

煤炭地下气化制氢的理论与实践

Theory and Practice of Generating Hydrogen by Underground Pneumatolysis of Coal

梁 杰 余 力

(中国矿业大学建筑系, 徐州 221008)

对于今后持续增长的能源需求, 紧急而且重要的课题是引进一种解决全球规模环境问题的洁净新能源——氢。关于用纯氢作为能源的建议, 最早的文字记载出现在 1870 年朱尔斯·费恩写的一本科学幻想小说《神秘岛》中。到本世纪初, 氢能的研究和利用已初具规模。1938 年, 直升飞机的创始人西考斯基提出了在航空机械中用氢作为燃料的设想。1948~1955 年, 在加拿大多伦多大学的实验室里, R. O. 金进行了氢作为普通内燃机燃料的研究, 试图用氢代替汽油。到 50 年代, 美国进行了军用飞机用液氢作燃料的研究。60 年代, 氢—氧燃料电池也发展起来了, 给氢作为能源又开辟了一个新的领域。为解决环境问题, 近年来发达国家加大了氢能研究的投资。美国通过了“国家清洁空气议案”和“氢能研究和发展及展示规划决议案”, 1993、1994 和 1995 年用在氢能上的投资分别为 380 万、1 200 万和 5 800 万美元。到 2000 年, 用在氢能上的投资将达 1.35 亿美元。日本新近制定的 1993~2020 年新“阳光计划”, 将有 3.5 亿美元用于氢能研究, 年平均为 1 300 万美元。德国在积极发展太阳能氢能计划, 建立了太阳能氢能研究所, 还与沙特阿拉伯合作研究阳光发电制氢技术。

我国在氢能技术方面也取得了可喜的进步。北京石油大学研制的新型双反应器制氢技术, 能耗可降低到 3 千瓦时/标准立方米氢。南开大学、浙江大学、上海工业大学研制的金属氢化物镍氢电池可反复充放 500 次以上, 可望在小型电动车上得到应用。但氢能今天并未达到完全实用的水平。为此, 我们提出煤炭地下气化制氢技术的研究, 以期能够实现廉价的大规模制氢。鉴于在今后很长一段时期里, 煤炭仍然在世界能源结构中占主导地位, 因此希望煤炭地下气化制氢技术的研究将会对以氢与电为主的未来能源应用作出贡献。

