
УДК 662.74

КОНВЕРСИЯ БУРОГО УГЛЯ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ СБРОСЕ ДАВЛЕНИЯ

**¹О. Н. Федяева*, ¹А. А. Востриков, ¹А. В. Шишкин, ¹М. Я. Сокол,
²Л. С. Борисова, ²В. А. Каширцев**

¹Учреждение Российской академии наук Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе
СО РАН, Новосибирск, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А. А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия

*fedyaea@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.02.2011 г.

Исследована конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде в режиме ее периодического напуска-сброса при температуре 310÷460 °C и давлении до 30 МПа. Получены зависимости степени превращения органической массы угля (ОМУ), выхода летучих и конденсированных продуктов от температуры. Температурная зависимость выхода конденсированных веществ имеет максимум при 370 °C. С повышением температуры в конденсированных продуктах увеличивается доля высокомолекулярных соединений. Интегральная конверсия ОМУ при нагревании до 460 °C в конденсированные и летучие вещества составила соответственно 8,6 и 31,4 %. Из результатов масс-спектрометрического анализа летучих продуктов, элементного анализа исходного угля, твердого углеродистого остатка конверсии и конденсированных продуктов следует, что из ОМУ удаляется 82,3 % кислорода и 74,7 % серы. Основными продуктами превращения кислород- и серосодержащих групп являются CO₂ и H₂S.

Ключевые слова: сверхкритическая вода, бурый уголь, конверсия, удаление серы и кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большие запасы и достаточно широкое распространение бурых углей, их вовлечение в топливную энергетику незначительно. Это обусловлено их низкой теплотворной способностью (20÷25 МДж/кг [1]) из-за высокого содержания влаги (до 60 %) и кислорода (до 29 % от органической массы) [2]. Высокое содержание кислорода в органической массе углей также определяет склонность бурых углей к самовозгоранию и особые требования к их хранению и транспортировке. Одним из способов улучшения качества (облагораживания) бурых углей может стать их обработка водой при суб- и сверхкритических параметрах состояния (параметры критической точки 374 °C, 22,1 МПа). При этом основная масса химически связанного кислорода удаляется в составе CO₂ и, как следствие, уменьшается гидрофильтность угля и увеличивается теплота сгорания. Кроме этого, бурые угли вследствие достаточно высокого атомного отношения H/C = 0,8÷1,1 рассматриваются в качестве сырья для получения жидкого и газового топлива [1, 3, 4].

Такая возможность связана с тем, что жидкие и газообразные продукты конверсии обогащаются водородом за счет уменьшения отношения H/C в твердом остатке конверсии.

Проведенные к настоящему времени исследования гидротермальной конверсии бурых углей в целом показали перспективность использования суб- и сверхкритической воды. Однако оказалось, что степень превращения зависит не только от состава угля, но и от способа реализации процесса. Так, в [5] при гидротермальной обработке бурого угля ($H/C = 0,77$; $O/C = 0,31$) в автоклаве при 350°C и 18 МПа в течение 180 мин получено увеличение высшей теплоты сгорания (HCV) угля с 25,0 до 33,1 МДж/кг только из-за снижения содержания кислорода в ОМУ. В [6, 7] в проточном режиме при 350°C и 18 МПа в течение 90 мин проведена гидротермальная обработка бурых углей различных месторождений, а также торфа и древесных опилок влажностью $6,8 \div 57,8 \%$ с содержанием в ОМУ углерода $51,4 \div 69,6 \%$, водорода $4,2 \div 7,7 \%$, кислорода $20,7 \div 47,1 \%$. После обработки элементный состав твердого остатка этих топлив оказался приблизительно одинаковым: $[C] \geq 71 \%$, $[O] \leq 23 \%$, атомное отношение $H/C \approx 0,69$, а $HCV \approx 30 \text{ МДж/кг}$.

При алкилировании битуминозного угля ($H/C = 0,92$), обработанного потоком водяного пара при 340°C и 5 МПа в течение 15 мин, в [8] обнаружено двукратное увеличение содержания OH-групп (по отношению к числу атомов углерода) и уменьшение содержания в ОМУ кислорода с 12,84 до 9,20 %. Авторы [8] объяснили это гидролизом C—O—C связей и присоединением гидроксильных групп преимущественно к ароматическим фрагментам ОМУ. В [9] на основании результатов гидротермальной обработки угля ($H/C = 0,72$; $O/C = 0,14$) в автоклаве при $150 \div 350^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин сделан вывод о том, что реакции пиролиза и гидролиза ОМУ приводят к разрушению эфирных связей, отрыву алифатических заместителей и перераспределению межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий в макромолекулярной матрице. При этом в [9] обнаружено, что в диапазоне $250 \div 300^{\circ}\text{C}$ вследствие реакции радикальных фрагментов с радикалами H^{\cdot} и OH^{\cdot} , источником которых являются молекулы H_2O , происходит насыщение ОМУ водородом. Это способствует повышению конверсии угля в жидкие продукты. В [10, 11] установлено, что повышение температуры гидротермальной обработки угля выше 250°C приводит к уменьшению выхода жидких смолистых компонентов при последующем сухом пиролизе вследствие уменьшения количества слабых ковалентных связей и укрупнения ароматических кластеров в макромолекулярной матрице ОМУ.

В [12] при исследовании конверсии бурого угля ($H/C = 0,96$; $O/C = 0,25$) при $350 \div 550^{\circ}\text{C}$, плотности воды $0 \div 0,21 \text{ г/см}^3$ в автоклаве в течение 60 мин сделан вывод о том, что вода промотирует удаление летучих компонентов из угля. При повышении температуры и давления от $350^{\circ}\text{C}/16 \text{ МПа}$ до $400^{\circ}\text{C}/24 \text{ МПа}$ конверсия ОМУ увеличилась с 28 до 47 %, а при $550^{\circ}\text{C}/40 \text{ МПа}$ достигла 55 %. При этом выход жидких продуктов не превышал 6 %. Близкие результаты получены в [13] при конверсии бурого угля ($H/C = 0,95$; $O/C = 0,23$) в условиях, аналогичных [12].

Авторы [14] исследовали влияние давления и температуры на скорость и состав продуктов конверсии слабо восстановленного ($H/C = 0,63$; $O/C = 0,14$) и восстановленного ($H/C = 0,78$; $O/C = 0,11$) углей при 20, 25 и 30 МПа в жидкой воде и флюиде при нагревании со скоростью $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 500°C и расходе воды $6,5 \text{ г/мин}$ (навеска угля $\sim 25 \text{ г}$). Обнаружено, что с увеличением давления растет выход газов (основные компоненты CO_2 , CH_4 и H_2) и выход экстракта (в терминологии авторов [14], т. е. суммарный выход масел, смол, асфальтенов и преасфальтенов), доля преасфальтенов в экстракте и удельная поверхность остатка угля.

При 30 МПа для восстановленного угля, в отличие от слабо восстановленного, процесс характеризуется большей степенью превращения ОМУ (27,0 против 24,9 %), меньшим выходом газов (5,7 против 8,6 %), большей долей асфальтенов в составе экстракта (57,8 против 34,8 %) и меньшей удельной поверхностью остатка угля (48,3 против 190,5 м²/г).

