

煤炭在超临界水中氧化的初步实验

朱小峰, 王涛

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要: 研究了煤炭在超临界水中氧化的基本规律, 实验表明在以超临界水为介质的情况下, 煤炭氧化过程产生的溶液冷却减压后产生的气相中无有害气体; 其中所含的硫、氮逐步转化为 SO_4^{2-} 和 N_2 ; 煤炭氧化的程度随温度、 H_2O_2 水溶液的浓度增加而加快, 反应温度的影响尤其显著。

关键词: 煤炭; 超临界水; 氧化

中图分类号: TQ 028.3 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)02-0177-06

1 前言

超临界水氧化法是指以超临界水为介质进行有机物氧化的过程。有机物和氧气在超临界水中完全混溶, 在短时间内, 使对环境有害的物质发生氧化反应, 几乎完全转变为氮气、水、二氧化碳等对环境无害的物质, 杂原子如磷、硫转变为磷酸盐和硫酸根离子, 或者作为盐沉淀析出。超临界水氧化法具有反应速度快、反应完全等特点, 是一种新型废物处理方法^[1-4]。本文进行了煤炭超临界水氧化的初步研究, 用超临界水作为反应介质, 使煤炭和溶于超临界水中的氧发生氧化反应。超临界水氧化反应可采用压缩空气作为氧化剂, 在有氧气富余的场合, 如某些钢铁厂, 也可以用氧气作为氧化剂。在本研究工作中, 从实验条件和便于实验出发, 用高压过氧化氢(H_2O_2)水溶液热分解产生的高压氧气作氧化剂, 用半连续反应器系统, 对恒温恒压下煤炭在超临界水中氧化的基本规律进行了研究。重点考察了污染源硫和氮的变化规律, 探讨了利用超临界水氧化的优势, 使煤炭在超临界水中氧化, 以实现其高效清洁燃烧的技术可能性。

2 实验

2.1 实验装置

实验装置是自行设计建造的超临界水反应系统, 其流程如图1所示。

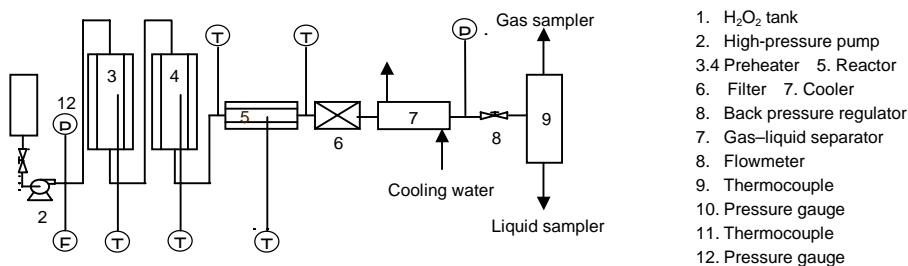


图1 超临界水氧化煤炭燃烧装置

Fig.1 Experimental apparatus of the coal oxidation in supercritical water

实验装置中, H_2O_2 水溶液由高压计量泵(2)打入, 经预热器(3、4)预热, H_2O_2 分解放出 O_2 , 与反应器(5)中的煤炭发生反应, 气液产物经过滤器(6)、冷却器(7)、经背压阀(8)减压后, 在气液分离

器(9)中分离成气体和液体. 反应器内径为 4 mm、有效长度为 230 mm, 且水平放置, 以利于煤炭固体和超临界流体充分接触.

2.2 实验材料

煤炭: 将原料煤捣碎, 再经筛子过筛, 以保持 0.5~1 mm 的粒径; 原料煤样为山西产肥煤, 其性质如表 1 所示.

表 1 煤样分析结果

Table 1 Analysis of the coal sample (% , ω)				
Water	Ash	Volatile	Nitrogen	Sulfur
3.998	7.32	29.24	0.81	0.31

H_2O_2 水溶液: 将 30%过氧化氢(分析纯)按体积比与蒸馏水进行配比.

