文章编号:0253-9993(2012)12-2092-05

# 煤炭地下气化"三带"痕量元素析出规律模拟试验研究

王媛媛<sup>1,2</sup>,刘洪涛<sup>1,2,3</sup>,李金刚<sup>1,2</sup>,潘 霞<sup>1,2</sup>,姚 凯<sup>1,2</sup>,赵 娟<sup>1,2</sup>,张尚军<sup>4</sup>,靳志伟<sup>4</sup>

(1. 煤基低碳能源国家重点实验室,河北 廊坊 065001;2. 新奥气化采煤有限公司,河北 廊坊 065001;3. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验 室,湖北 武汉 430074;4. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

摘 要:分别采用燃煤灰、气化灰、热解半焦模拟煤炭地下气化"三带"(氧化带、还原带、干馏干燥 带)残留物,分析其浸出液中汞、砷、氟、铬、铅5种痕量元素分布特征,并与原煤进行对比,考察其 对地下水可能造成的潜在污染风险。研究结果表明,"三带"残留物及原煤的浸出液中5种痕量元 素总含量排列次序为:干馏干燥带>氧化带>还原带>原煤,且各元素浸出量均符合煤炭工业污染物 排放标准 GB 20426—2006;其中,铅元素浸出量排列次序为:干馏干燥带>原煤>氧化带>还原带,浸 出量差别不大且均很小,平均浸出量仅为0.0030 mg/L;砷元素浸出量排列次序为:氧化带>还原 带>干馏干燥带>原煤,氧化带残留物浸出量最大,为0.1450 mg/L,是最小浸出量(原煤)的63 倍; 氟化物浸出量排列次序为:干馏干燥带>氧化带>还原带>原煤,且浸出量远远大于其他重金属元 素,平均浸出量是其他重金属元素的476 倍;Hg 和 Cr 的浸出量为0。 关键词:煤炭地下气化;痕量元素;析出规律;残留物 中图分类号:T0546.8 文献标志码:A

## Experimental study on leaching behavior of trace elements in the residues of "three zones" from underground coal gasification

WANG Yuan-yuan<sup>1,2</sup>, LIU Hong-tao<sup>1,2,3</sup>, LI Jin-gang<sup>1,2</sup>, PAN Xia<sup>1,2</sup>, YAO Kai<sup>1,2</sup>, ZHAO Juan<sup>1,2</sup>, ZHANG Shang-jun<sup>4</sup>, JIN Zhi-wei<sup>4</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal-Based Low Carbon Energy, Langlang 065001, China; 2. ENN Coal Gasification Mining Co., Ltd., Langlang 065001, China; 3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 4. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Coal combustion ashes, gasification ashes, and pyrolysis chars were used to simulated the residues of "three zones" from underground coal gasification, which are oxidization zone, reduction zone and dry distillation zone. The distribution characteristics of mercury, arsenic, fluorine, chromium, lead five trace elements in the leaching solution was analyzed, and compared with that in raw coal, in order to investigate their potential threat to groundwater. The results indicate that total contents of the five trace elements in the leaching solution of raw coal and the residues of "three zones" follow the order of dry distillation zone>oxidization zone>reduction zone>raw coal, within the scope of of national standard GB 20426—2006. The contents of Pb follow the order of dry distillation zone>raw coal on g/L. The contents of As follow the order of oxidization zone>distillation zone>distillation zone>raw coal, and the residues in oxidization zone>distillation zone>raw coal, and the residues in oxidization zone>raw coal, and the residues of As follow the order of oxidization zone were value of Pb is only 0.003 0 mg/L. The contents of As follow the order of oxidization zone>reduction zone>raw coal, and the residues in oxidization zone have the highest As leaching content of 0.1450 mg/L, almost 63 times of that in raw coal. The contents of F<sup>-</sup> follow an order of dry distillation zone>reduction zone>reduction zone>raw coal, and 476 times higher than that of the other four heavy metals. The leaching of Hg and Cr are not detected.

