

文章编号:1000-6761(2008)03-0465-06

# 基于 Zn/ZnO 的新型近零排放洁净煤能源利用系统

吕 明, 周俊虎, 周志军, 杨卫娟, 刘建忠, 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘 要:** 以基于 Zn/ZnO 的两步式煤气化技术为基础构建了一种新型的近零排放洁净煤能源利用系统. 在气化反应器中, 煤在高温下与 ZnO 反应, 生成 CO 气体和锌蒸汽, 然后经冷凝分离出来的锌被送入水解反应器中生成氢气和固体 ZnO; 最后 ZnO 又被回收入气化反应器中. 气化反应器的加热系统考虑了 3 种加热方式(碳内热式、碳外热式以及太阳能加热方式), 对这 3 种系统方案的理论能效和清洁性能进行了评估. 结果显示: 在不考虑 CO<sub>2</sub> 处理能耗的情况下, 碳内热式方案可获得最高热电效率, 达到 65% 左右; 太阳能加热方案的清洁性能最佳, 其单位产电所需处理的 CO<sub>2</sub> 量比其余 2 种方案均降低了一半以上.

**关键词:** 能源系统工程; 污染物近零排放; 两步式煤气化; 洁净煤; 锌

**中图分类号:** TK01<sup>+</sup>9

**文献标识码:** A

## A Novel System of Near Zero Emission Clean Coal Energy Utilization Based on Zn/ZnO

LV Ming, ZHOU Jun-hu, ZHOU Zhi-jun, YANG Wei-juan, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa  
(State Key Lab of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Based on the Zn/ZnO two-step coal gasification technology, a novel system of near zero emission clean coal energy utilization is constructed. Coal is gasified with ZnO(s) in a gasifier under high temperature, producing CO and Zn(g). After separation by partial condensation, Zn(l) reacts with H<sub>2</sub>O(g) in a hydrolysis reactor, producing H<sub>2</sub> and ZnO(s). The produced ZnO is recycled into the gasifier after separation from H<sub>2</sub>. Three types of gasifier heating systems are considered: carbon heating inside, carbon heating outside and solar heating system. New energy utilization systems based on these three different heating methods are evaluated and compared. Results show that, the new energy utilization system can attain a thermal electric efficiency as high as 65% when equipped with carbon heating inside system, ignoring energy penalty of CO<sub>2</sub> sequestration. On the other hand, solar heating system is more environmentally friendly than the other two systems, and its CO<sub>2</sub> emission that needs to be sequestered per unit produced electricity is only half of the other ones.

**Key words:** energy system engineering; near zero emission of pollutant; two-step coal gasification; clean coal; zinc

收稿日期:2007-08-21 修订日期:2007-10-20

作者简介:吕 明(1982-),女,湖南长沙人,博士研究生,主要从事煤的清洁利用以及氢能开发方面的研究. 电话(Tel.):0571-87952434-7303;E-mail:lvming@zju.edu.cn.

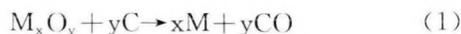
化石燃料目前占全球能源供应的 80% 以上,并且在未来相当长一段时间内仍将是世界能源供应的主体<sup>[1]</sup>. 由于化石燃料在利用过程中会产生 CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、粉尘等一系列污染物,是造成各种环境污染和生态破坏的主要原因之一,因此研究与发展化石燃料的高效清洁利用技术,并且积极推动新能源的开发与利用,对当今社会经济与环境的可持续发展有着非常重要的意义. 中国是一个富煤、贫油、少气的国家,煤炭在我国能源结构中一直占主导地位,发展高效清洁的煤炭能源利用技术对我国意义尤为重大.

