

# Development of the Hydrothermal Combustion of Coal in Supercritical Water

Honghe Ma<sup>1</sup>, Shuzhong Wang<sup>2</sup>, Lu Zhou, Xingying Tang, Yanmeng Gong

*Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China*

*E-mail: ma-honghe@163.com; szwang@mail.xjtu.edu.cn*

**Abstract:** The hydrothermal combustion of coal in supercritical water is an emerging technology with a very fast reaction speed (reaction time less than 1 min) and very low environmental impact. The conversion of coal increases with reaction temperature, time and concentration of oxidant, and moreover there is no oxysulfide, oxynitride or fly ash pollute in gas product. Power generation system applying combustion of coal in SCW is simulated by software, such as Aspen plus. Under appropriate operating conditions, the power generation system could get a higher generating efficiency (no less than that of conventional coal-fired power plants), and it is no need to equip desulfurization, denitrification or dust cleaning devices. Moreover, CO<sub>2</sub> could be captured and stored and CO<sub>2</sub> specific emission is extremely low, which could be practically negligible. Some problems are proposed for the future research.

**Keywords:** coal; supercritical water; hydrothermal combustion; power generation system

## 煤的超临界水热燃烧技术研究进展

马红和<sup>1</sup> 王树众<sup>2</sup> 周璐 唐兴颖 公彦猛

西安交通大学, 西安, 中国, 710049

E-mail: ma-honghe@163.com; szwang@mail.xjtu.edu.cn

**摘要:** 作为一种新型的清洁能源利用技术,煤的超临界水热燃烧技术具有反应速率快(小于1分钟)、反应温度低、环境友好等优势。煤的转化率随温度、反应时间、氧化剂浓度的增大而提高;气体产物中无硫氧化物、氮氧化物、飞灰等污染。通过对煤的超临界水热燃烧发电系统进行模拟,可知在合适的操作条件下该类系统不仅具有较高的发电效率(不低于同参数常规燃煤电厂),而且无需脱硫、脱硝、除尘等设备;采用适当措施还可较容易的捕集、封存CO<sub>2</sub>,实现CO<sub>2</sub>的超低排放。本文还提出了该技术仍需解决的科学问题。

**关键词:** 煤; 超临界水; 水热燃烧; 发电系统

### 1 引言

超临界水(Supercritical Water, SCW)是温度和压力均超过其临界点值( $T_c=374.15^\circ\text{C}$ ,  $P_c=22.05\text{MPa}$ )的水。与常态水相比,SCW的主要热力参数如密度、粘度、离子积和介电常数均明显下降,扩散系数较高,传质性能好,与非极性气体(如N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等)和烃类物质完全互溶,而灰分、盐类等无机物在SCW中几乎不溶<sup>[1]</sup>。超临界水氧化技术就是充分利用SCW的特殊性质的新型废物处理及能源利用技术,将该技术引入到煤的清洁利用领域发展成为煤的超临界水热燃烧技术,该

技术具有以下优势:(1)燃烧过程为无焰燃烧,没有可见光的光能损失;(2)燃烧过程不存在相间传热传质阻力,反应时间很短(1~2min),能量转化效率高;(3)当水煤浆中有机物含量超过5%时,系统即可实现热量自补偿,如果浓度更高,则多放出更多的热能可以回收利用,如发电;(4)环境友好,煤中碳、氢、氮原子分别转化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>,硫、氯、磷等杂原子则

分别氧化成相应的无机酸,不产生任何污染气体;(5)水热燃烧发电系统不但具有经济优势而且可实现对CO<sub>2</sub>的捕集和封存,降低CO<sub>2</sub>的排放。

### 2 反应动力学研究

本课题组的研究[2]表明SCW燃煤过程中增大氧

国家高技术项目研究和发展计划(2006AA06Z313)、教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0678)资助项目。

化剂浓度、反应时间、压力、温度均可提高煤的转化率，其中温度的影响效果最为显著。30MPa、600°C、氧化剂系数 120%、反应时间 90s 的条件下，煤的转化率即可达 90% 以上，图 1 和图 2 表明了煤粉转化率与主要过程参数间的关系。考虑水煤浆浓度(基于 COD)的变化，建立反应动力学方程，得出煤和氧化剂的反应级数分别为 1.79 和 0.28，反应活化能为 112.3kJ/mol。Wang 和 Zhu<sup>[3,4]</sup>得到了与文献[2]相似的结论。Vostrikov 等<sup>[5,6]</sup>认为煤的超临界水热燃烧过程包括两个同时进行的反应：煤与 H<sub>2</sub>O 的气化反应和煤与 O<sub>2</sub> 的氧化反应。氧化反应过程包括两个依次进行的过程：O<sub>2</sub> 与煤颗粒间的扩散过程和有机物与 O<sub>2</sub> 的氧化过程。反应温度 >500°C，氧化反应速率远远大于扩散速率，控制反应速率的步骤是 O<sub>2</sub> 与颗粒间的传质过程；反应温度 <500°C，扩散和氧化的速率相差不大。