2.3 实验方法

取 1.5 g 煤放入反应器, 密封后, 启动高压计量泵, 打入去离子水, 同时调节背压阀, 升压至 25 MPa. 当反应器加热到设定温度时, 改为通入 H_2O_2 水溶液, 并开始计时. H_2O_2 在预热器中分解放出 O_2 , 进入反应器中与煤发生反应. 反应器出口物料先经过冷却后再减压, 进入气液分离器; 经气液分离后, 分别用试管和 100 ml 的 0.1 mol/L NaOH 溶液收集不同时间的液体和气体. 对不同反应时间段内气体吸收液进行 N, S 分析, 对液体进行 N, S, 化学需氧量(COD)的测定. 反应结束后, 立即停止供热并关闭高压计量泵, 通过背压阀快速降压, 并迅速去掉反应器的保温层, 取出反应器放于冷水中, 冷却至室温. 取出反应器和管线内的残渣, 干燥后进行称重.

2.4 分析方法

用 100 ml 0.1 mol/L NaOH 吸收不同反应时间段的气体. 再用碘-淀粉分光光度法测定吸收液中的 S^{2-} , SO_3^{2-} ^[5], 用铬酸钡比色法测定吸收液中的 SO_4^{2-} ^[5], 用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定吸收液中的总氮^[6]. 用试管收集不同时间段从气液分离器中流出的液相, 其中的 S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 总氮的测定方法与气体吸收液相同, 用化学需氧量速测仪(CTL-12) 测定 COD. 反应完毕取出反应器和管线中的残渣, 干燥称重.

3 结果及讨论

3.1 煤炭超临界水氧化的气相产物

不同时间段的气体用 NaOH 溶液吸收进行分析. 在压力为 25 MPa、温度为 400°C 的条件下, 用流速 5 ml/min 的 5% H_2O_2 水溶液进行实验. 分析结果表明, 在 2.5~17 min 间的气体吸收液中不存在 S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 且总氮为零, 因此在该实验条件下, 煤炭在超临界水中燃烧过程所产生的超临界水溶液在减压冷却后, 相分离产生的气相不存在 H_2S , SO_2 , SO_3 , NO_x 有害气体. 在实验的温度范围(360~420°C)及 H_2O_2 浓度范围(3%~7%)内都得出了相同结果. 这是由于超临界水能够溶解常温常压水不溶的气体, 使得 H_2S , SO_2 , SO_3 , NO_x 等气体溶于水中, 未完全氧化的成份在超临界水中进一步氧化; 并在降压、降温后就形成了存在于液相中的酸根离子, 因此, 煤炭在超临界水中燃烧放出的气体是无害的, 成份为 N_2 , O_2 , CO_2 和少量的水蒸气.

3.2 煤炭超临界水氧化的液相

在不同的实验条件下, 收集不同反应时间段的液体产物进行分析, 以考察反应温度和 H_2O_2 浓度等实验条件对反应程度的影响.

表 2 给出了其中的 400°C, 25 MPa, 5% H_2O_2 的流速为 5 ml/min 条件下的结果. 其中 COD 值从 383.16 mg/L 到 122.06 mg/L, 这说明液相产物中含有未被完全氧化的成份, 且逐步减少; 从含硫组

份的含量看,还存在未被完全氧化的 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ,其中 S^{2-} 逐步减小,从6.19 mg/L到0.98 mg/L, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 分别从15.98,1.29,17.4 mg/L到53.84,6.24,62.67 mg/L逐步增加;从总氮含量看还有部分氮未被转化成 N_2 .总之,在此实验条件下,煤炭超临界水氧化过程中产生的液体尚未被完全氧化.由表2可知,在该实验条件下,以超临界水为介质煤炭进行燃烧时,液相产物中硫以 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的状态存在,其中 $S_2O_3^{2-}$ 为主要存在形态, S^{2-} , SO_3^{2-} 较少,并且 S^{2-} 所占的百分比逐步减少, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 所占的百分比随反应的进行先是升高,然后逐步减少;而 SO_4^{2-} 所占的百分比随反应的进行不断增加.这是由于在超临界水中,硫的转化途径为 $S^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$,且 $S^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$ 和 $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ 的速度都较快,而 $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$ 的速度较慢,为反应控制步骤^[7].