以煤气化制氢技术为基础,结合燃料电池发电、燃气-蒸汽联合循环发电、CO<sub>2</sub> 处理等一系列先进能源利用与污染物处理技术,构建一种高效的清洁煤能源利用系统——近零排放系统,一直是各国科研工作者们努力的一个目标. 目前用于制氢的煤气化技术主要有部分氧化气化法和接受体气化法. 在这 2 种煤气化方法的基础上分别发展了多种近零排放技术,如美国 FutureGen 项目所提出的基于部分氧化气化法结合 IGCC、CO<sub>2</sub> 捕集的近零排放系统,美国零排放煤利用联盟(ZECA)所提出的厌氧煤气化零排放系统,美国通用能源与环境研究公司(GE-EER)所提出的煤制氢零排放系统,日本新能源综合开发机构(NEDO)提出的 HyPr-Ring 系统,以及浙江大学提出的新型近零排放煤气化燃烧利用系统和中国科学院工程热物理研究所提出的含碳能源直接制氢零排放系统等<sup>[2,3]</sup>. 到目前为止,所提出的这些近零排放系统均以集中式大型发电为主要目标,据称根据初步的效率评估,在不考虑 CO<sub>2</sub> 捕集埋理所耗能量的前提下,其系统发电效率最高可接近 70%,但这些系统往往都需要很高的系统压力(大部分在 3 MPa 以上)以追求高的系统效率,从而对系统及其设备提出了很高的要求. 此外,从其核心煤气化制氢工艺来看,这些系统均只适用于集中式发电,而无法充分发挥氢能在建立分散式能源供应系统方面所具有的超高效清洁优势.

## 1 基于 Zn/ZnO 的新型近零排放能源利用系统的构建

与部分氧化气化法和接受体气化法不同,上世纪末瑞士 PSI 研究所的 Steinfeld 等人提出了一种全新的煤气化制氢工艺概念. 这种煤气化制氢技术以金属/金属氧化物对(又称为金属氧化还原对)作为能量存储和转移的介质,其制氢过程原理如下:

第 1 步:碳热还原反应



第 2 步:产氢反应



式中:M 为金属(也可以为低价金属氧化物 M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>); M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 则为相应的金属氧化物. 第 1 步碳热还原反应是一个高度吸热的过程,其所需热量可以通过煤的部分氧化或者太阳能热来提供. 第 2 步水解反应则是一个放热反应,在大多数情况下可以实现自热. 该系统的提出最初是为了降低基于金属氧化还原对的两步式热化学制氢循环系统对高温的要求(需要至少 2000 K 以上的还原温度),由于与后者相比系统中除了水、氢和氧以外还有其它物质的投入产出,没有形成理想中的封闭循环,因此又被称为两步式热化学准循环制氢技术.

由其工艺原理可以看出,这种新型的两步式煤气化制氢工艺其煤炭的气化过程与制氢过程完全分开进行,从而无需进行产物气分离便可获得高浓度的 CO 气体和高纯 H<sub>2</sub>,这将非常有利于氢能在低温方面的应用(如燃料电池车等)以及对煤炭利用后期 CO<sub>2</sub> 的捕集与处理<sup>[4]</sup>. 目前,有关两步式煤气化制氢技术的相关研究工作主要在瑞士的 PSI 研究所和以色列的 WIS 研究所展开,其研究重点主要集中在对各种金属及其氧化物性能的初步评估以及基于太阳能的碳热还原实验研究上<sup>[5~7]</sup>.

本文旨在以两步式煤气化制氢技术为基础,结合新型燃料电池联合发电技术和 CO<sub>2</sub> 捕集处理技术构建一种新型、高效的洁净煤能源利用系统,并对该系统进行初步的理论评估.

在众多金属氧化还原对中,Zn/ZnO 对具有较好的碳热还原以及水解产氢综合性能<sup>[7]</sup>,因此在系统构建时选择 Zn/ZnO 作为金属氧化还原对. 以基于 Zn/ZnO 的两步式煤气化制氢技术为基础,结合新型燃料电池联合发电技术和 CO<sub>2</sub> 捕集处理技术,构建了一种新型、高效的洁净煤能源利用系统,其系统流程见图 1.