Key words: underground coal gasification; trace elements; leaching behavior; residue

**收稿日期:**2011-11-16 责任编辑:张晓宁

基金项目:国际科技合作专项资助项目(2009DFR60180);国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2011AA050104,2011AA050105) 作者简介:王媛媛(1985—),女,山西运城人,助理工程师。Tel:0316-2595070,E-mail;wangyyd@enn.cn

煤中的痕量元素有几十种,在煤利用过程中这些 痕量元素及其衍生物排放并迁移到大气、水、土壤等 周围环境中,部分极易被动植物和人体所吸收,危及 整个生态系统和人体健康。中国西南地区由于使用 高砷煤,已造成3000多例砷中毒事件,影响人口 达10000人以上<sup>[1]</sup>。我国空气质量超标的城市中, 68%属于可吸入颗粒物污染。可吸入颗粒物对人体 健康的危害主要在于可吸入颗粒物通常富集各种重 金属元素(As,Se,Pb,Cr等)和多环芳烃等有机污染 物<sup>[2]</sup>。近年来国内外学者对痕量元素在原煤、燃烧 体系中赋存形态、分布及变迁规律进行了较为系统的 考察<sup>[3-6]</sup>,但针对煤炭地下气化燃空区不同位置处残 留物中痕量元素对地下水污染情况的研究还鲜见报 道。

煤炭地下气化技术是一种新的采煤方式,越来越 受到人们的关注,其是将处于地下的煤炭进行有控制 的燃烧,通过对煤的热解作用及化学作用而产生可燃 气体的过程。煤层燃烧后,根据煤层通道中的主要化 学反应和煤气成分的不同,将气化过程沿气化通道划 分为3个带——氧化带、还原带和干馏干燥带[7-11]。 在氧化带中,主要是气化剂中的氧与煤层中的碳发生 多相化学反应,产生大量的热,使附近煤层炽热。在 还原带中,主要反应为 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(g) 和炽热的碳相 遇,在足够高的温度下 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(g) 被还原为 H<sub>2</sub> 和 CO。还原反应为吸热反应,该吸热反应使气化通道 温度降低,当温度降低到不能再进行上述还原反应 时,则还原带结束。但此时气流温度还相当高,这一 热作用使煤热被热解而干馏析出其挥发分:H,O, CO2, CO, C2H6, CH4, 焦油+液体及H, 等, 这一区域称 为干馏干燥带。经过这3个反应区后,就形成了主要 含有可燃组分 CO, H, 及 CH, 的煤气<sup>[12]</sup>。反应区域 的划分并没有严格界限,"三带"的划分只说明这3 种反应在不同位置上的相对强弱程度。

然而,煤炭地下气化的实质是只提取煤中的含能 组分,将灰渣等污染物留在地下,煤中有害微量元素 随地下气化过程的进行,富集在煤气、飞灰及灰渣中, 经过地下水长期淋滤作用而进入地下水中<sup>[13-15]</sup>,造 成地下水污染,进而危害到生物及人类。煤炭地下气 化对地下水产生的污染主要来自:① 气化过程中煤 层热解产物向周围含水岩层的扩散与渗透;② 气化 后高浓度污染物随煤气的溢出与扩散;③ 气化后气 化空穴残留污染物因地下水的淋滤、渗透作用而迁 移<sup>[16]</sup>。鉴于地下水污染问题对煤炭地下气化技术推 广应用的阻滞作用<sup>[17]</sup>,本文将为煤炭地下气化引起 的地下水污染的控制及防治提供基础数据,为未来煤 炭地下气化项目的环境污染评估提供理论方法与手段,对煤炭地下气化技术的产业化推广应用,既具有 重要的实际意义,又具有重要的环境意义。

选用适宜地下气化的大雁褐煤为研究对象。结 合煤炭地下气化过程中"三带"气化反应的特点,采 用燃煤灰、气化灰、热解半焦分别模拟地下气化燃空 区中氧化带、还原带和干馏干燥带残留物。由于有害 痕量元素种类的多样性,赋存、迁移规律的复杂性,主 要研究了危害性较为突出的汞、砷、氟、铬、铅 5 种痕 量元素,考察了其在国家标准方法——"HJ 557— 2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法"条件 下,浸出液中的分布特征,同时与煤炭工业污染物排 放标准(GB 20426—2006)进行对比,考察"三带"残 留物对地下水可能造成的潜在污染风险。

