

УДК 662.61

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ НАУГЛЕРОЖЕННОГО ОСТАТКА УГЛЯ В ВОДОКИСЛОРОДНОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

А. А. Востриков, О. Н. Федяева, Д. Ю. Дубов, А. В. Шишкин, М. Я. Сокол

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

Впервые реализован автотермический режим частичного окисления науглероженного остатка угля в потоке водокислородного флюида при температуре 923 К и давлении 30 МПа. Обнаружено протекание сопряженных процессов окисления остатка угля и образования горючих газов (прирост содержания водорода в продуктах составил 26 % относительно его количества в исходном образце), вызванного участием молекул H_2O в окислительно-восстановительных реакциях.

Ключевые слова: горение, газификация, уголь, водокислородный сверхкритический флюид.

DOI 10.15372/FGV20160507

Интерес к вовлечению угля в энергетику и процессы получения жидкого и газового топлива связан с необходимостью создания новых экологически чистых и энергоэффективных технологий. Основой для одной из таких технологий может стать конверсия угля в сверхкритической воде (СКВ) и флюиде СКВ/ O_2 [1]. Ранее нами показано [2, 3], что при СКВ-конверсии образуется науглероженный остаток угля (НОУ), гетерогенное окисление которого лимитирует конверсию. Эта проблема может быть решена добавлением O_2 [2, 4] или NH_4NO_3 [5] к СКВ. В данной работе впервые реализован автотермический режим частичного окисления НОУ в потоке флюида СКВ/ O_2 . Тепловой эффект окисления обеспечил дополнительное гидрирование продуктов конверсии за счет разложения воды в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях с углеродом НОУ.

В работе использован НОУ, полученный при конверсии бурого угля ($CH_{0.96}N_{0.01}S_{0.002}O_{0.31}$) в СКВ методом непрерывной подачи в виде водоугольной суспензии [3]. Согласно данным технического и элементного анализа зольность НОУ в расчете на сухую массу составила $A^d = 6.8\%$, а органическая масса НОУ соответствует брутто-формуле $CH_{0.94}N_{0.01}S_{0.002}O_{0.24}$.

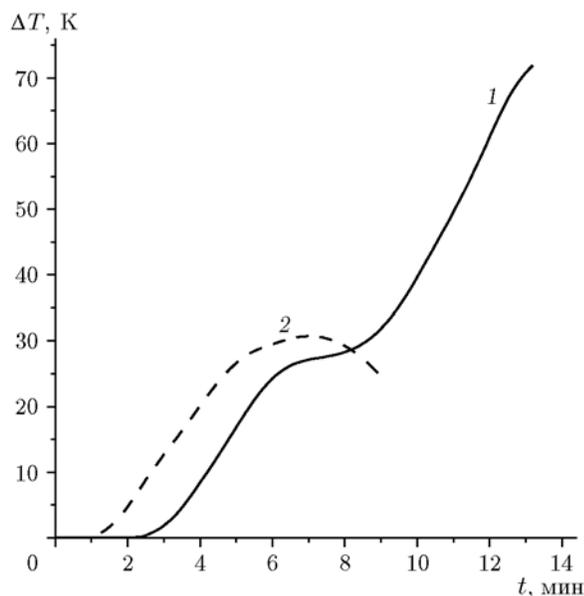
Эксперименты проведены на стенде, описанном в [3], основным элементом которого яв-

ляется трубчатый реактор (внутренний диаметр 30 мм). Образец НОУ (органическая масса $M = 126.6$ г, высота слоя 29 см) помещали в нижнюю часть реактора. По высоте реактора с помощью двух независимых омических нагревателей и термопрограмматора устанавливали градиент температуры: 823 К (верх) и $T_0 = 923$ К (низ). Давление в реакторе измеряли мембранным тензодатчиком и поддерживали на уровне 30.0 ± 0.5 МПа сбросом реагентов из реактора в сменные коллекторы.

Флюид СКВ/ O_2 , нагретый до 923 К, подавали через нижний торец реактора с расходом $G_{SCW} = 6$ г/мин и $G_{O_2} = 3$ г/мин. Через 3 мин после начала подачи флюида (сток в коллектор 1) из-за выделения тепла при горении НОУ мощность, потребляемая нижним нагревателем реактора, упала до нуля. Еще через 9 мин мощность верхнего нагревателя также снизилась до нуля. На 14-й минуте из-за значительного увеличения температуры нижней части реактора $\Delta T = T(t) - T_0$ (кривая 1 на рисунке) подачу флюида остановили на 11 мин. За это время коллектор 1 заменили коллектором 2, и значение T вернулось к 923 К. С этого момента ($t = 0$, кривая 2 на рисунке) возобновили подачу флюида с расходом $G_{SCW} = 8$ г/мин и $G_{O_2} = 1.9$ г/мин. В результате температура вновь увеличилась, ее повышение достигло значения $\Delta T = 31$ К при $t = 7.2$ мин (кривая 2). Последующее падение температуры вызвано уменьшением органической массы в реакторе. При $t = 9$ мин подачу флюида прекратили, нагрев реактора отключили и при остаточном давлении реагентов в реакторе ≈ 16.2 МПа закрыли вентиль

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-19-00801).