(1) 从煤的气化原理可以看出,其气化过程主要取决于煤中碳成分对 ZnO 的还原反应,因此,无论是从技术角度还是从经济角度来看,这种系统都偏向于使用含碳量较高的煤种,如低硫、低灰无烟煤,尤其适用于焦炭、石油焦等含碳量极高的化石燃料二次产物. 为了更清晰地显示该系统的主要反应和流程,在系统流程图中忽略了 N、O、H、S 等其它次要元素成分,采用其主要有效成分 C 来代表煤,在其后的系统能效评估中也采取了同样的简化处理,被简化掉部分对系统的影响将在下节中进行详



反应;对于分离式能源利用系统(即 R1 与 R2 在不同地点工作),高温反应的产物 Zn 会被降温到常温,然后运输到 R2 所在地点进行水解反应.水解反应后的产物在 S2 中进行分离,分离后的 ZnO 被送回到 R1 进行循环利用.

由以上可知,根据 R1 和 R2 的工作地点布置,可以有 2 种系统设置,其最终能源供应方式也相应地有 2 种选择.

(1) 对于集中式系统而言,除非出现高效安全的氢存储与运输技术,否则长距离氢气运输无论在经济上和安全性上都是不适宜的,因此只适用于集中式供电系统(在适当情况下可以考虑热电联供).在集中式供电系统中, $H_2$  和 CO 气体均可直接被应用到高温式燃料电池(如 MCFC、SOFC 等)发电或者通过蒸汽烟气联合循环(GSCC)发电,也可以选择燃料电池联合 GSCC 发电.

(2) 对于分离式系统而言,由于 Zn 的运输与存储比  $H_2$  无论在安全性还是经济性上都有很多优势(以 1 mol Zn 产 1 mol  $H_2$  计算,通过折算 Zn 的质量储氢密度大概为 3%,体积储氢密度为 218.3 kg ( $H_2$ )/ $m^3$ ,与现有开发的储氢材料相比虽然在质量储氢密度上优势不大,但是其体积储氢密度性能远远优于现有的各种储氢材料<sup>[8]</sup>),因此可以作成集中联合分散式发电系统,其高温还原气体产物 CO 可用于集中式发电,而  $H_2$  则可以通过燃料电池进行分散式热电冷联供.基于  $H_2$  的分散式热电冷联供系统在经济上和环境中都有很大的优势,是未来能源发展的一个重要方向,因此基于 Zn/ZnO 的分离式能源利用系统的发展和应用前景极为广阔.

(3) 与集中式系统相比,分离式系统在燃料气的能量利用过程中可以获得更高的综合效率,但是在燃料气的制造过程中,需要将碳热还原所产生的 Zn 冷却到常温,而在冷却过程中会造成较大的可用能损失.另外,与集中式系统相比,分离式系统虽然省去了大量远程输电的能耗,但是循环介质 Zn 和 ZnO 在 R1 和 R2 之间的输运使系统运输成本相对增加.因此,对这 2 类系统全面的经济性能评估有待进一步进行.

本文以 300 MW 的集中式发电系统为对象,对基于两步式煤气化制氢技术的新型洁净煤能源利用系统进行了具体构建与评估.图 1 的系统主要由 6 个功能子系统构成:加热系统,煤气化制氢系统,氢能源利用系统,CO 能源利用系统,余热利用系统以及 CO<sub>2</sub> 处理系统.系统主要设备特性及参数见表 1.

表 1 系统主要设备特性及其参数

Tab. 1 Characteristics and parameters of main facilities in system

设备或子系统	设计参数及其说明
反应器 R1	运行温度 1200℃,压力 0.098 MPa
反应器 R2	运行温度 500℃,压力 0.098 MPa
分离器 S1	部分冷凝分离器,冷凝温度 900℃
分离器 S2	高温气固分离器,运行温度 500℃
分离器 S3	空气分离装置,运行温度 25℃
燃料电池 FC1、FC2	SOFC 型,运行温度 1000℃,发电效率 50%
太阳能加热系统	整体加热效率 28.6%~55.3% <sup>[9]</sup>
碳内热式加热系统	运行温度 1200℃,压力 0.098 MPa
碳内外式加热系统	运行温度 1200℃,压力 0.098 MPa
余热锅炉	余热利用效率 82% <sup>[3]</sup>
燃气轮机循环系统	循环效率 28%
蒸汽轮机循环系统	循环效率 42.2%
CO <sub>2</sub> 处理系统	采用物理溶剂洗涤法进行捕集,然后进行填埋处理 <sup>[4]</sup>

## 2 系统评估及其结果分析

### 2.1 系统热分析和焓分析

以热力学第一定律以及第二定律为基础,对构建的系统进行了热分析和焓分析.分析时,系统中各个环节均被视为稳流开口系统.

