

УДК 662.612.325

СЖИГАНИЕ НАУГЛЕРОЖЕННОГО ОСТАТКА УГЛЯ В СМЕСИ НИТРАТ АММОНИЯ — СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА

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

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

Впервые показана возможность и описаны механизмы низкотемпературного окисления твердого науглероженного остатка угля в смеси NH_4NO_3 — сверхкритическая вода (723 К, 30 МПа). Обнаружено протекание сопряженных процессов окисления науглероженного остатка и образования горючих газов H_2 и CH_4 , вызванного участием молекул H_2O в окислительно-восстановительных реакциях. Установлено, что зольный остаток имеет высокую пористость и состоит из агломерированных наночастиц оксидов кремния и металлов.

Ключевые слова: горение, сверхкритическая вода, уголь, нитрат аммония.

В последние годы активно изучается конверсия низкосортных топлив (бурых углей, битумов, биомассы и органосодержащих отходов) с использованием сверхкритической воды (СКВ, $T > 647$ К, $p > 22.1$ МПа) в качестве универсального экологически чистого растворителя и донора водорода и кислорода [1, 2]. Ранее нами были исследованы процессы СКВ-конверсии [3, 4] и горения углей во флюиде СКВ/ O_2 [3, 5]. Как показано в [6, 7], основные экономические затраты при СКВ-конверсии углей с использованием O_2 в качестве окислителя связаны с необходимостью его сжатия до давления $p = 30 \div 40$ МПа. В данной работе впервые исследовано горение науглероженного остатка угля (НОУ) в смеси СКВ/ NH_4NO_3 при $T = 723$ К, $p = 30$ МПа.

Объектом исследования был НОУ (брутто-формула $\text{C}_{0.67}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.001}\text{O}_{0.06}$), полученный методом СКВ-конверсии бурого угля (брутто-формула $\text{C}_{0.80}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.002}\text{O}_{0.25}$) в [4]. Брутто-формулы НОУ и угля рассчитаны исходя из данных элементного анализа. Технический анализ показал, что влажность и зольность НОУ равны 0.3 и 19.2 % соответственно.

Сжигание НОУ проводилось в вертикально расположенном трубчатом реакторе (внутренний диаметр 24 мм, длина 700 мм) при $T = 723$ К, $p = 30$ МПа. Реактор оборудован системами измерения расхода воды и компьютерной регистрации давления и темпера-

туры. Реактор нагревали омическими нагревателями закрытого типа, регулируемые с помощью термопрограмматора. Температуру измеряли хромель-алюмелевыми термодатчиками с точностью не ниже 0.1 К. Давление регистрировали мембранными тензодатчиками с точностью 0.25 % от измеряемой величины.

НОУ представлял собой порошок с размером частиц ≈ 1 мм. Порошок помещали на пористую перегородку из нержавеющей стали, установленную на высоте 50 мм от дна реактора. Высота слоя частиц НОУ составляла ≈ 150 мм. Предварительно НОУ подвергали пиролизу в вакуумированном реакторе. Для этого реактор нагревали со скоростью 7.5 К/мин до 723 К и выдерживали при этой температуре 45 мин. Затем продукты пиролиза сбрасывали в предварительно вакуумированный коллектор (объем 3.2 дм³) и анализировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра MS-7303. Результаты измерения состава и количества продуктов пиролиза приведены в таблице (проба П₀). Методика таких измерений описана в [4]. После пиролиза масса органического вещества НОУ уменьшилась на 0.5 % и равнялась 43.06 г, а состав органического вещества соответствовал брутто-формуле $\text{C}_{0.66}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.001}\text{O}_{0.06}$.

Для сжигания этого НОУ использовали 40%-й раствор NH_4NO_3 (марки х.ч.) в дистиллированной воде. Раствор под давлением 31 ÷ 35 МПа, создаваемым плунжерным насосом НДР-400, с расходом ≈ 7.5 г/мин подавали в реактор через нагретый до 723 К капилляр. Подачу раствора осуществляли через нижний торец реактора, а сток продуктов в сменные

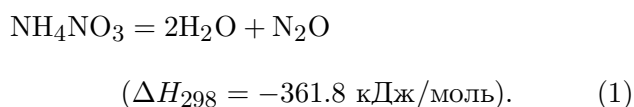
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-03-00388 и 12-08-00033).

