

ЧАСТИЧНОЕ И ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БУРОГО УГЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДОКИСЛОРОДНОМ ФЛЮИДЕ ПРИ ВСТРЕЧНОЙ ПОДАЧЕ РЕАГЕНТОВ

^{1, 2}А.А. Востриков*, ^{1, 2}Д.Ю. Дубов, ¹М.Я. Сокол, ¹О.Н. Федяева

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*vostrikov@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 12.02.2016 г.

Исследовано окисление бурого угля, непрерывно подаваемого в составе водоугольной суспензии во встречный поток сверхкритического водокислородного флюида, при перепаде температуры вдоль оси реактора 673—873 К и давлении 30 МПа. Установлено, что при сжигании части угля (при недостатке O₂) за счет выделения тепла увеличивается выход продуктов, обогащенных водородом. В избытке O₂ реализовано полное окисление угля. При этом тепловое напряжение топочного пространства составило ~1,0 МВт/м³. Показано, что тепловые затраты на реализацию процесса от внешних источников частично или полностью компенсируются тепловыделением при гомогенном и гетерогенном горении, сопряженном с термоллизом угля.

Ключевые слова: бурый уголь, водоугольная суспензия, сверхкритический водокислородный флюид, горение, газификация.

ВВЕДЕНИЕ

Незначительное вовлечение бурых углей в топливную энергетику обусловлено их низкой теплотворной способностью (20—25 МДж/кг) из-за высокого содержания кислорода (до 30 %) и влаги (до 60 %). В последние годы все большее внимание уделяется переработке бурых углей в сверхкритической воде (СКВ). Рассматриваются несколько процессов: облагораживание [1—3], ожижение [4—7] и газификация [6—8] углей. С точки зрения использования углей в топливной электроэнергетике продукты этих процессов являются «облагороженным топливом», дальнейшее сжигание которого позволяет реализовать более эффективные и экологически безопасные схемы получения высокоэнтальпийного теплоносителя — рабочего тела паровой турбины электрогенератора. Как отмечают авторы [9], «история развития энергетики — это история повышения параметров водяного пара». На современном этапе развития используется технология сверхкритического (Supercritical Steam Conditions), а в качестве перспективной рассматривается технология ультрасверхкритического (Ultra Supercritical Steam Conditions) парового цикла [10—12], в которых параметры теплоносителя достигают соответственно значений 813—873 К / 22—24 МПа и 873—1023 К / 25—27 МПа [11]. Вышеуказанные диапазоны изменения температуры и давления соответствуют параметрам сверхкритического водокислородного (СКВ/O₂) флюида, обеспечивающим интенсивное разложение углей [6—8] и высокие скорости

гомогенного [13, 14] и гетерогенного [15, 16] горения продуктов разложения. Именно поэтому сжигание (полное окисление) углей в СКВ/O₂ флюиде может стать перспективным процессом прямой генерации водного теплоносителя с необходимыми для современной энергетики параметрами. При сопоставлении различных способов генерации теплоносителя — сверхкритическое водное окисление (СКВО), пылеугольное сжигание и сжигание в кипящем слое — в [17] установлено, что СКВО является энергетически более эффективным (примерно на 5 %). Это обусловлено прежде всего тем, что теплоноситель непосредственно участвует в окислении и нагревается без передачи тепла через стенку теплообменника.

Для генерации сверхкритического теплоносителя при горении углей в СКВ/O₂ флюиде требуются довольно высокие концентрации окислителя. Например, при 30 МПа тепловые затраты на нагрев 1 кг воды от комнатной температуры до 923 К составляют $q \approx 3,6$ МДж/кг, что соответствует увеличению энтальпии воды [18]. Если это теплота обеспечивается сжиганием бурого угля с элементарным составом органической массы (ОМ), соответствующим брутто-формуле СНО_{0,3}, зольностью в расчете на сухую массу $A^d = 5$ %, высшей теплотой сгорания ННВ $\approx 25,8$ МДж/кг (см. ниже), то необходимо сжечь $q/\text{ННВ} \approx 139,5$ г угля (масса ОМ 132,5 г) в 262,1 г кислорода, что соответствует реакции



В рассмотренном примере необходимая для нагрева воды массовая доля кислорода $v_{\text{ок}} = [m_{\text{ок}} / (m_{\text{W}} + m_{\text{ок}})] \cdot 100$ %, где $m_{\text{ок}}$ и m_{W} — масса кислорода и воды соответственно, должна составлять ≥ 21 %.