Ранее нами в [15] исследована конверсия бурого угля (Н/C = 0,83; О/C = 0,21) в сверхкритической воде при 30 МПа в режиме непрерывной подачи водоугольной суспензии в трубчатый реактор. Установлено, что с повышением температуры от 400 до 760 °C степень превращения ОМУ увеличивалась с 48 до 63 %, а выход конденсированных продуктов составил соответственно 33,9 и 18,2 %. Конверсия ОМУ протекала за время падения частиц угля (примерно 10 с) на дно реактора в жидкую воду (300 °C). Высокие показатели конверсии объясняются непрерывным стоком веществ из частиц угля под действием избыточного давления флюида, возникающего из-за непрерывного увеличения температуры. Высокий выход конденсированных продуктов является следствием их слабой деструкции из-за короткого времени пребывания в реакторе (< 2 мин при 400 °C).

В данной работе рассмотрен другой способ создания принудительного стока продуктов конверсии из частиц угля. Эффект гидрагазодинамической эжекции компонентов ОМУ был реализован периодическим заполнением реактора с углем водой в виде пара (ниже 374 °C) или сверхкритического (СК) флюида до определенного давления и последующим сбросом реакционной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был бурый уголь Якутского угольного бассейна (Жигансское месторождение) с размером частиц 315÷350 мкм. Характеристики образца: влажность W , зольность сухой массы A^d , элементный состав в расчете на сухую беззолюю массу (daf-dry ash-free) и рассчитанная по элементному составу брутто-формула ОМУ приведены в таблице 1. Технический анализ — определение зольности и влажности — проводили согласно ГОСТ 11022-95 и ГОСТ 27314-91 соответственно. Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL III. Содержание кислорода определяли по разности между 100 % и содержанием элементов С, Н, Н, S. Точность определения весового содержания каждого из элементов составляет 0,1 % абс., что в пересчете на стехиометрический коэффициент для

Таблица 1

Результаты технического и элементного анализа исходного угля и остатка после конверсии (уголь последовательно обработан сначала водяным паром, а затем СК водой)

Образец	Масса, г	Технический анализ*		Элементный состав, % daf					Брутто-формула
		W, %	A^d , %	С	Н	Н	S	О	
Исходный уголь	124,25	8,4	12,5	70,22	4,69	0,78	0,39	23,92	$\text{CH}_{0,80}\text{N}_{0,01}\text{S}_{0,002}\text{O}_{0,25}$
Твердый остаток конверсии	69,07	0,3	19,2	86,87	4,84	0,90	0,17	7,22	$\text{CH}_{0,67}\text{N}_{0,01}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,06}$

* W — влажность; A^d — зольность сухой массы.

серы дает относительное содержание (атомные отношения в брутто-формуле) не менее 0,001. Для остальных — более легких — элементов эта величина в соответствии с атомарным весом выше, поэтому мы округлили их доли в брутто-формуле (см. таблицу 1) до второго знака. Усреднение проведено по 5 образцам.

Термический анализ образца угля проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 в потоке гелия ($10 \text{ см}^3/\text{мин}$): масса образца 20 мг, тигель — платиновый, нагрев до 850°C со скоростью 10 град/мин.

Схема экспериментальной установки, использованной для конверсии бурого угля, показана на рис. 1. Основным элементом установки является трубчатый реактор (внутренний диаметр 24 мм, длина 700 мм), изготовленный из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Реактор оборудован системами измерения расхода воды, отбора проб реакционной смеси, компьютерной регистрации давления и температуры. Нагрев реактора осуществляли омическими нагревателями закрытого типа и регулировали с помощью программатора температуры. Температуру измеряли хромель-алюмелевыми термопарами с точностью не ниже $0,1^\circ\text{C}$. Давление измеряли мембранными тензодатчиками с точностью 0,25 % от измеряемой величины.

Истекающие из реактора продукты через регулировочный игольчатый вентиль попадали в съемный пробоотборник (объем $\sim 0,5 \text{ л}$), охлаждаемый водой, в котором слаболетучие вещества конденсировались, а летучие продукты перетекали в коллектор известного объема ($\sim 3,2 \text{ л}$). Состав летучих продуктов измеряли при помощи установленного в вакуумной камере квадрупольного масс-спектрометра MC-7303. Для анализа часть газа отбиралась из коллектора в форкамеру, откуда через капилляр газ истекал в открытый ионный источник масс-спектрометра. Идентификацию веществ и вычисление их относительной концентрации осуществляли с помощью общепринятых подходов анализа масс-спектров. Для этого решали систему линейных уравнений

$$I_j = \sum_i n_i \sigma_{ij},$$

где I — ток ионов с массовым числом j , зафиксированный в масс-спектре; n_i — концентрация i -го вещества; σ_{ij} — парциальное сечение диссоциативной ионизации

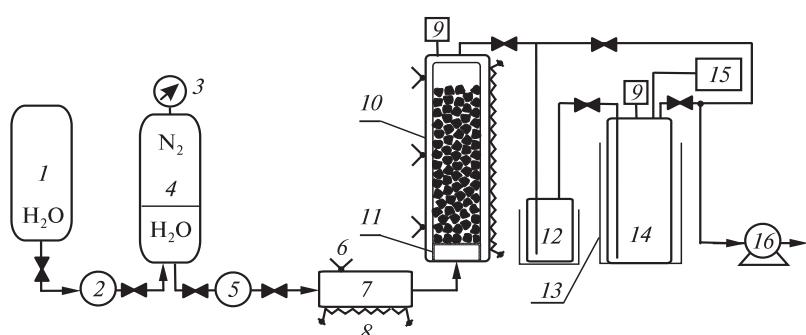


Рис. 1. Схема экспериментального стенда:

1 — емкость с дистиллированной водой; 2 — плунжерный насос высокого давления НДР-400 (40 МПа); 3 — манометр; 4 — демпферная емкость; 5 — расходомер; 6 — термопары; 7 — теплообменник; 8 — нагревательные элементы; 9 — мембранные датчики давления; 10 — реактор; 11 — перегородка из пористой нержавеющей стали; 12 — пробоотборник для сбора конденсированных продуктов; 13 — терmostаты; 14 — коллектор для сбора газообразных продуктов; 15 — вакуумный блок масс-спектрометрической диагностики; 16 — форвакуумный насос

ции i -го вещества, приводящей к образованию иона с массовым числом j . Если система линейных уравнений оказывалась переопределенной, то концентрацию отдельных веществ рассчитывали методом наименьших квадратов, т. е. минимизировали функцию

$$F(n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i (I_j - \sum_i n_i \sigma_{ij})^2.$$

При наличии в смеси летучих продуктов групп веществ, имеющих близкие масс-спектры, например, изомеров, идентифицировалась группа в целом, а парциальные сечения σ_{ij} усреднялись по составу группы. Парциальные сечения σ_{ij} определяли с помощью масс-спектров индивидуальных веществ и их полных сечений ионизации, представленных в [16], по формуле

$$\sigma_{ij} = \sigma_i (I_j / \sum_j I_j).$$

Сравнительный анализ масс-спектров широкого набора веществ, представленных в [16] и полученных с помощью масс-спектрометра МС-7303, показал, что расхождение в ионных токах диссоциативной ионизации не превышает 2 %. Зная объем коллектора, давление газа и относительное содержание индивидуальных веществ, используя уравнение состояния идеального газа, определяли количество каждого из веществ, собранных в коллекторе. Для повышения точности измерений также учитывали остаточное количество газа в соединительных магистралях.

