



移动阅读

刘淑琴,马伟平.富氧地下气化灰渣中有害微量元素的浸出行为[J].煤炭学报,2020,45(12):4201-4208.

LIU Shuqin, MA Weiping. Leaching characteristics of hazardous trace elements in the slag from oxygen-enriched underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(12): 4201-4208.

富氧地下气化灰渣中有害微量元素的浸出行为

刘淑琴,马伟平

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:富氧气化是煤炭地下气化生产高品质合成气的重要工艺方法。煤炭地下气化作为一种煤炭原位化学开采方法,主要提取煤中的含能组分,而将气化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,气化后地下气化灰渣经过地下水长期浸出作用,其中有害微量元素可能进入到地下水体中,造成地下水污染风险。研究煤炭地下气化灰渣的浸出特性对于理解灰渣中有害微量元素的迁移行为以及保护地下水具有重要的意义。以乌兰察布褐煤为研究对象,通过不同体积分数的富氧地下气化模拟实验制备了富氧气化灰渣,采用XRD鉴定了灰渣中的特征矿物质,利用SEM-EDS表征了灰渣的形貌。采用ICP-MS和全自动测汞仪(DMA 80)测定了不同富氧气化灰渣中有害微量元素Hg, As, Se, Cd, Pb, Ni, Be, Cr, Cu, Zn, Ba, Ag的质量分数以及在不同pH浸出液中的浸出质量浓度。研究表明,Hg在气化灰渣中的富集系数极低,地下气化过程中主要迁移到气相中,而Pb, Be, As和Se经历了富氧地下气化后在灰渣中发生了明显的富集。不同体积分数的富氧气化灰渣中有害微量元素的浸出水平均低于我国颁布的关于固体废弃物毒性浸出标准(GB5085.3—2007)规定值,这表明富氧地下气化灰渣不具备浸出毒性。此外,灰渣中有害微量元素在去离子水中的浸出质量浓度远低于危废浸出毒性标准规定值,而且能够达到灌溉用水的标准。

关键词:煤炭地下气化;有害微量元素;浸出特性;富氧灰渣

中图分类号:TD84

文献标志码:A

文章编号:0253-9993(2020)12-4201-08

Leaching characteristics of hazardous trace elements in the slag from oxygen-enriched underground coal gasification

LIU Shuqin, MA Weiping

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Oxygen-enriched gasification is an important method for underground coal gasification to produce high-quality syngas. Underground coal gasification (UCG), as an in-situ coal seam gasification, mainly extracts the energetic components from coal, and leaves the residue in the underground. The hazardous trace elements in coal are enriched in gas, ash with the UCG process. The pollutants in the UCG residue may permeate into the underground water through the long-term leaching, causing the pollution of underground water. Detailed leaching characteristics of hazardous trace elements (HTEs) of underground coal gasification (UCG) slag are essential to understand the migration behavior of

收稿日期:2019-10-30 修回日期:2020-03-06 责任编辑:钱小静 DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2019.1488

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51476185);北京市能源与材料领域应用技术协同创新资助项目(Z201100004520012);中国矿业大学(北京)越崎杰出学者资助项目(2020JCB02)

作者简介:刘淑琴(1972—),女,山西吕梁人,教授。E-mail:13910526026@163.com

HTEs far from the surface and protect the underground water. Ulanqab coal was investigated in this study. UCG slag was prepared through some simulation tests of oxygen-enriched gasification under different atmospheric conditions, and the typical minerals in the coal and slag were identified by XRD and the physical structure of the slag were characterized by the SEM-EDS. The leaching concentration of HTEs including As, Se, Cd, Pb, Ni, Be, Cr, Cu, Zn, Ba, and Ag were identified by ICP-MS and Hg was detected by the direct mercury analyzer DMA 80. Results show that Hg is mostly emitted in the gas and Pb, Be, As, and Se are enriched in the slag. The leaching concentration of gasification slag with different oxygen-enriched level in different pH leaching solution is lower than the relevant limits (GB5085.3—2007), which indicates that the oxygen-enriched underground gasification slag has no risk to the groundwater. Meanwhile, the leaching concentration of HTEs in deionized water is far below the toxicity standard of leaching, and the leaching concentration of slag can fully meet the standard of irrigation water, and will not affect the use of adjacent aquifers. The results can provide a scientific guidance for the control and management of late-stage residues of underground gasification.