## 1 试 验

## 1.1 煤样及样品制备

选用适宜地下气化的大雁褐煤,其煤质分析见表

表1 实验煤种煤质分析

Table 1	Proximated	analysis	and	ultimated	analysis
---------	------------	----------	-----	-----------	----------

		%			
	工业分析			元素分析	
$M_{\rm ad}$	$A_{\rm ad}$	$V_{\rm ad}$	C <sub>ad</sub>	$H_{ad}$	$\mathbf{S}_{t,ad}$
18.80	10. 74	29.62	46.40	4. 91	0.05

通过采用煤炭地下气化模拟试验平台,分别从反 应气氛、慢速升温速率、块煤等方面尽可能地模拟地 下气化的实际过程。由于地下气化实际过程反应更 复杂,反应区域的划分也并没有严格界限,所以与地 下气化实际情况有所差别。

热解半焦样品的制备:将8 cm 见方的煤块置于 热解炉中,氮气气氛下以5 ℃/min 升温速率升温至 900 ℃热解,直至热解气中有效组分含量约为0。

气化灰样品的制备:将半焦样品置于气化炉中, 气化剂为 CO<sub>2</sub>(5 L/min)和水蒸汽(5 g/min),以 5 ℃/min 升温速率升温至 900 ℃气化,直至煤气中 有效组分含量约为0。

燃煤灰样品的制备:将粒径小于 100 目的煤粉, 置于 900 ℃马弗炉中充分燃烧。

实验所用热解气化炉为煤炭地下气化模拟实验 平台(图1)。该模型试验台为固定床设备,不锈钢立 式管式反应器。炉膛内径 80 mm,高1 000 mm。设 计压力1 MPa。最高使用温度1 300 ℃,加热方式为 电热丝外加热,温度控制由 SR90 系列程序升温装置 及热电偶联合实现程序控温,控温精度在±3℃以内。 最小升温速率3℃/min,最大升温速率20℃/min,可 以多路进气,实现不同气氛下的热解及气化。



图 1 煤炭地下气化模拟实验平台 Fig. 1 Simulation experiment platform of underground coal gasification

## 1.2 "三带"残留物中痕量元素的浸出

为了更真实地反映地下气化残留物中有害痕量 元素对地下水可能的污染情况,均采用乌兰察布煤炭 地下气化工业实验基地的原始地下咸水作为浸出液。 严格按照国家标准方法——"HJ 557—2010 固体废 物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法"进行浸出实验。

1.2.1 含水率的测定

称取 20 g 样品,置于预先干燥恒重的具盖容器 中,105 ℃烘干,恒重至±0.01 g,计算样品含水率。

1.2.2 浸出步骤

称取干基质量 100 g 的样品,置于2 L 广口瓶中, 根据样品的含水率,按液固比为 10:1(L/kg) 计算出 所需咸水的体积,加入到广口瓶中,用封口膜封住瓶 口。调节振荡频率为(110±10)次/min,振幅为 40 mm,在室温下振荡8 h,取下提取瓶,静置 16 h。

#### 1.2.3 过滤

提取液经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,收集所得 浸出液,并进行重复性实验。

浸出液由谱尼测试中心采用标准方法测定其中 痕量元素含量。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 5种痕量元素的分布特征

"三带"残留物及原煤浸出液中 5 种痕量元素浸 出量见表 2。"三带"残留物及原煤浸出液中 5 种痕 量元素的总浸出量如图 2 所示。由表 2 和图 2 可以 看出,"三带"残留物及原煤浸出液中,Hg 和 Cr 的浸 出量均为 0,说明燃空区不同位置残留物中 Hg 和 Cr 元素含量均很少,且不会因为地下水的淋滤渗透作用 而迁移;Pb 和 F<sup>-</sup>均在干馏干燥带残留物中浸出量最 大,As 在氧化带残留物中浸出量最多。"三带"残留 物及原煤浸出液中5种痕量元素的总浸出量排列次 序为:干馏干燥带>氧化带>还原带>原煤。几乎所有 的痕量元素在气化产物中的浸出量均大于或接近于 原煤。原煤中痕量元素的总浸出量最少,仅 有0.3568 mg/L;干馏干燥带中痕量元素最多,达到 2.7625 mg/L,是原煤中痕量元素的近8倍。

