

基于 SOFC-GT-ST 的双塔解吸 CO₂ 捕集工艺模拟研究

田松峰, 张 都, 李正宽, 包忠祥
(华北电力大学 动力工程系, 河北 保定 071003)

摘 要: 设计并验证了一种新型固体氧化物燃料电池、燃气轮机和蒸汽轮机 (SOFC-GT-ST) 联合循环动力系统, 采用了阳极排气和后燃烧室排气两个再循环回路, 研究了气体再循环对系统性能的影响, 并对系统发电效率进行优化; 针对烟气处理工段设计了闪蒸塔和再生塔结合的双塔解吸 CO₂ 捕集工艺, 并改进了 MDEA 溶液补充水的方式, 优化了多处余热利用, 使用 Aspen Plus 软件建立了系统模型, 研究了贫液温度、烟气温度、贫液流量、吸收塔压力和解吸塔压力等对 CO₂ 捕集率的影响。结果表明: 阳极排气再循环比最优值为 0.28, 燃烧室排气再循环比最优值为 0.36, CO₂ 的捕集率可达 90.82%, 碳捕集能耗为 3.78 GJ/t。

关 键 词: MDEA 循环; 碳捕集; 固体氧化物燃料电池 (SOFC); 热力学分析

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2023.01.009

[引用本文格式] 田松峰, 张 都, 李正宽, 等. 基于 SOFC-GT-ST 的双塔解吸 CO₂ 捕集工艺模拟研究[J]. 热能动力工程, 2023, 38(1): 71-81. TIAN Song-feng, ZHANG Du, LI Zheng-kuan, et al. Simulation study on CO₂ capture process by double tower desorption based on SOFC-GT-ST[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2023, 38(1): 71-81.

Simulation Study on CO₂ Capture Process by Double Tower Desorption based on SOFC-GT-ST

TIAN Song-feng, ZHANG Du, LI Zheng-kuan, BAO Zhong-xiang

(Department of Power Engineering, North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003)

Abstract: A new solid oxide fuel cell, gas turbine and steam turbine (SOFC-GT-ST) combined cycle power system was designed and verified. Two recirculation circuits, including anode exhaust and rear combustion chamber exhaust, were adopted to study the influence of gas recirculation on system performance and optimize the electrical efficiency of the system; aiming at the flue gas treatment section, a double tower desorption CO₂ capture process combining flash tower and regeneration tower was designed, the way of making up water for MDEA solution was improved, and the utilization of multiple waste heat was optimized. The system model was established by using Aspen Plus software, and the effects of lean liquid temperature, flue gas temperature, lean liquid flow, absorption tower pressure and desorption tower pressure on CO₂ capture rate were studied. The results show that the optimal value of anode exhaust gas recirculation ratio is 0.28, the optimal value of combustion chamber exhaust gas recirculation ratio is 0.36, the CO₂ capture rate can reach 90.82%, and the carbon capture energy consumption is 3.78 GJ/t.

Key words: MDEA cycle, carbon capture, solid oxide fuel cell (SOFC), thermodynamic analysis

引 言

燃料电池是一种高效的能量转换装置,与燃气轮机、汽轮机组成联合循环,可以进一步提高能量的综合利用率。碳捕集方面,为促进未来经济的低碳发展,其技术改造也受到国内外学者的广泛重视。Guo 等人^[1]使用 SOFC-GT 组合,系统集成超临界 CO₂循环和冷能利用,实现了 64.40% 的热效率和 62.13% 的烟效率;邬高翔^[2]应用 HYSYS 软件模拟了天然气净化厂尾气 CO₂捕集工艺,实现了 95% 的捕集率;Shi 等人^[3]开发了具有 CO₂捕集功能的整体煤气化联合循环发电厂,研究了不同的空气分离装置的影响并优化了余热利用;Chen 等人^[4]配置并分析了一种集煤气化、固体氧化物燃料电池和化学链燃烧于一体、具有完全 CO₂捕获的高能效系统,推动了世界亟需的“清洁煤”方法的进展;Wang 等人^[5]的研究结论表明,燃料电池集成 CO₂捕获工艺是通向可持续未来的一条有希望的途径,但该技术的商业化还不够成熟。

常规电厂碳捕集利用方式发展迅速,但针对燃料电池电厂碳捕集利用的研究相对较少。为弥补这方面的不足,研究改进了高温固体氧化物燃料电池系统和碳捕集系统,对燃料电池系统碳捕集整体工艺进行设计。

目前,有关固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFC)、燃气轮机(Gas turbine, GT)和蒸汽轮机(Steam turbine, ST)三重混合动力系统的研究还不够充分,对三重混合动力系统应用排气再循环的研究更是少见。因此,本文构建了一个 SOFC-GT-ST 三重混合动力系统,同时添加阳极排气再循环和后燃烧室排气再循环的措施,对关键的运行参数进行研究,以完善这方面研究的缺失。在完成三重混合动力系统的分析后,考虑到未来的电站将面临越来越大的 CO₂减排压力,在原系统的基础上添加碳捕集系统,通过优化分析以最小的代价捕获排放的二氧化碳。

1 联合循环动力系统原理

1.1 联合循环系统设计

图 1 为 SOFC-GT-ST 联合循环动力系统示意图,燃料为天然气。由于阳极和后燃烧室的排气温度很高,因此用两个三通阀将一部分阳极气体和后燃烧室出口气体分别通入预重整室和阴极。后燃烧室排气经过换热为预重整室提供热量后进入燃气轮机发电。燃气轮机排气在经过对原料预热汇合之后温度为 296.17 ℃,具有较高热量,因此设置了汽轮机发电系统,使用锅炉为蒸汽循环提供热量。