Key words: underground coal gasification; hazardous trace elements; leaching characteristics; oxygen-enriched slag

煤炭是一种重要的化石燃料, 尤其在中国^[1]。煤炭的清洁、高效利用越来越受到广泛的关注。煤炭地下气化(underground coal gasification, UCG)是一种煤炭原位洁净利用技术, 在发展安全、高效的煤炭生产和利用方面越来越受到世界不同国家和地区的关注^[2-4]。煤炭地下气化技术将为我国“清洁、安全、高效”的现代能源体系建设开辟新的途径^[5]。

然而, 由于煤炭地下气化在地下几百米甚至上千米的煤层中进行, 加之地下水文地质情况复杂, 通常只能在地面获得气化炉的进出口参数, 而了解实际的地下气化反应条件是特别困难的^[6-8]。长期以来人们担心地下气化残留灰渣会对煤层邻近地下水造成潜在污染, 因此, 研究地下气化灰渣中有害微量元素的浸出特性对于煤炭地下气化技术的发展具有重要的意义^[9]。

笔者依托内蒙古首个褐煤地下气化现场试验, 以矿区褐煤为研究对象, 构建地下气化模型试验系统,

采用注气点后退式气化工工艺, 进行不同富氧地下气化模拟试验, 制备不同工艺条件下生成的气化灰渣。并且参考固体废弃物浸出实验方法(HJ/T299—2007)和国家标准(GB5085.3—2007)研究了不同条件下地下气化灰渣中有害微量元素的释放水平, 其中有害微量元素为煤中质量分数<0.1%的元素, 并考虑了不同pH对灰渣浸出特性的影响, 以此来评价气化残留灰渣对地下环境可能产生的影响^[10]。

1 实验部分

1.1 实验煤样

褐煤地下气化现场位于内蒙古乌兰察布市弓沟煤田, 煤层平均埋深为280 m, 煤层平均厚度为12 m, 煤层倾角为5°。实验所用煤样为典型的褐煤, 煤的工业分析及元素分析见表1。由表1可知, 褐煤相对于烟煤和无烟煤, 其含有较高的水分、灰分和挥发分, 固定碳含量较低。

表1 煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal

工业分析				元素分析					%
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_d	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	$S_{1,ad}$	
11.50	29.1	28.47	34.95	43.70	3.11	11.59	0.57	0.65	

1.2 地下气化模拟试验系统

煤炭地下气化模拟试验系统(图1)主要由气化炉本体、气化剂供应系统、煤气净化与改质系统以及工艺参数监测与调控系统4部分构成, 其中气化炉本体为最重要的部分。地下气化模型试验炉是一个长7.4 m, 直径为3.5 m的圆柱形特种压力设备, 设计压力为1.6 MPa。气化炉膛为长方

体, 长5 m, 宽高均为1.6 m, 气化炉内部结构如图1所示。气化炉外壁材料为20 mm厚的16 MnR钢板, 炉膛内衬由耐火材料进行整体浇注, 可在1 800 °C的高温下长期工作。炉体上设有5个进(出)气孔、36个温度、压力测量孔、4个燃空区或燃烧状态观测孔和2个安全阀, 测孔均采用法兰垫片密封。煤气组分采用日本岛津GC-2014