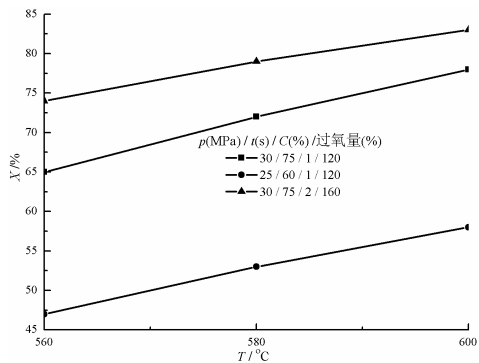


Figure 1. Effect of temperature on coal conversion  
图 1. 反应温度对煤粉转化率的影响

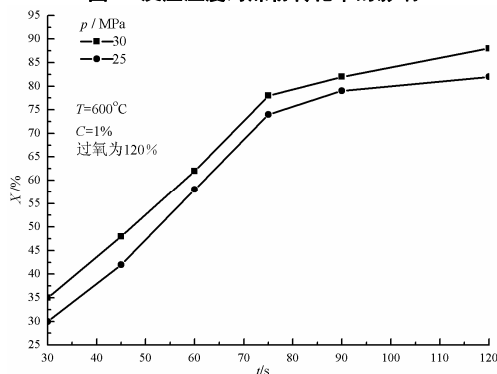


Figure 2. Effect of reaction time on coal conversion  
图 2. 反应时间对煤粉转化率的影响

### 3 反应污染物的控制

#### 3.1 碳元素的燃烧行为

本课题组的研究[2]表明 30MPa、600°C、氧化剂系数为 120% 时，反应时间 75s，约有 85% 的碳转化为 CO<sub>2</sub>；到 120s 时，此值为 90% 左右。进一步延长反应时间，残渣中的碳元素逐渐被转化成有机酸溶解在反应液中，再被氧化为二氧化碳，使得碳平衡不断向生成 CO<sub>2</sub> 的方向移动，直至残渣碳和液相碳含量为零或

近似为零，图 3 是研究结果图。Fujie 等<sup>[7]</sup>得出了相似的结论，指出在合适的反应条件下，如温度 873K、压力超过 20MPa 或压力 30MPa、温度超过 673K，碳元素全部转化为 CO<sub>2</sub>。