基于相关文献,确定联合循环初始参数,如表 1 所示。

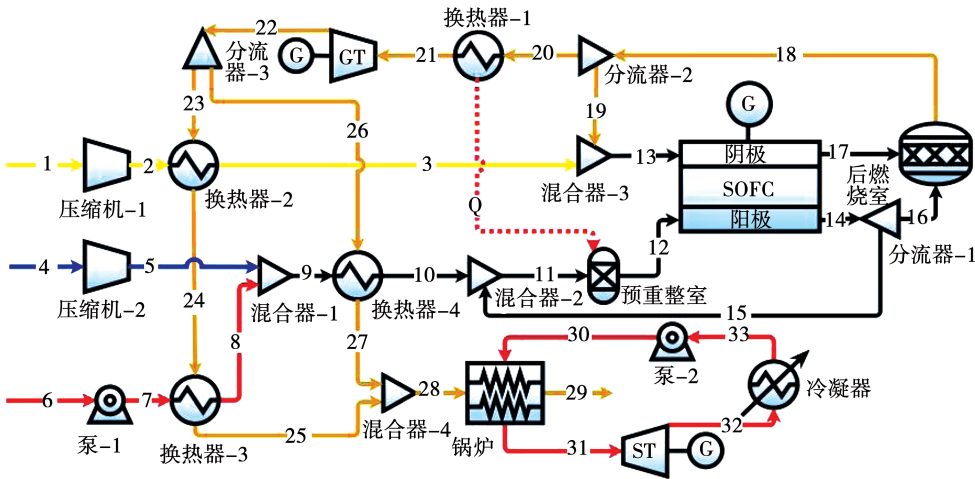


图 1 SOFC-GT-ST 联合循环动力系统

Fig. 1 SOFC-GT-ST combined cycle power system

表 1 联合循环初始参数
Tab. 1 Initial parameters of combined cycle simulation

文献	环境温 度/K	环境压 力/MPa	天然气流量 /mol·s ⁻¹	空气流量/ mol·s ⁻¹	压气机 压比	SOFC 工作 压力/MPa	SOFC 入口 温度/K	阳极排气 再循环比	燃烧室排气 再循环比	汽碳比	燃料 利用率	单电池的 面积/cm ²	单电池 个数
本文	298.15	0.101 3	4.45	58.726	10	1	800	0.1	0.4	2.5	0.8	220	50 000
文献[6]	298.15	0.101 3	4.45	66.67	8	0.81	700	0	0	2	0.85	220	50 000
文献[1]	298.15	0.101 3	86.625	1386.11	7.2	0.72	773	0	0	2.5	0.8	100	1 000

1.2 计算模型

1.2.1 SOFC 模型

SOFC 输出电压为其理想可逆电压减去不可逆过程中的电压损耗^[7]:

$$U = U_{\text{re}} - U_{\text{act}} - U_{\text{ohm}} - U_{\text{cont}} \tag{1}$$

式中: U —SOFC 的实际电压; U_{re} —理想可逆电压; U_{act} —活化极化过电压; U_{ohm} —欧姆过电压; U_{cont} —浓差极化过电压^[8]。

SOFC 的理想可逆电压又称为能斯特电压,是电池所能达到的最大电压^[9],可由能斯特方程^[10]得到:

$$U_{\text{re}} = -\frac{\Delta G^0}{n_e F} + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{an}} \sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{ca}}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \tag{2}$$

式中: R —通用气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;电子转移数 $n_e = 2$; T —SOFC 的运行温度; ΔG^0 —标准吉布斯自由能焓变; F —法拉第常数, $F = 96\,485 \text{ C/mol}$; p —单一气体的分压;角标 an, ca—SOFC 的阳极和阴极。

活化极化电压与电化学反应的速度有关,当电化学反应由缓慢的电极动力学控制时,电极表面就会发生活化极化^[11],电极反应的缓慢现象可以用增加电位来克服,抑制这一现象的具体方法包括提高反应温度、增大电极的活化面积以及提高电极的催化活性^[12]。

阳极和阴极的活化电压可由 Bulter-Volmer 方程^[13]得到:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\alpha \frac{n_e F U_{\text{act}}}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n_e F U_{\text{act}}}{RT} \right) \right] \tag{3}$$

式中: i —电流密度, A/m^2 ; i_0 —阴阳极交换电流密度^[14], A/m^2 ,可由半经验公式得出^[13]; α —电荷传递系数, $\alpha = 0.5$ 。

因此,由 Bulter-Volmer 方程可以得到活化电压

方程式:

$$U_{\text{act}} = \frac{2RT}{n_e F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2 i_0} \right) \tag{4}$$

式中: h —比焓。

欧姆过电压可由欧姆定律计算得出^[8],浓差极化过电压计算方式见参考文献^[15]。

电流密度的计算式为:

$$i = \frac{b n_e F}{N_d S} \tag{5}$$

SOFC 的功率为:

$$W_{\text{sofc}} = i U N_d S \eta = b n_e F U \eta \tag{6}$$

式中: b —参加电化学反应的 H_2 的量; N_d —单电池个数; S —单电池的表面积; W —功率; η —直流电转换为交流电的效率。

除了上述参数外,汽碳比和再循环比也是对 SOFC 工作性能有重要影响的参数,合适的汽碳比可以避免 SOFC 阳极通道内发生“碳沉积”现象^[16]。对于本文所建立的模型,汽碳比可以表示为:

$$S/C = \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{in}}}{(n_{\text{CH}_4} + 2 n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3 n_{\text{C}_3\text{H}_8} + 4 n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 5 n_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})_{\text{in}}} \tag{7}$$

式中:角标 in—重整室入口。

根据热力学第一定律,SOFC 的能量平衡方程为:

$$\sum m_{\text{in}} h_{\text{in}} + \sum_{x=1}^5 m_{\text{C}_x\text{H}_{2x+2}} L_{\text{C}_x\text{H}_{2x+2}} = \sum m_{\text{out}} h_{\text{out}} + m_{\text{H}_2} L_{\text{H}_2} + m_{\text{CO}} L_{\text{CO}} + W_{\text{sofc}} \tag{8}$$

式中: L —燃料气中可燃气体的低位发热量, h —比焓。

再循环比分为阳极排气再循环比(R_{an})和燃烧室排气再循环比(R_{cc}), R_{an} 和 R_{cc} 表达式为:

$$R_{\text{an}} = \frac{\dot{m}_{\text{anode-re}}}{\dot{m}_{\text{anode-exhaust}}} \tag{9}$$

$$R_{cc} = \frac{\dot{m}_{\text{combustor-re}}}{\dot{m}_{\text{combustor-exhaust}}} \tag{10}$$

式中： $\dot{m}_{\text{anode-re}}$ —阳极排气再循环气体的摩尔流量；
 $\dot{m}_{\text{anode-exhaust}}$ —阳极排气摩尔流量； $\dot{m}_{\text{combustor-re}}$ —燃烧室
排气再循环气体摩尔流量； $\dot{m}_{\text{combustor-exhaust}}$ —燃烧室排
气摩尔流量。

1.2.2 换热器及余热锅炉模型

模型中换热器和余热锅炉均采用逆流式换热模
型，不考虑换热过程中的换热损失，即换热过程中热
量守恒，热平衡方程为：

$$\sum (m_{in} h_{in})_{hot} + \sum (m_{in} h_{in})_{cool} = \sum (m_{out} h_{out})_{hot} + \sum (m_{out} h_{out})_{cool} \tag{11}$$