型气相色谱仪检测。试验在线测出的数据通过 Honeywell 分布式控制系统 (Distributed Con-

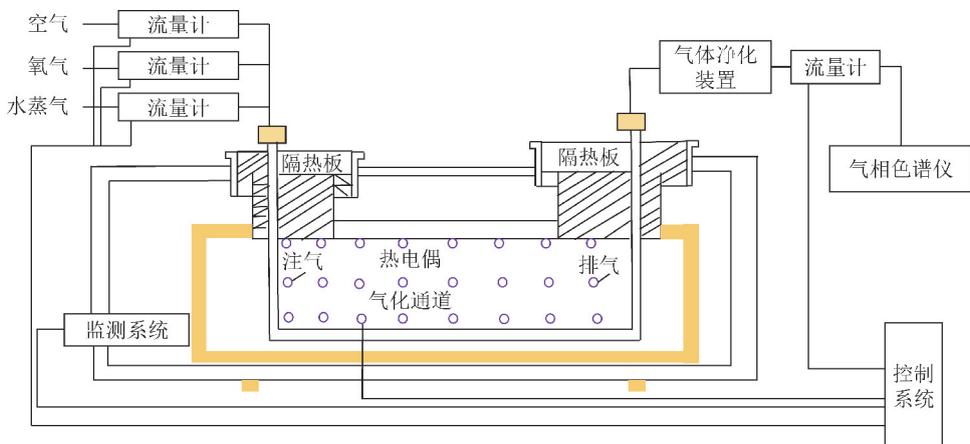


图 1 地下气化模拟试验气化炉示意

Fig. 1 Underground Coal Gasification(UCG) simulation facility

1.3 煤层模拟

煤层模拟结构如图 2 所示,在模型试验气化炉的炉膛底部布置 50 mm 厚的土层充当煤层底板;内部用 0.4 m×0.8 m×0.8 m 的块煤堆砌成高 0.8 m,宽 0.8 m,长 3.5 m 的模拟煤层,煤块间的缝隙用煤粉水泥填实。煤层内钻有直径 10 mm 的小孔,插入热电偶后用煤粉水泥密封,采用这样的方法在煤层的 150,300 和 400 mm 深处固定 3 层镍-铬/镍-硅测温热电偶用来实时测量煤层各区域温度,每层 7 列 3 行 21 个测温点,共计 63 个测温点,煤层底部居中预留 0.1 m×0.1 m 的正方形水平孔作为气化通道,两端与进/出气孔相连,煤层四周用水泥密封后,填满黄土夯实,煤层上部覆盖 2 cm 厚的沙层。

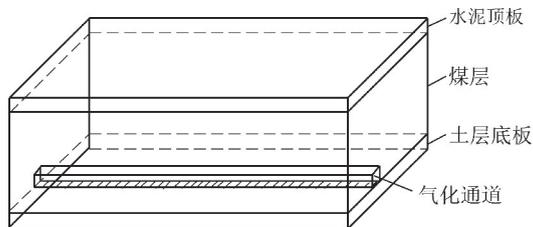


图 2 煤样布置示意

Fig. 2 Schematic diagram of coal bed layout

1.4 实验方法

本实验采用连续注气点后退式气化工艺来进行不同富氧气化试验。待煤样布置和设备安装调试完成后,检查确认气化炉适合点火后,向炉内通入富氧体积分数为 30% 气体,在炉内压力达到 0.2 MPa 时,合闸通电点燃预埋在进气孔和气化通道连接处的点燃棒引燃煤层,当通过热电偶测得点火区的温度超过 600 ℃ 且出口气体中的 CO₂ 体积分数超过 20% 时表明点火成功。此后,通入 O₂ 体积分数为 40%, N₂ 为

60% 的混合气体,进入富氧 40% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 60%、N₂ 为 40% 的混合气体,进入富氧 60% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,再向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 80%、N₂ 为 20% 的混合气体,进入富氧 80% 气化。气化完成后,通入 N₂ 冷却气化炉。待气化炉冷却后,打开气化炉,选择在注气点附近采样,获得不同富氧体积分数的气化灰渣(图 3)。灰渣中矿物质采用 XRD 进行表征;灰渣的表面形态采用 SEM-EDS 进行表征;采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对原煤、灰渣以及浸出液中除 Hg 外的重金属元素进行测定;Hg 采用 Hydra-C 全自动汞分析仪进行分析。

60% 的混合气体,进入富氧 40% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 60%、N₂ 为 40% 的混合气体,进入富氧 60% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,再向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 80%、N₂ 为 20% 的混合气体,进入富氧 80% 气化。气化完成后,通入 N₂ 冷却气化炉。待气化炉冷却后,打开气化炉,选择在注气点附近采样,获得不同富氧体积分数的气化灰渣(图 3)。灰渣中矿物质采用 XRD 进行表征;灰渣的表面形态采用 SEM-EDS 进行表征;采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对原煤、灰渣以及浸出液中除 Hg 外的重金属元素进行测定;Hg 采用 Hydra-C 全自动汞分析仪进行分析。

60% 的混合气体,进入富氧 40% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 60%、N₂ 为 40% 的混合气体,进入富氧 60% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,再向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 80%、N₂ 为 20% 的混合气体,进入富氧 80% 气化。气化完成后,通入 N₂ 冷却气化炉。待气化炉冷却后,打开气化炉,选择在注气点附近采样,获得不同富氧体积分数的气化灰渣(图 3)。灰渣中矿物质采用 XRD 进行表征;灰渣的表面形态采用 SEM-EDS 进行表征;采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对原煤、灰渣以及浸出液中除 Hg 外的重金属元素进行测定;Hg 采用 Hydra-C 全自动汞分析仪进行分析。

