

ОКИСЛЕНИЕ ЧАСТИЦЫ УГЛЯ В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ФЛЮИДА

А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, С. А. Псаров, М. Я. Сокол

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, vostrikov@itp.nsc.ru

В реакторе полупериодического действия исследована конверсия одиночных сферических частиц угля диаметром $1 \div 5$ мм в сверхкритическом флюиде $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при массовой доле кислорода $0 \div 6.6$ %, давлении 30 МПа и температуре $673 \div 1023$ К. Уменьшение массы частицы наблюдалось в двух параллельных процессах: газификации угля водой и окисления угля кислородом. В предположении нулевого порядка по концентрации H_2O и аррениусовской зависимости для скорости газификации водой получены значения энергии активации 19 ± 7 кДж/моль и предэкспоненциального фактора $10^{-2 \pm 0.4} \text{ с}^{-1}$. Установлено, что окисление кислородом при температуре выше 780 К лимитируется скоростью диффузии O_2 к органической массе угля. Ниже 780 К скорость гетерогенного окисления кислородом описана реакцией первого порядка по концентрации O_2 и нулевого порядка по концентрации H_2O с энергией активации 150 ± 27 кДж/моль и предэкспонентом $10^{7.6 \pm 1.9} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$.

Ключевые слова: окисление, газификация, угольная частица, вода, сверхкритический флюид, кинетика.

ВВЕДЕНИЕ

Основным фактором, сдерживающим рост потребления угля, является отрицательное воздействие угольной энергетики на окружающую среду и связанные с этим затраты на обеспечение экологической безопасности. Это стимулирует поиск новых экологически чистых и энергосберегающих методов конверсии угля с целью получения высокоэнтальпийных рабочих тел, синтез-газа и ценных углеводородов. В этой связи значительно усилился интерес к использованию сверхкритической воды (СКВ) (температура $T > 647$ К, давление $p > 22.1$ МПа) в качестве среды для конверсии низкосортных топлив и утилизации вредных органических веществ. Перспективы такого использования СКВ обеспечиваются ее уникальными свойствами [1, 2]: высокая, практически неограниченная растворимость органических веществ и неполярных газов, в частности кислорода, в сочетании с низкой растворимостью солей и кислот; высокая плотность; высокий (по сравнению с жидким состоянием) коэффициент диффузии и низкая вязкость. Уже при относительно низких температурах сверхкритическая вода обнаруживает сильную реакционную способность в характерных для горе-

ния реакциях радикального типа. Так, в сверхкритических флюидах вода/углеводород уже при $T > 870$ К наблюдается активное разложение воды в реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, сопровождаемое резким ростом выхода CO_x и H_2 [3, 4].

Перспективными для сверхкритических технологий конверсии низкосортных топлив являются следующие процессы: частичное окисление [5–8] — процесс, расширяющий традиционную паровую газификацию на область сверхкритических параметров; полное окисление (сжигание) топлива в СКВ для генерации высокоэнтальпийных рабочих тел [9–11]. Преимущества СКВ-конверсии угля заключаются в следующем. Слаболетучие органические вещества и окислитель растворяются в СКВ и переходят в однородное высокоплотное состояние. Соответственно при конверсии исключается стадия межфазного переноса, а скорость конверсии определяется кинетикой газофазных реакций. Происходят эффективная экстракция органической массы углей и сепарация минеральной части и продуктов конверсии. Высокая плотность реакционной среды интенсифицирует коллективное взаимодействие воды с углеродом и подавляет коксо-, саже- и смолообразование, что наблюдается при разложении тяжелых органических веществ в газовых средах [12]. Относительно низкая температура СКВ-конверсии препятствует образованию оксидов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-08-17982, 06-08-00717, 07-03-00698).

азота и серы [13], а замкнутость системы исключает выброс мелкодисперсной золы.

Энергосберегающая эффективность СКВ-конверсии угля обеспечивается окислением топлива непосредственно в теплоносителе. При этом полное сжигание топлива происходит без избытка окислителя [14]. Не менее важной является возможность использовать обводненное, в том числе водоугольное, топливо. Выполненный в [11] сравнительный анализ энергетической эффективности схемы с сжиганием углей в СКВ и традиционных схем пылеугольного горения и горения в кипящем слое показал преимущество СКВ-схемы по электрическому КПД и удельной эмиссии CO_2 , вредных оксидов и золы в широком диапазоне температур и давлений.

Развитие технологий СКВ-конверсии твердых топлив в значительной мере тормозится недостатком данных о механизмах и кинетике процессов в СКВ. К настоящему времени существенный прогресс достигнут лишь в исследованиях гомогенного окисления органических веществ [13, 15–17]. В то же время гетерогенная конверсия углеродных веществ в сверхкритических водных флюидах рассмотрена лишь в нескольких работах. В работе [5] исследована газификация массива активированного угля в чистой воде; показано, что скорость газификации хорошо согласуется с экстраполированными данными по газификации при нормальном давлении. В работах [18, 19] проведено визуальное наблюдение за изменением размера одиночных углеродных частиц при окислении в потоке сверхкритического флюида $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при $p = 23 \div 30$ МПа и $T = 673 \div 873$ К. Для частиц активированного угля скорость окисления лимитировалась диффузией кислорода к поверхности [18]. В тех же условиях скорость окисления синтетического графита [19] лимитировалась реакциями на поверхности частицы. При этом энергия активации оказалась существенно меньше, чем при горении графита при атмосферном давлении. Скорость окисления пиролитического графита в флюиде $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ незначительна. Низкотемпературное ($T < 693$ К) окисление массива частиц природных углей исследовалось в работах [20, 21]. Авторы показали, что содержащаяся в исходном угле сера экстрагируется только в виде жидких продуктов (сульфаты и тиосульфаты) [20], и определили кинетические зависимости потери массы угля [21]. Роль

окислителя в работах [18–21] выполняла перекись водорода, что при низкой температуре не эквивалентно использованию O_2 [22].