Состав продуктов пиролиза и окисления НОУ раствором NH_4NO_3 (ммоль)

Проба	Δt , мин	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	Алканы C ₂ —C ₄	Арены C ₆ —C ₈	N ₂	N ₂ O	Степень удаления углерода из НОУ, %
П ₀	0	0.81	3.79	0.11	0.42	0.08	0.04	—	—	—
1	4	—	111.90	194.07	65.12	—	1.30	128.42	2.78	7.19
2	21	—	996.75	1033.16	263.26	—	7.98	683.67	4.90	47.45
3	35	—	1149.56	1377.78	166.73	—	—	911.72	257.18	89.51
4	21	—	300.81	364.92	10.86	—	—	241.48	454.45	99.47

коллекторы — через верхний торец. Продолжительность стока продуктов Δt в каждый из коллекторов (пробы 1–4) приведена в таблице. Проба 1 соответствует продуктам, полученным в течение 12 мин заполнения реактора раствором NH_4NO_3 до $p = 30$ МПа и последующего 4-минутного их стока в коллектор при этом же давлении и непрерывной подаче раствора в реактор с расходом ≈ 7.5 г/мин. Время замены коллектора не превышало 1 мин. На этот период подачу раствора в реактор приостанавливали.

При нагреве раствора NH_4NO_3 в капилляре до рабочей температуры (723 К) вода переходила в сверхкритическое состояние, а нитрат аммония разлагался в результате реакции

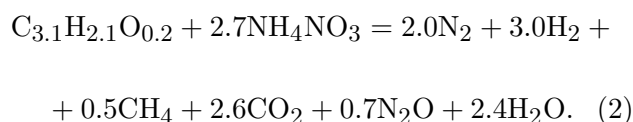


Скорость реакций, которые могли привести к образованию NO, NO₂ и HNO₃ [8], в условиях данной работы оказалась пренебрежимо мала; в масс-спектрах эти вещества не обнаружены. Отсутствие O₂ в масс-спектрах на протяжении всего эксперимента свидетельствует о том, что дальнейшего разложения N₂O по реакции $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ в капилляре не происходило.

В таблице приведены данные о продуктах, полученных при взаимодействии НОУ со смесью СКВ/ NH_4NO_3 . Наличие N₂, CO₂, H₂ и CH₄ в пробах 1–4 свидетельствует о протекании в слое частиц НОУ сопряженных процессов окисления органического вещества НОУ и образования горючих газов. При этом окисление H₂ и CH₄ молекулами N₂O в СКВ, по-видимому, было незначительным. Из баланса водорода и кислорода в органическом веществе НОУ и NH_4NO_3 следует, что основным источником водорода были молекулы H₂O. Молеку-

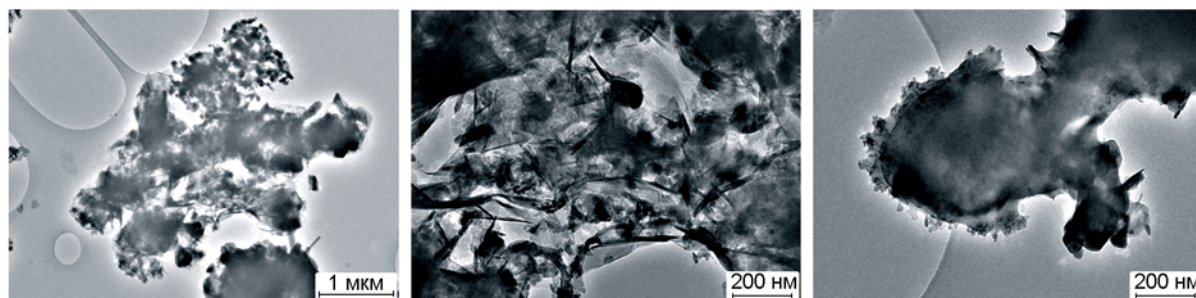
лы H₂O в окислительно-восстановительных реакциях с органическим веществом угля действительно участвуют [3, 4], но при $T = 723$ К их участие не столь значительно, как в условиях данной работы. По-видимому, это обусловлено тем, что промежуточными продуктами разложения NH_4NO_3 в СКВ являются радикалы $\cdot\text{OH}$ [8], реакции которых с органическим веществом НОУ обеспечивают высокую скорость окисления.