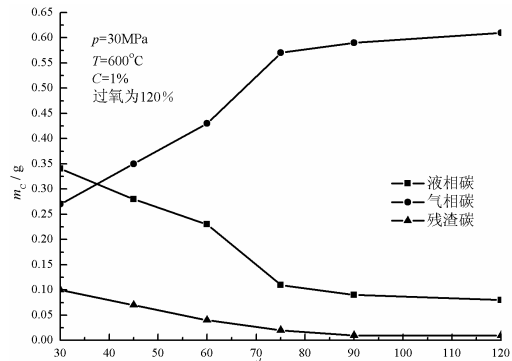


Figure 3. Effect of reaction time on carbon-distribution  
图 3. 反应时间对碳分布的影响

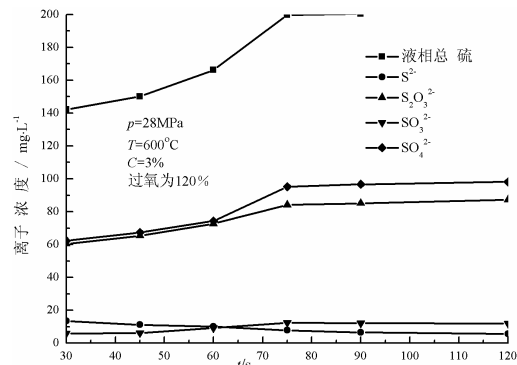


Figure 4. Effect of reaction time on sulfur-distribution  
图 4. 反应时间对硫分布的影响

#### 3.2 硫元素的燃烧行为

本课题组的研究表明煤的超临界水热燃烧过程中不会产生 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 等有害气体。延长反应时间，残渣中硫的质量不断减少，液相中硫的质量不断增加，硫不断地从固相向液相迁移。在 30MPa、600°C、氧化剂系数为 120%、反应时间为 120s 的条件下，硫的减失率达 99% 以上，基本实现彻底脱除。硫以 S<sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的状态存在，S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量较高，S<sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 比例较少；如图 4 所示，延长反应时间，S<sup>2-</sup> 所占的百分比逐步减少，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 所占的百分比逐步增大，S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 所占的百分比都是先增大后减少。SCW 中，硫的转化途径为 S<sup>2-</sup>→S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>→SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>→SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，且 S<sup>2-</sup>→S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>→SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的转化速度都较快，而 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>→SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的速度较慢，是反应的速度控制步骤。Fujie 等<sup>[7]</sup>认为时间超过 4min，反应不产生 SO<sub>x</sub>，硫元素以 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在于液相产物中。Wang 和 Zhu<sup>[4,8]</sup>的研究结果与本课题组一致。

### 3.3 氮元素的燃烧行为

本课题组的研究表明煤的超临界水热燃烧过程中没有 $\text{NO}_x$ ，氮经燃烧后的产物是氮气，氮的去除率可达98%以上，基本实现完全脱除，图5是反应时间对氮分布的影响。Fujie等<sup>[7]</sup>在气相产物中没有检测到 $\text{NO}_x$ ；液相产物中探测到 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 三种含氮离子。离子浓度受反应温度影响很大：500°C时40%的N元素以 $\text{NH}_4^+$ 的形式存在，而600°C时这一数值只有5%。朱小峰和王涛<sup>[8]</sup>的研究也表明反应过程不产生 $\text{NO}_x$ 。

总之，煤的超临界水热燃烧过程不会产生 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 和粉尘等污染物，将该技术应用到发电行业，无需增加脱硫、脱硝和除尘设备即可取得较好的环保效益。

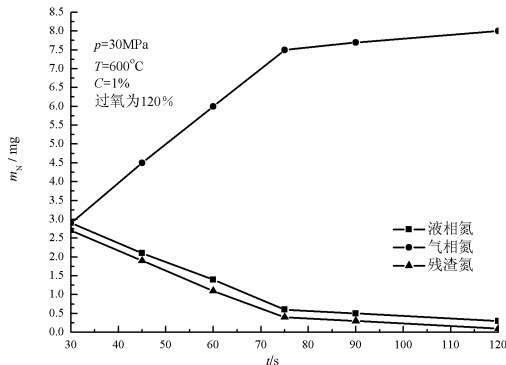


Figure 5. Effect of reaction time on nitrogen-distribution  
图 5. 反应时间对氮分布的影响

## 4 煤的超临界水热燃烧技术在发电领域的应用

Bermejo等<sup>[9]</sup>构建的煤的超临界水热燃烧发电系统模型如图6并核算其发电效率。结果表明蒸汽运行参数为30MPa、650°C时，发电效率达40%以上。Donatini等<sup>[10]</sup>用AspenPlus模拟发电系统并引入换热和 $\text{CO}_2$ 捕集装置。计算所得发电效率为47.06%，运行时 $\text{CO}_2$ 的最大排放量为 $18\text{g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$ (远低于常规燃煤电站)。Heberle等<sup>[11]</sup>将煤与地下深盐水在燃烧室中混合燃烧，后将产物(含全部 $\text{CO}_2$ )注入地下深盐层，实现对 $\text{CO}_2$ 的捕集和封存，图7是其系统框图。

上述超临界水热燃烧发电系统不仅具有很好的环保效益，而且发电效率也较高。但图6中工作在SCW中的固体颗粒脱除设备、Donatini的系统捕集 $\text{CO}_2$ 的 $\text{O}_2$ - $\text{CO}_2$ 双相透平还不存在，图7采用的若干设备也还未得到应用，如利用温度梯度变化的除盐装置。因此，它们还只具有理论意义。