В настоящей работе исследовано окисление одиночной частицы угля в потоке флюида $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. В отличие от окисления в СКВ модельных углеродных частиц скорость окисления природного угля, очевидно, зависит от структуры угля, состава органической массы, доли и состава минеральной составляющей угля. Например, в [23] обнаружены каталитическое влияние $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на выход летучих и повышение доли низкомолекулярных продуктов при автоклавной газификации массива угля в СКВ. Скорость окисления природного угля может лимитироваться диффузией окислителя через пористый слой золы, которая накапливается на поверхности частицы. Исходя из классификации режимов горения частицы угля в газовых средах при нормальном и повышенном давлении (см., например, [24]), можно было бы ожидать, что в условиях относительно низкой температуры процесс окисления угля сверхкритической водой будет лимитироваться химическими реакциями. Однако коэффициент диффузии O_2 в газовой фазе больше, чем в СКВ, поэтому лимитирующее влияние диффузии на скорость конверсии угля в СКВ сохраняется до более низких температур. Высокая плотность СКВ увеличивает концентрацию радикалов HO_2 и OH , способствующих окислению [25]. Вместе с этим адсорбция воды на поверхности частицы может как ускорять окисление за счет поверхностных реакций адсорбированной воды с углем, так и тормозить его из-за блокирования активных центров на поверхности угля. Роль активных центров углеродной частицы при газификации в газовых средах обсуждалась в обзоре [26].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе исследовался каменный уголь Кузнецкого бассейна со следующими характеристиками (% по массе): зольность угля на сухое состояние $A^d = 13.6$; аналитическая влажность $W^a = 5.3$; содержание на сухое беззольное состояние углерода $C^{daf} = 77.7$, водорода $H^{daf} = 5.5$, азота $N^{daf} = 2.6$, серы $S^{daf} = 0.5$, кислорода $O^{daf} = 13.6$; выход летучих $V^{daf} = 38$. Состав золы, %: SiO_2 — 59.5, Al_2O_3 — 20.6, Fe_2O_3 — 6.7, CaO — 3.9, K_2O — 3, MgO — 2.7, Na_2O — 2, TiO_2 — 0.9, P_2O_3 — 0.5, MnO_2 —

0.2. Механически обработанная до сферической формы частица помещалась на плоский пористый диск из нержавеющей стали в центре вертикального цилиндрического реактора диаметром 24 мм [8, 10]. Реактор наполнялся дистиллированной дегазированной водой и нагревался до рабочей температуры. После этого при давлении $p = 30$ МПа и рабочей температуре через реактор прокачивался флюид $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Прокачка осуществлялась с помощью системы подачи реагентов [8], основным элементом которой был нагнетающий воду плунжерный насос НДР-4/400, обеспечивавший суммарный объемный расход реагентов до 4 л/ч при $p \leq 40$ МПа. Через определенное время t процесс окисления быстро (не более 5 с) прерывался подачей в реактор холодной воды. Эксперименты проводились при $T = 673 \div 1023$ К, массовом отношении $[\text{O}_2] : [\text{H}_2\text{O}]$ на входе в реактор $0 \div 0.066$, начальном диаметре частицы $d_0 = 1 \div 5$ мм, скорости флюида в реакторе $0.6 \div 3$ мм/с. Время прокачки флюида $t = 213 \div 1200$ с. Число Рейнольдса Re , рассчитанное по диаметру частицы, не превышало 15, т. е. обтекание частицы проходило в ламинарном режиме.

Технический анализ частиц после эксперимента показал, что содержание влаги $W^a = 4 \div 5$ % близко к начальному. Поэтому органическая масса угля в частице после эксперимента (M_f) определялась по начальному ее значению (M_0) и уменьшению полной массы частицы после ее пребывания в потоке флюида. После эксперимента внешний диаметр частицы изменялся не более чем на 5 %. На сколе не полностью сгоревшей частицы (рис. 1) в центре сохранился остаток угля.