60% 的混合气体,进入富氧 40% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 60%、N₂ 为 40% 的混合气体,进入富氧 60% 气化,待该工况产出煤气组分开始下降后,再向后移动注气点 1 m 距离,通入 O₂ 体积分数为 80%、N₂ 为 20% 的混合气体,进入富氧 80% 气化。气化完成后,通入 N₂ 冷却气化炉。待气化炉冷却后,打开气化炉,选择在注气点附近采样,获得不同富氧体积分数的气化灰渣(图 3)。灰渣中矿物质采用 XRD 进行表征;灰渣的表面形态采用 SEM-EDS 进行表征;采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对原煤、灰渣以及浸出液中除 Hg 外的重金属元素进行测定;Hg 采用 Hydra-C 全自动汞分析仪进行分析。

1.5 样品分析与测试

1.5.1 XRD 分析

将样品破碎筛分至 75 μm 以下粒度。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2500 V/pc, Rigaku, Japan),以 Cu 靶, Ka 辐射, 2θ 角度为 0° ~ 90°, 扫描速度 8(°)/min, 间隔 0.01° 的测试条件,测试矿物组成。并利用 Jade 5.0 (MDI, Livermore, CA, USA) 结合粉末衍射联合会国际数据中心(JCPDS-ICDD)提供的物质标准粉末衍射资料(PDF),按照标准分析方法对矿物定性,确定样品中的矿物组成。

1.5.2 SEM-EDS 分析

将样品破碎筛分至 75 μm 以下粒度。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, MERLIN Compact, Zeiss, Germany)结合 X 射线能谱仪(EDS, INCA, Oxford, UK)分析样品中矿物质形貌以及元素分布等。测试条件:低真空,工作距离 9.2 ~ 12.4 mm,工作电压 15.0 kV 左右,利用二次电子探测器观测并保留矿

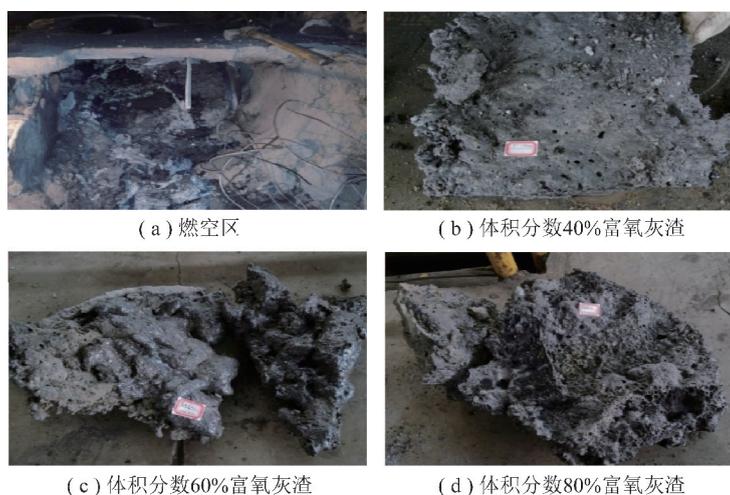


图3 气化完成后燃空区状况以及不同富氧灰渣

Fig. 3 UCG cavity and UCG slag in different atmospheres

物质形貌图片。

1.5.3 ICP-MS 分析

本文采用 ThermoFisher 生产的 ELEMENT 型号的电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对原煤、灰渣以及浸出液中的除 Hg 外的重金属元素进行了测定。Hg 元素采用 Hydra-C 全自动汞分析仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 富氧地下气化过程煤中矿物质的演变行为