Перед экспериментом известное количество угля (таблица 1) засыпали в цилиндрическую гильзу (внешний диаметр 22 мм), открытый торец которой закрывали перегородкой (рис. 1), изготовленной из пористой нержавеющей стали. Эта перегородка обеспечивала сток продуктов конверсии через нижний торец гильзы из реактора и предотвращала вынос угля. В начале эксперимента высота столба частиц угля в гильзе составляла приблизительно 550 мм, а свободная от угля часть гильзы до верхнего закрытого торца — 110 мм. При сбросе давления из реактора сначала выходила чистая вода, занимающая объем между стенками реактора и гильзы, а затем растворенные в воде продукты конверсии угля. Заметим, что при таком маршруте движения продуктов конверсии время их пребывания в реакторе было максимальным, а следовательно, максимальной была и степень их деструкции. Это предотвращало закупорку магистралей стока реагентов в пробоотборник, что является важным фактором при небольших расходах реагентов в лабораторных экспериментах. В установках, где проходные сечения магистралей сброса на порядки больше, сброс продуктов по кратчайшему маршруту (через верхний торец гильзы) может оказаться предпочтительнее для увеличения выхода жидких продуктов конверсии угля.

После герметизации реактора с углем все объемы, в которых находился воздух, вакуумировали при помощи форвакуумного насоса. Это исключало участие атмосферного кислорода в окислении угля и упрощало идентификацию веществ при масс-спектрометрическом анализе летучих продуктов конверсии. После вакуумирования реактор равномерно (со скоростью 5 град/мин) нагревали до 300 °C, выдерживали при этой температуре еще 10 мин и сбрасывали продукты пиролиза в коллектор. Затем в течение 10 мин проводили масс-спектрометрический анализ продуктов сухого пиролиза и нагревали реактор до 310 °C. После этого напускали водяной пар из теплообменника в реактор до давления 9,4 МПа. Отметим, что давление насыщенного пара воды при 310 °C равно 9,86 МПа [17].

Порядок напуска воды в реактор был следующим. Вода под давлением, создаваемым плунжерным насосом (рис. 1), подавалась в теплообменник, где нагрева-

лась до рабочей температуры, и поступала в реактор. Заполнение реактора водой в виде пара или СК флюида продолжалось до достижения рабочего давления. Время заполнения реактора водой составляло $5,0 \pm 0,5$ мин, время нахождения воды в реакторе при заданном давлении — 10 ± 1 мин, время сброса давления до величины $< 0,02$ МПа составляло $5,0 \pm 0,5$ мин. При каждой температуре осуществляли от 3 до 7 циклов напуска воды и сброса реакционной смеси. После сброса реакционной смеси одновременно с напуском новой порции воды осуществляли масс-спектрометрический анализ летучих продуктов и последующее вакуумирование коллектора. После завершения заданного цикла напусков-сбросов реактор равномерно (со скоростью 2 град/мин) нагревали до следующего значения температуры. В течение этого времени осуществляли анализ летучих продуктов последнего сброса, замену пробоотборника, вакуумировали систему. Описанный порядок проведения эксперимента представлен на рис. 2 в виде временной зависимости изменения температуры и давления, где точками обозначено количество циклов напуска-сброса N , а цифрами — давление в реакторе после напуска воды.

Концентрирование конденсированных продуктов конверсии из воды осуществляли последовательной экстракцией этилацетатом (EA) и гексаном (HEX) и последующим выпариванием растворителей. Затем конденсированные вещества фракционировали на масла, смолы, асфальтены и преасфальтены, используя методики, описанные в [18]. Для этого продукты заливали 20-кратным по массе избыtkом бензола и экстрагировали в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа при температуре кипения бензола. После экстракции содержимое колбы фильтровали, а остаток (преасфальтены) на фильтре промывали горячим бензоловым. Из жидкой фракции после отгонки бензола асфальтены осаждали 20-кратным по массе количеством гексана. Растворимую в гексане часть жидких продуктов разделяли на масла (элюируемые гексаном) и смолы (последовательно элюируемые бензолом и смесью равных объемов спирта и бензола) жидкостной хроматографией на силикагеле.

ИК спектры конденсированных продуктов конверсии регистрировали на Фурье-спектрометре Инфраплюм-ФТ-801.

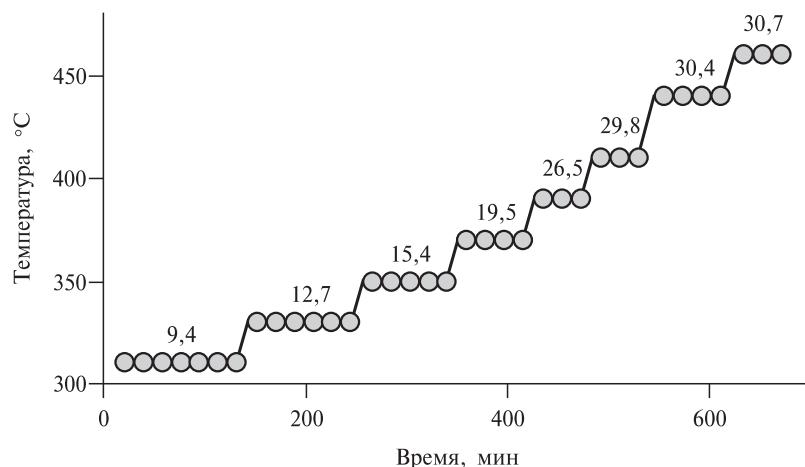


Рис. 2. Схема эксперимента: точками обозначены время и температура напуска-сброса реакционной смеси при конверсии угля в воде в виде пара и СК флюида, цифрами — давление (МПа) в реакторе после напуска воды

Степени превращения ОМУ в целом и по отдельным компонентам α_X рассчитывали, основываясь на результатах весовых измерений, технического и элементного анализа по формуле

$$\alpha_X = (m_X^0 - m_X) \cdot 100 \% / m_X^0, \quad (1)$$

где m_X^0 и m_X — масса ОМУ или отдельных его компонентов до и после опыта соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены температурные зависимости степени превращения ОМУ: кривая 1 описывает α^* при сухом пиролизе в потоке гелия, кривые 2 и 3 — конверсию в воде. Кривая 2 характеризует полную конверсию ОМУ в конденсированные (α_L) и летучие (α_g) продукты, а кривая 3 — только в летучие продукты. При расчете величин $\alpha_L + \alpha_g$ и α_g учитывали потерю ОМУ за время нагрева угля до 300 °C без воды (треугольник на рис. 3). Видно, что конверсия ОМУ в воде протекает более эффективно. Высокие значения $\alpha_L + \alpha_g$ в сравнении с α^* могут быть следствием участия воды в деструкции макромолекулярной матрицы ОМУ, а также в растворении водой и эжекции из частиц угля высокомолекулярных компонентов ОМУ. Сток смолистых веществ из частиц и вынос из массива угля предотвратил агломерацию (слипание) частиц угля в реакторе при дальнейшем увеличении температуры: уголь сохранял пористость и проницаемость для флюида воды вплоть до конца эксперимента.