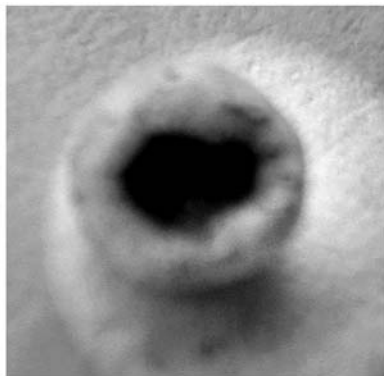


Рис. 1. Фотография скола частицы угля после эксперимента

При анализе результатов будем считать, что потеря массы частицей происходит в двух независимых, параллельно протекающих процессах: конверсии угля при взаимодействии с H_2O (назовем его условно газификацией) и при окислении кислородом. Тогда полная скорость потери органической массы частицей угля $W = dM/dt$ во флюиде $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ равна сумме скоростей таких потерь в процессах газификации (W_g) и окисления (W_{ox}):

$$W = W_g + W_{ox}. \quad (1)$$

Заметим, что в данных исследованиях летучие из частиц угля перед экспериментом не удалялись, так как интерес представляла конверсия именно исходного угля. Эксперименты проводились при относительно низкой температуре (существенно ниже температуры 1133 К, при которой измеряется величина V^{daf}). Поэтому выход летучих происходил одновременно с конверсией угля, и ниже он фактически включен в «газификацию». Кроме того, при анализе конверсии частицы в СКВ вообще сложно использовать стандартным образом измеренное значение V^{daf} для учета выхода летучих веществ: с одной стороны, экстракция сверхкритической водой может усиливать выход, с другой — известно, что повышение давления снижает его [27].

ГАЗИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦЫ УГЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

Эксперименты проводились при обтекании частицы чистой сверхкритической водой при $t = 213$ с, $T = 825$ и 973 К и $d_0 = 2.9 \div 4.5$ мм. На рис. 2 показана зависимость $\Delta M/M_0 = (M_0 - M_f)/M_0$ от d_0 . Слабый характер этой зависимости позволяет использовать для анализа средние значения $\Delta M/M_0$, что приводит к погрешности не более 10 %. С учетом того, что в процессе окисления частица теряет еще 20 \div 50 % массы, ошибка осреднения по d_0 будет еще меньше.

В условиях настоящей работы в процессе газификации слой флюида вокруг частицы не успевает насыщаться продуктами газификации. Время насыщения СКВ продуктами газификации, оцененное по результатам работ [8, 28], составляет в наших условиях ≈ 5 мин, а время обтекания частицы диаметром $d_0 \leq 5$ мм при скорости СКВ в реакторе ≈ 0.6 мм/с не

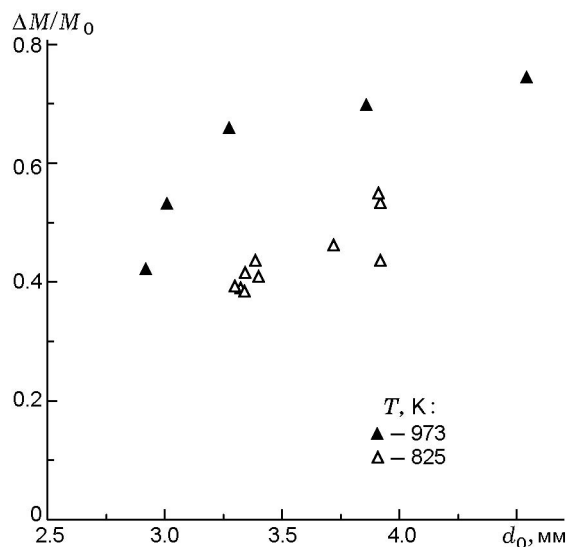


Рис. 2. Относительная потеря массы частицы при газификации в сверхкритической воде в зависимости от начального диаметра частицы

превышает 10 с. Следовательно, влиянием массопереноса на газификацию в наших экспериментах можно пренебречь. В результате скорость потери массы при газификации W_g можно считать зависящей только от температуры T и степени превращения $X(t) = 1 - M(t)/M_0$, где $M(t)$ — текущая органическая масса частицы. Использование различных моделей газификации угля для анализа результатов исследований [8] показало, что зависимости $X(t)$ лучше описываются в рамках модели случайных пор [29, 30] и несколько хуже — моделью поверхностной газификации [29, 31]. Однако последняя не содержит подгоночных параметров и обеспечивает более простое интегрирование при определении зависимости $M(t)$. Поэтому воспользуемся ею и, предполагая аррениусовский вид температурной зависимости $W_g(t)$, запишем

$$W_g = A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right)(1 - X)^{2/3} M_0, \quad (2)$$

где A_g — частотный фактор, E_g — энергия активации процесса газификации, R — универсальная газовая постоянная. При аппроксимации наших экспериментальных данных зависимостью (2) с использованием метода наименьших квадратов получено $A_g = 10^{-2 \pm 0.4} \text{ с}^{-1}$, $E_g = 19 \pm 7 \text{ кДж/моль}$.

ОКИСЛЕНИЕ ЧАСТИЦЫ УГЛЯ КИСЛОРОДОМ ВО ФЛЮИДЕ $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$

Для протекания окисления должны быть реализованы два последовательных процесса: перенос кислорода к органической массе частицы с некоторой скоростью w_D и реакция окисления со скоростью w_{ox} . Как уже обсуждалось, при протекании реакций на поверхности частицы ее горючая масса сосредоточена во внутреннем ядре (см. рис. 1). Поэтому перенос O_2 происходит диффузией из флюида к внешней поверхности частицы и далее диффузией к поверхности органической массы через пористый зольный остаток, после чего идет реакция гетерогенного окисления.

