

技术进展

等离子体煤热解与气化工艺的研究进展

鲍卫仁 关有俊 吕永康 谢克昌

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:介绍了煤在热等离子体中转化为小分子化合物的 2 个重要过程,即等离子体煤热解和气化的基本原理、应用及发展状况。在非氧化性气氛中,煤热解生成的气体产物主要是乙炔、氢气、一氧化碳,此外还有甲烷和乙烯等小分子烃,乙炔的收率与煤种、粉煤粒度、反应器结构、粉煤进料方式、进料速度及操作条件密切相关,等离子体中氢的存在有利于乙炔的产生;在氧化性气氛中,煤气化产物主要是一氧化碳和氢气,煤中碳的转化率达 95%,合成气体积分数约 85%,二氧化碳体积分数低于 5%。指出等离子体应用于煤转化过程是煤洁净利用的有效方式,具有潜在的工业化应用前景。

关键词:等离子体;煤;热解;气化

中图分类号:TQ530.2;TQ546

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0010-05

Advances on pyrolysis and gasification technologies of coal by plasma

BAO Wei-ren, GUAN You-jun, LÜ Yong-kang, XIE Ke-chang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Shanxi Province and the Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The definition, character and division of plasma were summarized. As a brand-new technique, plasma coal pyrolysis and gasification were introduced. The factors influencing products formation and distribution and their primary reaction mechanism were discussed. The main products are C_2H_2 , H_2 , CO and some small molecular hydrocarbon (such as CH_4 , C_2H_4) in inert atmosphere. The yield of C_2H_2 is affected by the coal type, coal size, reactor configuration, feeding fashion, feeding rate and operational conditions. Hydrogen in the plasma system can improve the formation of C_2H_2 of gaseous products. For reactive atmosphere with O_2 , H_2 and CO are the main gaseous products and the yield of coal conversion is 95%, and the volume fraction of synthetic gas and that of CO_2 in product gas are 85% and < 5%, respectively. Additionally their future prospect was expected. Based on some researches and results from experiments, it was proved that the plasma introduced into the coal conversion is an effective and clean technique. Especially with the depletion of petroleum and the combined pressure to establish energy security, improve pollution control and reduce global warming, the technology for pyrolysis and gasification of coal by plasma has potential advantages in industrialization.

Key words: plasma; coal; pyrolysis; gasification

能源的供求和环境改善一直是能源工作者所面临的两大主要问题,而能源利用引起的对环境的危害则是我国环境问题的核心。中国的能源状况决定了一次能源以煤为主的格局在相当长时期内将难以改变,对煤的粗放式利用既造成了资源浪费又引起了环境污染,开发适合我国国情的洁净煤技术已势在必行。

等离子体是由完全或部分电离的导电气体组成,气体在外力作用下发生电离,产生数量相等、电

荷相反的电子和正离子以及游离基,电子、离子和游离基之间又复合成原子和分子,总体呈电中性。等离子体具有导电性、电准中性、与磁场的可作用性,同时具有能量高度集中、电热转换效率和传热效率高的特点。

从 20 世纪 60 年代开始,国外对等离子体技术应用于煤的热解和气化方面的研究已有报道,对等离子体煤热解、气化进行过一些初步研究^[1-4]。随着长寿命稳定运行的等离子体发生器和相应的反

收稿日期:2003-07-02;修回日期:2003-10-17

基金项目:国家自然科学基金重点项目(19935010),国家重点基础研究发展计划项目(G1999022106)

作者简介:鲍卫仁(1964-),男,硕士,高级工程师,从事煤洁净转化方面的研究,0351-6018380,baoweir@263.net。

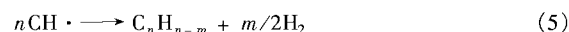
反应器结构的不断完善,这方面的研究在我国也不断受到重视^[5-16]。该技术应用于高温化工过程具有许多优势,其工艺流程简单,环境污染小,在生产成本方面和传统工艺相比有巨大的竞争潜力。笔者就国内外等离子体在煤热解和气化领域的主要研究进展进行评述。

1 等离子体在煤热解中的应用

1.1 等离子体热解煤制乙炔的基本原理

煤在富氢等离子体中热解生成的主要产物是乙炔和少量炭黑,乙炔的生成源于煤中的主要有机成分——碳和氢。从热力学角度分析可知,在碳-氢体系中的反应产物完全由反应温度决定。体系温度低于900 K时,甲烷是主要产物,且其产率随温度升高而降低;当体系温度超过1500 K时,发生强烈吸热反应: $2C + H_2 \rightarrow C_2H_2 - 225.7 \text{ kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$;当体系温度达3500 K时,此反应是碳-氢体系中惟一的主要反应。