Полное окисление углей в СКВ/O₂ флюиде исследовано, например, в [8, 15, 16], однако при гораздо меньших значениях $v_{\text{ок}}$. В [15] горение отдельных угольных частиц диаметром 1—5 мм в СКВ/O₂ флюиде исследовано при $v_{\text{ок}} \leq 6,6$ %, а в [16] — при $v_{\text{ок}} = 10,7$ %. Такие величины $v_{\text{ок}}$ соответствуют медленному окислению, что позволяет исследовать кинетику и механизмы процесса. В [15] установлены две важные особенности. Во-первых, оказалось, что скорость окисления ОМ слабо зависит от степени окисления частицы угля, т. е. при горении можно ожидать равномерное тепловыделение. Во-вторых, скорость окисления существенно увеличивается лишь при повышении температуры реакции до ~ 873 К, выше которой горение контролируется скоростью диффузионного подвода кислорода. В [15] также предложена модель окисления, позволившая экстраполировать полученные экспериментальные данные на область больших значений $v_{\text{ок}}$.

В данной работе впервые исследовано горение бурого угля, непрерывно подаваемого в составе водоугольной суспензии во встречный поток СКВ/O₂ флюида, и показана возможность реализации автотермических режимов конверсии и генерации водного теплоносителя с параметрами сверхкритического парового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены на стенде, детально описанном в [19]. Основным элементом стенда является вертикально расположенный трубчатый реактор (внутренний диаметр 30 мм, длина 155 см), изготовленный из нержавеющей стали (рис. 1). Давление измеряли мембранными тензодатчиками 18. Нагрев реактора осуществляли четырьмя независимыми омическими нагревателями 13 и регули-

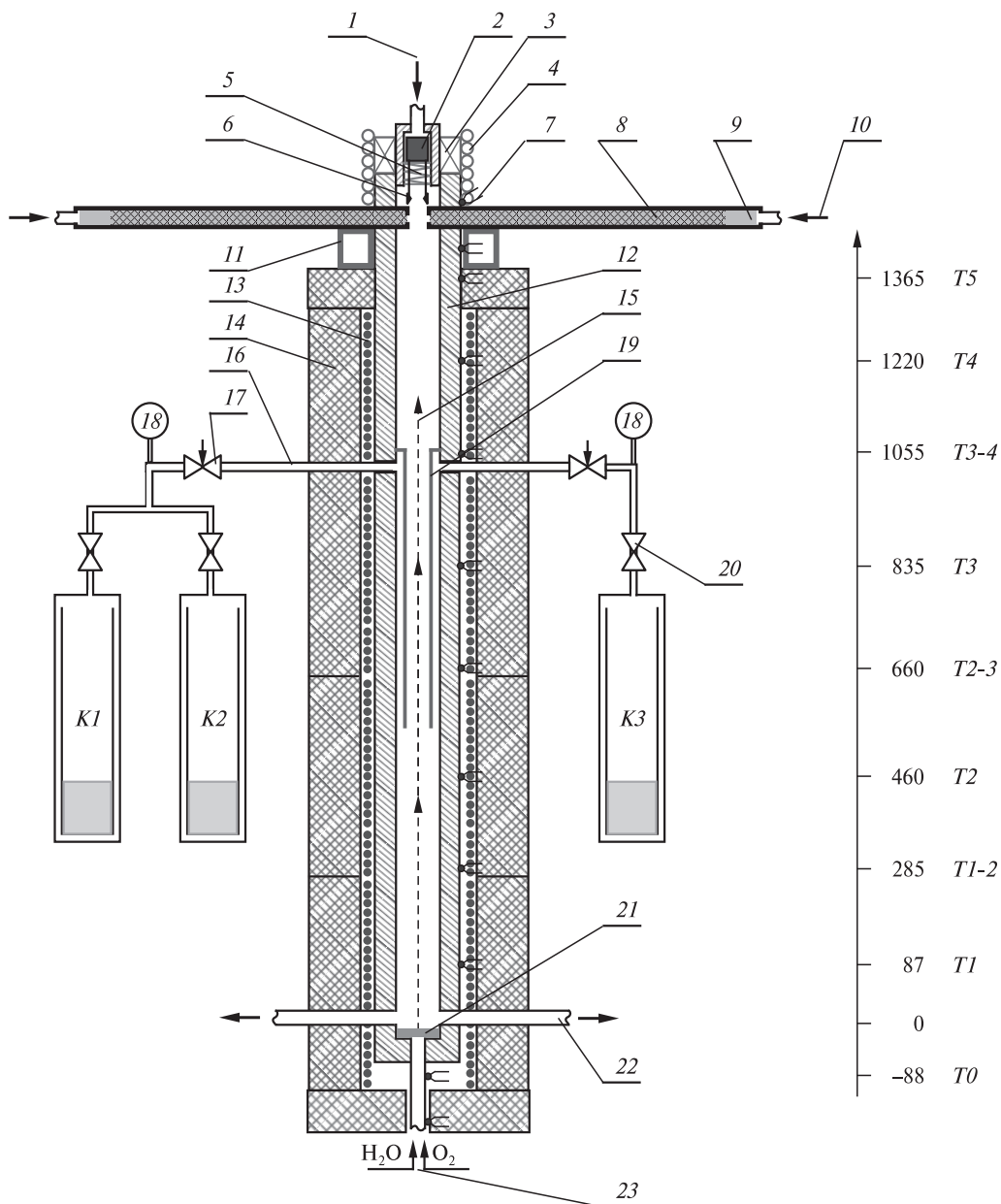


Рис. 1. Схема реактора:

1 — подача газа и/или воды; 2 — ферромагнитный сердечник; 3 — электромагнитная катушка; 4 — медная трубка для водяного охлаждения катушки и верхней части реактора; 5 — пружина; 6 — нож для сброса угля; 7 — термопара; 8 — два съемных топливных цилиндра; 9 — поршень; 10 — гидравлическая подача ВУС; 11 — рубашка водяного охлаждения верхней части реактора; 12 — корпус реактора; 13 — омический нагреватель; 14 — теплоизоляция; 15 — рассеиватель частиц угля; 16 — каналы стока реакционной смеси; 17 — дозирующий вентиль; 18 — мембранный тензодатчик; 19 — экранирующий цилиндр; 20 — вентиль; 21 — перегородка из пористой нержавеющей стали; 22 — каналы сброса твердого остатка конверсии; 23 — подача СКВ и O_2 ; шкала справа — обозначения термопар и высота их расположения (в мм — от перегородки из пористой нержавеющей стали); K1, K2, K3 — сменные коллекторы для сбора реакционной смеси

ровали с помощью многоканального термопрограмматора, управляемого соответственно четырьмя хромель-алюмелевыми термопарами T_1, T_2, T_3, T_4 . Контроль температуры дополнительно осуществляли термопарами $T_0, T_{1-2}, T_{2-3}, T_{3-4}, T_5$. Термопары $T_{1-2}, T_{2-3}, T_{3-4}$ установлены на стыке омических нагревателей. Кроме температуры, в экспериментах регистрировали мощности $P_1—P_4$, выделяемые каждым нагревателем для поддержания заданных значений температуры. При понижении температуры мощность нагревателей увеличивается, а при повышении выше заданной — нагреватель отключается. Термопрограмматор регулирует мощность омических нагревателей с учетом скорости изменения температуры термопар $T_1—T_4$. Величина мощности определяется, прежде всего, тепловыми потерями в результате теплообмена с окружающей средой. При горении, т. е. при появлении внутреннего источника тепла, мощность омических нагревателей снижается.

СКВ и O_2 с независимо измеряемыми расходами подавали в реактор через его нижний торец. СКВ перед смешением с кислородом нагревали в теплообменнике до заданной температуры.

В экспериментах использовали бурый уголь Канско-Ачинского угольного бассейна влажностью $W = 13,2\%$ и зольностью $A_0^d = 5,6\%$. Влажность и зольность определяли согласно ГОСТ 11022-95 и 27314-91 соответственно. Элементный состав ОМ угля соответствует брутто-формуле $CH_{0,96}N_{0,01}S_{0,002}O_{0,31}$. Уголь измельчали с помощью вибрационной конусной мельницы-дробилки, отбирали фракцию с размером частиц ≤ 315 мкм, из которой затем готовили водоугольную суспензию (ВУС), стабилизированную добавкой крахмала [19] в количестве 1 % масс. Массовая доля воды (с учетом влажности угля) в приготовленной ВУС составила 60,5 %.

Узел подачи топлива включает съемные цилиндры 8 длиной 60 см и внутренним диаметром 25 мм, расположенные в горизонтальной плоскости перпендикулярно оси реактора. Подача ВУС из цилиндров осуществляется гидравлически при движении разделительного поршня 9 под давлением воды. В зазоре между торцами топливных цилиндров вдоль оси реактора установлена рамка с ножами 6 для сброса топлива, поступающего из цилиндров. Ножи двигаются под действием электромагнита 3 и обеспечивают равномерное поступление ВУС в реактор. Перед выходом из реактора компоненты реакционной смеси стекают по цилиндрическому зазору между стенками реактора и экранирующего цилиндра 19 через каналы 16. Остаток угля оседает на пористой перегородке 21, установленной на дне реактора. Для распределения падающих частиц угля по сечению реактора, увеличения времени падения частиц и уменьшения термогравитационной конвекции СКВ в реакторе установлены конусные рассеиватели 15, навитые из медной проволоки.

Порядок запуска реактора следующий. Вначале реактор продувается азотом для удаления атмосферного кислорода, затем заполняется водой до уровня 135 см от дна реактора. Оставшийся объем реактора заполняется азотом до давления 1 МПа через верхний торец реактора. Азотная «подушка» предотвращает нагрев узла подачи ВУС выше 370 К. Затем реактор нагревается до заданных значений температуры. При нагреве реактора до 647 К давление азота поддерживается выше давления насыщенного пара воды, что предотвращает ее вскипание. Затем давление азота увеличивается до рабочего (30 МПа). При дальнейшем нагреве реактора давление поддерживается сбросом воды через каналы 16. Проведено два эксперимента, в которых реализованы различные условия конверсии угля во встречных потоках ВУС и СКВ: 1) без добавления и 2) при добавлении кислорода в количестве, обеспечивающем частичное и полное окисление угля.