原煤及不同富氧灰渣的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,原煤中主要的矿物质包括高岭石、石英以及黄铁矿^[11]。富氧体积分数为 40% 的气化灰渣中含有的矿物质有:石英、钙长石、莫来石以及铁堇青石。富氧体积分数为 60% 和 80% 的气化灰渣中含有的矿物质有:石英、钙长石、钙铝黄长石以及斜辉石^[12-13]。不同富氧体积分数灰渣的 SEM 如图 5 所示,图 5(a), (b) 为 40% 的富氧体积分数的 SEM 图,由图可以清晰地看到在灰渣中出现了大量的多孔熔融状矿物质。60% 和 80% 富氧条件下的灰渣样品 SEM 如图 5(c) ~ (f) 所示。由图 5(c) ~ (f) 可以看出,60% 富氧灰渣中发现少量微珠类的非晶相物质。而在 80% 富氧灰渣中几乎没有出现非晶相物质,多为图 5(e) 所示的棒状晶体。其原因可能是因为随着富氧体积分数的提高,反应温度持续升高,在高温条件下熔融的矿物质之间进一步发生反应生成了新的晶体矿物。此外,40% 富氧灰渣中可观察到夹带有少许可以看见植物胞腔的未燃尽的碳,且整体的微观形貌较为复杂(图 5(b));而 60% 富氧灰渣的整体形貌较为均质,多呈麦穗状(图 5(d));80% 富氧灰渣均质现象更为明显,片状晶体较为

规律地排列。从 40% 灰渣中杂乱无章的多孔熔融状矿物质到 80% 灰渣中有序的片状晶体,表明随着富氧体积分数的升高灰渣中的晶体结构趋于有序化。灰渣中存在的这些矿物质为有害微量元素的赋存提供了一个很好的载体。

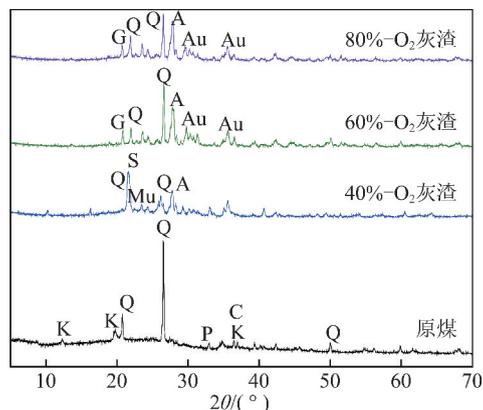


图4 原煤和富氧灰渣中的矿物质组成

Fig. 4 XRD patterns of coal and UCG slag

2.2 有害微量元素在原煤以及灰渣中的质量分数

原煤在经历了富氧地下气化过程后煤中的有害微量元素发生了不同程度的迁移和富集,见表 2。其中铜、锌和镉属于半挥发性元素,气化前后元素质量分数的变化相对较小;汞属于易挥发性元素,在经历高温气化反应后大部分迁移进入到气相中,仅有 1% 左右的汞留在了灰渣中,从平均相对富集系数可以得出同样的结论(图 6),汞的相对富集系数为 0.004 远远小于 1,说明汞在气化过程中大量迁移进入到煤气中^[14]。从图 6 中还可以得出,铅、铍、砷和硒的平均相对富集系数 E_{RE} 均大于 1,表明煤中铅、铍、砷和硒经历了富氧地下气化后在灰渣中发生了明显的富集,其中砷元素的富集程度最为明显,富氧灰渣中砷的平均质量分数为 123.91 mg/kg,约为气化原煤的 8.5