等离子体射流是具有高温和高焓特点的炽热流体,煤进入等离子体射流后,热解是首要的反应历程。热解所产生的气体挥发物在混合体系中要进一步发生二次裂解生成小分子的烃类气体,其中乙炔和一氧化碳是主要组成气体。乙炔在该环境下会分解为煤烟(soot)和氢气。煤在等离子体射流中裂解反应如下:



式(1)~(3)是煤的热解过程。从(3)中可看出,如不及时淬冷,乙炔会分解生成炭黑和氢气,造成乙炔收率的降低。式(4)~(6)是乙炔的复合过程,这是解离和电离的高温气体在淬冷时发生的自由基复合,形成了 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等新的化合物。淬冷时反应(6)对 C_2H_2 的生成起着重要作用。如不考虑 C_2H 粒子的复合, C_2H_2 的热力学平衡组成只有11%;考虑到反应(6)的作用时, C_2H_2 的热力学平衡组成可达34%,优化碳氢比时 C_2H_2 的热力学平衡组成可达59%^[17]。从以上各式可以看出乙炔只是反应的中间产物,只要对乙炔进行及时有效的淬冷就能够阻止乙炔的分解并能促进自由基的复合,从而得到高收率的乙炔产物。

1.2 等离子体煤热解的研究进展

如何将煤转化为小分子有机原料,已成为国际上研究的热点问题之一。尽管以石灰石和焦炭为原料生产乙炔的电石法工艺在技术上很成熟,但要耗费大量的电能,并产生严重的废气、废水和废渣污染。采用热等离子体技术,由粉煤直接生产乙炔,可以从根本上解决“三废”污染问题,更重要的是,其单位电耗与电石法相当或低30%~40%。

Bittner等^[18]研究了氢等离子中 C_2H_2 形成的机理。粉煤被气流带入等离子弧区,煤中挥发分会在几毫秒内释放形成 C_2H_2 。研究发现, C_2H_2 的产率不仅受煤中挥发分含量的影响,而且与煤的组成有关,

(上接第9页)

[3] Stinson S C. [J]. C&EN, 2001, July 9: 65.

[4] Anastas P T, Warner J C. [M]. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford: Oxford Univ Press, 1998.

[5] Clark J H. [J]. Green Chemistry, 1999, (1): 1.

[6] Ritter S K. [J]. C&EN, 2002, July 1: 26.

[7] 香山科学会议办公室. [J]. 科学对社会的影响, 1998, (1): 50.

[8] 闵思泽, 吴魏, 等. 绿色化学与化工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[9] Stinson S C. [J]. C&EN, 2001, May 14: 45.

[10] Draths K M, Frost J W. [J]. J Am Chem Soc, 1994, (116): 399.

[11] Sato K, Aoki M, Noyori R. [J]. Science, 1998, (281): 1646.

[12] Petersen M, and Kiener A. [J]. Green Chemistry, 1999, (1): 99.

[13] 马淳安著. 有机电化学合成导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[14] Adewuyi Y G. [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, (40): 4681.

[15] Schiel C, et al. [J]. Green Chemistry, 2001, (3): 224.

[16] Varma R S. [J]. Green Chemistry, 1999, (1): 43.

[17] Woltingler J, et al. [J]. Organic Process Research & Development, 2001, (5): 241.

[18] Anderson M B O, et al. [J]. Green Chemistry, 2000, (2): 230.

[19] Rouhi A M. [J]. C&EN, 2003, May 5: 45.

[20] 杜灿屏, 刘鲁生, 张恒. 21世纪有机化学发展战略[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[21] Akutagawa S. [J]. Topics in Catalysis, 1997, (4): 275.

[22] Henry C M. [J]. C&EN, 2000, July 10: 49.

[23] Rouhi A M. [J]. C&EN, 2002, April 22: 30.

[24] Ritter S K. [J]. C&EN, 2003, June 30: 30.

[25] Li C J. [J]. Green Chemistry, 2002, 4: 1.

[26] Itami K, Nokami T, Yoshida J I. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2001, (40): 1074.

[27] Ritter S K. [J]. C&EN, 2001, July 2: 24.