Эксперимент 1 состоял из двух этапов. На I этапе, после стабилизации заданного распределения температуры от $T_1 = T_2 = 823$ К до $T_3 = 773$ и $T_4 = 673$ К, в реактор одновременно подали ВУС и СКВ с расходом соответственно $G_{CWS} = 11$ г/мин и $G_W = 5$ г/мин. При подаче реагентов давление в реакторе ($30,0 \pm 0,5$ МПа) поддерживали непрерывным стоком реакционной смеси через каналы 16 в предварительно вакуумированный коллектор K1 с помощью дозирующего вентиля 17. Подачу ВУС в реактор осуществляли в течение 27 мин (масса поданной ОМ составила $M_{OM} = 126,8$ г). После прекращения подачи ВУС сверхкритическую воду подавали в реактор еще 8 мин ($G_W = 10$ г/мин), что обеспечило удаление продуктов конверсии из слоя частиц угля, осевших на дне реактора. Через 35 мин после начала I этапа коллектор K1 заменили на предварительно вакуумированный коллектор K2. Второй этап начали с одновременной подачи ВУС и СКВ/О₂ флюида в реактор. ВУС подавали ($G_{CWS} = 10$ г/мин) в течение 23 мин (масса поданной ОМ составила $M_{OM} = 89,0$ г). СКВ подавали с расходом 10 г/мин, а кислород — первые 9 мин с расходом $G_{ox} = 1,76$ г/мин, затем из-за резкого увеличения температуры нижней части реактора (см. ниже) расход О₂ уменьшили до $G_{ox} = 1,00$ г/мин. Эксперимент завершили, прекратив подачу реагентов в реактор.

В эксперименте 2, после выхода на заданное распределение температуры от $T_1 = T_2 = 873$ К до $T_3 = 833$ и $T_4 = 673$ К, в реактор одновременно подали ВУС и СКВ/О₂ флюид. Подачу реагентов продолжали в течение 50 мин со следующими расходами: $G_W = 9,2$, $G_{CWS} = 2,5$ и $G_{ox} = 2,28$ г/мин. Величина G_{ox} соответствует 27 %-ному избытку кислорода от его стехиометрического количества, необходимого для полного сжигания ОМ ($G_{OM} = 0,93$ г/мин). За время эксперимента масса поданной ОМ составила $M_{OM} = 46,6$ г. Реакционная смесь собрана в коллектор K3. После окончания эксперимента зольный остаток угля извлекли из реактора через нижние каналы сброса 22 (рис. 1). По мере извлечения остаток разделили на 4 части, для каждой из которых провели технический и элементный анализ.

Элементный состав исходного угля, жидких продуктов и остатка конверсии определяли с помощью элементного анализатора Vario EL III. Содержание кислорода рассчитывали по разности между 100 %, содержанием минеральных компонентов (зольностью) и содержанием элементов С, Н, N и S. Усреднение проводили по 5 образцам. Результаты элементного анализа приведены в виде брутто-формул в таблице 1.

Состав летучих продуктов определили при помощи квадрупольного масс-спектрометра MS-7303 по методике [4]. Количество компонентов смеси рассчитали из известных величин объема форкамеры масс-спектрометра и измеренных величин давления газа и концентраций с помощью уравнения состояния идеального газа.

Таблица 1

Относительный выход и состав продуктов конверсии угля в СКВ и СКВ/О₂ флюиде (эксперимент 1)

Этап	Масса ОМ, г	Легучие горючие продукты		Жидкие продукты		Твердый остаток	
		Y_{VC} , % масс.	Брутто-формула	Y_L , % масс.	Брутто-формула	Y_R , % масс.	Брутто-формула
I	126,8	2,2	$CH_{2,52}N_{<0,01}S_{0,001}O_{0,33}$	5,2	$CH_{1,01}N_{0,01}S_{0,003}O_{0,17}$	86,8	$CH_{0,96}N_{0,01}S_{0,002}O_{0,28}$
II	215,8	10,2	$CH_{4,58}N_{<0,01}S_{0,003}O_{0,16}$	8,1	$CH_{1,04}N_{0,01}S_{0,003}O_{0,15}$	—	—

**Частичное и полное окисление бурого угля
в сверхкритическом водокислородном флюиде при встречной подаче реагентов**

Высшую теплоту сгорания угля рассчитали (без учета азота и серы из-за их малой концентрации) по эмпирической формуле [20]

$$\text{HHV (МДж/кг)} = 2,326 \cdot 10^{-3} \cdot (146,58 \cdot \text{C} + 568,78 \cdot \text{H} - 51,53 \cdot \text{O} - 6,58 \cdot A^d), \quad (2)$$

где С, Н и О — содержание (% масс.) элементов в сухом образце. Согласно [20] среднеквадратическое отклонение при определении величин HHV для 775 образцов углей с помощью формулы (2) составляет 0,3 МДж/кг.