В таблице 2 приведены степени превращения ОМУ, рассчитанные по выходу CO₂ (α_{CO_2}), летучих горючих ($\alpha_{g,c}$) и конденсированных (α_L^{HEX} и α_L^{EA}) веществ, а также брутто-формулы указанных веществ, рассчитанные по результатам масс-спектрометрических измерений (таблица 3) и элементного анализа. Видно, что при 350–390 °C наблюдается максимальный выход конденсированных веществ, то есть этот температурный интервал можно рассматривать как оптимальный для получения жидкого топлива из бурого угля.

При увеличении температуры атомное отношение O/C в конденсированных продуктах практически не изменяется, а в летучих горючих веществах в диапазоне 310–390 °C уменьшается и остается постоянным при 390–460 °C. Такое поведение отношения O/C в конденсированных продуктах, по-видимому, вызвано стабили-

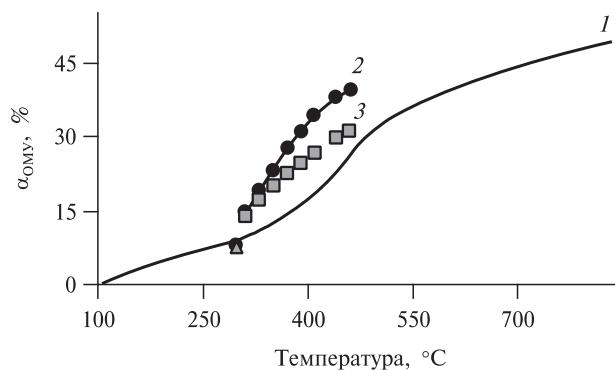


Рис. 3. Температурные зависимости степени превращения ОМУ при пиролизе в среде гелия (1), в воде в виде пара и СК флюида, рассчитанные по конденсированным и летучим продуктам (2) и только по летучим продуктам (3)

Конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде при периодическом сбросе давления

Таблица 2

Брутто-формулы и выход (%) от ОМУ) летучих и конденсированных продуктов конверсии

Температура обработки, °C	Летучие			Конденсированные	
	α_{CO_2}	$\alpha_{g,c}$	брутто-формула	α_L^{EA}	EA — экстрагировано этиланегатом брутто-формула
≤ 300	7,68	0,08	$\text{CH}_{1,26}\text{O}_{0,44}$	—	—
310	5,55	0,42	$\text{CH}_{1,62}\text{N}_{0,041}\text{S}_{0,023}\text{O}_{0,17}$	0,85	$\text{CH}_{1,41}\text{N}_{0,006}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,10}$
330	3,16	0,46	$\text{CH}_{1,79}\text{N}_{0,032}\text{S}_{0,038}\text{O}_{0,14}$	0,84	$\text{CH}_{1,32}\text{N}_{0,008}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,10}$
350	2,14	0,43	$\text{CH}_{1,99}\text{N}_{0,058}\text{S}_{0,037}\text{O}_{0,09}$	1,61	$\text{CH}_{1,33}\text{N}_{0,013}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,10}$
370	1,89	0,80	$\text{CH}_{2,08}\text{N}_{0,056}\text{S}_{0,030}\text{O}_{0,08}$	1,73	$\text{CH}_{1,34}\text{N}_{0,014}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,10}$
390	1,25	0,77	$\text{CH}_{2,10}\text{N}_{0,057}\text{S}_{0,026}\text{O}_{0,07}$	1,03	$\text{CH}_{1,28}\text{N}_{0,012}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,07}$
410	1,21	0,96	$\text{CH}_{2,24}\text{N}_{0,045}\text{S}_{0,021}\text{O}_{0,07}$	1,28	$\text{CH}_{1,20}\text{N}_{0,016}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,08}$
440	1,50	1,47	$\text{CH}_{2,56}\text{N}_{0,031}\text{S}_{0,015}\text{O}_{0,07}$	0,71	$\text{CH}_{1,06}\text{N}_{0,019}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,09}$
460	0,82	0,73	$\text{CH}_{3,00}\text{N}_{0,012}\text{S}_{0,012}\text{O}_{0,07}$	0,27	$\text{CH}_{0,93}\text{N}_{0,017}\text{S}_{0,001}\text{O}_{0,09}$

Таблица 3

Выход летучих продуктов в расчете на один сброс при заданном значении температуры, ммоль

Температура, °C	≤ 300*	310	330	350	370	390	410	440	460
ρ_w , ммоль/см ³	—	2,783	4,160	5,145	7,321	18,13	13,60	9,165	8,035
N	1	7	6	5	4	3	3	4	3
Неорганические вещества									
CO	1,061	0,094	0,129	0,145	0,241	0,442	0,801	0,963	0,751
CO ₂	173,8	17,96	11,93	9,711	10,68	9,467	9,131	8,475	6,160

Окончание таблицы 3

Температура, °C		$\leq 300^*$		310	330	350	370	390	410	440	460
ρ_w , ммоль/см ³	—	2,783	4,160	5,145	7,321	18,13	13,60	9,165	8,035		
N	1	7	6	5	4	3	3	4	4	3	
H_2	—	0,017	0,029	0,055	0,096	0,138	0,236	0,534	0,666		
H_2S	—	0,078	0,165	0,182	0,262	0,249	0,256	0,229	0,174		
Предельные углеводороды											
CH_4	—	0,163	0,276	0,413	0,917	1,264	2,480	5,671	6,862		
C_2H_6	—	0,007	0,043	0,098	0,254	0,413	0,764	1,492	1,179		
C_3H_8	—	0,045	0,083	0,049	0,269	0,415	0,621	0,606	0,181		
C_4H_{10}	—	—	—	0,282	0,312	0,241	0,007	0,150	0,089		
C_5H_{12}	—	—	0,064	0,035	0,158	0,297	0,564	0,360	0,017		
C_5H_8	—	0,045	0,065	0,078	0,107	0,097	0,082	0,032	0,001		
Непредельные углеводороды											
C_4H_8	0,245	0,092	0,092	0,013	0,110	0,185	0,359	0,192	0,020		
C_6H_8	—	0,016	0,017	0,019	0,022	0,025	0,020	0,017	0,002		
C_7H_{12}	—	0,038	0,054	0,056	0,074	0,062	0,042	0,016	0,007		
Ароматические углеводороды											
C_6H_6	—	0,010	0,010	0,007	0,012	0,029	0,041	0,058	0,045		
C_7H_8	—	0,037	0,036	0,041	0,086	0,135	0,175	0,232	0,178		
C_8H_{10}	0,105	0,032	0,027	0,028	0,060	0,082	0,088	0,154	0,118		

Конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде при периодическом сбросе давления

Температура, °C		$\leq 300^*$		310		330		350		370		390		410		440		460	
ρ_w , ММОЛЬ/см ³	—	—	2,783	4,160	5,145	7,321	18,13	13,60	9,165	8,035	—	—	—	—	0,064	0,131	0,131		
<i>N</i>	1	7	6	5	4	3	3	3	3	4	3	3	3	4	4	3	3		
Кислородсодержащие вещества																			
Формальдегид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,064	0,131	0,131	0,131		
Муравьиная кислота	0,193	0,051	0,030	0,015	0,016	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,033	0,033	0,028	0,028		
2-пропин-1-ол	0,095	0,062	0,065	0,097	0,177	0,233	0,247	0,247	0,247	0,247	0,247	0,247	0,247	0,143	0,143	0,011	0,011		
Ацетон	0,211	0,165	0,196	0,140	0,241	0,179	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,062	0,062	—	—		
Азотсодержащие вещества																			
Пирролидин	—	—	—	—	0,151	0,314	0,454	0,454	0,454	0,510	0,510	0,510	0,510	0,383	0,383	0,095	0,095		
Циклопропанамин	—	—	—	—	0,071	0,119	0,164	0,164	0,164	0,163	0,163	0,163	0,163	0,112	0,112	0,011	0,011		
1-метилэтенил-пираzin	—	0,003	0,006	0,008	0,016	0,027	0,021	0,021	0,021	0,049	0,049	0,049	0,049	0,031	0,031	—	—		
Азот- и кислородсодержащие вещества																			
N-этил-4-гидрокси-пиперидин	—	0,010	0,011	0,012	0,020	0,015	0,002	0,002	0,002	0,004	0,004	0,004	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001		
2-гидроксилидин	—	0,032	0,038	0,036	0,049	0,043	0,034	0,034	0,034	0,014	0,014	0,014	0,014	0,004	0,004	0,004	0,004		
3,5-диметил-изоксазол	—	0,081	0,068	0,061	0,104	0,121	0,108	0,108	0,108	0,069	0,069	0,069	0,069	0,001	0,001	0,001	0,001		
6-метил-2-лиридинон	—	0,010	0,010	0,010	0,014	0,012	0,007	0,007	0,007	0,003	0,003	0,003	0,003	0,007	0,007	0,007	0,007		
Серосодержащие вещества																			
Тиофен	—	—	—	—	0,027	0,063	0,087	0,087	0,087	0,090	0,090	0,090	0,090	0,065	0,065	0,001	0,001		
Метилтиофен	—	—	—	—	0,016	0,030	0,048	0,048	0,048	0,064	0,064	0,064	0,064	0,043	0,043	0,009	0,009		

«Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 6. № 4. 2011

* Продукты пиролиза угля при температуре до 300°C без выпуска воды в реактор.

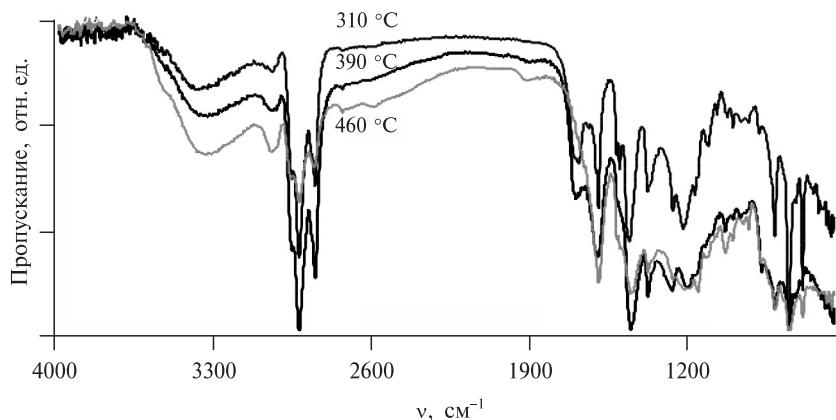


Рис. 4. ИК спектры конденсированных продуктов конверсии угля в воде в виде пара и СК флюида при 310 , 390 и 460 °C

зацией радикальных фрагментов ОМУ, образующихся при термолизе, молекулами воды с образованием фенольных гидроксилов. Об этом свидетельствуют данные [8] и ИК-спектроскопии, приведенные на рис. 4. На рисунке видна широкая полоса поглощения при 3350 см^{-1} , характеризующая колебания связанных водородными связями OH-групп. Отметим, что в ИК-спектрах конденсированных продуктов, образовавшихся при температуре выше 410 °C , относительная интенсивность полос поглощения, связанных с колебаниями карбонильных и эфирных групп (при 1680 и 1260 см^{-1} соответственно), близка к нулю.

Атомное отношение H/C в конденсированных веществах уменьшается, а в летучих увеличивается, особенно выше 410 °C (таблица 2). Такое поведение H/C обусловлено увеличением выхода H_2 и CH_4 (таблица 3), то есть в макромолекулярной матрице ОМУ в данных условиях активно протекают процессы дегидрирования, метанирования и конденсации. На это также указывают ИК-спектры на рис. 4: с ростом температуры интенсивность полос поглощения при 2960 , 2920 и 2850 см^{-1} (колебания связей C—H в метильных и метиленовых группах) уменьшается, а при 3040 и 1600 см^{-1} (колебания связей C—C и C—H в ароматическом кольце), напротив, увеличивается. Результаты исследования группового состава конденсированных продуктов конверсии угля (таблица 4) свидетельствуют об увеличении степени ароматичности атомов углерода в ОМУ при повышении температуры: снижается доля масляной фракции, содержащей парафиновые и нафтеновые соединения, и увеличивается доля высокомолекулярных веществ — смол, асфальтенов и преасфальтенов.

В таблице 3 приведены результаты масс-спектрометрических измерений состава и количества летучих продуктов, полученных при пиролизе угля в реакторе без воды (колонка 1) и конверсии в режиме напусков-бросов воды (пара или СК-флюида). Количество продуктов получено в результате деления полного количества продуктов, полученных при заданных значениях температуры и давления, на количество сбросов N . Здесь также приведены справочные [17] значения плотности воды (пара или СК-флюида) ρ_w , соответствующие величинам температуры и давления на рис. 2. Из данных таблицы 3 видно, что при 390 °C была реализована максимальная плотность СК воды, однако это не отразилось на составе и выходе летучих продуктов конверсии. Поэтому можно считать, что в условиях данной работы конверсия протекала в избытке воды, а следовательно, рабочее давление может быть снижено. Это замечание важно для практического использования

Таблица 4

Групповой состав (% мас.) конденсированных продуктов конверсии

Температура обработки, °C	Масла	Смолы		Асфальтены	Преасфальтены
		бензольные	спирто-бензольные		
310	46,8	1,8	38,8	11,0	1,6
390	30,9	4,8	44,4	18,0	1,9
460	26,1	6,0	46,6	18,3	3,0

реализованного здесь способа конверсии угля. При этом необходимы детальные исследования влияния давления.