Поток кислорода на поверхность сферической частицы диаметром d_0 равен

$$Q = \text{Sh} \pi D d_0 (C_\infty - C_{S0}). \quad (3)$$

Здесь Sh — число Шервуда, D — коэффициент диффузии кислорода во флюиде $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, C_∞ и C_{S0} — концентрация кислорода соответственно в потоке на бесконечном удалении от частицы и на ее поверхности. В условиях настоящих экспериментов значение Sh можно определить по эмпирической зависимости скорости массопереноса к поверхности сферы в ламинарном потоке [32]:

$$\text{Sh} = 2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь $\text{Sc} = \nu/D$ — число Шмидта, ν — кинематическая вязкость флюида. Коэффициент диффузии кислорода во флюиде $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ рассчитывался по эмпирической формуле, предложенной в работе [33]: $D [\text{см}^2/\text{с}] = 2.24 \cdot 10^{-6} T^{0.792} / \rho$, где ρ — плотность флюида, $\text{г}/\text{см}^3$, T — температура, К .

Теории пористой структуры углеродной частицы и динамике проникновения газовых реагентов через нее посвящено большое количество исследований (см., например, библиографию в работе [34]). В нашем случае поток кислорода от поверхности зольного остатка к поверхности непрореагировавшей части органической массы сохраняется и в предположении одномерного радиального массопереноса может быть записан в виде [35]

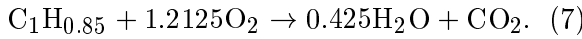
$$Q = 2\pi D_{eff} \frac{d_0 d_C}{d_0 + d_C} (C_{S0} - C_{SC}). \quad (5)$$

Здесь D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии кислорода во флюиде H_2O/O_2 через пористый слой золы, d_C — диаметр недогоревшего ядра, C_{SC} — концентрация кислорода на поверхности остатка. Коэффициент D_{eff} связан с пористостью золы θ выражением [35] $D_{eff} = D\theta^{2.5}$, где $\theta = 1 - \rho_{af}/\rho_{an}$, ρ_{af} и ρ_{an} — плотность золы в пористом и спрессованном состояниях. Из (3) и (5), исключая C_{S0} , получаем

$$Q = \pi d_C^2 k_D (C_\infty - C_{SC}). \quad (6)$$

Здесь $k_D = ShDd_0\theta^{2.5}/(Sh\delta d_C + \theta^{2.5}d_C^2)$, $\delta = (d_0 - d_C)/2$ — толщина пористого слоя золы.

Необходимо также учесть, что часть потока кислорода к частице расходуется на сжигание горючих продуктов газификации (H_2 , CH_4 , CO [7]), поэтому в процессе окисления частицы участвует лишь остаток O_2 . Расход кислорода на сжигание продуктов газификации равен $Q_{ox,g} = n_g W_g$, где коэффициент n_g , рассчитанный по составу продуктов газификации [7, 8], равен 2.12. Остаток кислорода расходуется в брутто-реакции



Учитывая (7), для скорости потери массы частицей при окислении кислородом получаем

$$W_{ox} = \frac{12 + 0.85}{32 \cdot 1.2125} (Q - n_g W_g). \quad (8)$$

Подставляя (2), (6), (8) в (1), легко получить уравнение для скорости уменьшения органической массы частицы в процессах газификации и окисления угля кислородом:

$$\frac{dM}{dt} = A_g \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \left(\frac{M}{M_0}\right)^{2/3} M_0 + \frac{12.85}{32 \cdot 1.2125} (\pi d_C^2 k_D (C_\infty - C_{SC}) - n_g W_g). \quad (9)$$

Концентрацию кислорода C_{SC} в (9) можно определить из условия равенства потока кислорода на поверхность остатка ($Q - Q_{ox,g}$) расходу кислорода в реакции (7).

Рассмотрим два предельных режима окисления угля кислородом: $w_{ox} \ll w_D$ и $w_{ox} \gg w_D$. При $w_{ox} \ll w_D$ процесс лимитируется химическими гетерогенными реакциями окисления и характеризуется сильной температурной зависимостью скорости потери массы и объемным выгоранием частицы [24]. При нормальном давлении такой режим наблюдается при

$T < 1100$ К. Однако в экспериментах данной работы уже при $T \geq 780$ К скорость потери органической массы практически не зависела от температуры, а недогоревшая частица имела плотное углеродное ядро. Это указывает на то, что при $T \geq 780$ К процесс окисления лимитируется диффузией кислорода, т. е. $w_{ox} \gg w_D$. В этом случае в (6) и (9) можно положить $C_{SC} = 0$.

На рис. 3 показана зависимость экспериментально измеренной потери органической массы $\Delta M/M_0$ от рассчитанной $(\Delta M/M_0)_{calc}$ по формуле (9) при $C_{SC} = 0$. В расчете значение d_C определялось по текущей массе M и начальной плотности частицы. Плотность золы ρ_{an} исходя из ее химического состава взята равной 3.14 г/см³; плотность золы ρ_{af} определена в предположении постоянства внешнего диаметра частицы: $\rho_{af} = [6M_0/(\pi d_0^3)]A^d$. На рис. 3 видно, что конверсия частицы угля в СКВ хорошо описывается диффузионным приближением. Это объясняется в первую очередь высокой плотностью флюида (малой скоростью диффузии по сравнению с газовыми средами): по данным работ [33, 36] коэффициент самодиффузии H_2O при увеличении давления от 0.1 до 30 МПа уменьшается в 280 раз при $T = 1023$ К, а при $T = 673$ К — в 1000 раз.