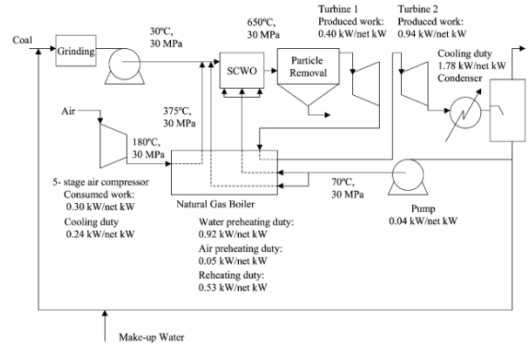


Figure 6. Block diagram of the design of a SCWO power plant  
图 6. Bermejo 等应用超临界水燃煤技术构建的发电系统框图

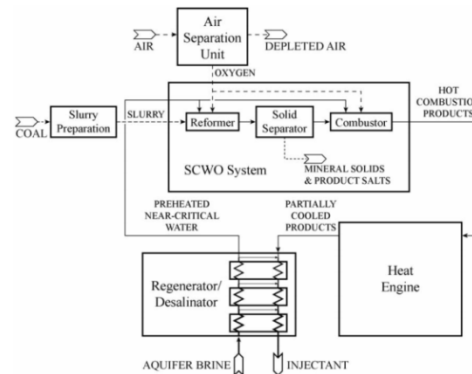


Figure 7. Diagram of a SCWO-based power plant  
图 7. Heberle 等的超临界水燃煤发电系统框图

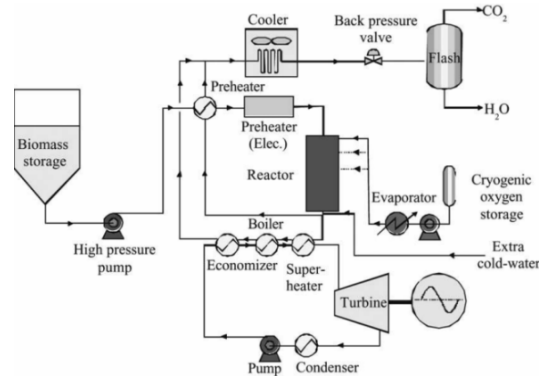


Figure 8. SCWO process completed by a Rankine's cycle  
图 8. Marias 的超临界水发电系统框图

Marias等<sup>[12]</sup>利用ProSimPlus软件模拟超临界水热发电系统，考虑了材料、设备等的限制，认为进料中有机物含量为2%时，系统的最大发电效率仅1.75%。因此，超临界水热燃烧发电系统水煤浆的浓度需要核算，既要保证管道、设备不会堵塞，又要求放出的热量用来发电时具有经济性。

## 5 煤的超临界水热燃烧技术优势

文献<sup>[13]</sup>报道常规火电厂的脱硫脱硝存在很多难题。如脱硫设施建设增长过快，规模过大，工程质量

偏低；烟气在线监测仪不能对大气污染物排放情况进行实时监控；脱硫工艺路线单一，以石灰石-石膏法为主，中国每年产生 5000 万~6000 万吨的脱硫副产物-脱硫石膏无法消纳和处置，二次污染严重。脱硝技术甚至原料都依赖进口，成本非常高；失效催化剂属高危险废物；普遍作为脱硝还原剂的液氨在储运和使用中容易引起安全问题。就火电厂除尘而言，电除尘面临电源与除尘器配合不和谐、设计参数过于冒进、货款回收困难、后续服务不完善等问题，袋式除尘面临发展缓慢、装备水平低、假冒伪劣、重复建设、缺少人才、品牌意识差等严重问题，火电厂除尘还远未达到要求。文献[14]报道目前火电厂排放的CO<sub>2</sub>只能采

用燃烧后捕集方案，但由于烟气流量大、温度高、杂质多、捕集系统体积庞大、投资及运行费用巨大、CO<sub>2</sub>分压低分离困难等问题，在经济和规模上都远不能达到电厂要求。

本文前面已证明水热燃烧反应传热效率很高，反应速率极快，所需的过量氧气很少，不产生SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、CO等污染性气体，并且也不会产生粉尘，表 1是SCW燃煤系统与常规火电厂的排放物比较<sup>[9]</sup>。常规火电厂烟气中CO<sub>2</sub>分压较低，不易分离，但SCW燃煤发电排放的气体主要是CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，可较为容易的捕集到CO<sub>2</sub>。Heberle等<sup>[11]</sup>建议注入地下深盐水层，CO<sub>2</sub>可实现 100%固封。