## 表 2 "三带"残留物及原煤浸出液中痕量元素浸出量

Table 2Content of the five kinds of trace elements in<br/>the leaching solution of raw coal and the

r	mg∕ L				
参数	Hg	Cr	Pb	As	$F^{-}$
背景值(现场咸 水)	0	0	0.0004	0	0.284 0
原煤浸出液	0	0	0.003 9	0.002 3	0.635 0
干馏干燥带残留 物浸出液	0	0	0.004 3	0.002 6	3.040 0
还原带残留物浸 出液	0	0	0.002 4	0.016 0	2.080 0
氧化带残留物浸 出液	0	0	0.003 2	0. 145 0	2.270 0
最高允许排放浓			0.5	0.5	10
度(GB 20426— 2006)	0.05	1.5	0.5	0.5	10

注:"三带"残留物及原煤浸出液中痕量元素浸出量均为扣除背 景值之后的数据。



Fig. 2 Total content of the five kinds of trace elements in the leaching solution of raw coal and the residues of "three zones"

我国很多学者研究了煤中重金属元素在燃烧过 程中具有的特征,结果表明几乎所有的痕量元素在燃 烧产物中的质量分数大于或接近于炉前煤<sup>[18]</sup>,这与 本实验结果是一致的,说明无论是氧化带、还原带还 是干馏干燥带,煤经过高温作用后,痕量元素更易被 浸出,进而污染地下水的可能性更大。这主要是因为 煤中的许多有机化合物或络合物、无机化合物在较高 温度下,其分子能量增加,活动性增强,从而使分子发 生重新组合,在分子变化过程,痕量元素常被游离出 来,在水介质条件下发生溶解而析出<sup>[19]</sup>。

与煤炭工业污染物排放标准 GB 20426—2006 中

#### 2.2 Pb 元素的分布特征

"三带"残留物及原煤浸出液中 Pb 元素的分布 特征如图 3 所示。



Fig. 3 Pb content in the leaching solution of raw coal and the residues of "three zones"

由图 3 可以看出,"三带"残留物及原煤浸出液 中 Pb 浸出量排列次序为:干馏干燥带>原煤>氧化带 >还原带,浸出量差别不大且均很小,平均仅 为0.003 0 mg/L。这主要是因为 Pb 元素以无机态 和有机态存在的可能性近似相等,但 Pb 以无机态存 在时常常形成较稳定的晶体结构<sup>[19]</sup>,不易析出;同时 Pb 是一种半挥发性痕量元素<sup>[20]</sup>,所以导致其浸出量 相对较小,且氧化带和还原带残留物中 Pb 浸出量低 于原煤浸出量。

## 2.3 As 元素的分布特征

"三带"残留物及原煤浸出液中 As 元素的分布 特征如图 4 所示。



图4 二市 残田初及床床夜山极于 As 几系力 仰行祖. Fig. 4 As content in the leaching solution of raw coal and the residues of "three zones"

由图4可以看出,"三带"残留物及原煤浸出液 中As浸出量排列次序为:氧化带≫还原带>干馏干 燥带>原煤,氧化带残留物的浸出量最大, 为0.1450mg/L,是最小浸出量(原煤)的63倍。这 可能是因为碳砷键键能低<sup>[21]</sup>,因此在充分燃烧条件 下更容易被迁移及游离出来,进而溶解于水介质中。

#### 2.4 氟化物的分布特征

"三带"残留物及原煤浸出液中氟化物分布特征 如图 5 所示。



图 5 "三带"残留物及原煤浸出液中氟化物分布特征 Fig. 5 F-content in the leaching solution of raw coal and the residues of "three zones"

