钢的应用[J].冶金动力,2006,6(118):23-25.
- [4] 彭必先.甲醇水蒸汽重整过程的研究进展[J].化学进展,2004,16(3):414-421.
- [5] 刘启斌,洪慧,金红光.中低温太阳热能的甲醇重整制氢能量转化机理研究[J].工程热物理学报,2007,28(5):729-732
- [6] JAE SYNG HAN, KEUN SUP CHOI. Purifier integrated methanol reformer for fuel cell vehicles[J]. Powered Sources, 2000, 86: 223-227.
- [7] SHIGEYUKI KAEATSU. Advanced PEFC development for fuel cell powered vehicles[J]. Power Sources, 1998, 71: 150-155.
- [8] STEFFEN WIELAND, THOMAS MELIN, et al. Membrane reactors for hydrogen production[J]. Chem Eng Sci, 2002, 57: 1571-1576.
- [9] 毛宗强.低温固体氧化物燃料电池研究进展[J].电源技术,2008,32(2):75-78.
- [10] 闫秋会,郭烈锦.生物质超临界水气化制氢的实验研究[J].西安交通大学学报,2008,42(6):765-768.
- [11] STEINFELD A, FREI A, KUHN P, WUILLEMIN D. Solar thermal production of zinc and syngas via combined ZnO-Reduction and CH₄ Reforming Processes[J]. Hydrogen Energy, 1995, 10(20): 793-804.
- [12] 顾崇孝.浅议冶金烟气的余热利用[J].有色金属设计,1999,26(1):32-35.
- [13] STÖCKER J, WHYSALL M, ANTWERP, et al. 30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification[J]. 2730, American: Upplig, 1998.
- [14] 袁建丽,金红光.太阳能重整制氢发电系统[J].工程热物理学报,2007,28(3):365-368
- [15] CAI YING CHUN, LIU SHU W, XU XIAN LUN. Steam reforming of methanol over CuO-ZnO-La₂O₃-Al₂O₃[J]. Catalyst. Journal of Molecular Catalysis, 2001, 15(2): 152-153.
- [16] ISHIDA M, KAWAMURA K. Energy and exergy analysis of a chemical process system with distributed parameters based on the energy-direction factor diagram[J]. Industrial Engineering and Chemistry Process Design & Development, 1982, 21: 690-695
- [17] HUI HONG, HONGGUANG JIN. Solar thermal power cycle with integration of methanol decomposition and middle-temperature solar thermal energy[J]. Solar Energy, 2005, 78(1): 49-58.
- [18] 王正东.甲醇蒸汽转化及ISA法制取纯H₂和液体CO₂[J].工艺测试,2000,8:29-32

(编辑 韩 锋)

· 书 讯 ·

《舰船动力装置原理》

本书主要介绍舰船动力装置的组成原理、船—机—推进器匹配特性分析以及动力装置设计的有关内容。其中包括舰船动力装置的概念、基本形式以及不同类型动力装置的性能特点;推进轴系的构成及典型元部件的结构原理和性能特点;传动装置的组成、功用及主要部件的结构特点;舰船动力装置的辅助管路系统;船体—主机—推进器的配合特性以及舰船动力装置的特征性能指标分析和总体设计的内容、方法和步骤。

本书可以作为舰船动力工程专业本科生学习舰船动力装置原理的教材和教学参考书,亦可供从事舰船动力装置方面工作的科技人员参考。

2009年2月出版

the feasibility of employing the power matching characteristics of a wind wheel and an electric generator to fulfil the speed limit protection of a wind turbine generator. In addition, the authors have designed two sets of 300 W/26 V wind turbine generator, of which the wind wheels and generators have different matching characteristics. To enable them to share an identical base for comparison, electric generators of the same model were used. Through tests, measured were the mechanical output characteristics of the wind wheels, power characteristics of the generators and power output of the whole machine at different output voltages. The test results show that when the wind speed is below 12 m/s, the two wind turbine generators have a basically same power output. When the wind speed is over 12 m/s, one of the two wind turbine generators will increase its power output continuously with an increase of the wind speed, while another will no longer increase its power output with a wind speed increase, but even slightly decrease its power output, similar to the characteristics of a large-sized wind turbine generator. **Key words:** small-sized wind power turbine, speed limit protection, matching of a wind wheel and a generator

中低温废热与甲醇重整结合的氢电联产系统=A Hydrogen-power Cogeneration System Set up by Combining Medium-and-low Temperature Waste Heat with Methanol Reforming[刊, 汉] / LIAO Teng-fei, LIU Bai-qian (College of Mechanical Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing, China, Post Code: 100083), HONG Hui (Research Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 670 ~ 675

A new approach was presented for combining the medium-and-low temperature waste heat in sintered gas with methanol steam reforming to produce hydrogen. A hydrogen production system by combining medium-and-low temperature waste heat with methanol reforming was established and simulated. On the basis of an energy grade concept and by using an energy utilization diagram (EUD) image-based exergy analytic method, revealed were the energy conversion characteristics featuring the conversion of low grade medium-and-low temperature waste heat to high grade chemical energy. Studied was the variation law governing the upgrading of medium-and-low temperature waste heat with methanol reforming reaction temperatures. The research results show that the exergy efficiency of the new type hydrogen production system is expected to reach 82.8%, 12 percentage points higher than that of a traditional methanol-based hydrogen-production system. The energy-saving rate of methanol fuel is 23.7%. In addition, a preliminary static economic analysis indicates that the hydrogen production cost of the new system is about RMB 1.5 yuan/m³, far lower than that of water electrolysis (RMB 5.5 yuan/m³). When the cost of raw material methanol price is maintained within a certain price range, the hydrogen production cost can be competitive with the traditional natural gas-based hydrogen production cost of RMB 1.2 yuan/m³. The foregoing can provide a new approach to the metallurgical industry for both solving a technically intractable problem of utilizing medium-and-low temperature waste heat and coping with a high energy consumption for hydrogen production. **Key words:** medium-and-low temperature waste heat, methanol steam reforming to produce hydrogen, EUD (energy utilization diagram) image-based exergy analysis