© Востриков А. А., Федяева О. Н., Дубов Д. Ю., Шишкин А. В., Сокол М. Я., 2016.



Увеличение температуры нижней части реактора при горении НОУ во флюиде СКВ/О₂ за время стока реагентов в коллектор 1 (кривая 1) и в коллектор 2 (2)

стока реагентов в коллектор 2. Остаток реагентов сбросили в предварительно вакуумированный коллектор 3. После эксперимента в реакторе обнаружен твердый остаток (*R*), толщина слоя которого по высоте реактора составляла ≈8 см. В результате технического и элементного анализа остатка получено: $A^d =$

22.6 %, $M_R = 31.33$ г, брутто-формула остатка $\text{C}_{\text{H}_{0.23}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.003}\text{O}_{0.04}}$.

Состав и количество летучих продуктов (табл. 1) определяли по методике, описанной в [3]. Отсутствие О₂ в коллекторах указывает на то, что он успел полностью прореагировать с НОУ. В табл. 2 приведены атомные отношения Н/С и О/С в летучих горючих продуктах, брутто-формулы жидких продуктов, полученные по результатам элементного анализа, а также выход продуктов конверсии $\beta = (m/M) \cdot 100$ %, где m — масса летучих горючих или жидких продуктов. Из табл. 1 и 2 видно, что атомное отношение Н/С и молярное отношение Н₂/СН₄ в летучих продуктах коллектора 2 оказались больше, чем в продуктах коллектора 1. Это объясняется увеличением плотности СКВ в реакторе из-за уменьшения отношения $G_{\text{O}_2}/G_{\text{SCW}}$ [2].

Анализ баланса элементов С, Н и О в исходном НОУ и в продуктах (см. табл. 1 и 2), включая остаток *R*, показал совпадение (до 0.4 %) количества углерода до и после конверсии и прирост количества водорода ΔH и кислорода ΔO в продуктах с атомным отношением $\Delta\text{H}/\Delta\text{O} = 2.04$. Прирост водорода и кислорода является следствием разложения молекул воды в реакциях парового риформинга и водяного газа с образованием Н₂ и СН₄ [6, 7]. В этих реакциях могли активно участвовать молекулы Н₂О, образовавшиеся в возбужденном состоянии при горении. Разница между разло-

Таблица 1

Состав и количество летучих продуктов, образовавшихся при окислении НОУ во флюиде СКВ/О₂

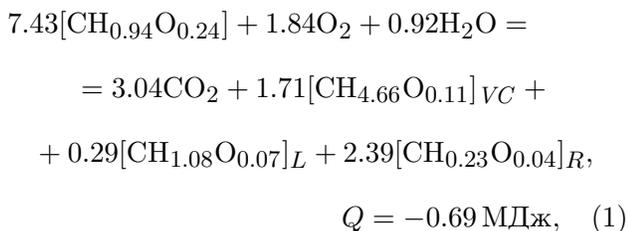
Состав		Количество в коллекторах, ммоль		
		1	2	3
Неорганические газы:	H ₂	487.39	523.42	386.28
	CO	80.98	65.88	48.04
	CO ₂	1107.30	1053.14	882.82
Алканы:	СН ₄	485.48	324.27	240.91
	С ₂ —С ₈	53.06	24.62	13.31
Циклоалканы:	С ₆ —С ₁₀	1.30	0.25	—
Алкены:	С ₃ —С ₈	12.60	4.80	2.14
Циклоалкены:	С ₆ —С ₉	0.30	0.53	—
Арены:	С ₆ —С ₁₁	11.63	8.24	0.16
N-, O-, S-содержащие вещества:	С ₅ —С ₉	1.49	1.07	—

Таблица 2
Элементный состав и выход летучих горючих и жидких продуктов,
собранных в коллекторах 1–3

Коллектор	Летучие горючие продукты		β , %	Жидкие продукты	
	Атомное отношение			Брутто-формула	β , %
	H/C	O/C			
1	4.13	0.10	11.9	$\text{CH}_{1.07}\text{N}_{0.02}\text{S}_{0.007}\text{O}_{0.08}$	3.0
2	4.93	0.13	8.0	$\text{CH}_{1.11}\text{N}_{0.02}\text{S}_{0.003}\text{O}_{0.05}$	0.4
3	5.62	0.15	5.2	—	0

жившейся и образовавшейся водой составила 16.6 г, т. е. $\approx 10\%$ от воды, поданной в реактор.