倍。在发生富集的元素中,硒是介于易挥发元素和半挥发性元素之间具有中间性质的元素,硒在灰渣中的

富集表明,硒元素在富氧地下气化过程中更趋于表现出其半挥发性的性质。

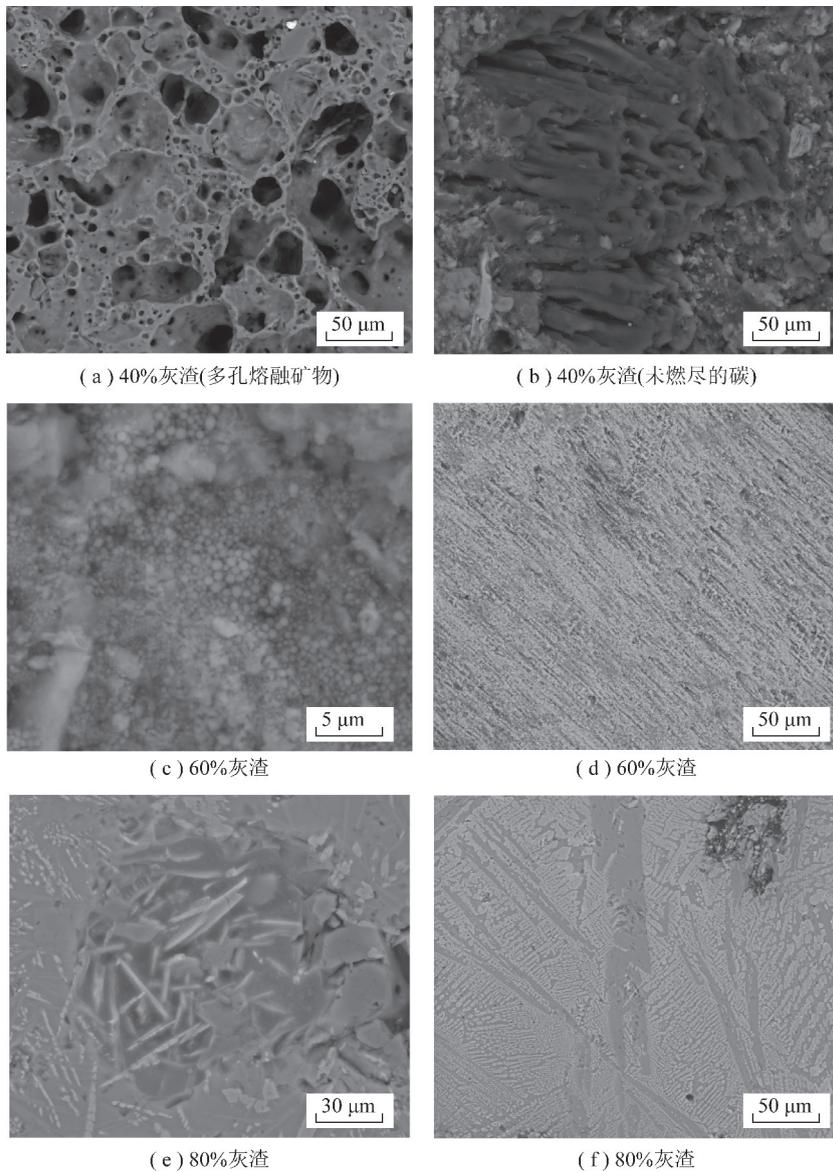


图 5 不同富氧体积分数灰渣的 SEM 图

Fig. 5 SEM results of the oxygen-enriched slag

表 2 不同体积分数富氧灰渣与原煤中有害微量元素的质量分数

Table 2 Content of HTEs in coal and different oxygen-enriched slag

					mg/kg				
元素种类	原煤	40% 富氧灰渣	60% 富氧灰渣	80% 富氧灰渣	元素种类	原煤	40% 富氧灰渣	60% 富氧灰渣	80% 富氧灰渣
铜	43.76	59.65	57.22	50.30	铍	1.33	4.97	6.79	6.06
锌	80.71	88.56	58.86	76.37	钡	316.04	389.80	575.30	513.20
镉	0.39	0.35	0.46	0.45	镍	22.70	34.01	36.11	31.09
铅	20.93	127.50	80.41	77.28	银	1.23	2.36	2.74	2.45
铬	66.63	112.20	120.70	114.20	砷	14.49	131.30	149.70	90.74
汞	0.25	0.003	0.003	0.004	硒	0.41	2.02	2.71	2.64

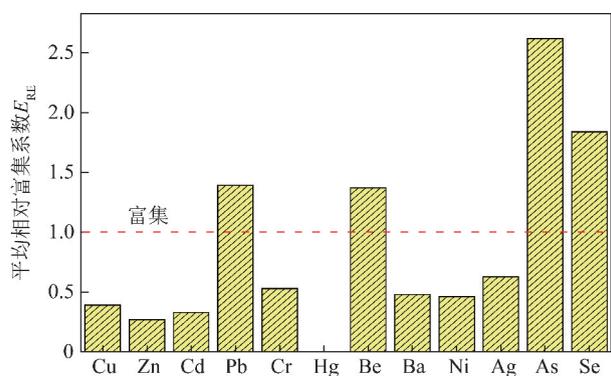


图 6 有害微量元素的平均相对富集系数

Fig. 6 Average relative enrichment coefficient (E_{RE}) of HTEs

E_{RE} 为有害微量元素的平均相对富集系数,其表达式为

$$E_{RE} = \frac{C_{in}}{C_{ic}} \times \frac{(A_{ad})_c}{(A_{ad})_n}$$

其中, C_{in} 为 3 个体积分数富氧灰渣中该元素的平均质量分数, mg/kg; C_{ic} 为煤中该元素质量分数, mg/kg; $(A_{ad})_c$ 为煤中空干基灰分; $(A_{ad})_n$ 为灰渣中空干基灰分。 $E_{RE}=1$ 表示有害微量元素在灰渣中既不富集也不耗散; $E_{RE}>1$ 表示有害微量元素在灰渣中有富集的趋势; $E_{RE}<1$ 表示有害微量元素在灰渣中有耗散的趋势^[15]。

