

低浓度瓦斯燃料电池发电技术研究

齐庆杰^{1,2}, 祁云^{1,2}

(1. 辽宁工程技术大学 安全科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学 矿山热动力灾害与防治教育部重点实验室, 辽宁 葫芦岛 125000)

摘要:为了解决我国矿井风排瓦斯因浓度低、不易利用而直接排放,污染空气这一难题,提出了低浓度、超低浓度瓦斯燃料电池中发生氧化还原反应产生电能的瓦斯利用新技术。该技术是将低浓度瓦斯与氧气分别从燃料电池的不同电极充入池内,发生得失电子的化学反应,将化学能转化为电能,可以将这部分电能加以储存利用。分析表明:瓦斯在燃料电池中氧化产生的电能比其经过其他形式产生的电能高50%。此外,瓦斯燃料电池发电利用技术还具有不受瓦斯浓度、湿度、杂质等因素制约的优点,有效地克服了低浓度瓦斯在内燃机中燃爆发电等技术的弊端。

关键词:低浓度瓦斯;燃料电池;发电;内燃机;氧化还原反应;发电效率

中图分类号:TD712.67

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)02-0114-05

Study on the low concentration gas fuel cell power generation technology

Qi Qingjie^{1,2}, Qi Yun^{1,2}

(1. College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Key Laboratory of Mine Thermodynamic

Disasters and Control of Ministry of Education, Liaoning Technical University, Huludao 125000, China)

Abstract: In order to solve the problem of air pollution caused by directly discharged exhausting mine gas with low concentration, a new technology that converted gas into electrical energy by oxidation-reduction reaction in gas fuel cells was proposed. The gas and oxygen were injected into the electrolytic cell via different electrodes. Chemical energy was thus converted into electrical energy through chemical reactions. Hereafter, the electric energy could be stored and utilized. Results show that the electrical energy produced by oxidation of gas in fuel cell is 50% higher than that from other forms. In addition, such technology also has the advantages of independent of gas concentration, humidity, impurities and other factors. It is also effectively overcoming some drawbacks of explosion power generation technology in internal-combustion engine for low concentration gas.

Key words: low concentration gas; fuel cell; power generation; internal combustion engine; redox reaction; power generation efficiency

0 引言

矿井瓦斯是困扰煤矿安全生产亟待解决的难题。作为产煤大国,我国对矿井瓦斯的治理工作尤为重视,提出了“欲采先抽、能抽尽抽、以用促抽”的政策,并修订《煤矿瓦斯抽采基本指标》等标准,以加强对低浓度风排瓦斯的治理^[1]。我国主要采取瓦斯抽采利用的方法对矿井瓦斯进行治理^[2],但我

国矿井瓦斯的抽采利用率很低,其主要原因:①大多数煤矿远离人口集聚的居民区,民用瓦斯很难扩大规模;②抽采出来的瓦斯为浓度普遍低于30%的低浓度瓦斯,难以达到工业生产的需求^[3]。因此研究适宜我国矿井瓦斯排放特征的瓦斯利用技术,显得尤为重要。

矿井瓦斯主要指在煤矿开采过程中,从煤层及围岩涌入矿井巷道和采掘工作面的有害气体,其主要成

收稿日期:2016-11-17;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.02.022

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51274113);辽宁省教育厅科学研究一般资助项目(L2015221, L201212)

作者简介:齐庆杰(1964—),男,辽宁朝阳人,教授,博士生导师,博士,从事瓦斯灾害治理、火灾防治的研究。E-mail:qi_qingjie@163.com。通讯

作者:祁云,硕士研究生,主要研究方向为安全技术及工程火灾防治。E-mail:1185847870@qq.com

引用格式:齐庆杰,祁云.低浓度瓦斯燃料电池发电技术研究[J].洁净煤技术,2017,23(2):114-118.

Qi Qingjie, Qi Yun. Study on the low concentration gas fuel cell power generation technology[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(2): 114-118.