Отметим, что каждый последующий сброс при заданной температуре характеризовался уменьшением выхода летучих веществ. Это хорошо видно на рис. 5, где представлены гистограммы распределения количества летучих продуктов при 350 и 440 °C. Подобные распределения получены и при других температурах. Уменьшение выхода летучих веществ, по-видимому, обусловлено двумя причинами: уменьшением массы ОМУ и увеличением в ней доли термически устойчивых компонентов. На рис. 5 также видно, что снижение выхода веществ от первого сброса к последнему

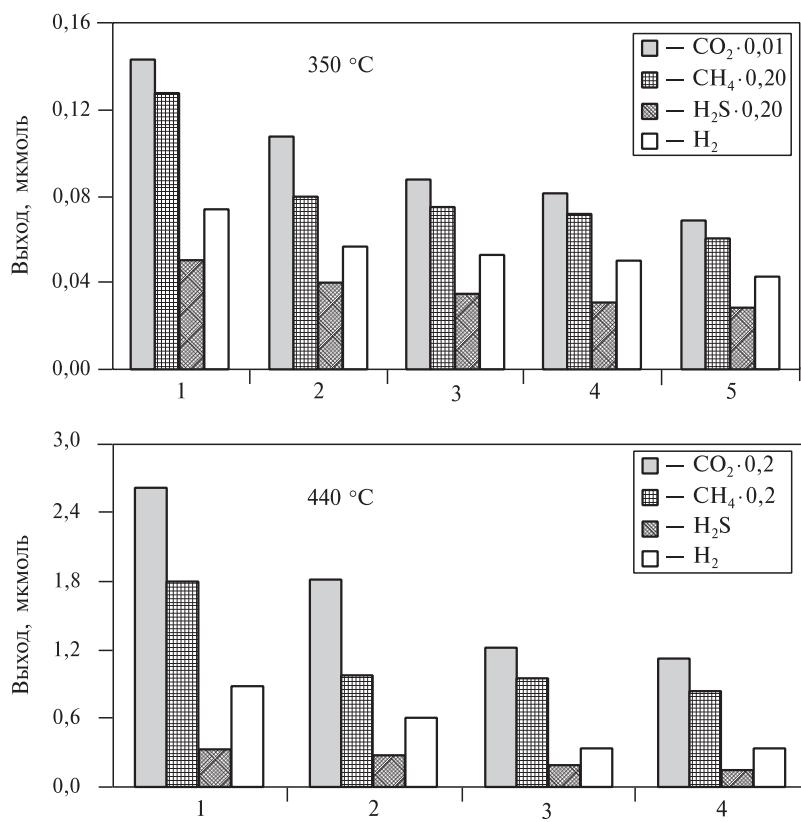


Рис. 5. Количество и состав летучих продуктов конверсии ОМУ в воде в виде пара (350 °C) и СК флюида (440 °C), полученных в каждом из сбросов

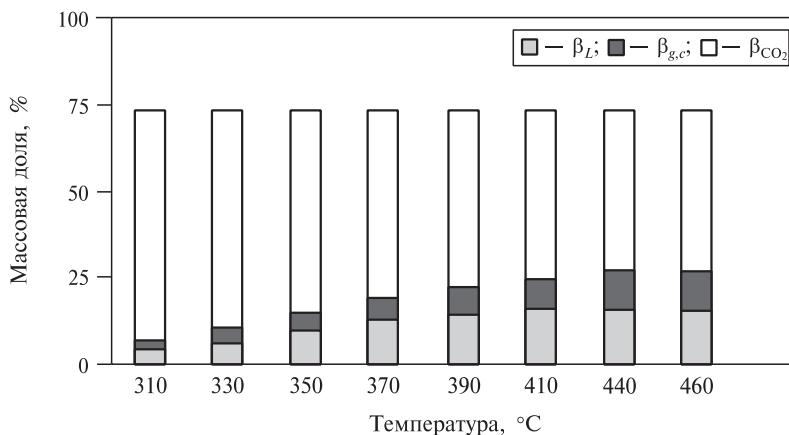


Рис. 6. Температурная зависимость массовой доли конденсированных (β_L), летучих горючих ($\beta_{g,c}$) веществ и CO_2 (β_{CO_2}) в продуктах конверсии ОМУ

при каждом значении температуры составило ~50 %, то есть увеличение количества сбросов, особенно при низкой температуре, увеличит степень превращения ОМУ.

Из данных таблицы 3 (колонка 1) видно, что основным продуктом сухого пиролиза до 300 °C является CO_2 . Из сравнения результатов сухого пиролиза бурых углей [19—21] до 460 °C с данными таблицы 3 можно сделать следующие выводы. При сухом пиролизе угля спектр летучих продуктов достаточно узок (CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4), а их относительное содержание определяется атомными отношениями H/C и O/C в ОМУ. Конверсия в суб- и сверхкритической воде характеризуется уже при низких температурах значительным выходом гетероатомных органических соединений и углеводородов от C_3 до C_8 . Это является следствием мягкой термической деструкции макромолекулярных компонентов ОМУ с участием молекул воды. Например, из сравнения количества C_5H_{12} , CH_4 и H_2 (таблица 3) видно, что при увеличении температуры от 330 до 410 °C выход C_5H_{12} увеличивается практически в 9 раз, а выше 410 °C резко падает, но одновременно наблюдается резкий рост выхода H_2 и CH_4 . Это указывает на то, что выше 410 °C начинается разложение предельных углеводородов в водном флюиде, что соответствует результатам работы [22], где исследована конверсия эйкозана ($C_{20}H_{42}$) в СК воде. Важно отметить, что в [22] уже при 450 °C в продуктах конверсии $C_{20}H_{42}$ зарегистрировано наличие CO , которое обусловлено только химическим участием молекул воды. При подведении материального баланса в данных экспериментах в продуктах конверсии ОМУ также обнаружен избыток кислорода (~4,9 %).

Образование летучих веществ, по-видимому, определяется двумя процессами — разложением ОМУ непосредственно в частицах угля и в водном флюиде. Вклад каждого из них качественно можно оценить по температурным зависимостям доли конденсированных $\beta_L = \alpha_L / (\alpha_L + \alpha_g)$, летучих горючих $\beta_{g,c} = \alpha_{g,c} / (\alpha_L + \alpha_g)$ веществ и диоксида углерода $\beta_{CO_2} = \alpha_{CO_2} / (\alpha_L + \alpha_g)$, собранных в пробоотборниках и коллекторе газов при заданной температуре реактора. Зависимости β от температуры приведены на рис. 6. Видно, что в исследованной области температур основной продукт конверсии бурого угля в воде — CO_2 , источником которого, как известно [23], являются карбоксильные (15,0 % от массы кислорода в ОМУ), карбонильные (15,6 %), эфирные (7,2 %) и метоксильные (1,8 %) группы. Относительные константы скорости термической деструкции функциональных групп

уменьшаются при переходе от $-\text{COOH}$ к $-\text{OCH}_3$ [23]. Отметим, что при увеличении температуры вплоть до 410°C отношение $\beta_{g,c}/\beta_L$ остается примерно постоянным, а затем заметно растет. Мы объясняем это эффектом вторичного крекинга конденсированных компонентов ОМУ в водном флюиде выше 410°C .