[28] Holbery J D, Seddon K R. [J]. Clean Products and Processes, 1999, (1): 223.

[29] Wasserscheid P, Angew K W. [J]. Chem Int Ed Engl, 2000, (39): 3773. ■

煤中氧或氧化物的含量越高, C_2H_2 的收率越低。

Gannon 等^[4]在氢等离子体射流中热解无烟煤, 等离子体发生器的功率为 30 kW, 反应器高 0.33 m, 内壁直径为 0.15 m。气体产品中乙炔的体积分数为 5% ~ 8%, 煤热解 C_2H_2 的转化率为 7% ~ 12% (质量分数), 生产 1 kg C_2H_2 耗能 25 ~ 40 MJ。

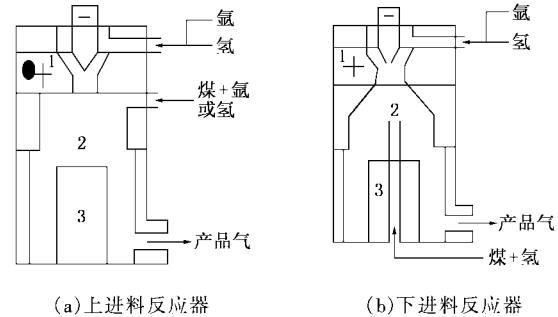
等离子体制取 C_2H_2 的研究工作在美国 AVCO 公司、德国 Chemische Werke Hüls 公司、波兰 Warsaw 大学等机构中取得了较大进展^[1]。

美国 AVCO 公司的研究重点是氢等离子体制取 C_2H_2 , 其反应器功率为 1 MW, 操作压力为 0.05 MPa。而德国 Chemische Werke Hüls 公司的 Müller 等^[19]对氢等离子体制取 C_2H_2 进行了研究, 使用的反应器生产能力为 1.2 万 t/a, 单个反应器的功率为 8 ~ 10 MW。他们认为粉煤进入氢等离子体中被加热, 然后迅速脱去挥发分, 挥发分裂解生成 C_2H_2 。产品的组分依赖于原煤组成和操作条件。正常情况下, 在没有预淬冷和产品气无循环利用的条件下, 每生成 100 kg C_2H_2 得到的副产品有: C_2H_4 及 C_3H_6 3 ~ 4 kg, C_6H_6 2 kg, CH_4 5 ~ 11 kg, CO 4 ~ 70 kg, CO_2 2 ~ 32 kg, H_2 2 ~ 10 kg, H_2S 、 COS 及 CS_2 3 ~ 4 kg, HCN 3 ~ 4 kg, 煤生成 C_2H_2 的转化率为 35% ~ 40%, 如果将得到的副产品循环加入反应器, 则 C_2H_2 和 H_2 的产率上升。操作的最大输出条件是: 电弧功率 400 kW, H_2 流速 200 m^3/h , 进煤速率 200 kg/h, 淬冷流量 150 kg/h, 体系压力 0.02 ~ 0.12 MPa。

波兰 Warsaw 大学的等离子化学实验室^[1], 研制出了不同结构、不同流动条件的煤热解反应器。在褐煤等离子体热解研究中使用了 2 种不同进料方式的反应器 (见图 1), 在粉煤从与等离子弧垂直方向进入的反应器(a)的基础上改进得到反应器(b), 其粉煤是从反应器的轴向和等离子弧的反方向进入, 电弧功率为 20 ~ 30 kW, 进煤速率为 0.36 ~ 1.08 kg/h。改进后的反应器(b)的实验结果可达到: 气体转化率 66%, C_2H_2 转化率 26%, CH_4 转化率 9%。其 CO 的体积分数可低至 20%, 能耗仅为 10.3 MJ/kg, 上述反应体系中每生成 100 kg 的 C_2H_2 , 同时可得到 77 kg 的 CO , 29 kg 的 C_2H_4 和 12 kg 的 CH_4 。

20 世纪 80 年代开始, 德国的研究者^[20-21]对煤直接制取乙炔进行了较系统的工艺参数考察并作了模型研究。Roman 公司与 DMT 公司合作开展以煤为原料制取乙炔的研究, 所用发生器的功率为 300 kW, 煤处理量为 120 ~ 160 kg/h, 得到的乙炔产率为