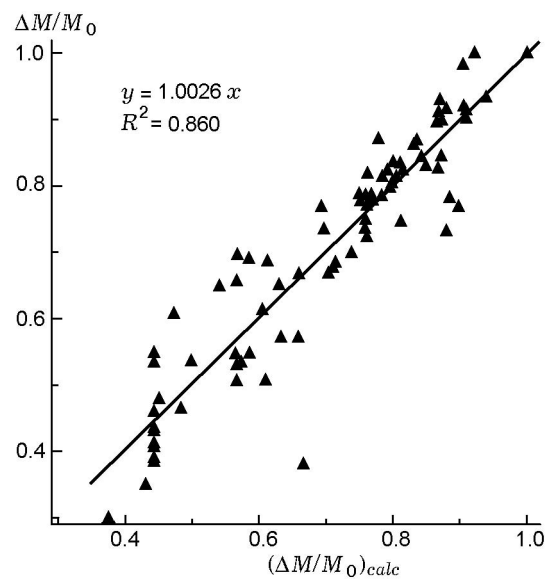


Рис. 3. Относительная потеря массы частицы, наблюдаемая в эксперименте, в зависимости от относительной потери массы, рассчитанной по предложенной модели

ОКИСЛЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ПРИ $T \leq 780$ К

На рис. 4 приведены значения разности рассчитанных по формуле (9) и экспериментальных величин относительной потери частицей органической массы $\Delta = (\Delta M/M_0)_{calc} - \Delta M/M_0$ в зависимости от температуры процесса. Видно, что при $T \geq 780$ К величина Δ распределена в интервале $\pm 10\%$ симметрично относительно нуля, а при $T < 780$ К систематически превышает нулевой уровень. Это, очевидно, связано с нарушением условия $w_{ox} \gg w_D$, т. е. скорости диффузии кислорода и реакций окисления становятся по крайней мере сравнимыми. Следовательно, в (6) и (9) нельзя полагать $C_{SC} = 0$. Для оценки величины w_{ox} вновь используем модель поверхностной газификации [31] и аррениусовскую зависимость w_{ox} от температуры. Тогда глобальное уравнение реакции для скорости потери массы частицей при окислении можно записать в виде

$$W_{ox} = A_{ox} \exp\left(-\frac{E_{ox}}{RT}\right) C_w^\alpha C_{SC}^\beta (1-X)^{2/3} M_0, \quad (10)$$

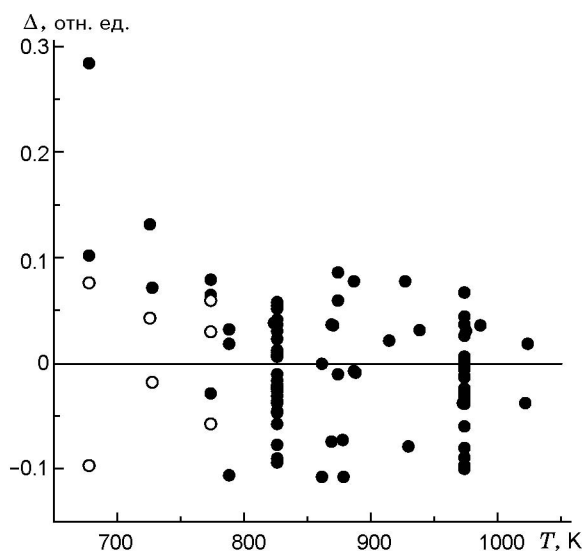


Рис. 4. Разность между расчетной и экспериментально наблюдаемой потерями массы частицей угля в зависимости от температуры: темные кружки — расчет при $C_{SC} = 0$, светлые кружки — расчет с учетом конечной скорости потери органической массы угля при окислении на поверхности частицы

где C_w — концентрация СКВ во флюиде, α и β — порядок реакции окисления по концентрациям воды и кислорода соответственно. Подставляя (6) и (10) в (8), получаем выражение

$$A_{ox} \exp\left(-\frac{E_{ox}}{RT}\right) C_w^\alpha C_{SC}^\beta (1-X)^{2/3} M_0 = \frac{12.85}{32 \cdot 1.2125} (\pi d_C^2 k_D (C_\infty - C_{SC}) - n_g W_g). \quad (11)$$

Полученная из (11) величина C_{SC} вместе с формулой (9) определяют скорость потери массы при окислении частицы угля кислородом W_{ox} . Уравнение (11) трансцендентное и в общем случае может быть решено только численно. Однако задачу можно упростить, приняв $\beta = 1$. Такое допущение часто используется в различных кинетических моделях [30, 37, 38]. В этом случае (11) сводится к простому алгебраическому уравнению. Учитывая большой избыток СКВ, а также то, что заметное разложение воды в реакциях с углеводородами начинается при гораздо более высоких температурах [3, 4], в (10) можно положить $\alpha = 0$. В этих предположениях численным интегрированием уравнения (9) рассчитана величина $(\Delta M)_{calc}$. Методом наименьших квадратов получено, что расчетные значения $(\Delta M/M_0)_{calc}$ наилучшим образом описывают экспериментальные значения $\Delta M/M_0$ в области $T = 670 \div 780$ К при $E_{ox} = 150 \pm 27$ кДж/моль и $A_{ox} = 10^{7.6 \pm 1.9}$ см³/(г·с).