На рис. 7 приведены температурные зависимости степени удаления из ОМУ азота, серы и кислорода, рассчитанные по результатам элементного анализа исходного угля, твердого остатка конверсии и конденсированных продуктов, а также по результатам весовых измерений и масс-спектрометрического анализа. Видно, что из-за выделения CO_2 наибольшая скорость и степень удаления наблюдается для кислорода: более половины его удаляется из ОМУ уже при 330°C и достигает 82,3 % при конечной температуре. Из сравнения результатов настоящей работы с данными [24], где в автоклаве при $360 \div 400^\circ\text{C}$ исследована кинетика удаления кислорода из ОМУ (брутто-формула $\text{CH}_{0,82}\text{N}_{0,017}\text{S}_{0,005}\text{O}_{0,24}$), следует, что удаление кислорода из ОМУ в режиме напуска-сброса реакционной смеси более эффективно. Например, при 360°C превышение $\alpha_{[\text{O}]}$ над величиной, полученной в [24], составляет 6 %, а при 380°C — 9 %.

Степень удаления серы $\alpha_{[\text{S}]}$ из ОМУ в конце эксперимента (рис. 7) достигла 74,7 %. При этом основная масса серы (70 %) выделилась в составе H_2S , 23 % — тиофена и метилтиофена и 7 % — в конденсированных продуктах конверсии. Как видно из таблицы 3 и рис. 7, максимум выхода H_2S реализуется при 370°C . Это важный результат, поскольку при пиролизе угля даже в среде водорода максимум скорости выделения H_2S наблюдается при 530°C [25, 26]. Следовательно, присутствие воды способствует низкотемпературной деструкции серосодержащих компонентов угля. Выход тиофена при конверсии угля увеличивается вплоть до 410°C (таблица 3). Снижение выхода $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ при температуре выше 410°C обусловлено не его разложением, а уменьшением количества серосодержащих компонентов в остатке угля. Это следует из результатов исследования кинетики конверсии $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ в СК воде: в [27, 28] показано, что его заметная деструкция начинается только выше 600°C и протекает с участием молекул H_2O в окислительно-восстановительных реакциях. При этом добавление кислорода [28, 29] значительно увеличивает скорость разложения $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Отметим, что при вычислении материального баланса серы в данной работе обнаружен ее недостаток в продуктах конверсии. Это, по-видимому, вызвано сульфидированием стенок реактора [27].

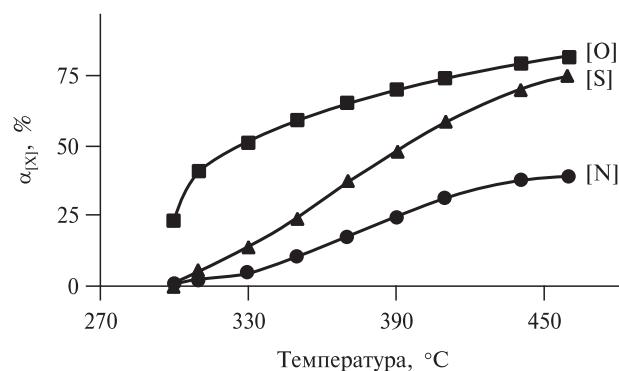


Рис. 7. Температурные зависимости степени удаления из ОМУ кислорода [O], серы [S] и азота [N]

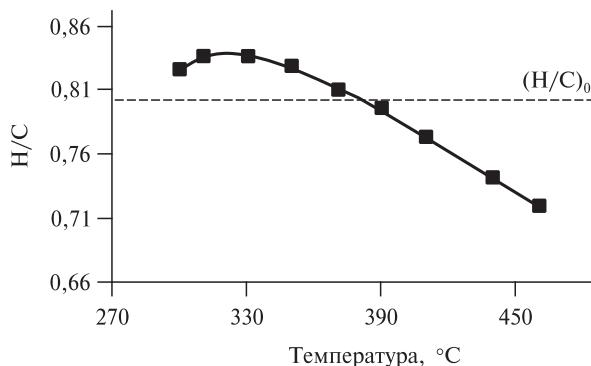


Рис. 8. Изменение атомного отношения H/C в остатке ОМУ при конверсии в воде в виде пара и СК флюида в зависимости от температуры; $(H/C)_0$ — в исходной ОМУ

Степень удаления азота $\alpha_{[N]}$ из ОМУ оказалась ниже, чем кислорода и серы (рис. 7), и при 460°C составила 39,3 %. Это связано с тем, что значительная часть азота в макромолекулярной матрице ОМУ находится в составе ароматических фрагментов [30, 31], обладающих высокой энергией связи азота.

На рис. 8 показана температурная зависимость изменения атомного отношения H/C в остатке ОМУ. Пунктирной линией отмечена величина $(H/C)_0$ в исходной ОМУ. Видно, что при $310 \div 380^{\circ}\text{C}$ величина H/C в остатке больше, чем в исходной ОМУ. Это вызвано активным выделением CO_2 в этом интервале температур (рис. 7).

Отметим, что высшая теплота сгорания угля, рассчитанная по формуле [32]

$$\text{HCV} = 339,6 \cdot C + 1235,7 \cdot H - 12,53 \cdot O + 100,1 \cdot S - 14,7 \cdot A^d, \quad (2)$$

в данной работе увеличилась в результате конверсии угля с 25,9 до 28,7 МДж/кг. Таким образом, после обработки угля водой в виде пара и СК флюида происходит значительное улучшение его качества: за счет удаления влаги и кислорода повышается теплотворная способность, уменьшается содержание серы.

Предельную степень облагораживания угля в результате удаления кислорода в виде CO_2 можно оценить, исходя из реакции



Из (3) следует, что только в результате выделения CO_2 вес исходной ОМУ уменьшится на величину

$$\eta = 0,5j(\mu_C + 2\mu_O) \cdot 100 \% / (\mu_C + i\mu_H + j\mu_O), \quad (4)$$

где μ_C , μ_H и μ_O — атомный вес элементов (С, Н и О). При типичных для бурых углей величинах $i = 0,85$ и $j = 0,25$ из (4) получим $\eta = 32,6 \%$, а высшая теплота сгорания, рассчитанная по формуле (2) с учетом типичной для бурых углей зольности 10 %, увеличится от 27,4 до 35,3 МДж/кг. Это высококалорийное топливо может быть использовано как при пылевом сжигании в горелках [33], так и при низкотемпературном сжигании непосредственно в теплоносителе — сверхкритическом водном флюиде [34—36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы являются еще одним стимулом для создания промышленных технологий облагораживания бурых углей в суб- и сверхкритической воде непосредственно в районах добычи. Флюидная среда обеспечивает при