Относительный выход j -го продукта рассчитали по формуле

$$Y_j = (m_j / M_{\text{OM}}) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где m_j — масса j -го продукта; M_{OM} — органическая масса, участвовавшая в образовании j -го продукта.

Степень превращения органической массы рассчитали по формуле

$$X = \left\{ \left[1 - (A^d_0 / A^d_R) \right] / \left[1 - (A^d_0 / 100 \%) \right] \right\} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где A^d_0 и A^d_R — зольность исходного угля и остатка конверсии соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ожижение, газификация и частичное окисление угля в СКВ и СКВ/O₂ флюидах

В таблицах 1 и 2 приведены данные о составе и выходе продуктов, собранных в коллекторы $K1$ (этап I) и $K2$ (этап II) в эксперименте 1. Продукты I этапа, полученные в течение 27 мин встречной подачи ВУС и СКВ, являются результатом конверсии ОМ в двух режимах: динамическом и статическом, протекание процесса в которых детально рассмотрено в [6, 16, 21]. Динамический режим характеризуется стоком продуктов вместе с СКВ из частиц угля под действием избыточного давления флюида в частицах, возникающего из-за увеличения температуры частиц при падении в реактор. Статический режим реализуется в условиях прокачки СКВ через слой осевших на дно реактора частиц угля. Из таблицы 1 видно, что на I этапе относительный выход жидких продуктов Y_L , рассчитанный по формуле (3), оказался выше, чем выход летучих горючих продуктов $Y_{\text{VС}}$. Атомное отношение Н/С в жидких продуктах оказалось близко к отношению Н/С в исходной ОМ, а в летучих горючих — в 2,6 раза выше. Атомные отношения О/С в жидких продуктах и остатке конверсии заметно уменьшились в сравнении с исходной ОМ, что является, прежде всего, результатом реакций декарбоксилирования, о чем свидетельствует высокий выход CO₂ (таблица 2, этап I). Отметим, что удаление нативного кислорода из ОМ углей в составе CO₂ при их конверсии в суб- и сверхкритической воде также наблюдалось в [1–4, 6, 16, 21].

Таблица 2

Выход газов (% масс.) при конверсии угля в СКВ и СКВ/O₂ флюиде (эксперимент 1)

Этап	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
I	0,05	1,00	5,86	0,56	0,11	0,02	0,02	0,06	0,05
II	0,82	2,18	24,96	4,67	0,33	<0,01	0,19	0,08	0,10

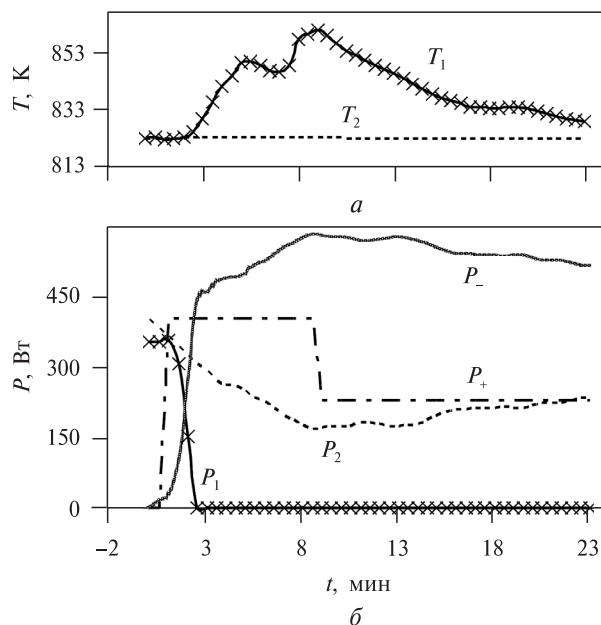


Рис. 2. Эксперимент 1; временные зависимости:

a — изменения температуры термопар T_1 и T_2 ; *б* — мощности нагревателей P_1 и P_2 нижних секций реактора, мощности P_+ , выделяемой при полном окислении части ОМ, и уменьшения мощности P_- нагревателей P_1 и P_2 из-за тепловыделения; время $t = 0$ соответствует началу подачи в реактор СКВ/ O_2 флюида

Из-за низкой температуры реактора вода лишь незначительно участвовала в окислительно-восстановительных реакциях, на что указывает малое количество H_2 и CO в продуктах конверсии (таблица 2). Исходя из этого, по балансу элементов рассчитана масса остатка I этапа конверсии (таблица 1), которая оказалась равной $M_{OM} = 110,1$ г. Полагая, что насыпная плотность этого остатка равна плотности исходного угля ($\rho_C = 0,66$ г/см³), оценена высота слоя остатка в реакторе, которая составила 24 см. Этот слой предотвращал попадание O_2 в верхнюю часть реактора.