Table 1. Comparison of emissions of different power plants  
表 1. 不同类型发电系统排放物比较

	净效率(%)	CO <sub>2</sub> (g·kWh <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub> (g·kWh <sup>-1</sup> )	NO <sub>x</sub> (g·kWh <sup>-1</sup> )	粉尘(g·kWh <sup>-1</sup> )
SCW 系统	37-44	650-710	-	-	-
增压流化床锅炉系统	42	996	0.155	0.155	0.015
煤粉锅炉	47	890	0.094	0.094	0.005

## 6 需要解决的科学问题和建议

点火的理论模型。尚未建立水煤浆在反应室中的点火理论模型，各种反应器中的最低、最佳点火条件有待确定；

煤颗粒周围的温度场、流体速度场。反应过程中，颗粒周围的温度、速度分布还不清楚，流体与颗粒间的传热传质机理尚不明朗，阻碍了燃煤的新型反应器的设计；

反应动力学模型。相对而言，目前建立的煤的超临界水热燃烧的反应动力学模型较为简单，实验与理论计算值偏差比较大，模型的适用范围较窄；

污染元素的控制。对超临界水热燃烧反应过程煤中碳、氮、硫元素迁移规律的研究非常少，内容比较粗浅，缺乏足够的理论支持；有关金属元素的变迁路径、价态变化以及金属离子对反应的催化作用都还没有研究。

能量和焓分析。煤的超临界水热燃烧发电系统尚不存在，仅以 Aspen Plus、Prosim Plus 等软件模拟反应流程，而且针对模拟系统及各设备的能量利用效率和焓效率分析的数据还没有。因此，应尽早搭建煤的超临界水热燃烧实验系统，从模拟和实验两方面入手，找出提高能量利用效率的有效途径，为煤的超临界水热燃烧发电系统提供技术参数。

## References(参考文献)

- [1] Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. Current and Foreseeable Applications of Supercritical Water for Energy and the Environment [J]. ChemSusChem, 2008, 1(6), p486-503.
- [2] Wang L. Research on hydrothermal combustion of coal in supercritical water. Xi'an, Xi'an Jiaotong University, 2007. 王亮. 煤的超临界水热燃烧技术的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2007.
- [3] Wang T, Zhu X. Conversion and Kinetics of the Oxidation of Coal in Supercritical Water [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5): p1569-1572.
- [4] Wang T, Zhu X. Sulfur transformations during supercritical water oxidation of a Chinese coal [J]. Fuel, 2003, 82(18), p2267-2272.
- [5] Vostrikov A A, Dubov D Y, Psarov S A, Sokol M Y. Combustion of Coal Particles in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> Supercritical Fluid [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2007, 46(13), p4710-4716.
- [6] Vostrikov A A, Psarov S A, Dubov D Y, Fedyaeva O N, Sokol M Y. Kinetics of Coal Conversion in Supercritical Water [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5), p2840-2845.
- [7] Fujie M, Lnui A, Anjo K J, Sugeta T, Sako T, Kamizawa C. Study of Combustion Behavior of Brown Coal in Supercritical Water [J]. High Pressure Research, 2001, 20(1-6), p385-392.
- [8] Zhu X, Wang T. Preliminary exploration of coal oxidation in supercritical water. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(2), p177-182. 朱小峰, 王涛. 煤炭在超临界水中氧化的初步实验. 过程工程学报, 2002, 2(2), p177-182.
- [9] Bermejo M D, Cocero M J, Fernandez-Polanco F. A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water [J]. Fuel, 2004, 83(2), p195-204.
- [10] Donatini F, Gigliucci G, Riccardi J, Schiavetti M, Gabbriellini R, Briola S. Supercritical water oxidation of coal in power plants with low CO<sub>2</sub> emissions [J]. Energy, 2009, 34(12), p2144-2150.
- [11] Heberle J R, Edwards C F. Coal energy conversion with carbon sequestration via combustion in supercritical saline aquifer water. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3(5),

- p568-576.
- [12] Marias F, Mancini F, Cansell F, Mercadier. Energy Recovery in Supercritical Water Oxydation Process [J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(1), p123-130.
- [13] Committee of Desulfurization and Dust Removal of Boiler and Kiln. China development report on desulfurization & denitration industry of power plant in 2009. China Environmental Protection Industry, 2010, 4(3), p40-58.
- [14] Liu Y, Cao J, Zhu S. Challenging climate change: carbon dioxide capture and storage. Frontier Science, 2010, 4(3), p40-58.  
刘宇, 曹江, 朱声宝. 挑战全球气候变化-二氧化碳捕集与封存. 前沿科学, 2010, 4(13), p40-58.