30 ~ 35 kg/h, 所用电耗为 12.5 kW·h/kg, 其他技术经济指标与 AVCO 公司所用方法相当。



1—等离子反应器; 2—反应室; 3—淬冷装置

图 1 不同进料方式的等离子反应器

法国学者 Fauchais 等^[22]通过对比德国 Chemische Werke Hüls、德国 Hoechst、美国 DuPont 公司和美国 AVCO 公司的反应条件和工艺后得出一些有意义的结论: ①在磁场作用下, 电弧和原料的混合效率要高; ②等离子体中氢的作用不仅在于它的高热容和高导热性, 而且在淬冷过程中它对防止乙炔的分解起着很重要的作用; ③将体系的操作压力降至负压 (0.05 MPa) 不仅不会影响传递过程而且利于提高乙炔产率; ④采用轻质烃类作淬冷剂, 不仅可以利用热解气的余热, 而且还可以生成更多的乙烯和乙炔, 从而降低工艺的能耗; 相反用水作淬冷剂则可能引起乙炔的部分氧化, 若采用反应器壁淬冷体系, 则很容易在器壁形成炭黑; ⑤从气流速度角度讲, 采用流化床粉煤来淬冷是最好的, 但是这样会使多余的热不能被副产品回收利用, 从而造成热损失。

太原理工大学煤科学与技术重点实验室和清华大学合作建立的一套等离子体裂解煤制乙炔的实验装置, 经过多年的努力取得了阶段性的成果。对煤裂解过程的热力学问题以及淬冷过程动力学进行了研究; 提出了自由基复合机理, 为实验条件的优化奠定了基础; 改变等离子体发生器气源, 选用不同成熟度煤样为原料, 考察了工艺条件 (等离子体发生器功率、供煤速率等) 对等离子体煤热解与气化过程的影响, 并优化了部分工艺参数; 应用量子化学的方法研究计算了该工艺过程热力学问题, 并应用模型化合物研究了这一过程的机理; 应用最小自由能法对该过程的热力学进行计算, 并对反应过程进行数学模拟, 选择不同的 H/C 摩尔比进行多相多组分模拟计算, 认为碳-氢体系中生成乙炔的最佳温度是 3 400 ~ 3 800 K; 比较了 2 种结构反应器内流体流场和温度场分布, 为反应器的优化打下了基础; 应用煤的族组

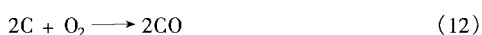
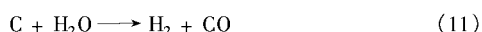
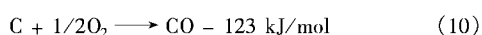
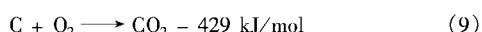
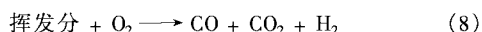
成分类,从动量传递的角度说明了该实验过程中的一些基本结论;对乙炔的生成机理和结焦机理进行了推断和考察^[23-25]。在上述基础研究的指导下,对等离子体发生器、反应器及相应的实验条件进行了改进和优化,使碳转化率、乙炔收率及乙炔体积分数得到了提高,优化后可分别达到约 49%、19% 和 9.3%,并降低了生成单位质量乙炔所需的能耗,比能耗为 11.2 kW·h/kg。

2 等离子体在煤气化中的应用

在煤的等离子体气化中,等离子体射流既是热能的载体,又是化学反应的活化剂,研究表明煤的高温等离子体气化技术热效率高;煤的转化率达 94%~96%;自动化程度高;制得的气体中氢气含量高;产品气中 CO₂ 低于 5%,解决了煤加工利用中的环境污染问题。

2.1 等离子体煤气化的基本原理

等离子体煤气化是指煤在氧化性电弧等离子体气氛中生成合成气,反应过程十分复杂。其反应机理为,在通入水蒸气的低温等离子体中,含有许多非热动力学平衡的粒子和放射性物质,当有粉煤加入到等离子体流中时,煤在高温和活性粒子发生反应,等离子体煤气化反应式表示如下:



法国 Georgiev 等^[26]根据经验划分了煤等离子体气化的反应阶段:①当煤粒与等离子体进行热交换时,煤粒被瞬时加热;②温度在 900~1 200 K 时,挥发分在煤热解过程中以爆炸的形式释放出来;③释放出来的挥发分迅速发生气化,其速度取决于反应器内的高温,均相、快速的热交换和物质交换;④半焦状煤粒通过扩散、在活性络合物上的化学吸附、产物的脱附与逆扩散来进行气化。反应在这里具有特殊性,当挥发分以非常快的速度从固体样品中分离时,煤粒的表面积和孔体积明显增大,大量的化学键保持着激活状态。