Продукты II этапа конверсии, полученные в течение 23 мин встречной подачи ВУС и СКВ/ O_2 флюида, отличаются от продуктов I этапа (таблицы 1 и 2). Это вызвано, прежде всего, увеличением температуры реакционной смеси в нижней части реактора из-за горения топлива в СКВ/ O_2 флюиде (рис. 2*a*). Повышение температуры реакционной смеси могло ускорить протекание реакций парового риформинга и водяного газа [22]. Эти реакции, по-видимому, стали основным источником увеличения выхода H_2 и уменьшения массового отношения CO/H_2 от 20 до 2,66 (таблица 2) на II этапе конверсии. По сравнению с I этапом величины Y_{VC} и Y_L возросли соответственно в 4,6 и 1,5 раза, атомное отношение H/C в летучих горючих продуктах увеличилось в 1,8 раза, отношение O/C уменьшилось в 2,1 раза (таблица 1). Молекулярный кислород в продуктах не обнаружен.

На рис. 2*a* и 2*б* приведены соответственно временные зависимости изменения температуры термопар T_1 , T_2 и мощности нагревателей P_1 , P_2 . Видно, что вслед за подачей СКВ/ O_2 флюида температура T_1 начала увеличиваться и нагреватель P_1 отключился (мощность P_1 уменьшилась до нуля). Мощность расположенного выше

нагревателя P_2 также уменьшилась. Это означает, что вместе с подачей СКВ/ O_2 флюида в реактор появился внутренний источник тепловыделения — горение ОМ, начальной стадией которого, по-видимому, стало гомогенное горение растворенных в СКВ продуктов конверсии. На рис. 2б также приведены временные зависимости $P_+(t)$ и $P_-(t)$, характеризующие тепловыделение при горении ОМ. Зависимость $P_+(t)$ получена в предположении высокой скорости горения ОМ остатка угля, полученного на I этапе (таблица 1), при реакции



Исходя из уравнения (5) и количества поданного в реактор O_2 ($N_{ox} = 0,93$ моль) следует, что на II этапе конверсии сгорело 14,8 г ОМ остатка, а тепловыделение составило $Q_+ = HHV_R \cdot N_{ox} / 1,10 = 411$ кДж. Здесь величина HHV_R остатка ОМ, рассчитанная по формуле (2), равна 484,5 кДж/моль. Вид кривой $P_+(t)$ соответствует тому, что в первые 9 мин расход O_2 равен $G_{ox} = 1,76$ г/мин, а в последующие 14 мин — 1,00 г/мин.

Зависимость $P_+(t)$ рассчитана по формуле

$$P_-(t) = \sum P_{st,i} - \sum P_i(t), \quad (6)$$

где $P_{st,i}$ — стартовая мощность i -го нагревателя в момент начала подачи СКВ/ O_2 флюида; $P_i(t)$ — текущая мощность, выделяемая i -м нагревателем. В результате горения тепловыделение омических нагревателей на II этапе уменьшалось на величину

$$Q_- = \int_0^t P_-(t) dt \quad (7)$$

и за время $t = 23$ мин составило $Q_- = 685$ кДж. Рассчитанная величина Q_+ оказалась меньше экспериментально измеренной величины Q_- . Это означает, что в горении участвовало топливо с более высокой теплотворной способностью, чем указанное в реакции (5). Очевидно, что этим топливом были растворенные в СКВ летучие горючие и жидкие продукты конверсии, атомное отношение Н/С в которых выше, а отношение О/С ниже, чем в остатке конверсии (таблица 1), т. е. продукты с более высокой теплотворной способностью — см. формулу (2). Например, величина HHV для летучих горючих и жидких продуктов, образовавшихся на II этапе конверсии, равна соответственно 989 и 520 кДж/моль. Очевидно, что вклад этих продуктов в тепловыделение при горении в условиях данной работы определялся не только большей величиной HHV , но и более высокой скоростью гомогенного горения, чем гетерогенного горения остатка конверсии. В результате из-за более быстрого выгорания продуктов, обогащенных водородом, относительное содержание углерода в остатке увеличивается (уменьшается атомное отношение Н/С). Прямое подтверждение этому получено в эксперименте 2 (см. ниже), осуществленном при встречной подаче ВУС и СКВ/ O_2 флюида.