(1) 能量平衡:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q - W \quad (7)$$

式中: $H_2$ 、 $H_1$  分别为进出口物流所具有的焓值(按低位热值计算),kJ;Q 为过程换热,kJ(系统吸热为正,放热为负);W 为过程做功,kJ(系统对外做功为正,反之为负).

(2) 焓平衡:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_Q - E_W - E_L \quad (8)$$

式中: $E_2$ 、 $E_1$  分别为进出口物流的焓,kJ; $E_Q$  为过程换热所具有的焓流,kJ; $E_W$  为过程做功所具有的焓流,kJ; $E_L$  为过程的焓损,kJ, $E_L = T_0 \cdot S_i$ , $S_i$  为过程中的总熵产,kJ·K<sup>-1</sup>.

(3) 系统的总热效率:

$$\eta = \frac{W_e - W_L}{\sum Q_i} \quad (9)$$

式中: $W_e$  为系统总发电量; $W_L$  为系统辅机耗电量; $\sum Q_i$  是提供给整个系统的总热能,主要为输入系统的燃料所具有的低位热值,如果采用太阳能加热

方式,则需要计入输入系统的太阳能热。

(4) 系统的总焓效率为:

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{W_e - W_L}{\sum E_i} \quad (10)$$

式中:  $\sum E_i$  是提供给整个系统的总焓能。

## 2.2 系统整体评估结果

在能量平衡计算时,不考虑  $\text{CO}_2$  捕集埋理所耗能量,忽略系统管道热损失以及煤气化制氢子系统中各设备的散热损失,并且在系统中所有分离装置的耗功量均按其理想功计算。通过能量平衡计算,如果对煤气化制氢子系统中所有的放热量进行回收,则该子系统的理想热效率可以达到 95%,理想焓效率可以达到 90%。基于不同加热方式的整体式发电系统热效率和焓效率见表 2。

表 2 系统整体评估结果

Tab. 2 Overall evaluation results of energy utilization systems

加热方式	系统发电热效率/%	系统发电焓效率/%	单位产电量所需处理的 $\text{CO}_2/\text{mol} \cdot \text{MJ}^{-1}$
碳内热式	65	62	3.926
碳外热式	55	53	4.579
太阳能加热	29~46	34~52	1.892

### 2.2.1 发电热效率

从表 2 可以看出,在 3 种加热方式中,采用碳内热式加热方式时系统所获得的发电热效率最高,可以达到 65% 左右,这主要是因为直接传热加热能够获得较高的传热效率。

(1) 对于碳内热式发电系统而言,由于  $\text{ZnO}$  的碳热还原采用了自热式反应器(即加热系统合成于 R1 中),在还原性气氛下作为热源的碳主要被氧化为  $\text{CO}$ (见反应式(4))。由于氧化不完全其单位碳发热量相对完全燃烧时要小,因此,还原同等量  $\text{ZnO}$  所消耗的总碳量相对增大,系统还原步骤中总输入  $\text{C}/\text{ZnO}$  比达到 6.65:1,从而令系统单位产电量所产生的  $\text{CO}_2$  较高,为 3.926 mol/MJ。