表2 400℃液相中不同时间段的含硫、氮元素的离子浓度和COD
Table 2 The contents of ions containing sulfur, total nitrogen and COD in the liquid effluent at different time intervals at 400℃ (25 MPa, flow rate of 5% H_2O_2 : 5 ml/min)

No.	Time (min)	Total sulfur (mg/L)	[S^{2-}] (mg/L)	[$S_2O_3^{2-}$] ¹⁾ (mg/L)	[SO_3^{2-}] ¹⁾ (mg/L)	[SO_4^{2-}] ¹⁾ (mg/L)	SO_4^{2-} ¹⁾ (%)	Total nitrogen (mg/L)	COD (mg/L)
1	2.50~5.00	21.67	6.19	9.13	0.52	5.83	26.90	10.69	383.16
2	6.50~9.00	36.31	2.35	22.13	1.27	10.56	29.29	11.91	325.14
3	10.50~13.00	45.54	1.31	24.90	2.27	16.61	36.47	23.24	267.11
4	14.50~17.00	55.13	0.98	30.76	2.50	20.89	37.87	40.24	122.06

Note: 1) Calculated on sulfur basis.

图2为煤炭在25 MPa和流速5 ml/min的5% H_2O_2 时,360,380,400,420℃条件下, S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度随反应时间的变化曲线.

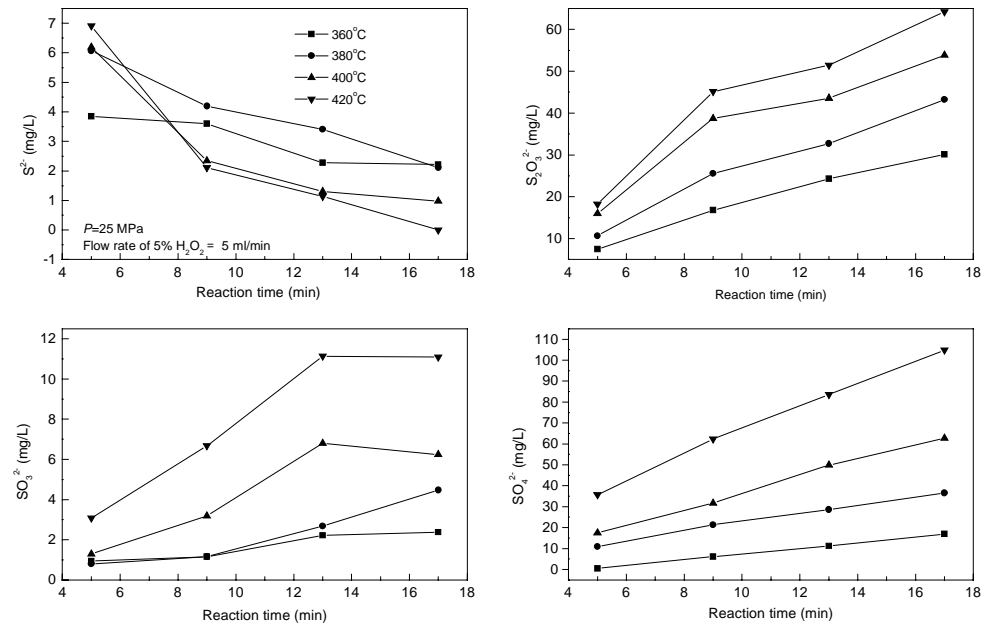


图2 不同温度液相中的 S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} 浓度与反应时间的关系
Fig.2 The contents of S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} and SO_4^{2-} in liquid effluent vs. the reaction time at different reaction temperatures