2.2 等离子体煤气化的研究进展

多年来许多研究者一直致力于这项研究,希望研制出从固体含碳物质直接制得合成气的方法。早在 20 世纪 60 年代,就有报道认为纯氢、氢气/一氧

化碳混合物、水蒸气等等离子体与煤的高温气化技术是一项可以制取代用天然气的可行的方法^[27]。

美国北卡罗来纳州等离子能源公司(Plasma Energy Corporation)在水蒸气等离子体分解含碳物质制取合成气方面做了大量研究工作^[1]。他们运用电弧等离子体提供热量,制得的合成气含有很高的氢气,几乎没有焦油、苯类和固体颗粒。此试验装置处理的样品除了粉煤外,还有废旧汽车轮胎、北卡罗来纳州风干的泥煤和城市垃圾。进料量 2 t/h,可以获得 95% 的转化率。在纯净的产品气中 CO 和 H₂ 的体积分数约 88%,其中 CO 约 27%,H₂ 约 58%。S 转化成 H₂S,焦、苯和炭黑微粒含量很低,等离子发生器的功率是 3.4~4.5 MW。其半工业试验规模实验装置如图 2 所示。

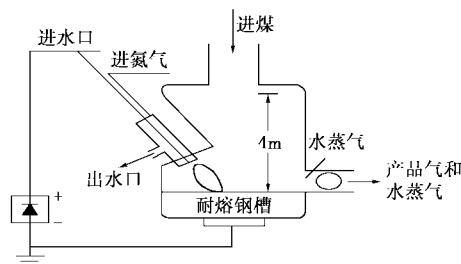


图 2 半工业试验规模等离子体转化装置

加拿大利用本国丰富的泥炭资源,研究开发了等离子体泥煤气化工艺,向 6 000℃ 的高温等离子体喷枪通入过热水蒸气,可由泥煤制得合成气^[10]。

20 世纪 80 年代,前苏联在高温等离子体气化研究领域进行了卓有成效的工作。Kalinenko 等^[2]对等离子煤气化过程和粉煤颗粒在具有内热源复合电弧等离子反应器中的气化进行了研究,他们选用不同的煤种在等离子反应器中进行水蒸气气化,建立了一套描述多种粒度的煤粒流在等离子体反应器的数学模型。实验研究表明,等离子气化过程中,煤的气化效率可达 90%~95%,煤中的 S 转化为 H₂S 的转化率为 94%~96%(这种形态有利于硫脱除),合成气的体积分数高达 84%~86%,而 CO₂ 的体积分数低于 5%。塔吉克斯坦共和国科学院化学研究所开发了煤的高温等离子体气化工艺,它可使煤田每年向杜尚白(Dushanbe)输出煤气 28 亿 m³,煤气成本比普通气化法制得的煤气低 10%,而建厂费用只有普通气化设备投资的 50%左右^[10]。另外俄罗斯、波兰科学家研究了利用该技术制备合成气的影响因素及其在工业化后的优势。

1972 年以来瑞典的 SKF 钢铁公司就利用等离

子体技术直接还原铁矿,建起了利用电弧等离子体制取合成气的反应装置,它的核心部分是等离子体煤气化的反应装置^[28-29]。SKF 发展了使用水、氧气/水蒸气作为气化剂的 2 类等离子气化装置(见图 3)。以煤、重油、天然气、焦油或泥煤为燃料制取合成气时,以水为气化剂的气相产品组成为:CO 43%、H₂ 54.6%、CO₂ 2.0%、H₂S 0.2%、N₂ 0.2%;以氧气和水蒸气为气化剂的产品气组成为:CO 60%、H₂ 34.9%、CO₂ 2.6%、H₂ 0.3%、N₂ 0.4%;二者均无焦油、苯酚或其他碳氢化合物生成。