конверсии углей принципиальные преимущества в сравнении с пиролизом. Уже при низкой температуре в продуктах конверсии присутствует значительное количество горючих летучих и жидких веществ. Соотношение между выходом летучих и жидких продуктов можно варьировать выбором условий и способа конверсии. Горючие вещества могут быть частично или полностью сепарированы от воды. При частичном сепарировании раствор может быть рециркулирован и горючие вещества сожжены в СК воде с целью обеспечения автотермичности процесса. Учитывая, что скорости горения растворенных в СК воде углеводородов соответствуют скоростям газофазных реакций [22, 37, 38], а тепло выделяется непосредственно в теплоноситель, то исключаются проблемы кризиса кипения, возникающие при подводе тепла через стенки. Низкие температуры сжигания растворенных топлив в СК воде исключают образование вредных оксидов NO_x , SO_2 (атомы азота в составе органических веществ конвертируются в N_2 [39], а серы — в H_2SO_4 [40, 41]), а замкнутая схема конверсии предотвращает выброс аэрозолей в окружающую среду. Поскольку давление насыщенных паров CO_2 при 25 °C составляет 6,41 МПа [42], а давление на выходе из реактора можно поддерживать существенно выше, то CO_2 в коллекторе продуктов находится в жидком состоянии. Жидкий CO_2 можно консервировать, собирать в стандартные баллоны для традиционного потребления, а также использовать в качестве прекурсора в синтезе органических топлив в схемах, описанных в [43, 44].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-00206, 11-03-00388) и Программы фундаментальных исследований СО РАН (проект № 106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Krevelen D.W.* Coal. Typology-Physics-Chemistry-Composition. Elsevier: Amsterdam, 1993.2. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
3. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. М.: Недра, 1994.
4. Щадов М.И., Артемьев В.Б., Щадов В.М., Гагарин С.Г., Еремин И.В., Климов С.А., Лисуренко А.В., Нецеветаев А.Г. Природный потенциал ископаемых углей. Рациональное использование их органического вещества. М.: Недра коммюникешнс, 2000.
5. Sakaguchi M., Laursen K., Nakagawa H., Miura K. Fuel Proc. Technol. 2008. Vol. 89. P. 391.
6. Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. Energy Fuels. 2009. Vol. 23. P. 4533.
7. Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 3060.
8. Brandes S.D., Graff R.A. Energy Fuels. 1985. Vol. 3. P. 494.
9. Wang Z., Shiu H., Pei Z., Gao J. Fuel. 2008. Vol. 87. P. 527.
10. Zeng C., Fava G., Wu H., Chaffee A.L., Hayashi J., Li C.-Z. Energy Fuels. 2006. Vol. 20. P. 281.
11. Zeng C., Clayton S., Wu H., Hayashi J., Li C.-Z. Energy Fuels. 2007. Vol. 21. P. 399.
12. Cheng L., Zhang R.B.J. Fuel Proc. Technol. 2004. Vol. 85. P. 921.
13. Колесникова С.М., Кузнецов П.Н., Каменский Е.С., Кузнецова Л.И., Каширов В.А. XTT. 2010. № 4. С. 14.
14. Wu B., Hu H., Huang S., Fang Y., Li X., Meng M. Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 3944.
15. Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 70.
16. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
17. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 2003.
18. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984.
19. Бован Л.А., Тамко В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. XTT. 2009. № 5. С. 14.

20. Domazetis G., Raoarun M., James B.D. Energy Fuels. 2006. Vol. 20. 1997.
21. Лиштван И.И., Фалюшин П.Л., Дударчик В.М., Кожурин В.Н., Ануфриева Е.В. ХТТ. 2009. № 3. С. 20.
22. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Изв. РАН. Сер. «Химия». 2001. № 8. С. 1406.
23. Гагарин С.Г. Кокс и химия. 2001. № 10. С. 16.
24. Li L., Egiebor N.O. Energy Fuels. 1992. Vol. 6. P. 35.
25. Zhou Q., Hu H., Liu Q., Zhu S., Zhao R. Energy Fuels. 2005. Vol. 19. P. 892.
26. Jorjani E., Yperman J., Carleer R., Rezai B. Fuel. 2006. Vol. 85. P. 114.
27. Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Psarov S.A. 9th Meeting on Supercritical Fluids (Proc. on CD). Trieste, Italy. 2004.
28. Псаров С.А. Авт. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2006.
29. Wang T., Zhu X. Fuel. 2002. Vol. 82. P. 2267.
30. Гагарин С.Г. Кокс и химия. 2003. № 7. С. 31.
31. Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф. ХТТ. 2004. № 5. С. 24.
32. Neavel R.C., Smith S.E., Hippot E.J., Miller R.N. Fuel. 1986. Vol. 65. P. 312.
33. Алексеенко С.В., Бурдуков А.П., Чернова Г.В., Чурашев В.Н. Изв. РАН. Энергетика. 2003. № 2. С. 52.
34. Bermudo M.D., Cocero M.J., Fernandes-Polanco F. Fuel. 2004. Vol. 83. P. 195.
35. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. ФГВ. 2008. Т. 44. № 2. С. 23.
36. Wang S., Guo Y., Wang Y., Xu D., Ma H. Fuel Proc. Technol. 2011. Vol. 92. P. 291.
37. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю. Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 20. С. 7.
38. Востриков А.А., Псаров С.А. Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 18. С. 54.
39. Gong W.-J., Li F., Xi D.-L. Water Environ. Res. 2008. Vol. 80. P. 186.
40. Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C. Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 901.
41. Wang T., Xiang B., Liu J., Shen Z. Environ. Sci. Technol. 2003. Vol. 37. P. 1955.
42. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
43. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. СКФ-ТП. 2007. Т. 2. № 4. С. 43.
44. Vostrikov A.A., Fedyeva O.N. J. Supercritical Fluids. 2010. Vol. 55. P. 307.

CONVERSION OF BROWN COAL IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER AT CYCLIC PRESSURIZATION AND DEPRESSURIZATION

**¹O. N. Fedyeva, ¹A. A. Vostrikov, ¹A. V. Shishkin, ¹M. Ya. Sokol,
²L. S. Borisova, ²V. A. Kashirtsev**

¹Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia

Conversion of brown coal in sub- and supercritical water at 310—460 °C and pressures up to 30 MPa in the cyclic pressurization and depressurization modes is studied. The temperature dependences of coal organic matter (COM) conversion, yield of volatile and condensed products are obtained. Temperature dependence of condensed substances yield has a maximum at 370 °C. At rising temperature the fraction of high-molecular substances in condensed products is increased. Cumulative conversion of COM into volatile and condensed products at heating to 460 °C was correspondingly 31.4 and 8.6 %. According to the data of mass-spectrometric analysis of volatile products, elemental analysis of initial coal, carbonaceous residue after conversion and condensed products, 82.3 % of oxygen and 74.7 % of sulfur are removed from COM. The main products of conversion of oxygen and sulfur containing groups are CO₂ and H₂S.

Key words: supercritical water, brown coal, conversion, sulfur and oxygen removal.