式中： m —质量流量；角标 in—入口流体参数；角标
out—出口流体参数；角标 hot—高温流体；角标
cool—低温流体。

1.2.3 燃气轮机及汽轮机模型

燃气轮机输出功率：

$$W_{ST} = m_{21} (h_{21} - h_{22}) \tag{12}$$

式中：角标 21,22—节点位置，如图 1 所示。

汽轮机建模采用等熵模型，等熵效率方程为：

$$\eta_{GT} = \frac{h_{in} - h_{out}}{h_{in} - h_{out,s}} \tag{13}$$

式中： s —饱和状态参数。

1.2.4 SOFC 模型验证

为验证 SOFC 模型的准确性，与文献[1]进行对
比。通过改变单电池数量得到电流密度对电压的影
响规律，结果如表 2 所示。模拟得到的电压误差在
5% 以内，验证了 SOFC 模型的模拟结果的可靠性。

表 2 模拟结果与参考文献对比

Tab.2 Comparison between simulation results and
references

电流密度/A · cm ⁻²	本文电压/V	文献电压/V	误差/%
0.1	0.862	0.858 9	0.36
0.2	0.782	0.77	1.53
0.3	0.705	0.696 7	1.18
0.4	0.642	0.639 8	0.34
0.5	0.598	0.597	0.17
0.6	0.549	0.547 9	0.2

1.2.5 SOFC 能量评价指标

采用热效率和焓效率结合的方法可以全面评

价系统的能量利用率，能够完整地分析能量的数量
和能量的品位。

SOFC 的发电效率为：

$$\eta_{sofc} = \frac{W_{sofc}}{\dot{m}_{fuel} \cdot LHV} \tag{14}$$

整个系统的发电效率为：

$$\eta_{electricity} = \frac{W_{sofc} + W_{GT} + W_{ST} - W_{comp} - W_{pump}}{\dot{m}_{fuel} \cdot LHV} \tag{15}$$

式中：LHV—燃料的低位发热量；comp—压缩机；
pump—泵。

系统的焓效率表达式为：

$$\eta_{ex} = \frac{E_k - \sum I}{E_k} \tag{16}$$

式中： $\sum I$ —总焓损； E_k —进入系统的总焓，包括
物理焓和化学焓，即燃料的化学焓、压缩机的输入
功和泵的输入功，表达式为：

$$E_k^{ph} = \dot{m} [(h_k - h_0) - T_0 (s_k - s_0)] \tag{17}$$

$$E_k^{chem} = \dot{m} (x_i e_i + RT_0 \sum x_i \ln x_i) \tag{18}$$

$$E_k = E_k^{ph} + E_k^{chem} \tag{19}$$

式中： E_k^{ph} —物理焓； E_k^{chem} —化学焓； x_i —单一成分
的体积分数； h —比焓； s —比熵； e_i —单一成分的比
化学焓；下标 k —节点；下标 0—环境状态。

2 气体再循环对系统性能的影响

采用阳极排气和后燃烧室排气进行再循环，而
非常见的采用阳极或阴极排气进行再循环。改变再
循环比，利用 Aspen Plus 软件计算 121 组工况，得到
了再循环比对 SOFC 出口温度、SOFC 功率、燃气轮
机和汽轮机的功率之和以及净发电效率的影响，如
图 2 ~ 图 5 所示。

从图 2 ~ 图 5 可以发现，阳极排气再循环小于
后燃烧室排气再循环对系统各项性能指标的影响。
当 R_{an} 增加时，SOFC 的出口温度上升幅度较小，系
统的能量利用效率下降，这是因为在燃烧室排气再
循环比较小时进入 SOFC 的空气不会在阴极发生放
热的电化学反应，为了保证 SOFC 的阴、阳极出口温
度相等，阳极排气所携带的大量热量传递到阴极，这
导致 R_{an} 增加时 SOFC 出口温度上升幅度小。只有
当 R_{cc} 较大时，进入阴极的空气不需要阳极提供太多
热量，这时随着 R_{an} 增加 SOFC 的出口温度才有明显

的提升。虽然 R_{an} 增加时能够提高 SOFC 的运行温度,但由于阳极排气中蒸汽分压很大,这会导致再循环之后 SOFC 可逆电压下降,于是 SOFC 的功率下降,并且 R_{an} 越大 SOFC 的功率越低。由于 R_{an} 增加会提高 SOFC 的出口温度,因此燃气轮机和汽轮机的功率得到了增大,但这无法弥补 SOFC 减少的功率,因此 R_{an} 越大整个系统的净输出功越低。

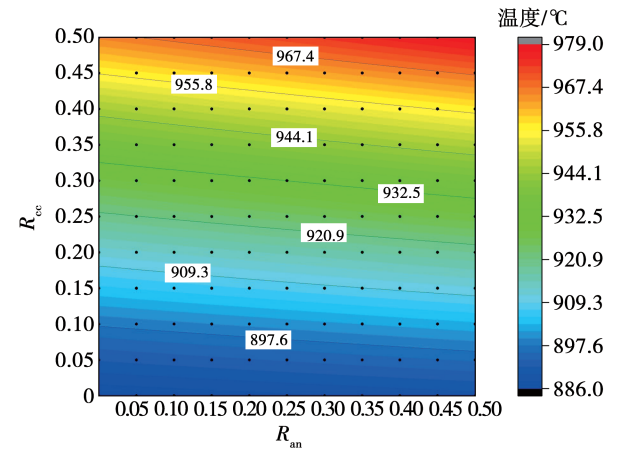


图 2 再循环比对 SOFC 出口温度的影响
Fig. 2 Effect of recirculation ratio on SOFC outlet temperature

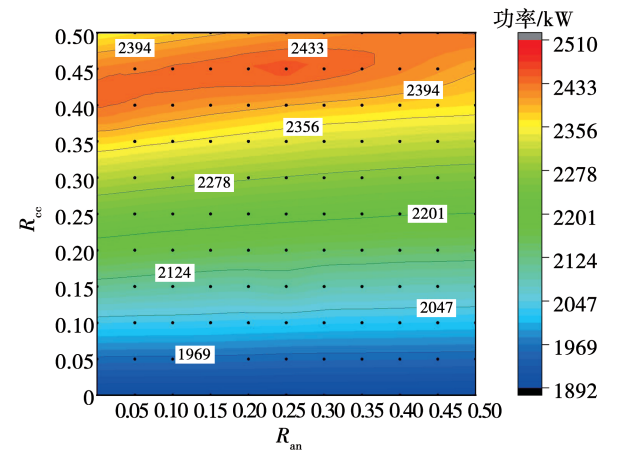


图 3 再循环比对 SOFC 功率的影响
Fig. 3 Effect of recirculation ratio on SOFC power

使用燃烧室的排气进行再循环后系统的变化情况与阳极排气再循环有很大不同,随着 R_{ec} 的增大 SOFC 的出口温度随之增加,并且增加幅度较大。这是因为燃烧室排气温度较高,再循环后大幅度提高了阴极中空气的温度,也因此减小了阳极传递给阴极的热量。在很大范围内, R_{ec} 的增大导致 SOFC 的功率得到增加,燃气轮机和汽轮机的功率减小,这