分是CH₄。它虽然给煤矿安全生产的带来威胁,但也是热值高、污染小的清洁能源。虽然低浓度瓦斯存在爆炸危险,但随着科技的发展,低浓度瓦斯安全输送技术已经成熟,且我国已于2010年根据《煤矿安全规程》的有关规定,取消了对可利用瓦斯浓度的限制,给低浓度瓦斯发电提供了法律保障^[4]。

针对传统的利用瓦斯燃烧热发电技术的弊端探讨一种不受瓦斯浓度、湿度等条件制约的发电新技术——燃料电池氧化还原发电技术。

1 传统低浓度瓦斯利用技术

1.1 传统低浓度瓦斯利用技术形式

瓦斯是高燃烧热的可燃性气体,是高效、洁净能源。我国现有的主流矿井瓦斯利用技术是利用其燃烧热发电。主要技术形式:内燃机燃爆+曲轴+飞轮+发电机^[5-7],称之为传统瓦斯利用技术。传统热利用方式需要把瓦斯的化学能先通过燃烧转化为内能,再通过中间机构把内能转化为机械能,最终通过发电机把机械能转化为电能^[8-11],其工作原理如图1所示。传统瓦斯利用技术对瓦斯浓度要求比较高(内燃机燃爆发电技术要求瓦斯最佳浓度为9.5%,浓度低于8%后大大降低其发电能力,当浓度低于6%时机组无法正常运行),矿井风排瓦斯(浓度0.5%~8%)无法使用传统技术进行利用。除此之外,还需要考虑瓦斯的最佳燃爆比、安全输送、杂质气体去除等工作对传统发电技术的影响^[12-14]。

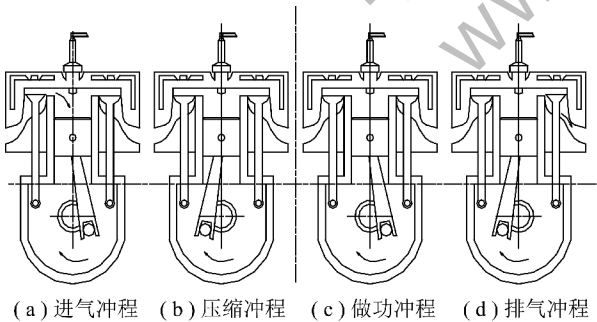


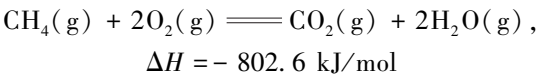
图1 内燃机工作原理

Fig.1 Principle of internal combustion engine

1.2 传统瓦斯利用技术的能量转化率

瓦斯燃烧的焓变方程式为

CH₄完全燃烧生成气态水:



CH₄完全燃烧生成液态水:



$$\Delta H = -890.3 \text{ kJ/mol}$$

一般传统热利用率为30%~40%,标况下采用传统瓦斯利用技术每消耗1mol瓦斯(CH₄)气体能够产生电能能量转化率为

$$E_1 = 802.6 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} \times (30\% \sim 40\%) = (240.78 \sim 321.04) \text{ kJ}$$

$$E_2 = 890.3 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} \times (30\% \sim 40\%) = (267.09 \sim 356.12) \text{ kJ}$$

$$E_3 = (E_1 \sim E_2) \eta_1 = (240.78 \sim 356.12) \text{ kJ/mol} \times 0.96 = (231.1488 \sim 341.8752) \text{ kJ}$$

$\eta_0 = (30\% \sim 40\%) \times 0.96 = 28.8\% \sim 38.4\%$ 式中, E_1 、 E_2 为每摩尔CH₄燃烧后生成气态水、液态水放出的热量; E_3 为每摩尔CH₄燃烧后转化为电能的热量; η_1 为机械能转化为电能的效率; η_0 为每摩尔CH₄燃烧热转化为电能的效率。

理论上,瓦斯燃爆发电技术只有231.1488~341.8752 kJ的能量转化电能,转化率只有28.8%~38.4%,但实际上考虑到能量在转化机构中的损耗,能够转化为电能能量要比理论值更低。

2 低浓度瓦斯燃料电池

2.1 瓦斯燃料电池发电原理

燃料电池是利用燃料发生氧化还原反应产生电流的装置^[15]。瓦斯(CH₄)燃料电池又称甲烷燃料电池,是一种甲烷不需要经过燃烧而直接以电化学反应方式将其化学能转化为电能的装置^[16],如图2所示。将煤矿抽采输送过来的瓦斯(CH₄)作为燃料,与氧化剂(O₂)分别从不同电极直接充入燃料电池发生得失电子的化学反应,从而获得电能加以利用^[17],这不仅能够解决瓦斯干燥、除杂的难题,还提高了瓦斯利用率。