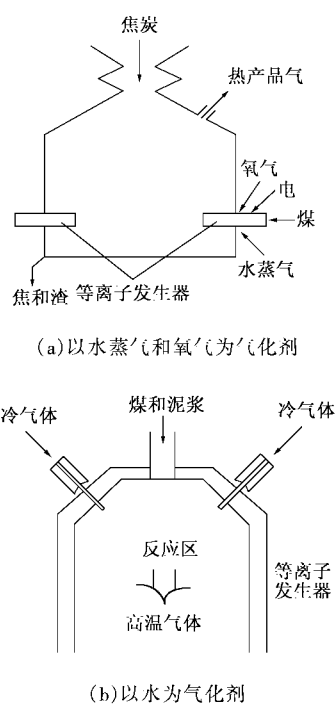


图 3 不同气化剂的等离子体气化装置

3 结语

综观国内外等离子体用于煤炭转化方面的研究,把等离子体应用于煤的热解和气化是煤有效、洁净利用的一条具有潜在应用前景的途径。与常规方法相比,它在煤的转化率、热能利用率、煤的洁净利用方面有着显著的优越性。我国是一个煤炭资源大国,煤的种类繁多,长期以来对煤的不合理利用造成了极大的环境污染和能源浪费,此工艺在进一步优化的基础上,可达到经济可行,环境友好,值得研究和开发。

参考文献

[1] Plotezyk W W, Resztak A, Szymanski A. [J]. International Journal of

Materials & Product Technology, 1995, 10(3-6): 530-540.

[2] Kalinenko R A, Kunznetsov A P. [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1993, 13(1): 141-167.

[3] Georgiev I B, Mihailov B I. [J]. Fuel, 1992, 71(8): 895-901.

[4] Gannon R E, Krukonic V J, Schoenberg T. [J]. Industrial & Engineering Chemical Product Research and Development, 1970, 9(3): 343-347.

[5] Chen H G, Xie K C. [J]. Petrol Sci Technol, 2003, 21(5/6): 709-717.

[6] Xie K C, Lu Y K, Tian Y J, et al. [J]. Energy Sources, 2002, 24(12): 1093-1098.

[7] Tian Y J, Xie K C, Zhu S Y. [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(6): 1354-1358.

[8] 田原宇, 黄伟, 鲍卫仁, 等. [J]. 现代化工, 2002, 22(2): 7-10

[9] 邱介山, 何孝军, 马腾才. [J]. 煤炭转化, 2002, 25(2): 1-7.

[10] 李登新, 高晋生. [J]. 煤炭转化, 1999, 22(2): 12-15.

[11] 谢克昌, 田亚俊, 陈宏刚. [J]. 化工学报, 2001, 52(6): 516-521.

[12] 戴波. 等离子体裂解煤制乙炔的研究[D]. 北京: 清华大学, 2000.

[13] 邱介山, 王小泉, 马腾才. [J]. 燃料化学学报, 1998, 26(6): 481-485.

[14] 沈本贤, 吴幼青, 高晋生. [J]. 煤炭转化, 1994, 17(4): 67-71.

[15] 申曙光, 王胜, 庞先勇, 等. [J]. 煤炭转化, 2003, 26(1): 45-47.

[16] 戴晓雁, 康建华, 印永祥. [J]. 煤化工, 2001, (1): 6-9.

[17] 罗义文, 漆继红. [J]. 天然气化工, 2002, 27(3): 37-42.

[18] Bittner D, Wanzl W. [J]. Fuel Processing Technology, 1990, 24(1-3): 311-316.

[19] Müller R, Kaske G. [J]. Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie Vereinigt mit Brennstoff-Chemie(Germany), 1984, 37(4): 149-155.

[20] Beiers H-G, Baumann H, Bittner D, et al. [J]. Fuel, 1988, 67(7): 1012-1016.

[21] Baumann H, Bittner D, Beiers H-G, et al. [J]. Fuel, 1988, 67(8): 1120-1123.

[22] Fauchais P, Bourdin E, Aubretton J, et al. [J]. International Chemical Engineering, 1980, 20(2): 289-305.

[23] 吕永康. 等离子体热解煤制乙炔及热力学和动力学分析[D]. 太原: 太原理工大学, 2003.

[24] 田亚俊. 煤在电弧等离子体射流中的反应过程研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2001.

[25] 陈宏刚. 煤和液化石油气在氢/氩等离子体中热解过程的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 1999.

[26] Georgiev I B, Mihailov B I. [J]. Fuel, 1992, 71(8): 895-901.

[27] 埃利奥特 M A. 煤利用化学[M]. 孙弄, 高建辉译. 北京: 化学工业出版社, 1991.

[28] Herlitz H, Santen S. [J]. Industrial Heating, 1985, 52(11): 22-23.

[29] Santen S, Herlitz H, Flink B, et al. [J]. Council for Mineral Technology, 1985, 2: 837-846. ■