Исходя из состава и суммарного количества газов в пробах 1–4, можно записать брутто-реакцию окисления НОУ смесью СКВ/ NH_4NO_3 :



Стехиометрические коэффициенты в (2) получены из решения системы линейных уравнений, составленных на основе баланса элементов С, Н, N и O. Из сравнения стехиометрических коэффициентов в реакциях (1) и (2) следует, что более половины (55.6 %) молекул H₂O, которые могли образоваться по реакции (1), прореагировали с углеродом. Другой важный вывод следует из сравнения количества NH_4NO_3 , участвовавшего в реакции (2) и прошедшего через реактор. Согласно реакции (2) прореагировало 216 г нитрата аммония, а прошло через реактор в коллекторы ≈ 243 г NH_4NO_3 за время $\sum \Delta t_i = 81$ мин (i — номер пробы в таблице), т. е. ≈ 11 % NH_4NO_3 не участвовало в реакции (2).

На рисунке показаны фотографии зольного остатка, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010. Установлено, что зольный остаток состоит из наноструктурированных оксидов кремния,



Изображения зольного остатка окисления НОУ раствором NH_4NO_3 , полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010

алюминия, кальция, магния и железа. Низкая температура сжигания НОУ предотвратила капсулирование углерода в золе, что обеспечило полное удаление углерода из НОУ без образования цианидов и оксидов NO_x . Степень удаления углерода из НОУ приведена в последней графе таблицы.

Результаты данной работы свидетельствуют о перспективности использования смеси СКВ/ NH_4NO_3 для реализации экологически чистого сжигания НОУ. Важно, что несмотря на низкую температуру процесса молекулы H_2O активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с углеродом НОУ, что обеспечивает дополнительный выход горючих газов (H_2 и CH_4). Очевидно, что энергоемкая химически активная смесь СКВ/ NH_4NO_3 может найти применение, например, при утилизации отходов в СКВ, особенно азотсодержащих [8, 9], для увеличения отдачи нефтеносных пластов [10] и удаления углеродных отложений в различных технологических устройствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akiya N., Savage P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // *Chem. Rev.* — 2002. — V. 102. — P. 2725–2750.
2. Галкин А. А., Лунин В. В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии.* — 2005. — Т. 74, № 1. — С. 24–40.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Bermejo M. D., Cocero M. J., Fernandes-Polanco F. A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water // *Fuel.* — 2004. — V. 83. — P. 195–204.
7. Donatini F., Gigliucci G., Riccardi J., Schiavetti M., Gabbriellini R., Briola S. Supercritical water oxidation of coal in power plants with low CO_2 emissions // *Energy.* — 2009. — V. 34. — P. 2144–2150.
8. Proesmans P. I., Luan L., Buelow S. J. Hydrothermal oxidation of organic wastes using ammonium nitrate // *Indust. and Eng. Chem. Res.* — 1997. — V. 36. — P. 1559–1566.
9. Федяева О. Н., Востриков А. А. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* — 2012. — Т. 7, № 1. — С. 64–88.
10. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Лунин В. В., Леменовский Д. А., Мержанов А. Г., Петров А. Л., Лиджи-Горяев В. Ю. Оценка возможностей термохимической технологии повышения нефтеотдачи и минимизации обводнения недр на основе бинарных смесей // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* — 2012. — Т. 7, № 3. — С. 55–68.

Поступила в редакцию 10/VII 2013 г.,
в окончательном варианте — 7/VIII 2013 г.