На рис. 4 светлыми точками показаны данные, рассчитанные при $T < 780$ К по формуле (10) с указанными параметрами. Видно, что учет конечной скорости потери массы частицей при окислении устраняет систематический сдвиг между данными расчета и эксперимента. Отметим, что величина энергии E_{ox} оказалась близкой к значению 130 кДж/моль, полученному в [31] при окислении коксового остатка кислородом при нормальном давлении в диапазоне температур $T = 710 \div 830$ К.

ОКИСЛЕНИЕ ЧАСТИЦЫ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Для того чтобы обеспечить достаточно медленное сгорание частицы, в проводимых экспериментах массовая доля O_2 не превышала 6.6%. Однако в реальных схемах сжигания угля в СКВ она должна быть значительно больше. Действительно, для нагрева воды от начальных значений $T = 300$ К, $p = 0.1$ МПа до

923 К, 30 МПа необходимо 3.3 МДж/кг. При calorийности исследованного угля 39.5 МДж/(кг органической массы) такая энергия выделится при полном сжигании 84 г органической массы. Окисление угля во флюиде H_2O/O_2 не требует избытка кислорода [11], поэтому массовое отношение $[O_2] : [H_2O]$, соответствующее реакции (7), равно 0.252. Используя полученные кинетические константы, оценим характерное время окисления в этом случае. Изменение во вре-

мени органической массы для частицы диаметром $d_0 = 2$ мм и массой $M_0 = 5.7$ мг при скорости флюида 1 мм/с показано на рис. 5. Отметим близкую к линейной зависимость $M(t)$ при $T \geq 773$ К, что свидетельствует о постоянстве тепловыделения в процессе конверсии угля. Видно также, что вследствие диффузионного ограничения окисления угля кислородом увеличение температуры при $T > 773$ К существенно не влияет на скорость окисления. Нельзя значительно повысить скорость конверсии и за счет увеличения скорости флюида. Расчет при $T = 923$ К показал, что при возрастании скорости от 1 до 10 мм/с время полного сгорания частицы уменьшается лишь на 23 %. Очевидно, это обусловлено слабой зависимостью $Sh(Re)$ (см. формулу (4)). Гораздо более существенное влияние на скорость конверсии оказывает дисперсность угля. На рис. 6 показаны зависимости времени полного сгорания частиц с $d_0 = 1$ и 2 мм от температуры. Видно, что при двукратном уменьшении диаметра время полного сгорания при $T = 923$ К сокращается в 3.7 раза. Это обеспечивает эффективность использования водоугольных суспензий в технологиях окисления сверхкритической водой.

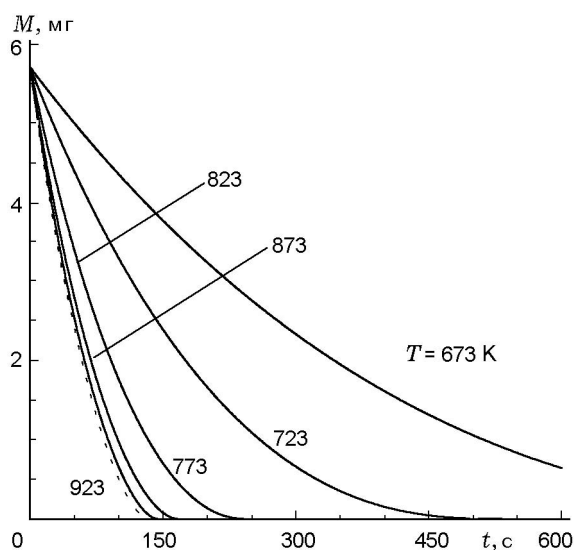


Рис. 5. Зависимости органической массы угля в частице от времени при различных температурах