煤炭地下气化制氢原理与实践

煤炭地下气化, 就是将处于自然状态下的煤进

行有控制的燃烧, 通过煤的热作用及化学作用产生可燃气体, 这一过程在地下气化炉的气化通道中由三个反应区域(氧化区、还原区和干馏干燥区)来实现。见图 1。

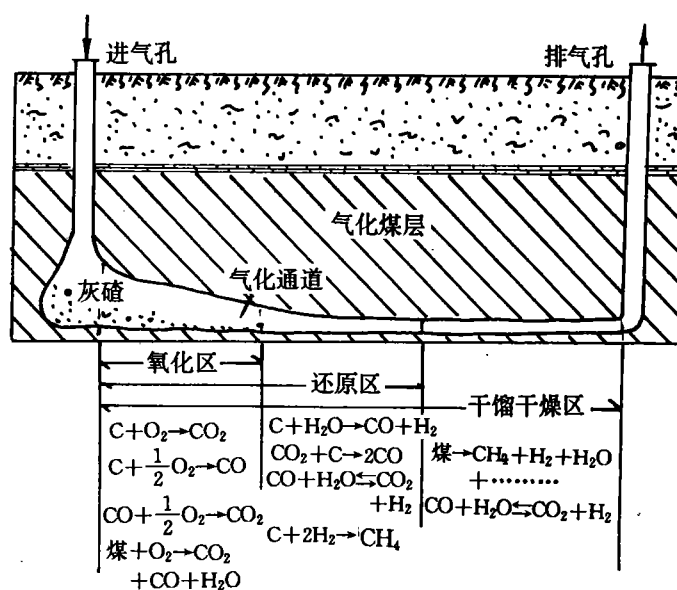


图 1 煤炭地下气化原理示意图

由进气孔鼓入气化剂, 其有效成分是 O_2 和水蒸汽。在氧化区中主要是 O_2 与煤层中的碳发生多相化学反应, 产生大量的热, 使气化炉达到气化反应所必需的温度条件。在还原区主要反应是 CO_2 和 H_2O 与炽热的煤层相遇, 在足够高的温度下, CO_2 还原成 CO , H_2O 分解出 H_2 。在干馏干燥区, 煤层在高温作用下, 挥发组份被热分解, 而析出干馏煤气, 在出气孔侧, 过量的水蒸汽和 CO 发生变换反应。经过这三个反应区后, 就形成了含有 H_2 、 CO 和 CH_4 的煤气。反应区的划分, 可以以温度为标志, 从化学反应角度来讲, 它们没有严格的界限, 气化通道任何位置, 都有可能进行热解、还原和氧化反应。反应区的划分只说明这三种反应在不同位置的相对强弱

程度而已。

从煤炭地下气化产气原理可看出,煤炭地下气化过程中氢气来自三个方面,即水蒸汽的分解、干馏煤气和 CO 的变换反应。

1. 水蒸汽分解反应

水蒸汽分解反应主要是高温碳与水蒸汽作用生成 CO 和 H₂,其反应方程式和焦炭制氢一样。在地下气化过程中,水蒸汽的分解反应在氧化区和还原区都有发生,但在氧化区产生的 CO 和 H₂ 又遇氧燃烧。因此,主要是在还原区产生 H₂。还原区的温度一般在 600~1000℃之间,其长度为氧化区的 1.5~2 倍,压力在 0.01~0.2 兆帕之间,因此,还原区有利于生成物浓度的提高,见图 2。

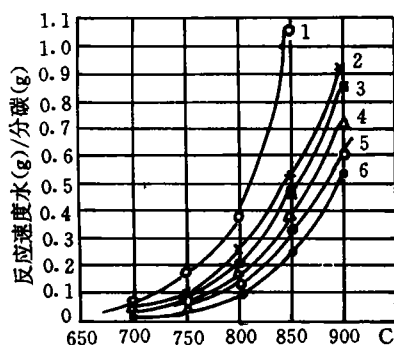


图 2 不同温度下水蒸汽分解反应总速度与压力的关系

1~6 分别表示反应压力为 0.098,0.98,1.98,4.9,6.86 和 9.8 兆帕。

由图 2 可以看出,随着温度的升高,反应速度增大;而在不变温度下,随着压力的增加,反应速度下降。由于加压不利于水蒸汽的分解反应,因而只有增加水蒸汽的用量,通过提高水蒸汽浓度,使生成物氢气的绝对量增加,同时还可以提高还原区的温度来提高水蒸汽分解的速度。

2. 热解煤气

根据煤的结构模型可以估计煤的热解包括以下四个步骤:低温脱除羟基,某些氢化芳香结构的脱氢反应,在次甲基桥处分子断裂,脂环断裂。这几步反应受多种因素的影响,如温度、加热速率、压力、颗粒粒度等,其中温度是影响煤的热解产物组成的最重要的变量,如图 3 所示。温度的影响包括两个基本方面,一是对煤热解的影响,另一个是对挥发组份二次反应的影响。在不存在二次反应的情况下,某一种挥发物组份产率随温度升高而单一增加,即随着产生该组份的分解反应的增加而增加。在存在大量二次反应时,温度的升高将提高某些组份的产率,而抑制其他组份的产生,它反映了二次反应相应引起的某些组份的产生或消耗。