由图 5 可以看出,"三带"残留物及原煤浸出液 中氟化物浸出量排列次序为:干馏干燥带>氧化带> 还原带≫原煤,且浸出量远远大于其他重金属元素, 平均是其他重金属元素浸出量的 476 倍;干馏干燥 带、还原带以及氧化带中氟化物的浸出量差别不大, 浸出量最大的是干馏干燥带残留物,达到 了 2.756 0 mg/L;原煤中氟化物浸出量最小,为 0.351 0 mg/L。说明气化残留物中含有较高的氟化 物。这主要是因为高温作用有利于氟析出的反应,且 F 元素主要以有机态存在于煤中,且在煤中含量较 高,所以浸出液中相对量较大<sup>[19]</sup>。另外,还原带残留 物中氟化物浸出量低于干馏干燥带和氧化带,是因为 还原性气氛不利于煤中氟的析出<sup>[22]</sup>。

## 3 结 论

(1)"三带"残留物及原煤浸出液中5种痕量元素的总浸出量排列次序为:干馏干燥带>氧化带>还 原带>原煤,且5种痕量元素均符合煤炭工业污染物 排放标准 GB 20426—2006。

(2)"三带"残留物及原煤浸出液中铅元素浸出 量排列次序为:干馏干燥带>原煤>氧化带>还原带, 浸出量差别不大且均很小,平均仅为0.0030 mg/L。

(3)"三带"残留物及原煤浸出液中砷元素浸出 量排列次序为:氧化带≫还原带>干馏干燥带>原煤, 氧化带中浸出量最大,为0.1450 mg/L,是最小浸出 量(原煤)的63倍。

(4)"三带"残留物及原煤浸出液中氟化物浸出 量排列次序为:干馏干燥带>氧化带>还原带≫原煤, 且浸出量远远大于其他重金属元素,平均是其他重金 属元素浸出量的476倍;

(5)"三带"残留物及原煤浸出液中,Hg元素和 Cr元素浸出量为0。

18

报

#### 参考文献:

- [1] 卢骏营,陈晓平,段伦博,等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下痕量元素迁移特性 试验研究[J]. 热能动力工程,2009,24(5):648-651.
  Lu Junying, Chen Xiaoping, Duan Lunbo, et al. Experimental study of trace element migration characteristics in an O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere
  [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power,2009,24
  (5):648-651.
- [2] 郑楚光. 燃煤痕量元素迁移转化机理及细微颗粒物中富集规律的研究[J]. 太原理工大学学报,2010,41(5):651-656.
   Zheng Chuguang. Study on partition and enrichment of trace elements in fine particlulate matter during coal combustion[J]. Journal of Taiyuan University of Technology,2010,41(5):651-656.
- [3] Robert B Finkelman. Mode of occurrence of potentially hazardous elements in coal; levels of confidence [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39; 21–34.
- [4] Kevin C Galbreath, Donald L Toman, Christopher J Zygarlicke, et al. Trace element partitioning and transformations during combustion of bituminous and subbituminous U. S. coals in a 7 kW combustion system[J]. Energy & Fuel, 2000, 14:1265-1279.
- [5] Rong Yan, Daniel Gauthier, Gilles Flamant. Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor [J]. Fuel, 2001, 80:2217-2226.
- [6] Koichi Matsuoka, Aki Abe, Yohsuke Suzuki, et al. Effectiveness of hydrothermal treatment of coal with lime for removal of trace elements[J]. Energy Fuel, 2002, 16 (4):920-924.
- [7] 杨兰和.煤炭地下气化火焰工作面移动速度的研究[J].煤炭学报,2000,25(5):496-500.

Yang Lanhe. Study on moving velocity of burning front in underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2000, 25 (5):496-500.

[8] 梁 杰.煤炭地下气化过程稳定性及控制技术[M].徐州:中国 矿业大学出版社,2002.

Liang Jie. Underground coal gasification stability and control technology [ M ] . Xuzhou ; China University of Mining and Technology Press , 2002.

[9] 杜 锋,梁 杰.煤炭地下气化技术[J].陕西煤炭,2003(1): 17-19.