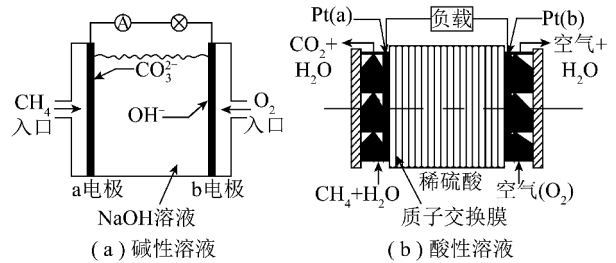
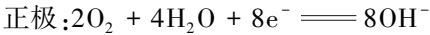
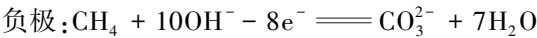
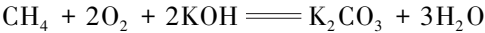
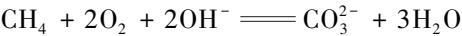


图2 甲烷在碱性溶液和酸性溶液中电解的装置

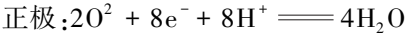
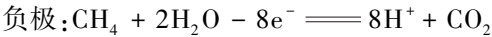
Fig.2 Methane electrolysis device in alkaline solution and acidic solution

2.2 瓦斯燃料电池中的化学反应

1) 碱性溶液中电解



2) 酸性溶液中电解



瓦斯燃料电池中,正负电极的电子转移形成电流,并对蓄电池组进行充电,将化学能直接转化为电能储存起来,不存在能量(热能)损耗。

2.3 电池中产生的电子量与其他物质间关系

酸性溶液中的 $n(\text{CH}_4)$ 、 $V(\text{CH}_4)$ 、 $n(\text{O}_2)$ 、 $V(\text{O}_2)$ 与转移电子量间的关系(碱性溶液中的关系式与之一致),各物质间关系如下:

标况下,气体摩尔体积 $V_0 = 22.4 \text{ L/mol}$

$$n(\text{CH}_4) = \frac{1}{8} \text{ mol}$$

$$V(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_4) \cdot V_0 = \frac{1}{8} \text{ mol} \times$$

$$22.4 \text{ L/mol} = 2.8 \text{ L}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{8} \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot 2V_0 = \frac{1}{8} \text{ mol} \times 2 \times$$

$$22.4 \text{ L/mol} = 5.6 \text{ L}$$

式中, $n(\text{CH}_4)$ 、 $n(\text{O}_2)$ 分别为 CH_4 和 O_2 物质的量; $V(\text{CH}_4)$ 、 $V(\text{O}_2)$ 分别为 CH_4 和 O_2 的体积。

气泵站输送来的低浓度瓦斯混合气体的浓度低于 8% (按 8% 计算),则每产生 1 mol 电子至少需要气泵站提供低浓度瓦斯混合的体积为

$$V_{\text{mix}} = \frac{2.8}{8\%} = 35 \text{ L}$$

式中, V_{mix} 为需要消耗的瓦斯气体体积。

$$Q = n_0 F = 8 \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 7.72 \times 10^5 \text{ C}$$

$$W_1 = E^0 Q = 1.06 \times 7.72 \times 10^5 \text{ C} = 8.1832 \times 10^5 \text{ J} = 818.32 \text{ kJ}$$

$$\eta = \frac{W_1}{W_0} = \frac{818.32 \text{ kJ}}{890.3 \text{ kJ}} \times 100\% = 91.9\%$$

式中, Q 为每消耗 1 mol 甲烷产生的电量; n_0 、 E^0 、 F 分别为转移电子的量、电动势、法拉第常数; W_1 、 W_0 分别为甲烷燃料电池中转化电能的能量、甲烷燃烧

放出的最大能量; η 为甲烷燃料电池的能量转化率。

传统热利用方式中,瓦斯的化学能经各级能量转化机构消耗与热量散失使得其转化为电能的效率远低于瓦斯燃料电池。瓦斯燃料电池中每 1 mol 电子产生会消耗大量含有低浓度瓦斯的煤矿回风井的空气,能量转化率达 91.9%,既能解决瓦斯直接排放污染空气的难题,又能缓解能源紧缺的压力。