是因为温度的提高使 SOFC 产生更大的电压,因此 SOFC 的功率增大。燃气轮机和汽轮机的功率减小的原因是一部分热量随着燃烧室排气再循环被 SOFC 利用,这导致燃气轮机的入口温度降低。

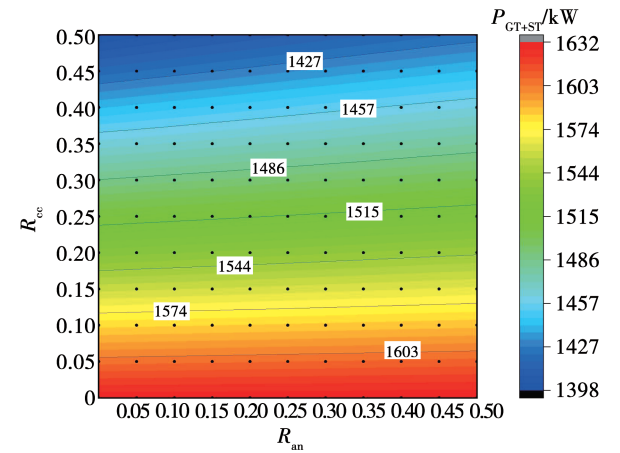


图 4 再循环比对 P_{GT+ST} 的影响
Fig. 4 Effect of recirculation ratio on P_{GT+ST}

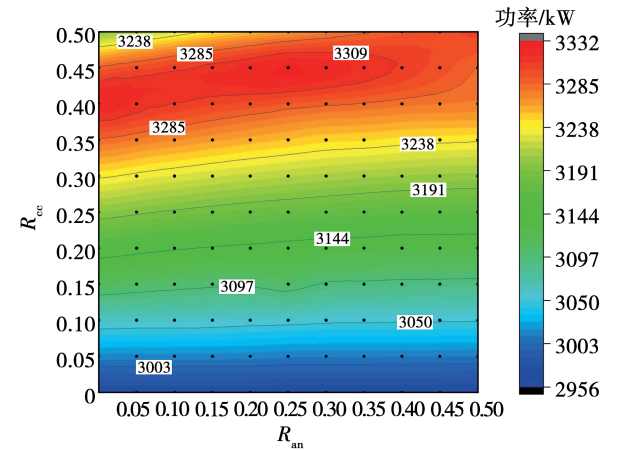


图 5 再循环比对净发电功率的影响
Fig. 5 Effect of recirculation ratio on net generated power

总的来说,SOFC 增加的功率能够补偿燃气轮机和汽轮机减小的功率。因此在很大范围内,整个系统的净输出功随着 R_{ec} 的增大而增大。但是当 R_{ec} 增大到一定程度后,SOFC 运行温度过高会增大极化损失,系统的总输出功反而会减小。

3 系统发电效率的优化

混合动力系统耦合了两个再循环回路,具有高度的非线性。为了得到最优目标,使用 Aspen Plus 中的优化模块和约束模块对系统发电效率进行优化。空气流量和压缩机压比分别设为 211.41 kmol/h 和 14,因两因素对系统性能的影响规

律是单调的,因此不需进行优化。优化过程中考虑的因素有压缩机压比、燃料利用率和气体再循环比。另外,虽然汽碳比对系统性能的影响也是单调的,但是 R_{an} 变化时会对汽碳比造成影响;进口物流的预热温度会影响 SOFC 的运行温度,进而影响 SOFC 工作性能。因此,汽碳比和进口物流的预热温度也需要被考虑其中。

优化过程需考虑以下因素:(1) SOFC 工作温度不能过高,控制在 950 ℃ 以内能够保证内部材料不发生裂变;(2) 要保证换热端差始终大于或等于换热器的夹点温差。参数优化结果如表 3 所示。系统优化后的计算结果如表 4 所示。系统炯损失分布如表 5 所示。此时系统的发电效率为 73.08%,

发电量为 3 430.92 kW,整个发电系统的炯损失为 1 406.68 kW。

表 3 参数优化结果
Tab. 3 Parameter optimization results

参数	优化和约束范围	优化步长	结果
汽碳比	2 ~ 2.5	0.10	2.1
燃料利用率	0.8 ~ 0.9	0.01	0.85
阳极排气再循环比	0 ~ 0.5	0.02	0.28
燃烧室排气再循环比	0 ~ 0.5	0.02	0.36
T_3/K	573.15 ~ 773.15 K	1.00	700.15
T_{10}/K	573.15 ~ 773.15 K	1.00	630.15
T_{sofc}/K	$\leq 1\,223.15\text{ K}$		1 223.15
夹点温差/K	≥ 20		满足

表 4 系统优化后流股参数

Tab. 4 Calculation results after system optimization

编号	T/K	p/MPa	摩尔流量/ $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$	摩尔分数/%							
				H_2	O_2	N_2	CO_2	CO	H_2O	CH_4	$\text{C}_2 \sim \text{C}_5$
1	288.15	0.1	211.41	0	21	79	0	0	0	0	0
2	638.51	1.4	211.41	0	21	79	0	0	0	0	0
3	700.15	1.4	211.41	0	21	79	0	0	0	0	0
4	288.15	0.1	16.02	0	0	0.25	0.48	0	0	70.47	28.8
5	468.79	1.4	16.02	0	0	0.25	0.48	0	0	70.47	28.8
6	288.15	0.1	37.26	0	0	0	0	0	100	0	0
7	288.52	1.4	37.26	0	0	0	0	0	100	0	0
8	473.15	1.4	37.26	0	0	0	0	0	100	0	0
9	471.34	1.4	53.28	0	0	0.08	0.14	0	69.93	21.19	8.66
10	630.15	1.4	53.28	0	0	0.08	0.14	0	69.93	21.19	8.66
11	855.74	1.4	91.53	3.78	0	0.06	8.15	1.55	69.09	12.33	5.04
12	488.42	1.4	122.41	49.95	0	0.05	19.64	0.22	25.5	3.69	0.95
13	1031.51	1.4	362.17	0	12.67	72.06	3.51	0	11.76	0	0
14	1222.92	1.4	136.63	9.04	0	0.04	19.3	3.71	67.91	0	0
15	1222.92	1.4	38.26	9.04	0	0.04	19.3	3.71	67.91	0	0
16	1222.92	1.4	98.37	9.04	0	0.04	19.3	3.71	67.91	0	0
17	1223.37	1.4	326.66	0	3.17	79.9	3.89	0	13.04	0	0
18	1420.28	1.4	418.77	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
19	1420.28	1.4	150.76	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
20	1420.28	1.4	268.01	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
21	1342.4	1.4	268.01	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
22	834.71	0.12	268.01	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
23	834.71	0.12	206.37	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
24	779.15	0.12	206.37	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
25	550.96	0.12	206.37	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
26	834.71	0.12	61.64	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
27	659.35	0.12	61.64	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
28	569.32	0.12	268.01	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
29	383.15	0.12	268.01	0	1	62.33	8.42	0	28.25	0	0
30	343.45	1.1	33.6	0	0	0	0	0	100	0	0
31	529.44	1.1	33.6	0	0	0	0	0	100	0	0
32	361.34	0.2	33.6	0	0	0	0	0	100	0	0
33	343.15	0.2	33.6	0	0	0	0	0	100	0	0