Полное сжигание угля в СКВ/ O_2 флюиде

На рис. 3 приведены временные зависимости изменения мощности нагревателей P_1 – P_3 в эксперименте 2. Видно, что из-за горения угля во встречном потоке СКВ/ O_2 флюида мощности нагревателей заметно уменьшились, особенно нагревателя P_1 . Это является очевидным следствием того, что тепловыделение

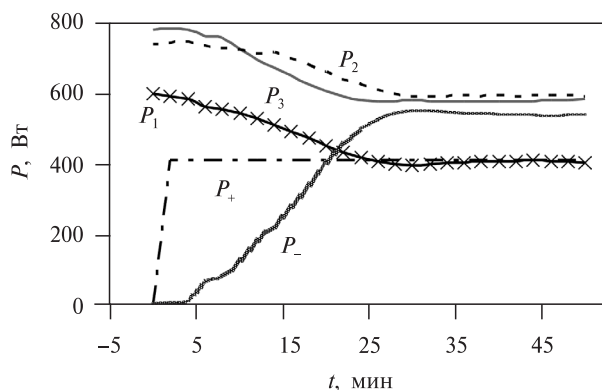


Рис. 3. Эксперимент 2; временные зависимости изменения мощности нагревателей секций реактора P_1 – P_3 , мощности P_+ , выделяемой при полном окислении ОМ кислородом, уменьшения мощности P_- нагревателей P_1 – P_3 из-за тепловыделения; время $t = 0$ соответствует началу подачи в реактор ВУС и СКВ/ O_2 флюида

при горении происходило во всем объеме реактора, т. е. в горении участвовали как продукты конверсии угля, так и твердые частицы, падающие и осевшие на дне реактора. Согласно результатам гранулометрического анализа [19] наиболее вероятный размер угольных частиц в использованной ВУС близок к 130 мкм. Исходя из оценки [21], скорость падения частиц такого размера в СКВ при 873 К составляет ~10 см/с. Следовательно, значительная часть ОМ угля окислялась за несколько секунд при падении частиц. Это согласуется с теоретическими оценками [15], где установлено, что при высоких концентрациях O_2 время полного СКВО угольной частицы сильно зависит от ее диаметра d (при $d = 1$ и 2 мм составляет соответственно 40 и 150 с) и слабо — от скорости движения относительно флюида.

Таблица 3

Состав продуктов при полном окислении бурого угля в СКВ/ O_2 флюиде (эксперимент 2)

Компонент	H_2O	CO_2	O_2	CO
Концентрация, % мол.	90,2	7,3	2,4	0,1

Таблица 4

Результаты анализа остатка конверсии, полученного в эксперименте 2; нумерация частей остатка — снизу вверх

Часть остатка	1	2	3	4
m_R, Γ	0,389	0,191	1,655	1,908
$A_R^d, \% \text{ масс.}$	81,6	81,4	79,6	51,1
C, % масс.	5,0	5,9	8,8	28,7
Атомное отношение Н/С	0,26	0,38	0,58	0,86
X, % масс.	98,7	98,6	98,5	94,3

В таблице 3 приведен состав продуктов, полученных при встречной подаче ВУС и СКВ/O₂ флюида в эксперименте 2. Видно, что произошло почти полное окисление ОМ: мольное отношение СО/СО₂ составило ~0,01. Данные о составе и количестве зольного остатка конверсии, извлеченного из реактора после завершения эксперимента 2, а также величины степени превращения ОМ, рассчитанные по формуле (4), приведены в таблице 4. Видно, что содержание углерода и атомное отношение Н/С в остатке увеличиваются при переходе от пробы 1, отобранной из нижней части остатка, к пробе 4, отобранной из верхней части. Изменение зольности и степени превращения ОМ в пробах имеет обратную зависимость. Достаточно высокое содержание углерода и низкое содержание золы в пробе 4 объясняются тем, что подачу ВУС и СКВ/O₂ флюида в реактор прекратили одновременно и осуществили сброс реакционной смеси в коллектор КЗ. Вероятно, эта часть остатка конверсии не успела полностью прореагировать с О₂. Из приведенных данных следует, что в эксперименте достигнуты высокие степени превращения ОМ, величины X находятся на уровне 98,5—98,7 % масс., т. е. произошло почти полное выгорание углерода.

Исходя из данных о количестве и составе ОМ исходного угля ($M_{\text{ОМ}} = 46,6$ г), твердого остатка и продуктов окисления в эксперименте 2, а также брутто-реакции процесса, записанной в следующем виде:



следует, что тепловыделение при окислении ОМ угля составило $Q_+ = 1208$ кДж. Здесь величина Q_+ рассчитана исходя из данных о высшей теплоте сгорания исходной ОМ (478,7 кДж/моль) и остатка ОМ (467,7 кДж/моль), определенных по формуле (2), и теплоте сгорания СО (283,0 кДж/моль) [20].

В отличие от эксперимента 1 (этап II), в эксперименте 2 величина Q_+ оказалась на 94 кДж больше величины Q_- , рассчитанной по формуле (7). Это объясняется тем, что в эксперименте 2 гомогенное и гетерогенное горение не было локализовано в слое остатка угля, а протекало во всем объеме реактора. В результате объемное горение усилило конвективный отвод тепла через верхнюю часть реактора.