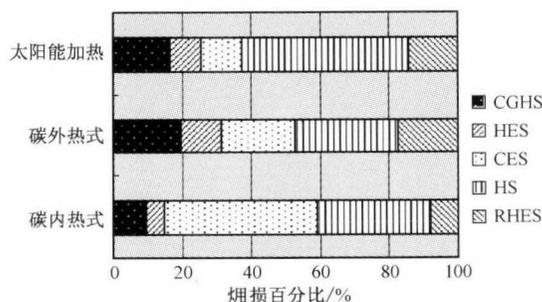
(2) 对于采用碳外热式加热方式的发电系统,加热系统与 R1 完全分开,因此作为热源的碳能够在氧中得到充分燃烧,从而使单位  $\text{ZnO}$  还原所需总碳量减少,其  $\text{C}/\text{ZnO}$  比为 2.23:1。但由于其加热系统所消耗的碳燃烧产物为  $\text{CO}_2$ ,只能用于 GSCC 发电,远远不及碳气化生成  $\text{CO}$  并经由燃料电池联合 GSCC 发电系统的热效率高。再者由于加热方式为非直接传热加热而带来了较大的不可逆损失,因此其总发电热效率反而低于碳内热式系统,为

55%,相应的其系统单位产电量所产生的  $\text{CO}_2$  量也比碳内热式系统增加了 17% 左右。

(3) 采用太阳能加热方式的发电系统由于受到太阳能加热系统加热效率的限制,其整体热电效率不高,只有 29%~46%。但是由于完全采用洁净的太阳能作为热源,从而令单位  $\text{ZnO}$  还原的耗碳量降到最低, $\text{C}/\text{ZnO}$  比只有 1:1;另外其产气为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ ,可全部经由燃料电池联合 GSCC 发电,因此能够获得较高的产物气发电热效率。综合以上 2 种原因,太阳能加热式发电系统相较于前 2 种系统具有非常优异的环保性能:其单位产电量所排放的  $\text{CO}_2$  量比其它两种加热方式均降低了一半以上,只有 1.892 mol/MJ。

### 2.2.2 焓损分析

各系统中的焓损见图 2。



太阳能加热系统加热效率取 55.8%

图 2 基于不同加热方式的新型发电系统焓损分布图

Fig. 2 Exergy losses distribution of energy utilization systems based on different heating methods

(1) 当系统采用太阳能加热方式时,主要焓损来自于太阳能加热过程的热损失,其焓损占总系统焓损的 48% 以上。当太阳能加热系统加热效率降低到 28.6%,其过程焓损所占比例高达 74.5%。由此可以看出,优化和强化太阳能热收集与传递,提高太阳能加热系统的整体效率对提高总系统的可行性及促进太阳能的工业化应用有着非常重要的意义。

(2) 采用碳外热式加热方式时,相对于其它 2 种系统其余热利用子系统 and 煤气化制氢子系统所带来的焓损相对较大,这可能是因为系统单位摩尔  $\text{ZnO}-\text{Zn}$  循环量的产电量较低,从而使单位产电煤气化制氢子系统的循环量相对增加,这一方面造成循环过程中各步所产生的焓损总量增加,同时也使该子系统循环中所产生的余热增加,进而造成余热利用子系统的焓损总量也随之相应增大。

(3) 采用碳内热式加热方式时, $\text{CO}$  能源系统的焓损所占比例最大,为 44% 左右;其次是加热系统的焓损,占 33% 左右。这主要是因为内热式加热系

统中碳部分氧化的产物为 CO, 单位碳氧化的供热减少, 从而令加热系统的碳耗量增加, 同时系统中用于 CO 能源系统的 CO 量也大为增加, 从而使这 2 个子系统的总焓损相对增加。

从采用 3 类不同加热方式的发电系统中各环节发电量的比值(见图 3)可以看出: 采用碳内热式加热方式的发电系统其 CO 能源系统的发电量所占比值远远高于其它 2 种方式, 这主要归因于其煤气化制氢子系统中总产 CO/H<sub>2</sub> 比例较高。显然, 采用高效率的燃料电池联合循环发电系统能够提升系统的总体发电性能。而无论采取何种加热方式, 系统的发电量均主要来自燃料电池联合循环发电系统(其总发电比均在 80% 以上), 因此从这一角度来看各设计系统都充分发挥了燃料电池联合循环的热电效率优势。