2.3 灰渣中有害微量元素在不同 pH 浸出液中的浸出质量浓度

从表 3 的毒性浸出结果可以看到,不同富氧体积分数气化灰渣中有害微量元素在浸出液中的浸出质量浓度均低于相应的毒性浸出标准规定值,其中浸出质量浓度较高的为钡和锌,钡在富氧灰渣中的平均浸出质量浓度为 47.25 mg/L, 锌在富氧灰渣中的平均浸出质量浓度为 55.10 mg/L, 均低于毒性浸出标准值 100.00 mg/L, 这表明富氧地下气化灰渣不具备浸出毒性。而且,通过与灰渣中有害微量元素的原始赋存质量分数比较还可以得出,不同富氧灰渣中有害微量元素的浸出率非常低(图 7),浸出率为有害微量元素在浸出液中的平均质量浓度与其在灰渣中质量浓度的比值。在 40% 富氧灰渣中, 锌和镉的浸出率分别达到了 0.644 和 0.657。在 60% 和 80% 富氧灰渣中, 锌的浸出率分别为 0.542 和 0.829, 以上分析表明锌在富氧灰渣中具有较高的浸出率。此外,灰渣中有害微量元素的浸出水平还受地下气化富氧体积分数的影响。从表 3 中还可以看出,除了硒、砷和银外,其他元素的浸出质量浓度随着富氧体积分数的提升而呈下降趋势^[16-18]。灰渣中硒、砷和银的浸出量随着富氧体积分数的增加而增加,这与这些元素在富氧地下气化过程中的富集有关。

表 3 不同富氧体积分数灰渣的浸出质量浓度

Table 3 Leaching concentration of different

元素种类	毒性浸出标准	oxygen-enriched slag		
		40% 富氧灰渣	60% 富氧灰渣	80% 富氧灰渣
铜	100.00	8.92	9.98	3.95
锌	100.00	57.04	31.89	63.33
镉	1.00	0.23	0.05	0.10
铅	5.00	3.08	2.15	2.68
铬	15.00	14.12	9.03	9.02
汞	0.10	0.01	0.02	0.04
铍	0.02	0.02	0.01	0.01
钡	100.00	65.50	64.93	11.32
镍	5.00	1.78	0.93	0.77
银	5.00	0.02	0.22	0.78
砷	5.00	1.65	3.15	5.00
硒	1.00	0.13	0.18	0.37

2.4 灰渣中有害微量元素在去离子水中的浸出质量浓度

从表 4 结果可以得出,不同体积分数富氧化灰渣中有害微量元素在去离子水中的浸出质量浓度均远远低于危废浸出毒性标准,其中 80% 富氧化灰渣中浸出质量浓度最高的砷也不到灌溉用水标准值的 10%, 这表明富氧地下气化灰渣不具备浸出毒性。而且,灰渣的浸出液也完全能够达到灌溉用水的标准,附近含水层的水可以直接用于农田灌溉。除了砷元素外,其他元素的浸出质量浓度均低于附近地下水层中的背景值。因此,在未来气化区附近含水层的检测中,可以重点关注水中砷的质量浓度变化。此外,有害微量元素的浸出质量浓度和灰渣中对应的重金属赋存丰度有很好的相关性,在前文中已经发现砷在灰渣中的质量分数随着富氧体积分数的升高而升高,而在浸出结果中也出现了相同的规律,富氧体积分数越高的灰渣中砷的浸出质量浓度也相应较高。也即是说,灰渣中的重金属浸出量受其在灰渣中的原始赋存丰度的影响,当重金属元素在灰渣中的原始质量分数较多时,则其相应浸出质量浓度也较高^[19-20]。

2.5 浸出液 PH 的变化

如图 8 所示,与原始浸提剂相比,不同富氧化灰渣浸出液的 pH 都发生了不同程度的增大,其中当浸提剂的 pH 为 5.2 时增幅变化最大,40%、60% 和 80% 富氧灰渣浸出液 pH 从原始 5.20 分别增大到 9.20, 11.10 和 10.77, 增幅从 76.9% 到 113.0%。浸出液 pH 的增大主要与灰渣中碱金属氧化物和碱性矿物质有关,这些矿物质和氧化物中含有的碱金属离子的水溶液为碱性,故而增加了浸出液的 pH。