3 瓦斯燃料电池的优点

3.1 能量转化过程直接

瓦斯能量转化过程如图 3 所示。

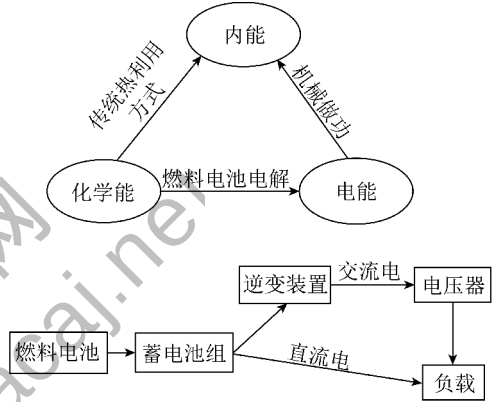


图3 瓦斯能量转化过程

Fig. 3 Schematic of gas energy conversion process

瓦斯燃料电池,因其不需要中间能量转化机构,以热能形式散失的能量也相对较少,所以能量转化效率高达 90% 左右,比甲烷燃爆发电高出约 50%。此外,二氧化碳、氮化物、硫化物的排放量比燃爆发电技术低^[18]。以甲烷为燃料的新型燃料电池,其成本远低于传统的内燃机燃爆发电技术,效率高,且不会产生二次污染。

3.2 发电系统简单

矿井风排瓦斯的浓度极低,甲烷燃料电池不会瞬间产生较高电压,在发电过程中不会对人体造成威胁。甲烷燃料电池产生的低压直流电,不仅可以直接用于煤矿厂区应急照明供电,还可以通过逆变装置转变成交流电,再经过变压器变压后并网输出,燃料电池系统如图 4 所示。整个发电系统机构简单,易于大中小型煤矿安装使用^[18-19]。

低浓度瓦斯燃料电池系统中不需要对瓦斯气体进行脱水、除杂等处理^[20]。而在传统瓦斯利用技术中,必须对管道输送来的瓦斯进行脱水处理,不仅要脱除瓦斯抽采过程中从井下、水环式真空泵中混入的水分,还要脱除细水雾输送法中混入瓦斯中的水

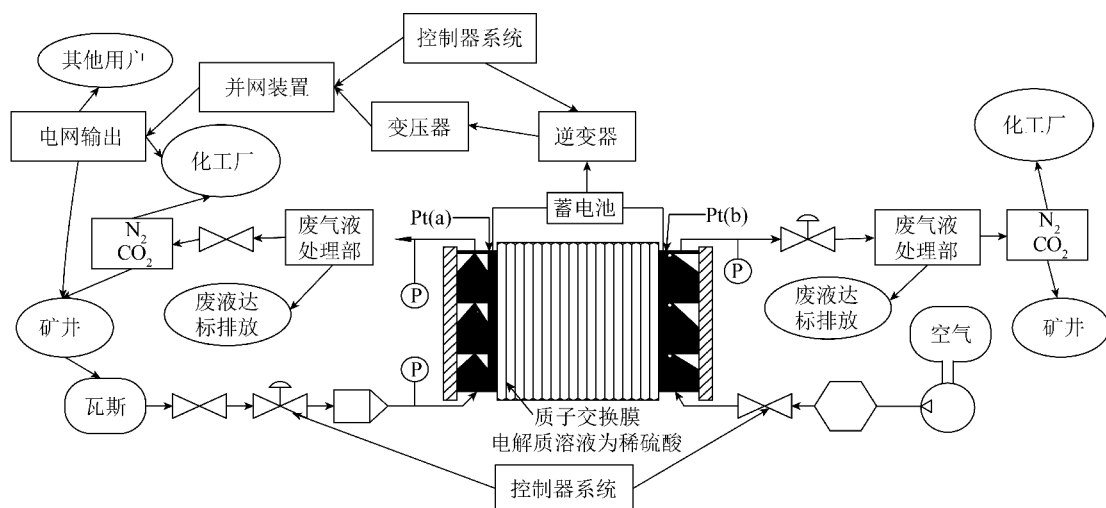


图4 燃料电池系统

Fig. 4 Schematic of fuel cell system

分,以保证不影响瓦斯的点燃和燃爆过程^[11]。目前采用的螺旋压力脱水装置,虽然能够起到很好的脱水作用,但其本身对瓦斯气体质量的要求相对较高,不允许气体中有固体颗粒存在,但抽采出来的瓦斯又难免含有煤尘等固体颗粒,因此瓦斯气体在脱水前还需要先进行除杂处理,无形中提高了瓦斯的脱水难度^[21],造成传统瓦斯利用技术的发电效率远低于瓦斯燃料电池技术。

传统瓦斯利用系统中要精确控制瓦斯的燃爆比(一般控制在9.5%^[12])。为了达到这一燃爆比,瓦斯和空气要以不同速率充入气压缸,还要实时监控瓦斯压力和浓度的变化。由于瓦斯抽采站供应的瓦斯浓度波动大,气体压力不稳定均会影响发电机组控制器对燃爆比的控制^[13]。目前我国控制精确燃爆比的设备只能靠进口^[22],相比之下低浓度瓦斯燃料电池系统不受瓦斯浓度限制,控制系统简单,更容易推广使用。