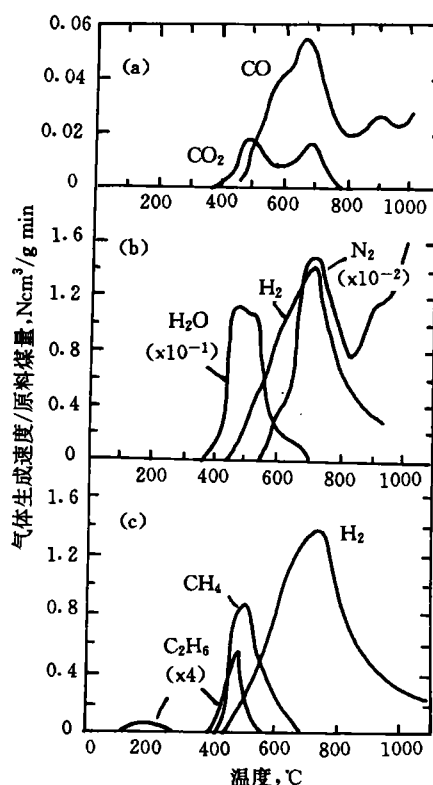


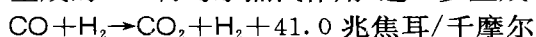
图 3 恒定加热速度下煤热解时所逸出的气体组份随温度的变化

(a)及(b)为 Klein 的数据:Gustav 煤,VM=29 重量%(maf),加热速度=1℃/分钟。(c)为 Juntgen 和 Van Heek 数据: VM=19.1 重量%。加热速度=2℃/分钟

氢气可以在比较广的温度范围内,甚至 1~2℃/分钟慢速加热情况下产生,氢气的产生被认为是多个重迭的一级反应结合的产物。干馏煤气主要来自还原区和干馏干燥区,还原区属中温或高温干馏,而干馏干燥区则属于低温干馏。在地面气化中,由于煤料的粒度很小,干燥阶段在地面气化过程的分析中常被忽略。如移动床气化炉的特性通常采用一维模型,它的干燥段位于煤气出口处。此时,全部煤在反应前均已干燥,水份不参与化学反应。但对于地下气化来说,干燥段和热解段不仅沿轴向,而且沿横向建立,因而煤中水份参加化学反应,形成自气化作用,即初次裂解产生的焦油和油类在那些温度足够高的区域内将与扩散的水蒸汽反应,有相当大部分的初次焦油和油类被转化成了较轻的化合物——H₂ 和 CH₄ 等。

3. CO 变换反应

生成的 CO 再与水蒸汽作用,进一步生成 H₂。



该反应实际上是在碳粒表面上进行的非均相反应,极少在气相中进行。该反应在 400℃ 以上即可发生,在 900℃ 时与水蒸汽分解反应的速率相当,高于 1480℃ 时,其速度很快。

在地下气化炉内,可以认为 CO 变换反应能达到热力学平衡状态,但是实际达到平衡的程度与温度、蒸汽分解率和气化通道的长度有一定的关系,还与气化煤层的反应性、催化活性等有关。

这个反应对于提高产品煤气中 H_2 的含量起很重要的作用。一是因为地下气化通道长度远比地面气化炉高度大得多,二是它可以被煤的表面和地下气化系统中许多无机盐所催化,特别是铁的氧化物。

综上所述,煤炭地下气化实现了由水转变为氢气的过程,其生产条件比地面气化更为优越。为此,我们提出了强化制氢过程的长通道、大断面、两阶段煤炭地下气化新工艺,并在徐州新河二号井进行了煤炭地下气化半工业性试验。

该工艺是一种循环供给空气和水蒸汽的地下气化新方法。每个循环由两个阶段组成,第一阶段为鼓空气燃烧蓄热生成空气煤气阶段,第二阶段为鼓水蒸汽生产热解煤气和水煤气的阶段。

由于水蒸汽分解反应的吸热使煤层温度下降,水蒸汽分解速率降低,当煤层温度下降到一定程度时,则停止供水蒸汽,重新鼓入空气,提高煤层温度。如此循环,可生产两种热值不同的煤气,供分别或混合使用。第二阶段煤气中的氢气含量都在 50% 以上,最高可达 73%。氢气含量高的原因主要是:

1. 气化剂为水蒸汽,消除了 N_2 对煤气组份与热值的影响。
2. 第一阶段的高温氧化区在第二阶段也成为还原区,这样还原反应温度条件好,且水蒸汽与碳的接触面积与时间大大增加,因此,水蒸汽分解率高。
3. 整个气化通道长度上都产生干馏煤气,因此干馏煤气量增加, H_2 含量也随之提高。
4. 在整个气化通道长度上都采用了铁支架支护,第一阶段铁支架在高温下被氧化,形成铁的氧化物。铁的氧化物和灰渣里的其他金属氧化物对水蒸汽分解反应和 CO 的变换反应都有一定的催化作用。
5. 气化通道长度大,干馏煤气排放面积大,且有足够的时间进行 CO 的变换反应。

因此,长通道、大断面、两阶段煤炭地下气化工工艺强化了制氢过程,能够获得 H_2 含量较高的煤气。该煤气在地面进一步进行加工处理,即通入高温蒸汽,使 CH_4 进一步分解成 CO 和 H_2 ,CO 经过变换反应生成 H_2 和 CO_2 ,最后经过加压水洗除去 CO_2 ,这

样就可以得到较为纯净的氢气。

经济和环境效益评估

石油和天然气在地球上的储量远比煤炭要少,按目前的耗用速度,其开采年限不到 60 年,因此石油和天然气不能作为制氢的长久原料。用焦炭制氢,由于焦炭中氢碳比很低,制氢时产生大量 CO_2 ,比用石油和天然气制氢更不经济。氨和甲醇是由 H_2 和其他物质合成而得到的宝贵的化工原料,再用于大规模制氢显然是不经济的。电解法制氢,电化学过程原理简单,工艺过程也容易掌握,制得的 H_2 和 O_2 具有较高的纯度,原料只有纯水和电能供应,因此国际上有不少数量的氢气是用电解法产生的,但目前电比天然气、石油和焦炭(按相同能量比较)贵得多,价格约高 3~4 倍,因此尚难以用电解法进行大规模的制氢。

煤炭地下气化与地面气化相比,煤炭不须开采运输,无需气化设备投资。因此煤气成本比较低。而且,近期内我们主张先在报废矿井,进行煤气地下气化。

在老矿井报废煤层中建立地下气化炉,可充分利用老矿井原有的巷道、提运系统、水电设施、器材设备,且无须前期勘探调查,因此建炉初期投资少;气化通道由人工掘进的煤巷形成,建炉时无需特殊技术,一般矿井现有的技术、物质条件都能施工,且施工时可以出工程煤,补贴施工费,因此建炉成本较低;通道加大断面,形成的冲填床反应表面积大,煤的燃烧量大,产生的热能多,热惯性大,为稳定产气创造了有利的条件,同时降低了气化炉的流动压力损失,能耗低,使运行费用降低;气化通道长度加大后,单炉服务时间长,产气量大,管理简单。鉴于上列因素,煤炭地下气化制氢的成本远低于其他制氢方法。徐州新河二号井煤炭地下气化半工业性试验数据表明,获得含氢量为 70% 左右的煤气,其成本约每立方米 0.15 元。目前在市场上氢气的售价为每立方米 6~8 元,比城市煤气售价高 10 倍以上。

地下气化煤气很容易集中净化、加工处理而消除其中的硫、焦油、 CO_2 ,而硫、焦油、 CO_2 回收后又可作其他用途。最终产品 H_2 为无污染燃料。地下气化过程中,燃烧过的煤渣、氧化物和放射物都留于地下。因此,煤炭地下气化制氢过程对环境的影响非常小。

(责任编辑 刘先曙)

补正:1. 本刊第七期积雨云等全部彩图均由中国气象科学研究院郭恩明研究员摄制、提供。

2. 本刊第六期“经络的本质——蛋白质压电传感效应假说”一文作者胡云章的单位邮编应为昆明 650107