由图 2 可以看出,在反应起始时,温度越高, S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度越高,这是由于温度越高,煤炭固体中的硫化物被反应成 S^{2-} 的速度越快, S^{2-} 被氧化成 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的速度也越高.随反应的进行, S^{2-} 浓度逐渐减少, $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度逐渐增加;温度越高, S^{2-} 浓度减少得越快, $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度增加得越快.420℃时,反应初始阶段的 S^{2-} 浓度最高,到最后, S^{2-} 浓度最低.反应温度为360,380℃时, SO_3^{2-} 浓度逐步增加,而反应温度为400℃,420℃时, SO_3^{2-} 浓度开始时增加,然后逐步降低,这是因为 SO_3^{2-} 是中间产物.

图 3 为用不同浓度的 H_2O_2 水溶液提供 O_2 时, S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 浓度与反应时间的关系.由于 H_2O_2 浓度越大,煤炭固体中的硫化物被转化成 S^{2-} 的速度越快, S^{2-} 被氧化成 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的速度也越高.

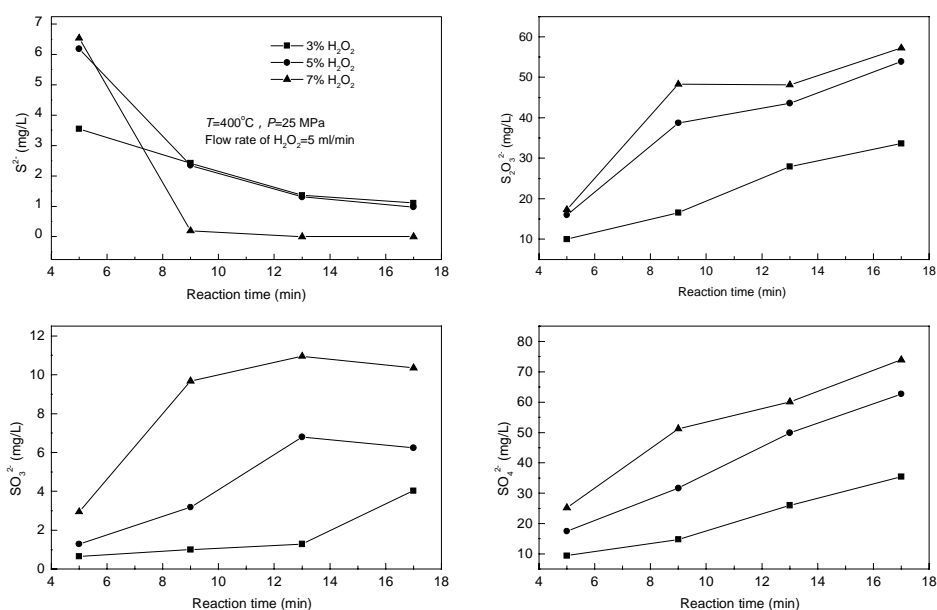


图 3 不同浓度 H_2O_2 液相中的 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 浓度与反应时间的关系
Fig.3 The contents of S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} and SO_4^{2-} in liquid effluent vs. the reaction time at different H_2O_2 concentrations

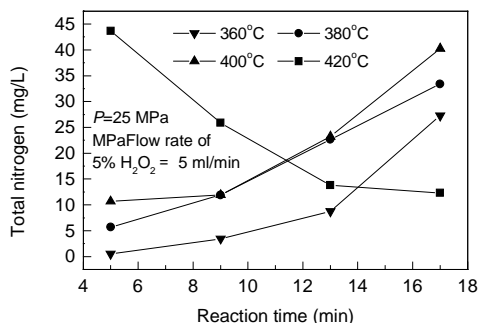


图 4 液相中的总氮与反应时间的关系
Fig.4 The contents of total nitrogen in liquid effluent vs the reaction time at different reaction temperatures