4 结论与建议

1) 瓦斯燃料电池能够将气泵站输送来的低浓度瓦斯直接用于发电,利用这部分电能对其他浓度的瓦斯提纯,然后浓缩液化,输送给化工厂作为工业原料,并把提纯过程中分离出来的 N_2 输送到煤矿井下用于采空区防灭火,实现低浓度瓦斯的综合利用。

2) 低浓度瓦斯发电将是低浓度瓦斯利用的主要途径,大力发展瓦斯燃料电池发电技术能够有效缓解我国能源不足的问题。

3) 燃料电池电解发电技术是低浓度瓦斯利用

技术的主要发展方向,且成本低,操作过程简单,发展潜力巨大。此外,还具有能量转化率高、环境污染小、结构模块化等优点,是一种能够真正实现零排放的发电技术。但将风排低浓度瓦斯直接充入燃料电池发电技术尚处于研究阶段,应得到政府的支持,协同做好技术攻关工作。

参考文献(References):

- [1] 煤矿安监局. 国家安全生产总局国家煤矿安监局关于加强煤矿瓦斯先抽后采工作的指导意见[J]. 安全与健康, 2007(10): 62-64.
- [2] 吴岳云. 天户煤矿瓦斯治理技术研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2014(8): 153-154.
Wu Yueyun. Introduction to comments on coal mine gas control technology research[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2014(8): 153-154.
- [3] 韩甲业, 应中宝. 我国低浓度煤矿瓦斯利用技术研究[J]. 中国煤层气, 2012(6): 39-41.
Han Jiaye, Ying Zhongbao. Research of utilization of coal mine methane of low concentration in China[J]. China Coal-bed Methane, 2012(6): 39-41.
- [4] 宁成浩, 陈贵锋. 我国煤矿低浓度瓦斯排放及利用现状分析[J]. 能源环境保护, 2005(4): 1-7.
Ning Chenghao, Cheng Guifeng. Status analysis of emission and utilization of coal mine of low concentration in China[J]. Energy Environmental Protection, 2005(4): 1-7.
- [5] 杨继锐, 赵素仿, 苏彦平, 等. 邯钢150 MW低热值煤气燃气蒸汽联合循环发电机组生产实践[J]. 河北冶金, 2014(2): 72-74.
Yang Jirui, Zhao Sufang, Su Yanping, et al. Production practice of 150 MW low thermal value gas and vapor combined circular generating set[J]. Hebei Metallurgy, 2014(2): 72-74.
- [6] 刘梦晗. 内燃机连杆的静态分析及结构优化设计[D]. 邯

邯:河北工程大学,2015.