Исходя из величины Q_+ , объема зоны горения ($V \approx 400$ см³) и времени сжигания топлива ($t = 3000$ с) в эксперименте 2, можно оценить величину теплового напряжения топочного пространства:

$$E = Q_+/t \cdot V \approx 1,0 \text{ МВт/м}^3.$$

Таким образом, даже при четырехкратном уменьшении расхода топлива в эксперименте 2 по сравнению с экспериментом 1 величина E оказалась сравнима с величинами теплового напряжения, реализуемого при наиболее эффективном — пылевом способе сжигания угля [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые реализованы сопряженные процессы термолитиза и горения бурого угля в потоке СКВ/O₂ флюида в режиме непрерывной встречной подачи реагентов в реактор. Показано, что сжигание части угля (при недостатке О₂) увеличивает выход и улучшает качественный состав продуктов (таблица 1). При этом тепловые затраты на реализацию процесса от внешних источников частично или полностью компенсируются тепловыделением при горении топли-

ва в СКВ/O₂ флюиде (рис. 2 и 3). Полное сжигание бурого угля в СКВ/O₂ флюиде (в избытке O₂) показывает возможность генерации теплоносителя со сверхкритическими параметрами в реакторе, объединяющем в себе функции котла и топочного устройства. Образующиеся при горении диоксид углерода и вода становятся частью рабочего тела. Этим, а также уменьшением тепловых потерь и металлоемкости конструкции обеспечивается энергетическая эффективность рассмотренного процесса. Полученная в данной работе величина теплового напряжения топочного пространства (~1,0 МВт/м³) сравнима с величинами, реализуемыми при наиболее эффективном — пылевом способе сжигания угля [23]. Близкий к нулю недожог топлива (таблица 4) свидетельствует о высокой скорости окисления, достаточной, чтобы обеспечить практически полное выгорание углерода даже при увеличении расхода реагентов. Согласно полученным результатам при увеличении расхода топлива и окислителя тепловое напряжение может быть увеличено и это не приведет к перегреву реактора (рис. 3).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 3060.
2. Sakaguchi M., Laursen K., Nakagawa H., Miura K. Fuel Proc. Technol. 2008. Vol. 89. P. 391.
3. Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. Energy Fuels. 2009. Vol. 23. P. 4533.
4. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширицев В.А. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 4. С. 60.
5. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Федорова Н.И. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 1. С. 12.
6. Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 70.
7. Li Y., Guo L., Zhang X., Jin H., Lu Y. Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 3016.
8. Wang S., Guo Y., Wang L., Wang Y., Xu D., Ma H. Fuel Proc. Technol. 2011. Vol. 92. P. 291.
9. Аметистов Е.В. Основы современной энергетики. М.: Изд-во МЭИ, 2004.
10. Miller B.G. Clean Coal Engineering Technology. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2010.
11. Zhang D. Ultra-Supercritical Coal Power Plants. Materials, Technologies and Optimization. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
12. Reddy P.J. Clean Coal Technologies for Power Generation. London, UK: Taylor & Francis, 2014.
13. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 20. С. 7.
14. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. № 4. С. 83.
15. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. ФГВ. 2008. Т. 44. № 2. С. 23.
16. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Dubov D.Y., Psarov S.A., Sokol M.Y. Energy. 2011. Vol. 36. P. 1948.
17. Bermejo M.D., Cocero M.J., Fernandez-Polanco F. Fuel. 2004. Vol. 83. P. 195.
18. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 2003.
19. Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Dubov D.Y., Fedyaeva O.N. J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 107. P. 707.
20. Perry's Chemical Engineers' Handbook / Ed. by R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997. P. 2340.
21. Востриков А.А., Федяева О.Н., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я. ХТТ. 2007. № 5. С. 26.
22. Higman C., Tam S. Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 1673.
23. Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. М.: Энергия, 1976.

**PARTIAL AND COMPLETE OXIDATION OF BROWN COAL
IN A SUPERCRITICAL WATER-OXYGEN FLUID AT COUNTER FLOW
SUPPLY OF REACTANTS**

^{1, 2}A.A. Vostrikov, ^{1, 2}D.Yu. Dubov, ¹M.Ya. Sokol, ¹O.N. Fedyaeva

¹*Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

The oxidation of brown coal continuously supplied as a coal-water slurry into a counter flow of supercritical water-oxygen fluid at 30 MPa and the temperature difference in the reactor along its axis (673—873 K) is studied. If a part of coal is burnt in the conditions of O₂ deficiency, the yield of products enriched with hydrogen is increased at the expense of the producing heat of oxidation reactions. In excess of O₂ the complete oxidation of coal occurs; in this case the heat generation per unit volume of furnace space about 1.0 MW/m³ is reached. It is shown that the heat expenditures from external sources required to carry out the process can be partially or completely compensated by the heat generated during homogeneous and heterogeneous combustion coupled with the coal pyrolysis.

Key words: brown coal, coal-water slurry, supercritical water-oxygen fluid, combustion, gasification.