由图 3 可见, H_2O_2 水溶液浓度越大,在反应起始阶段 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 浓度越高. H_2O_2 浓度高时,随反应进行, S^{2-} 浓度下降的速度快.随反应的进行, $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 浓度也随之增加.因此,煤炭在超临界水中氧化的过程中,其所含硫先转化成 S^{2-} ,然后很快转化成不稳定的中间状态 $S_2O_3^{2-}$,再成为 SO_3^{2-} , SO_3^{2-} 很快被氧化成 SO_4^{2-} .如果有足够长的反应时间、足够高的反应温度和 H_2O_2 水溶液浓度,就可以将硫完全氧化成硫酸根.

图 4 为煤炭在 25 MPa 和流速 5 ml/min 的 5%

H₂O₂ 时, 360, 380, 400, 420℃ 条件下, 液相中的总氮与反应时间的关系. 由图可见, 温度对液相中总氮变化有显著的影响. 在反应初始阶段, 温度越高, 液体产物中总氮含量越高. 这是因为温度越高, 煤炭固体中的氮化物越容易被转化而溶入超临界水中. 在 360, 380, 400℃ 进行反应时, 液相总氮随反应时间延长逐步增加, 而在 420℃ 时, 随反应的进行, 液相总氮含量逐步减少. 这说明温度低于 400℃ 时, 在超临界水中的含氮化合物被转化成氮气的程度很低, 而温度为 420℃ 时, 超临界水中的含氮化合物中的氮转化成为氮气的转化程度要高得多. 这与文献^[8]中的结论是一致的.

4 煤炭超临界水氧化的固体残渣

除 S, N 以外, 在超临界水氧化过程中, 煤炭中的其余可燃部分也发生氧化反应. 煤炭在压力为 25 MPa、温度为 400℃ 的条件下, 用流速 5 ml/min 的 5% H₂O₂ 水溶液提供氧气, 反应 17 min 后所得固体残渣的性质如表 3 所示.

表 3 固体残渣分析结果

Table 3 Analysis of the coal residue (% , ω)

Water	Ash	Volatile	Nitrogen	Sulfur
1.90	12.18	17.11	0.17	0.10

表 4 是煤炭样品和固体残渣的脱水基的成份含量的对比. 从表中的数据可知, 煤炭的超临界水氧化过程中, 其所含可挥发成份、氮和硫被氧化. 挥发成份的氧化占了主要份额.

表 4 煤炭和固体残渣分析结果对比

Table 4 Comparison of the analysis of the coal and residue (% , ω, water-free based)

Sample	Ash	Volatile	Nitrogen	Sulfur
Coal	7.62	30.46	0.84	0.32
Residue	12.42	17.44	0.17	0.10

反应后的剩余固体量小于初始煤炭固体量, 这可以用煤炭的减失率来讨论:

减失率 = $\frac{\text{初始煤量} - \text{剩余固体量}}{\text{初始煤量}} \times 100\%$.

图 5 和 6 为 1.5 g 煤炭在不同温度、不同 H₂O₂ 浓度、反应时间 17 min 的条件下, 煤炭减失率的变化规律.