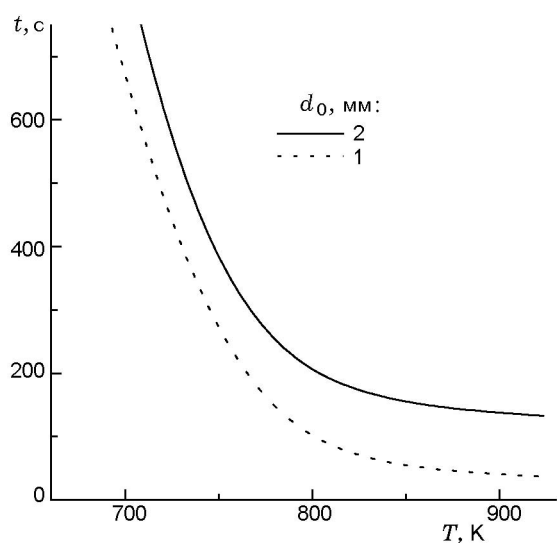


Рис. 6. Расчетное время полного сгорания частицы в зависимости от температуры

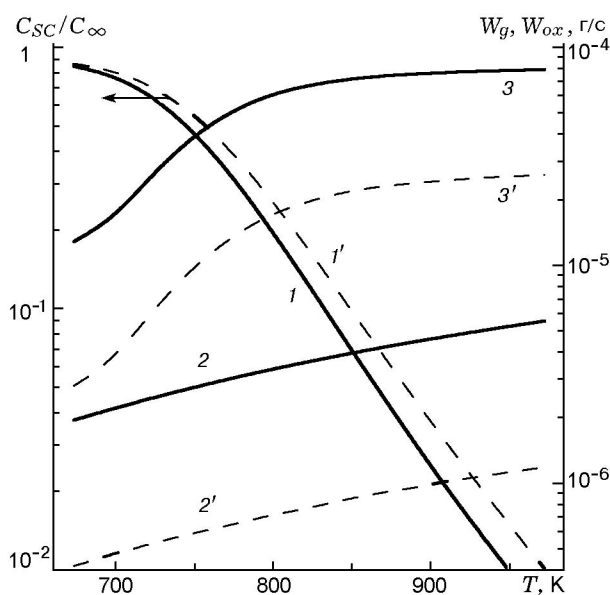


Рис. 7. Отношение концентраций кислорода на поверхности углеродного остатка и в исходном флюиде (1, 1'), скорости потери массы при газификации (2, 2') и окислении (3, 3') частицы в зависимости от температуры:

1-3 — расчет при $X = 0$, 1'-3' — при $X = 0.9$

В данных экспериментах условие $W_g \approx W_{ox}$ выполнялось при массовой доле O_2 , равной $2 \div 3 \%$. При более высоких концентрациях O_2 влияние газификации на скорость конверсии пренебрежимо мало. Это видно на рис. 7, где показаны температурные зависимости скоростей потери массы при газификации и окислении, рассчитанные для частицы диаметром $d_0 = 2$ мм при $[O_2] : [H_2O] = 0.252$ и степени превращения органической массы частицы $X = 0$ и 0.9 . Несмотря на существенно различающиеся энергии активации реакций газификации и окисления (см. выше), отношение W_{ox}/W_g при $T \geq 800$ К остается практически постоянным. Это объясняется диффузионным торможением окисления вследствие резкого уменьшения концентрации O_2 на поверхности остатка органической массы относительно исходной концентрацией C_∞ (см. на рис. 7 кривые 1 и 1').

В завершение обсудим важный вопрос о возможности обобщения полученных данных на угли другого состава. Здесь следует учесть ряд обстоятельств. Во-первых, при паровой газификации (сопровождаяемой выходом летучих) эффективная скорость процесса для разных углей может отличаться более чем на два порядка [27], однако известно, что для углей, содержащих более 80 % углерода в органической массе, разброс скоростей газификации уменьшается до 30 % [29, 39]. Во-вторых, разброс скоростей окисления обусловлен различием скоростей гомогенных и особенно гетерогенных химических реакций, роль которых, как показано нами (пусть даже для одного конкретного угля), существенна лишь при $T < 780$ К. При более высоких температурах в условиях, когда скорость превращения контролируется массопереносом кислорода к частице, следует ожидать, что полученные в работе результаты носят общий характер и могут быть применимы для углей другой степени метаморфизма.

ВЫВОДЫ

Исследована конверсия одиночных частиц угля в реакторе полупериодического действия в потоке сверхкритического флюида H_2O/O_2 при давлении 30 МПа в интервале температур $670 \div 1023$ К. Определены кинетические параметры процесса газификации частицы водой и окисления ее кислородом. Показано, что в исследуемых условиях скорость газификации приводит к потере массы частицей, срав-

нимой с потерей при окислении кислородом, при массовой доле кислорода во флюиде $2 \div 3 \%$. Установлено, что при температуре $780 \div 1023$ К процесс окисления лимитируется скоростью диффузии O_2 к поверхности частицы, поэтому с увеличением температуры время сгорания частицы уменьшается слабо. Газификация и окисление угля в сверхкритическом флюиде H_2O/O_2 вместе обеспечивают возможность генерации с высокой энергетической и экологической эффективностью рабочих тел парогазовых силовых устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галкин А. А., Лукин В. В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 24–40.
2. Abdulagatov I. M., Bazaev A. R., Bazaev E. A., et al. PVTx measurements and partial molar volumes for water-hydrocarbon mixtures in the near-critical and supercritical conditions // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 150–151. P. 537–547.
3. Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Псаров С. А. Пиролиз эйкозана в сверхкритической воде // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 8. С. 1406–1408.
4. Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Псаров С. А. Окисление нафталина в сверхкритической воде // Там же. С. 1409–1412.
5. Matsumura Y., Xu X., Antal M. J., Jr. Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water // Carbon. 1997. V. 35. P. 819–824.
6. Scott D. S., Radlein D., Piskorz J., et al. Upgrading of bitumen in supercritical fluids // Fuel. 2001. V. 80. P. 1087–1099.
7. Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Псаров С. А. и др. Уменьшение молекулярного веса тяжелых нефтяных остатков в сверхкритической воде // Сб. трудов 3-й Всерос. научно-практич. конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». Томск, 2004. С. 254–257.
8. Востриков А. А., Псаров С. А., Дубов Д. Ю., Федяева О. Н., Сокол М. Я. Газификация каменных углей водой при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 29–38.
9. Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Псаров С. А. Эффект теплового взрыва в сверхкритической воде // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, № 20. С. 7–13.
10. Vostrikov A. A., Dubov D. Yu., Psarov S. A., et al. Pyrolysis and partial oxidation of coal particle in supercritical water //