表 5 系统焓损失分布情况
Tab.5 System exergy loss distribution

设备	系统焓损失百分比/%
压缩机-1	2.94
GT	6.08
ST	3.06
换热器 1~4	17.57
混合器 1~4	5.97
后燃烧室	16.91
SOFC	24.12
锅炉	19.21
其他	4.14

4 双塔解吸 CO₂捕集工艺设计

设计闪蒸塔和再生塔结合的双塔解吸 CO₂捕集工艺,并改进了 MDEA(Methydiethanolamine)溶液中水分的补充方式,如图 6 所示。

闪蒸罐-3 分离出的水蒸气经过压缩机后重新回到再生塔,回收利用了水蒸气的热量。解吸过程中所需的热量由低压蒸汽通过再沸器-1 提供,然后通过减压阀降低压力,进入闪蒸罐-2 分离出水和蒸汽,水送回锅炉,分离出的蒸汽携带热量进入闪蒸塔,从而为 MDEA 溶液补充了水和热量。

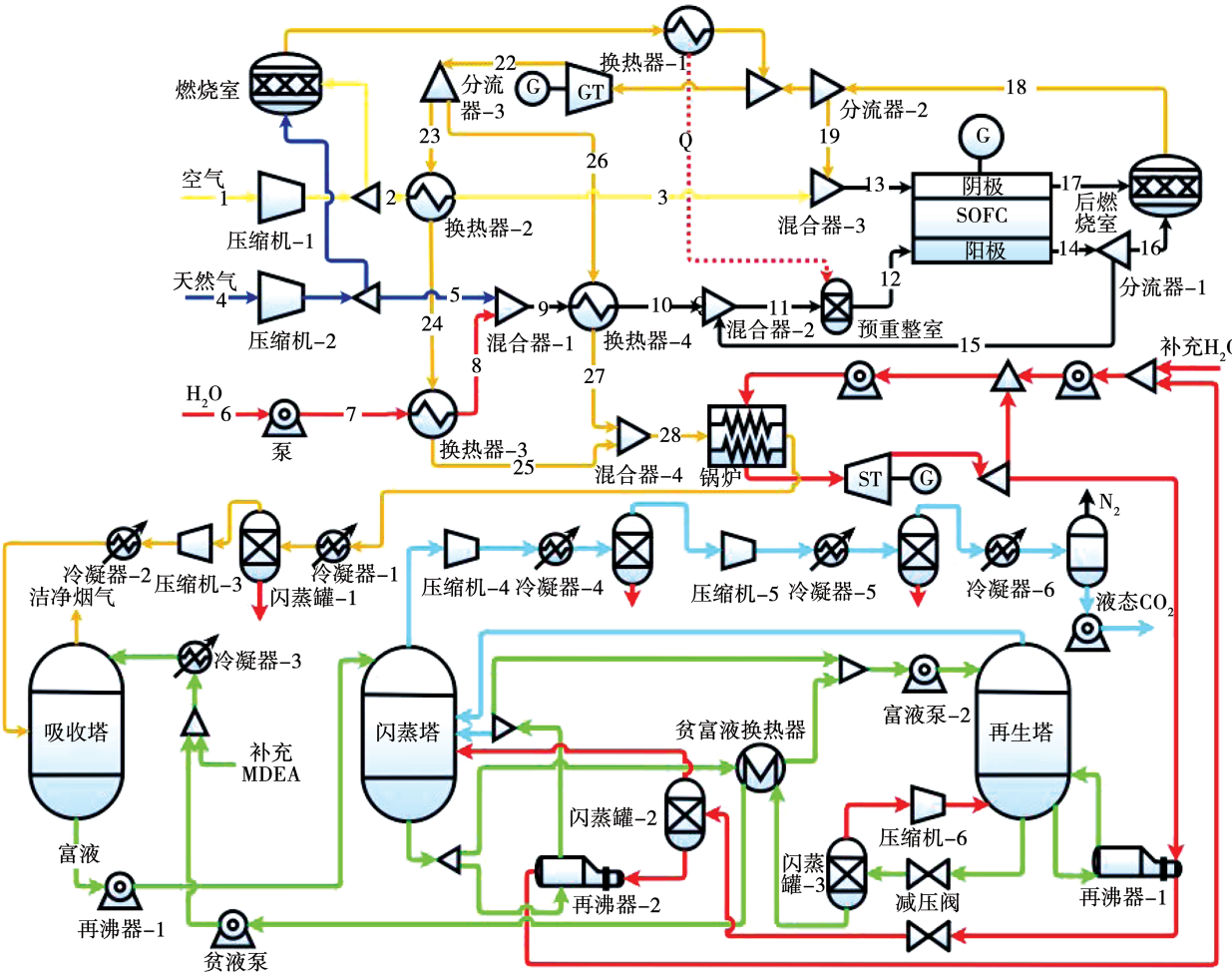


图 6 SOFC-GT-ST 联合循环动力系统下双塔解吸 CO₂捕集工艺

Fig. 6 CO₂ capture process by double tower desorption in SOFC-GT-ST combined cycle power system

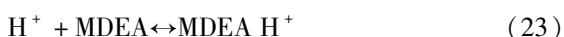
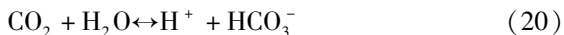
采用化学吸收法捕集 CO₂时,贫液温度、烟气温度、贫液浓度、吸收塔压力和解吸塔压力等都会影响 CO₂的捕集效果。原料气温度等参数影响 CO₂吸收率,解吸塔的压力和温度以及再沸器的负荷影响

CO₂的解吸率,吸收率、解吸率和溶液循环量决定了 CO₂的捕集量。在保证 CO₂捕集率达到 90%的前提下,优化了各个运行参数。在工艺参数分析和优化过程中,保持单一参数的变化,即只在一定范围内改

变当前分析的工艺参数,其他参数保持不变。

4.1 MDEA 溶液反应机理和物料平衡

MDEA 即甲基二乙醇胺,其化学式为 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$,具有不易降解变质、腐蚀性小、吸收速率和能力强的特点^[2]。不直接与 CO_2 反应,而是催化 CO_2 水解反应,吸收过程中的反应方程式为:



在式(20)的反应中,因为受溶液液膜影响,反应速率相对较慢,而式(23)是瞬时可逆的。因此,通常需要向溶液中添加活化剂以加快式(20)的反应速率。

4.2 贫液温度对捕集率的影响

设定 MDEA 溶液的质量分数为 30%,模拟过程中保持其他参数不变,计算不同贫液流量下溶液进入吸收塔的入口温度对 CO_2 捕集率的影响,贫液流量用 F 表示,下标 1,2,3,4 分别表示 4 种不同的流量:900,1 012,1 125 及 1 250 kmol/h 。从图 7 贫液温度对 CO_2 捕集率的影响中可以发现,当贫液温度增大时 CO_2 捕集率随之减小,温度较低时,900 kmol/h 的 MDEA 溶液对 CO_2 捕集率达到 85.64%,但当溶液温度不断增大后 CO_2 捕集率迅速降低,50 $^\circ\text{C}$ 时 CO_2 捕集率降低到 64.7%。随着 MDEA 溶液流量的升高,溶液温度升高后 CO_2 捕集率的减小速率越来越慢,尤其是对于 1250 kmol/h 的 MDEA 溶液, CO_2 捕集率的变化并不大。分析贫液温度对 CO_2 捕集率的影响:MDEA 与 CO_2 的反应为放热反应,温度低时有利于反应向生成化合物的正方向进行,所以即使流量较低,在温度足够低的情况下也能大幅提高 CO_2 捕集率,但随着温度的升高,逆反应的发生使得 CO_2 捕集率不断减小。当 MDEA 溶液的流量达到一定程度,虽然温度会影响正反应的进行,但有足够质量的 MDEA 与 CO_2 反应,所以能够在较高温度下保持对 CO_2 的有效捕集。

4.3 烟气温度对捕集率的影响

仍然设定 MDEA 溶液的质量分数为 30%,模拟过程中保持其他参数不变,计算不同贫液流量下烟气进入吸收塔的入口温度对 CO_2 吸收率的影响。如

图 8 所示,烟气温度对 CO_2 捕集率的影响规律与贫液温度对 CO_2 捕集率的影响规律大致相同,不同的是烟气温度对 CO_2 捕集率影响有限。这是因为,烟气在吸收塔内向上流动与醇胺溶液接触过程中不断地传质和传热,气体相较于液体比热容较小,其温度变化对塔内气液反应温度不会造成很大影响,所以在同一流量不同烟气温度条件下, CO_2 吸收率变化并不明显。因此,在 CO_2 捕集率较低时为了提高 CO_2 捕集率,可以对贫液进行冷却,但是如果 CO_2 捕集率已经较高,选择冷却烟气是一个更好的办法,这是因为烟气流量小于贫液流量,所以冷却烟气所需要的冷却水量和能量也就更少。

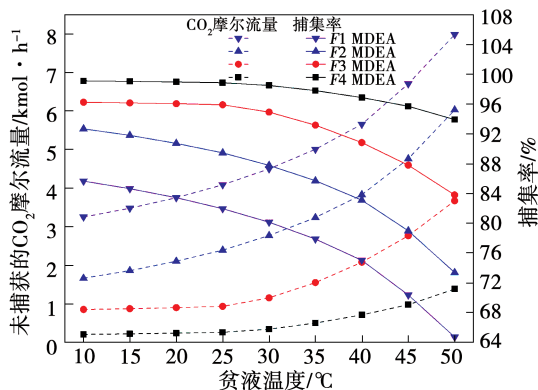


图 7 贫液温度对 CO_2 捕集率的影响

Fig. 7 Effect of lean liquid temperature on CO_2 capture rate

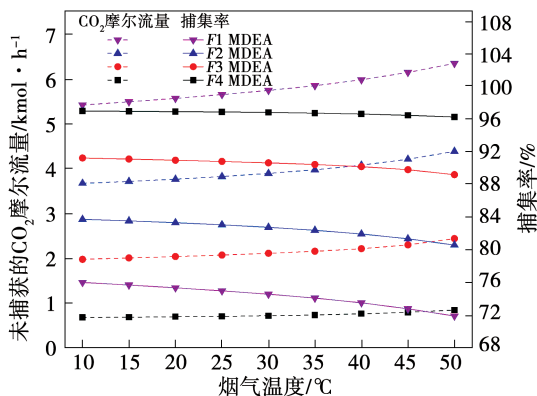


图 8 烟气温度对 CO_2 捕集率的影响

Fig. 8 Effect of flue gas temperature on CO_2 capture rate

综合考虑贫液温度和烟气温度对 CO_2 吸收率的影响,将贫液温度和烟气温度分别设定为 40 和 25 $^\circ\text{C}$,此时对应的 CO_2 吸收率为 90.82%。

4.4 吸收塔压力对能耗、热耗和捕集率的影响

改变吸收塔压力和 MDEA 浓度,其它参数保持不变,计算不同吸收压力下 CO₂的捕集率和相应的能耗,如果如图 9 所示。随着吸收塔压力的增大 CO₂的捕集率随之提升,其中质量分数为 30% 的 MDEA 溶液对 CO₂捕集效果的提升最明显。当 MDEA 溶液的质量分数过高或过低时,CO₂捕集率的增长幅度都不明显。随着吸收塔压力的增大,整个过程的能耗先降低后增大,并且 MDEA 溶液的质量分数越高,捕集能耗越大。捕集能耗分先降低后增大,首先是因为余热锅炉出口的烟气压力为 0.12 MPa,当吸收塔压力在 0.1 ~ 0.12 MPa 时不需要对烟气进行压缩,此时的压缩能耗主要来源于 CO₂的压缩过程,而压缩能耗的变化小于热耗的变化。因此,捕集能耗会降低;当吸收塔压力超过 0.12 MPa 后,需要对烟气进行加压,由于烟气的流量较大,烟气的压缩能耗在总压缩能耗中占据的比例越来越大,这使得压缩能耗的变化超过了热耗的变化,因此捕集能耗又开始上升。

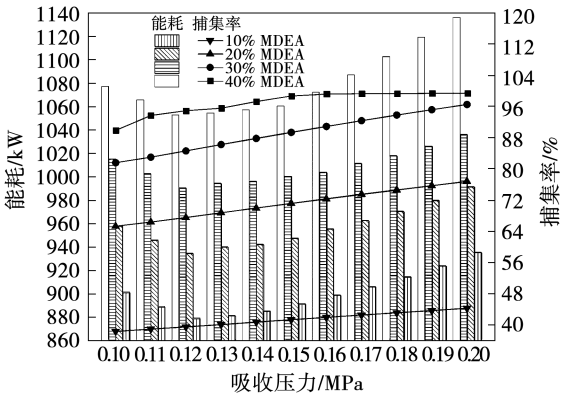


图 9 吸收塔压力对能耗和 CO₂捕集率的影响
Fig.9 Effect of absorption tower pressure on energy consumption and CO₂ capture rate