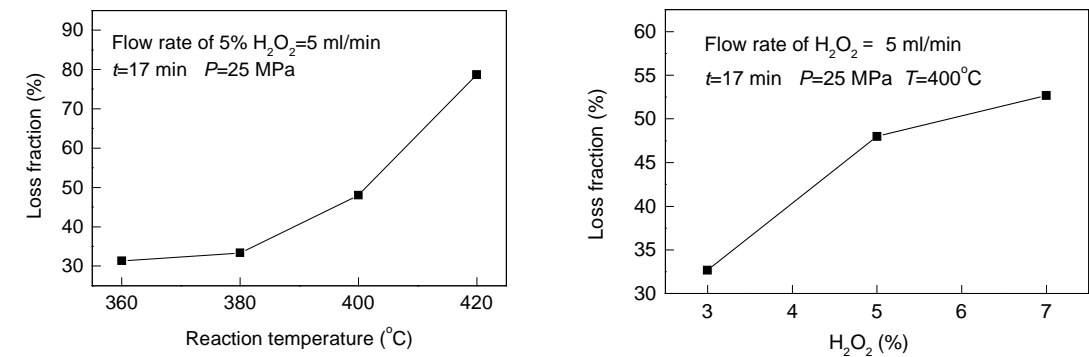


图 5 减失率与反应温度的关系
Fig.5 The loss fraction vs. reaction temperature

图 6 减失率与 H₂O₂ 浓度的关系
Fig.6 The loss fraction vs. concentration of H₂O₂

由图 5 可见, 在其它条件相同的情况下, 减失率随反应温度有显著的变化. 特别是温度高于

380°C 时, 由于反应速率迅速增加, 减失率迅速上升. 在 420°C 时, 煤炭的减失率达到了 78.67%, 即 78.67% 的煤炭固体被氧化而减失. 由图 6 可见, 在其它条件相同的情况下, 由于 H_2O_2 浓度越大, 反应速率越快, 减失率随 H_2O_2 浓度提高而提高.

5 结 论

(1) 煤炭在超临界水中燃烧过程所产生的超临界水溶液在减压冷却后, 产生的气相不存在 H_2S , SO_2 , SO_3 , NO_x 有害气体, 因此, 煤炭在超临界水中燃烧放出的气体是无害的.

(2) 随着反应过程的进行, 液体产物中硫主要以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的形式存在, 并逐步转化成 SO_4^{2-} , 且随温度、 H_2O_2 浓度的升高, SO_4^{2-} 产率不断增加; 氮转化成 N_2 需要较高的温度.

(3) 在超临界水氧化过程中, 主要是煤炭所含的可挥发份被氧化, 其所含的氮和硫也被氧化.

(4) 煤炭氧化的速率随反应温度和 H_2O_2 浓度的增加而加快; 反应温度的影响尤其显著.

参考文献:

- [1] Schmoieder H, Abeln J. Supercritical Water Oxidation: State and Art [J]. Chem. Eng. Technol., 1999, 22(11): 903–908.
- [2] Aki S N V K, Abraham M A. An Economic Evaluation of Catalytic Supercritical Water Oxidation [J]. Environmental Progress, 1998, 17(4): 246–254.
- [3] Aymonier C, Beslin P, Jolival C, et al. Hydrothermal Oxidation of a Nitrogen-containing Compound: the Fenuron [J]. J. Supercrit. Fluid, 2000, 17: 45–54.
- [4] 庄源益, 李辉, 袁有才, 等. 废水处理技术中的超临界水氧化法 [J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(3): 8–10.
- [5] 向波涛. 超临界水氧化反应处理硫污染体系的研究 [D]. 北京: 清华大学, 1999. 附录 2, 3.
- [6] 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆, 等. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 272–274.
- [7] 向波涛, 王涛, 刘军, 等. 超临界水氧化法处理含硫废水研究 [J]. 化工环保, 1999, 19(2): 75–79.
- [8] 王涛, 杨明, 向波涛, 等. 超临界水氧化法去除废水有机氮的工艺和动力学研究 [J]. 化工学报, 1997, 48(5): 639–644.

Preliminary Exploration of Coal Oxidation in Supercritical Water

ZHU Xiao-feng, WANG Tao

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The oxidation of coal in supercritical water was investigated by using O_2 decomposed in situ from H_2O_2 as the oxidant. The results indicated that the sulfur and nitrogen contained in coal were gradually converted into SO_4^{2-} and N_2 respectively by oxidation in the supercritical water medium. The coal oxidation became faster with higher reaction temperature and higher concentration of H_2O_2 .

Key words: coal; supercritical water; oxidation