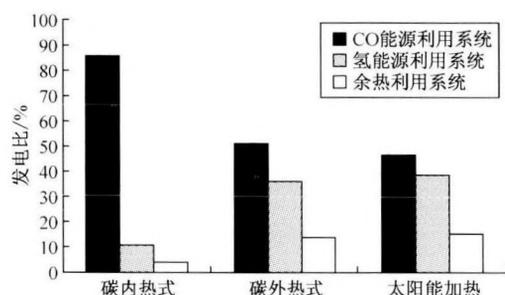


图 3 基于不同加热方式的系统发电比分布

Fig. 3 Electricity production distribution of energy utilization systems based on different heating methods

### 2.2.3 气态污染物排放

由于煤成分中含硫、氮, 煤在实际应用过程中往往会带来 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等气态污染物的排放。而在新系统中, 对于采用碳内热式以及太阳能加热方式的系统而言, 由于煤炭的氧化反应在较强的还原性气氛中进行, 因此煤中的 N 和 S 成分基本上不会被氧化生成气态污染物 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub>; 另一方面, 由于反应中有大量金属氧化物 (ZnO) 的存在, 生成 H<sub>2</sub>S 气体的几率也微乎其微, 因此从理论上来说整个系统含硫、氮气态污染物的排放量极少。但在固 S 的过程中会造成部分 ZnO 的损失, 因此新系统更适用于含硫量较低的煤, 同时也希望系统有较低的 C/ZnO 比。从这一点上来看, 太阳能加热式发电系统又要优于碳内热式发电系统。对于碳外热式系统而言, 由于部分煤在氧化性气氛下燃烧, 因此会带来一定量的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等气态污染物排放。因此, 无论从环保性能还是能源利用效率方面来看, 与其它 2 种系统相比, 碳外热式系统均不具有竞争性。此外, 煤中的灰分在作为灰渣排出时会带来较大的显热损失, 因此系统使用煤种含灰量越少越好。

## 3 结 论

(1) 碳内热式方案可获得的热电效率最高, 为 65% 左右, 作为新型的煤气化联合发电技术具有相当的发展前景。

(2) 采用太阳能加热的发电方案最为清洁, 其单位产电量所需处理的 CO<sub>2</sub> 量比其余 2 套系统方案降低了 50% 以上, 但其整体发电热效率较低, 只有 29%~46%, 提高太阳能加热系统的热效率是提高整个系统能量利用效率的关键所在。

(3) 无论采取何种加热方式, 系统总发电量的 80% 以上均来自燃料电池联合循环发电系统, 充分发挥了燃料电池联合循环的热电效率优势。

(4) 就含氮、硫气态污染物的排放而言, 太阳能加热以及碳内热式方案均无需添加任何脱硫脱硝装置, 就能获得极低的排放量。从系统的循环性能和总体效率来看, 新型发电系统偏向于使用低硫、低灰分的煤。

### 参考文献:

- [1] Key World Energy Statistics[R]. IEA, 2006.
- [2] 肖云汉. 煤制氢零排放系统[J]. 工程热物理学报, 2001, 22(1): 13-15.
- [3] 王勤辉, 沈 洵, 骆仲泱, 等. 新型近零排放煤气化燃烧利用系统[J]. 动力工程, 2003, 23(5): 2711-2715.
- [4] 倪维斗, 张 斌, 李 政. 氢能经济·CO<sub>2</sub> 减排·IGCC[J]. 煤炭转化, 2003, 26(3): 1-10.
- [5] Roman A, Michael E. Experimental study of solar reactors for carboreduction of zinc oxide[J]. Energy, 2004, 29(5-6): 757-769.
- [6] Osinga T, Frommherz U, Steinfeld A, et al. Experimental Investigation of the Solar Carbothermic Reduction of ZnO Using a Two-Cavity Solar Reactor [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2004, 126: 633-637.
- [7] Kodama T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29: 567-597.
- [8] 陈长聘, 王新华, 陈立新. 燃料电池车车载储氢系统的技术发展与应用现状[J]. 太阳能学报, 2005, 26(3): 435-442.
- [9] Teo E D, Brandon N P, Vos E, et al. A critical pathway energy efficiency analysis of the thermochemical UT-3 cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30: 559-564.