吸收塔压力对热耗和压缩能耗的影响,如图 10 所示。在捕集过程中,随着吸收塔压力的提高热耗总下降,这是因为富液在 80 ℃ 以上就开始解析出 CO₂,相同流率的 CO₂析出所消耗的热量小于水变为水蒸气所消耗的热量,当更多的 CO₂被贫液吸收后,由于保持再沸器的馏出物流率不变,在气体析出过程中 CO₂占的比重越来越大,因此捕集过程中的热耗越来越小。

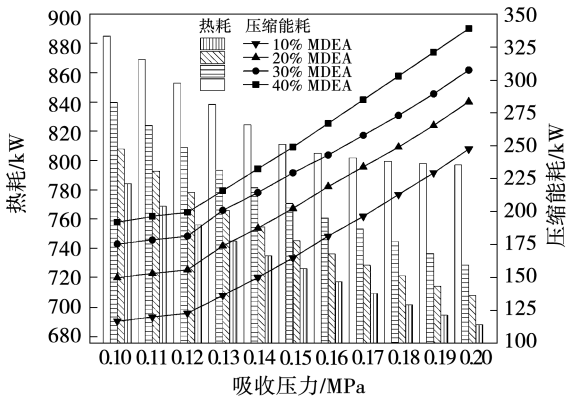


图 10 吸收塔压力对热耗和压缩能耗的影响
Fig.10 Effect of absorption tower pressure on heat consumption and compression energy consumption

综合考虑,选择 30% 质量分数的 MDEA 溶液作为吸收剂,吸收压力设定为 0.16 MPa,CO₂吸收率为 90.82%。

4.5 再生塔压力对解吸过程的影响

再生塔压力对解吸过程的影响,如图 11 所示,在 0.1 ~ 0.32 MPa 的范围内改变再生塔压力,考察系统多项指标的变化。增加再生塔压力提高了水的沸点,因此再生塔底部贫液的温度随着压力的增加而升高。再生塔塔底的贫液温度需要控制在合理范围内,过高会导致金属腐蚀,过低会降低解吸程度。随着解吸压力的增加,在 0.1 ~ 0.2 MPa 范围内 CO₂的再生率越来越高,在 0.2 ~ 0.32 MPa 范围内 CO₂的再生率越来越低。原因是再沸器压力的升高,增加了再沸器中溶液的沸点,从而提高了溶液和水蒸气温度,有利于 CO₂从溶液中解吸;但随着压力的进一步升高,产生了两方面影响:一方面,沸点的增加降低了水蒸气的流量,不利于 CO₂解吸;另一方面,压力的增加导致溶液中的化学反应向生成化合物的正方向进行,抑制逆反应的发生,降低 CO₂解吸率。压力引起解吸能耗变化也是由这个引起的。当馏出物流量一定时,CO₂再生率越高,解吸能耗越小;反之,解吸能耗越大。再生过程中,当解吸压力超过 0.28 MPa 时,低压蒸汽消耗量显著增加,原因是塔内压力为 0.3 MPa 时塔底温度为 125.25 ℃,接近低压蒸汽凝结点,溶液难以吸收低压蒸汽在相变过程中释放的热量,从而使低压蒸汽消耗量显著增加,CO₂捕集对电厂发电效率和发电成本的影响最终将

归结于低压蒸汽的消耗量上^[17]。因此,从降低低压蒸汽消耗量的角度上来分析,再生塔运行压力要低于 0.3 MPa。

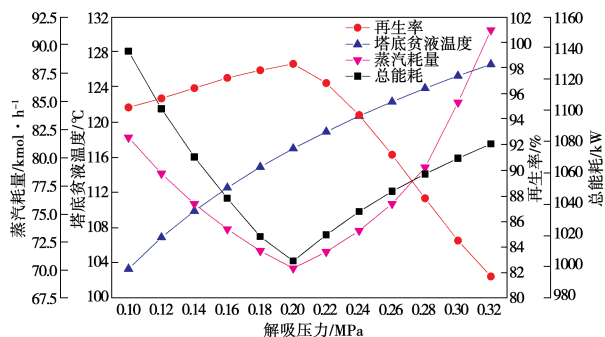


图 11 再生塔压力对解吸过程的影响

Fig. 11 Effect of regeneration tower pressure on desorption process

总的来说,再生塔较高的解吸压力和解吸温度可以提高整个解吸过程的推动力,并对再生塔塔板上 CO_2 传质速率的增加具有正向效应^[18]。解吸压力过高不利于 CO_2 的再生,选取解吸压力为 0.2 MPa,吸收压力为 0.16 MPa,MDEA 溶液质量分数为 30%,此时 CO_2 的捕集率为 90.82%,再生率为 98.3%,塔底贫液温度为 117 °C,蒸汽消耗量为 70.16 kmol/h,碳捕集热耗量为 760.74 kW(占比为 75.79%),压缩能耗为 243 kW(占比为 24.21%)。总能耗为 1 003.74 kW, CO_2 捕集量为 955.72 kg/h,计算可得碳捕集能耗为 3.78 GJ/t。

5 结 论

在传统燃料电池和碳捕集装置模型的基础上进行改进,构建了新型固体氧化物燃料电池、燃气轮机和汽轮机联合循环动力系统的热力学模型。然后将其与双塔解吸 CO_2 捕集系统进行耦合,用于捕获天然气燃烧排放的大量二氧化碳,研究了重要参数对碳捕集系统的影响情况,得出结论:

(1) 该系统下空气流量为 211.41 kmol/h、压缩机压比为 14、汽碳比为 2.1 及燃料利用率为 0.85 时,根据气体再循环对联合循环动力系统性能的影响规律得出了阳极排气再循环比最优值为 0.28,燃烧室排气再循环比最优值为 0.36,系统的发电效率为 73.08%,燃料利用率为 0.85,发电系统的烟损失

为 1 406.68 kW。

(2) 确定了最优的贫液温度为 40 °C、烟气温度为 25 °C、吸收压力为 0.16 MPa、解吸压力为 0.2 MPa、MDEA 溶液质量分数为 30%,此时 CO_2 的捕集率为 90.82%,再生率为 98.3%,蒸汽耗量为 70.16 kmol/h,能耗为 3.78 GJ/t。

参考文献:

- [1] GUO Y, YU Z, LI G, et al. Performance assessment and optimization of an integrated solid oxide fuel cell-gas turbine cogeneration system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(35):17702–17716.
- [2] 郭高翔. 天然气净化厂高含 CO_2 尾气捕集工艺技术研究 [D]. 西安:西安石油大学, 2020.
- [3] WU Gao-xiang. Research on high CO_2 tail gas capture technology of natural gas purification plant [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.
- [4] SHI B, XU W, WU E, et al. Novel design of integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants with CO_2 capture [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195:176–186.
- [5] CHEN S, LIOR N, XIANG W. Coal gasification integration with solid oxide fuel cell and chemical looping combustion for high-efficiency power generation with inherent CO_2 capture [J]. Applied Energy, 2015, 146(12):298–312.
- [6] WANG F, DENG S, ZHANG H, et al. A comprehensive review on high-temperature fuel cells with carbon capture [J]. Applied Energy, 2020, 275(7):115342.
- [7] WANG J, YAN Z, MA S, et al. Thermodynamic analysis of an integrated power generation system driven by solid oxide fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3):2535–2545.
- [8] 李正辉, 负海涛, 胡 帅. 质子交换膜燃料电池系统设计与控制研究 [J]. 电源技术, 2020, 44(4):574–577.
- [9] LI Zheng-hui, YUN Hai-tao, HU Shuai. Research on the design and control of proton exchange membrane fuel cell system [J]. Power Technology, 2020, 44(4):574–577.
- [10] 岳秀艳, 韩吉田, 于泽庭, 等. 设置富氨蒸气回热器的固体氧化物燃料电池/燃气轮机/卡琳娜联合循环系统的热力性能分析 [J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(26):4483–4492.
- [11] YUE Xiu-yan, HAN Ji-tian, YU Ze-ting, et al. Thermal performance analysis of solid oxide fuel cell/gas turbine/Karina combined cycle system with ammonia-rich steam regenerator [J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(26):4483–4492.
- [12] 江 婷. 以焦炉煤气为燃料的高效 SOFC-CCHP 联产系统性能

研究[D]. 北京:中国石油大学(北京),2016.

JIANG Ting. Research on the performance of a high-efficiency SOFC-CCHP co-production system using coke oven gas as fuel [D]. Beijing:China University of Petroleum (Beijing),2016.

[10] YU Z,HAN J,CAO X,et al. Analysis of total energy system based on solid oxide fuel cell for combined cooling and power applications [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7):2703 – 2707.

[11] 孟 辉. IGCC-SOFC 复合动力系统研究[D]. 北京:华北电力大学(北京),2009.

MENG Hui. Research on IGCC-SOFC hybrid power system[D]. Beijing:North China Electric Power University (Beijing),2009.

[12] 薛利超. 基于 120 kW 固体氧化物燃料电池与微型燃机复合系统性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.

XUE Li-chao. Research on performance of composite system based on 120 kW solid oxide fuel cell and micro gas turbine [D]. Dalian:Dalian University of Technology,2008.

[13] 汪 洋. 煤气化发电固体氧化物燃料电池三维多场耦合仿真研究[D]. 天津:天津大学,2018.

WANG Yang. Three-dimensional multi-field coupling simulation study of solid oxide fuel cell for coal gasification power generation [D]. Tianjin:Tianjin University,2018.

[14] CALISE F,PALOMBO A,VANOLI L. Design and partial load ex-ergy analysis of hybrid SOFC-GT power plant[J]. Journal of Power Sources,2006,158(1):225 – 244.

[15] CHAN S H,KHOR K A,XIA Z T. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness [J]. Journal of Power Sources, 2001, 93(1):130 – 140.

[16] POMFRET M B,STEINHURST D A,OWRUTSKY J C. Methanol and ethanol fuels in solid oxide fuel cells;a thermal imaging study of carbon deposition [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(6):2633 – 2642.

[17] 廖成成. NGCC 电厂 CO₂ 捕集系统能耗分析及经济效益评估 [D]. 北京:北京交通大学,2015.

LIAO Cheng-cheng. Energy consumption analysis and economic benefit evaluation of CO₂ capture system in NGCC power plant [D]. Beijing:Beijing Jiaotong University,2015.

[18] 王明明. 燃气电厂烟气 CO₂ 捕获过程模拟[D]. 北京:华北电力大学,2015.

WANG Ming-ming. Simulation of CO₂ capture process in flue gas of gas-fired power plant[D]. Beijing:North China Electric Power University,2015.

(丛 敏 编辑)

(上接第 62 页)

[13] CHOUGULE H H,MIRZAMOGHADAM A V. CFD leakage predictions of labyrinth seals having straight and inclined notched teeth with staggered honeycomb land [C]//Norway: Proceedings of the ASME Turbo Expo 2018;Turbomachinery Technical Conference and Exposition,2018.

[14] 张 毅,曹丽华,索付军,等. 蜂窝密封泄漏流动特性影响因素的数值研究[J]. 动力工程学报,2013,33(10):775 – 781.

ZHANG Yi,CAO Li-hua,SUO Fu-jun,et al. Numerical investigation on factors influencing leakage flow characteristics of honeycomb seals[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2013,33(10):775 – 781.

[15] 姜铁骝,曹丽华,付亚辉,等. 蜂窝芯格尺寸对蜂窝密封流动特性的影响[J]. 润滑与密封,2016,41(6):29 – 34.

JIANG Tie-liu,CAO Li-hua,FU Ya-hui,et al. Influence of honeycomb cell size on flow characteristics of honeycomb seal[J]. Lubrication Engineering,2016,41(6):29 – 34.

[16] LI J,YAN X,LI G,et al. Effects of pressure ratio and sealing clearance on leakage flow characteristics in the rotating honeycomb labyrinth seal [C]//Canada:Proceedings of the ASME Turbo Expo 2007:Power for Land,Sea,and Air,2007.

[17] 孙 丹,王猛飞,艾延廷,等. 蜂窝密封泄漏特性理论与实验 [J]. 航空学报,2017,38(4):282 – 291.

SUN Dan,WANG Meng-fei,AI Yan-ting,et al. Theoretical and experimental study of leakage characteristics of honeycomb seal [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2017, 38(4):282 – 291.

[18] YAN X,LI J,FENG Z. Effects of inlet preswirl and cell diameter and depth on honeycomb seal characteristics[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power,2010,132(12):1 – 13.

[19] 顾承璟,张万福,杨兴辰,等. 进口预旋和孔序对蜂窝密封动力学特性影响研究[J]. 中国电机工程学报,2021,41(12):4208 – 4217.

GU Cheng-jing,ZHANG Wan-fu,YANG Xing-chen,et al. Effect of inlet preswirl and hole arrangement patterns on the dynamic characteristics of honeycomb seals [J]. Proceedings of the CSEE, 2021,41(12):4208 – 4217.

(丛 敏 编辑)