Основываясь на данных о составе и количестве продуктов (см. табл. 1 и 2), брутто-реакцию конверсии органической массы НОУ ($\text{CH}_{0.94}\text{O}_{0.24}$) во флюиде СКВ/ O_2 (без учета элементов N и S из-за их малого содержания) можно записать в виде



где индексами VC , L , R обозначены брутто-формулы соответственно летучих горючих, жидких продуктов и твердого остатка конверсии. Тепловой эффект реакции Q определен исходя из данных о высшей теплоте сгорания, рассчитанной по формуле [8]. Значения высшей теплоты сгорания для жидких (37.5 МДж/кг) и летучих горючих (54.2 МДж/кг) продуктов в реакции (1) оказались выше, чем для НОУ (24.9 МДж/кг) и остатка R (26.8 МДж/кг) из-за большего атомного отношения H/C и существенно меньшего содержания кислорода. Важно отметить, что тепло, выделившееся в реакции (1), превышает затраты тепла на нагрев воды, поданной в реактор, от 293 до 923 К (0.55 МДж, ≈ 3.5 МДж/кг [9]).

Прирост массы водорода в продуктах конверсии с учетом остатка (см. табл. 2) составил 26 % от содержания водорода в исходной органической массе. Выход H_2 ($\beta_{\text{H}_2} = 11$ моль/кг) оказался лишь незначительно меньше полученного в [10, 11] при СКВ-конверсии угля, несмотря на то, что в данной работе часть H_2 выгорела. Суммарный выход летучих горючих и

жидких продуктов β за время эксперимента (см. табл. 2) составил соответственно 25.1 и 3.4 % от исходной органической массы. Степень превращения, рассчитанная по формуле $[(M - M_R)/M] \cdot 100\%$, равна 75.2 %.

Итак, в данной работе установлено, что при добавлении O_2 к СКВ можно реализовать автотермические условия конверсии НОУ и за счет теплового эффекта горения обеспечить высокий выход H_2 и CH_4 . Важно, что горение НОУ во флюиде СКВ/ O_2 не привело к спеканию остатка, образованию сажи и оксидов NO_x и SO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunner G. Supercritical process technology related to energy and future directions — An introduction // J. Supercrit. Fluids. — 2015. — V. 96. — P. 11–20.
2. Vostrikov A. A., Fedyaeva O. N., Dubov D. Yu., Psarov S. A., Sokol M. Ya. Conversion of brown coal in supercritical water without and with addition of oxygen at continuous supply of coal-water slurry // Energy. — 2011. — V. 36. — P. 1948–1955.
3. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A., Shishkin A. V., Sokol M. Ya., Fedorova N. I., Kashirtsev V. A. Hydrothermolysis of brown coal in cyclic pressurization-depressurization mode // J. Supercrit. Fluids. — 2012. — V. 62. — P. 155–164.
4. Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Псаров С. А., Сокол М. Я. Окисление частицы угля в потоке сверхкритического водного флюида // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 2. — С. 23–31.
5. Востриков А. А., Федяева О. Н., Шишкин А. В., Сокол М. Я. Сжигание науглероженного остатка угля в смеси нитрат аммония — сверхкритическая вода // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 2. — С. 132–134.

6. **Huttinger K. J., Merdes W. F.** The carbon-steam reaction at elevated pressure: Formations of product gases and hydrogen inhibitions // Carbon. — 1992. — V. 30, N 6. — P. 883–894.
7. **Johnson J. L.** Fundamentals of coal gasification. Ch. 23 // Chemistry of Coal Utilization. Second Suppl. Vol. / M. A. Elliot (Ed.). — New York: John Wiley & Sons Inc., 1981. — P. 1491–1598.
8. **Perry's** Chemical Engineers' Handbook / R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney (Eds). — 7th ed. — New York: McGraw-Hill, 1997.
9. **Lemmon E. W., McLinden M. O., Friend D. G.** Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database N 69 / P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Eds). — Gaithersburg MD: Nat. Inst. of Standards and Technology. — 20899. — <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
10. **Li Y., Guo L., Zhang X., Jin H., Lu Y.** Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2010. — V. 35. — P. 3036–3045.
11. **Zhang R., Jiang W., Cheng L., Sun B., Sun D., Bi J.** Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow reactor // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2010. — V. 35. — P. 11810–11815.

*Поступила в редакцию 26/VIII 2015 г.,
в окончательном варианте — 25/I 2016 г.*