Du Feng, Liang Jie. Underground coal gasification technology [J]. Shaanxi Coal, 2003(1): 17–19.

- [10] 杨兰和,梁 杰,余 力.煤炭地下气化新工艺的试验研究
  [J].东南大学学报,1999,29(2):124-128.
  Yang Lanhe, Liang Jie, Yu Li. Test study on the new technique of the underground coal gasification [J]. Journal of Southeast University, 1999,29(2):124-128.
- [11] 杨兰和,余 力,梁 杰.煤炭地下气化温控爆破渗流燃烧模型 试验[J].煤炭学报,1998,23(5):526-529.
  Yang Lanhe, Yu Li, Liang Jie. Model test on temperature-control blasting seepage-flow combustion in underground coal gasification [J]. Journal of China Coal Society,1998,23(5):526-529.
- [12] 杨兰和,余 力.煤炭地下气化工业试验[J].化工学报,2001, 52(11):1012-1016.

Yang Lanhe, Yu Li. Industrial test of underground coal gasification [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2001, 52(11): 1012–1016.

- [13] 初 茉,李华民,余 力,等. 煤炭地下气化——回收报废矿井 中煤炭资源的有效途径[J]. 中国煤炭,2001,27(1):22-23.
  Chu Mo,Li Huamin,Yu Li, et al. Underground coal gasification; an effective way of recovering left-over resources in abandoned coal mines[J]. China Coal,2001,27(1):22-23.
- [14] 高仲峰,王 红. 浅谈煤炭地下气化的综合利用[J]. 城市煤 气,2001(9):14-15.
  Gao Zhongfeng, Wang Hong. Analysis on the comprehensive utilization of the underground coal gasification [J]. Urban Gas, 2001 (9):14-15.
- [15] Liu Shuqin, Li Jingang, Mei Mei, et al. Groundwater pollution from underground coal gasification [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(4):467-472.
- [16] 梅 梅.煤炭地下气化地下水污染特征及地层自净化作用研究 [D].北京:中国矿业大学(北京),2009.

Mei Mei. The pollution characteristic of underground water and selfpurification of strata from underground coal gasification [D]. Beijing; China University of Mining & Technology(Beijing), 2009.

- 17] 刘淑琴,张 军,梁 杰,等.煤炭地下气化的综合利用前景[J],煤炭科学技术,2003,31(7):50-53.
  - Liu Shuqin, Zhang Jun, Liang Jie, et al. Outlook on comprehensive utilization of underground coal gasification [J]. Coal Science and Technology, 2003, 31(7):50-53.
  - 秦 攀.煤燃烧重金属生成规律的研究[D].杭州:浙江大学, 2005.

Qin Pan. Study on the rules of heavy metals produced by coal combustion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.

- [19] 刘桂建.煤的淋溶试验与微量元素析出研究[A].第31 届国际 地质大会中国代表团学术论文集[C].2000:201-205.
   Liu Guijian. Study on leaching of trace elements precipitation process from coal[A]. Proceedings of the Thirty-First International Geological Congress Delegation of Chinese Academic Papers[C].
   2000:201-205.
- [20] 徐杰英.煤燃烧过程中痕量元素铅的反应机理研究[D].武汉: 华中科技大学,2004.

Xu Jieying. Study on the reaction mechanism of trace element Pb in the coal combustion process [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2004.

- [21] 张宇宏.煤中硫、氟、氯、汞、砷常压热解迁移特征的研究[D]. 北京:煤炭科学研究总院,2004.
  Zhang Yuhong. The study of the migratory characteristics of sulfur, fluorine, chlorine, mercury, arsenic in barometric pyrolysis of coals
  [D]. Beijing; China Coal Research Institute,2004.
- [22] 齐庆杰,吴 宪,刘建忠,等. 煤燃烧氟析出特性与影响因素试验(I)[J]. 辽宁工程技术大学学报,2005,24(4):465-468.
  Qi Qingjie, Wu Xian, Liu Jianzhong, et al. Experimental on fluorine emission characteristics and influence factors during coal combustion (I)[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2005,24 (4):465-468.