- [7] 李晓稳,戴彬,夏怀成. 循环冲程数可变发动机研究现状概述[J]. 科技风,2015(4):39-40.
- Li Xiaowen, Dai Bin, Xia Huaicheng. Loop variable engines with different number of stroke research status overview[J]. Technology Wind, 2015(4):39-40.
- [8] 颜胜. 发动机辅助制动性能仿真研究[D]. 长沙:湖南大学,2013.
- [9] 李大虎. 低浓度瓦斯发电技术的研究与应用[J]. 山东煤炭科技,2014(3):129-130.
- Li Dahu. Research and application of low concentration gas power generation technology[J]. Shandong Coal Science and Technology, 2014(3):129-130.
- [10] 张国昌. 煤矿瓦斯发电技术综述[J]. 车用发动机,2008(5):9-15.
- Zhang Guochang. Review on CMM power generation technology[J]. Vehicle Engine, 2008(5):9-15.
- [11] 禹明哲,张俊丽. 低浓度瓦斯发电技术研究[J]. 中国科技纵横,2012(11):3-4.
- Yu Mingzhe, Zhang Junli. Research of coal mine low-concentration gas generate electricity technology[J]. China Science & Technology Panorama Magazine, 2012(11):3-4.
- [12] 徐超,刘辉辉,王伟杰. 瓦斯爆炸极限的理论计算及影响因素探析[J]. 山东煤炭科技,2009(4):154-155.
- Xu Chao, Liu Huihui, Wang Weijie. The research and analysis of the theoretical calculation of gas explosion limit and its influence factors[J]. Shandong Coal Science and Technology, 2009(4):154-155.
- [13] 石晔. 低浓度瓦斯发电工艺的探讨[J]. 淮南职业技术学院学报,2011(2):10-12.
- Shi Ye. Discussion on low concentration gas power generation technology[J]. Journal of Huai Nan Vocational & Technical College, 2011(2):10-12.
- [14] 何艳. 瓦斯发电技术的改进探索[J]. 科技创新导报,2014(6):30-31.
- He Yan. Studies and improvements of gas power generation technology[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2014(6):30-31.
- [15] 冯梦南. 生物质燃料电池的研制[D]. 天津:天津大学,2011.
- [16] J. Vondrák, B. Klápště, J. Velická, et al. Hydrogen-oxygen fuel cells[J]. Journal of Solid State Electro Chemistry, 2003, 8(1):44-47.
- [17] 周忠亮. “五步法”书写燃料电池电极反应式[J]. 试题与研究,2013(2):47.
- Zhou Zhongliang. Writing electrode reaction of fuel cell with five-step[J]. Education Teaching Forum, 2013(2):47.
- [18] 王兴娟,王坤勋,刘庆祥. 燃料电池的研究进展及应用前景[J]. 炼油与化工,2011(1):6-10.
- Wang Xingjuan, Wang Kunxun, Liu Qingxiang. Recent advances and prospects for application in fuel cell[J]. Refining and Chemical Industry, 2011(1):6-10.
- [19] Dan Carter. The fuel cell industry review 2013[M]. London: Fuel Cell Today, 2013.
- [20] Pilwon Heo, Kenichi Ito. A proton-conducting fuel cell operating with hydrocarbon fuels[J]. Fuel Cell, 2008, 47(41):7959-7962.
- [21] 金学玉. 煤矿瓦斯利用与液化提纯:2007 中国(淮南)煤矿瓦斯治理技术国际会议[C]. 淮南:煤矿瓦斯治理国家工程研究中心,2007:210-212.
- [22] 徐云磊. 国内低浓度煤矿瓦斯利用技术和前景探析[J]. 现代商贸工业,2011(11):264.
- Xu Yunlei. Domestic low concentration of coal mine gas utilization technology and prospect analysis[J]. Modern Business Trade Industry, 2011(11):264.

(上接第113页)

- [16] 杨振森,刘彬,陈宁武,等. 提高 CFB 锅炉炉内脱硫效率的试验研究[J]. 洁净煤技术,2012,18(6):72-75.
- Yang Zhensen, Liu Bin, Chen Ningwu, et al. Experimental research on desulfurization efficiency improment of CFB boiler[J]. Clean Coal Technology, 2012, 18(6):72-75.
- [17] 黄中,江建忠,孙献斌,等. 循环流化床锅炉炉内脱硫技术研究与应用[J]. 电力技术,2010,19(6):17-20.
- Huang Zhong, Jiang Jianzhong, Sun Xianbin, et al. Research and application of high performance desulfurization in CFB boiler[J]. Electric Power Technology, 2010, 19(6):17-20.
- [18] 杨巧文,郭玲,郭宋江,等. 高硫煤高温燃烧固硫试验研究[J]. 洁净煤技术,2016,22(5):1-6.
- Yang Qiaowen, Guo Ling, Guo Songjiang, et al. Sulfur-fixing experiment of high-sulfur coal combustion at high temperature[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5):1-6.
- [19] 王建峰,李壮,刘沛奇,等. CFB 锅炉二次脱硫技术与经济分析[J]. 中国电力,2014,47(6):132-134.
- Wang Jianfeng, Li Zhuang, Liu Peiqi, et al. Economic and technical analysis on secondary desulfurization of CFB boiler[J]. Electric Power, 2014, 47(6):132-134.
- [20] 祝云飞,阎维平,王禹朋,等. CFB 锅炉两级脱硫系统的技术经济性分析与优化[J]. 电力建设,2015,36(6):109-113.
- Zhu Yunfei, Yan Weiping, Wang Yupeng, et al. Technical economic analysis and optimization of two-stage desulfurization system for CFB boiler[J]. Electric Power Construction, 2015, 36(6):109-113.
- [21] 黄中,陈罡,孙献斌,等. 循环流化床锅炉排烟 SO_3 浓度测量及酸露点计算公式修正[J]. 中国电机工程学报,2016,36(S1):121-123.
- Huang Zhong, Chen Gang, Sun Xianbin, et al. CFB boiler SO_3 concentration measurement and acid dew point calculation formula correction[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2016, 36(S1):121-123.