- 9th Intern. Meeting on Supercritical Fluids, Trieste, Italia, 2004. (Proceedings on CD).
11. **Bermejo M. D., Cocero M. J., Fernández-Polanco F.** A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water // *Fuel*. 2004. V. 83. P. 195–204.
 12. **Мановян А. К.** Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, КолосС, 2004.
 13. **Savage Ph. E.** Organic chemical reactions in supercritical water // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 603–621.
 14. **Hamley P., Lester E., Thompson A., et al.** The removal of carbon from fly ash using supercritical water oxidation // *Intern. Ash Utilization Symp. Univ. of Kentucky, USA, 2001. Paper N 85.*
 15. **Yesodharan S.** Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes // *Current Sci.* 2002. V. 82. P. 1112–1122.
 16. **Востриков А. А., Псаров С. А.** Взрывное окисление углеводородов в сверхкритической воде // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28, № 18. С. 54–60.
 17. **Востриков А. А., Псаров С. А.** Горение бензола в сверхкритической воде // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30, № 3. С. 24–30.
 18. **Sugiyama M., Ohmura H., Kataoka M., et al.** Shadowgraph observation of supercritical water oxidation progress of a carbon particle // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 3044–3048.
 19. **Sugiyama M., Kataoka M., Ohmura H., et al.** Oxidation of carbon particles in supercritical water: rate and mechanism // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 690–699.
 20. **Wang T., Zhu X.** Sulfur transformation during supercritical water oxidation of a Chinese coal // *Fuel*. 2003. V. 82. P. 2267–2272.
 21. **Wang T., Zhu X.** Conversion and kinetics of the oxidation of coal in supercritical water // *Energy and Fuel*. 2004. V. 18. P. 1569–1572.
 22. **Bourhis A. L., Swallow K. C., Hong G. T., Killilea W. R.** The use of rate enhancers in supercritical water oxidation // *Innovations in Supercritical Fluids (ACS Symposium Ser.; V. 608).* Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1995. P. 338–347.
 23. **Wang J., Takarada T.** Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal // *Energy and Fuel*. 2001. V. 15. P. 356–362.
 24. **Bateman K. J., Germane G. J., Smoot L. D., et al.** Effect of pressure on oxidation rate of char particles // *Fuel*. 1995. V. 74. P. 1466–1474.
 25. **Dixon-Lewis G., Bradley D., Habik S.** Oxidation rates of carbon particles in methane-air flames // *Combust. Flame*. 1991. V. 86. P. 12–20.
 26. **Головина Е. С.** Исследование гетерогенного горения и газификации углерода и твердого топлива (обзор) // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 4. С. 25–34.
 27. **Wall T. F., Liu G., Wu H., et al.** The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2002. V. 28. P. 405–433.
 28. **Messenbock R. C., Dugwell D. R., Kandiyoti R.** CO₂ and steam-gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill Coal and combustion reactivity of its chars // *Fuel*. 1999. V. 78. P. 781–793.
 29. **Molina A., Mondragon F.** Reactivity of coal gasification with steam and CO₂ // *Fuel*. 1998. V. 77. P. 1831–1839.
 30. **Lee J. M., Kim Y. J., Lee W. J., Kim S. D.** Coal-gasification kinetics derived from pyrolysis in fluidized-bed reactor // *Energy*. 1998. V. 23. P. 475–488.
 31. **Kajitani S., Hara S., Matsuda H.** Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 539–546.
 32. **Rants W. E., Marshall W. R.** Evaporation from drops. Part I // *Chem. Eng. Prog.* 1952. V. 48. P. 141–150.
 33. **Lamb W. J., Hoffman G. A., Jones J.** Self-diffusion in compressed supercritical water // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. P. 6875–6880.
 34. **Самуйлов Е. В., Фаминская М. В., Головина Е. С.** Модель и расчет процесса газификации одиночной углеродной частицы // *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40, № 1. С. 86–94.
 35. **Hampartsoumian J. E., Pourkashanian M., Williams A.** Combustion rates of chars and carbonaceous residues // *J. Inst. Energy*. March 1989. P. 48–56.
 36. **Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова.** М.: Энергоатомиздат, 1991.
 37. **Амельчугов С. П., Быков В. И., Цыбенова С. Б.** Самовозгорание пыли бурого угля. Эксперимент, определение кинетических параметров и численное моделирование // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38, № 3. С. 48–54.
 38. **Koda S., Maeda K., Sugimoto K., Sugiyama M.** Oxidation reactions of solid carbon in supercritical water // *Combust. Sci. Technol.* 2006. V. 178. P. 487–507.
 39. **Miura K., Hashimoto K., Silveston P.** Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity // *Fuel*. 1989. V. 68. P. 1461–1475.

*Поступила в редакцию 20/II 2007 г.,
в окончательном варианте — 19/VI 2007 г.*