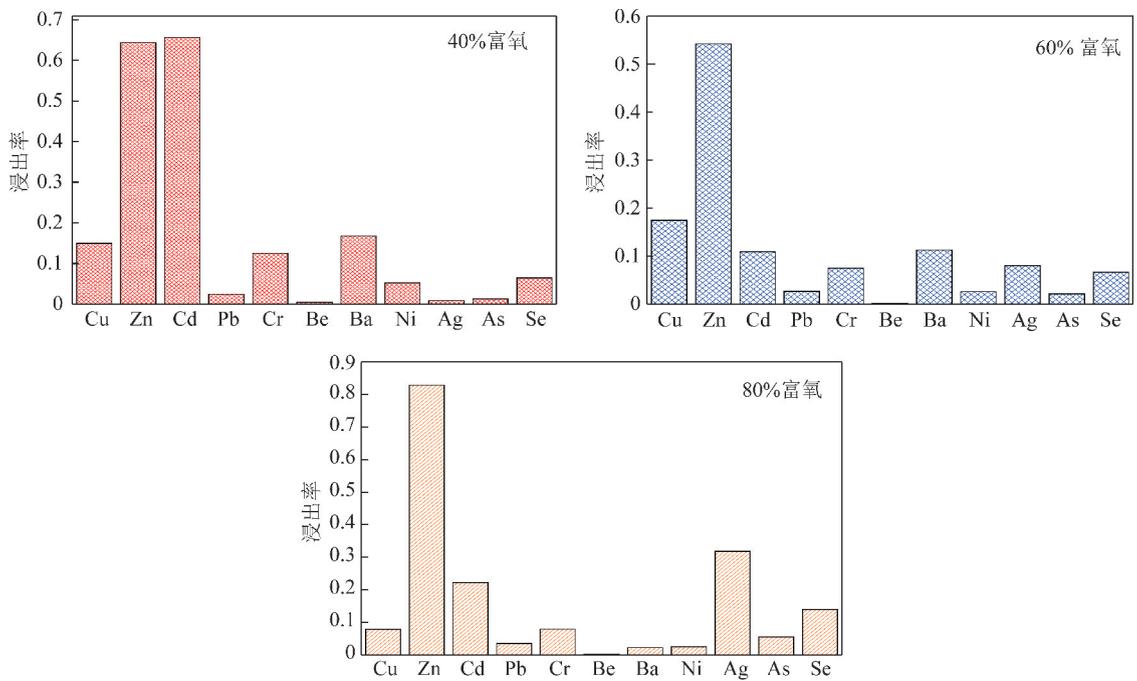


图 7 有害微量元素的浸出率

Fig. 7 Leaching rate of HTEs in oxygen-enriched slag

表 4 灰渣中有害微量元素的浸出质量浓度以及对应的国家标准

Table 4 Leaching concentration and corresponding national standards of HTEs in slag

mg/L

元素种类	40% 富氧灰渣	60% 富氧灰渣	80% 富氧灰渣	灌溉用水标准	危废浸出毒性标准	附近顶板含水层背景值
砷	0.002 17	0.003 72	0.016 8	0.050	5.00	<0.000 1
铍	<0.000 10	<0.000 10	<0.000 1	—	0.02	<0.005 0
硒	<0.000 10	<0.000 10	<0.000 1	0.020	1.00	<0.000 1
硼	0.710 00	0.606 00	0.568 0	3.000	—	
汞	<0.000 10	<0.000 10	<0.000 1	0.001	0.10	<0.000 1
氟	<0.000 10	<0.000 10	<0.000 1	2.000	100.00	3.310 0

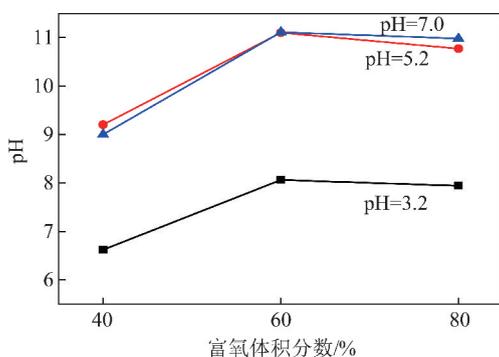


图 8 不同体积分数富氧灰渣浸出液 pH 的变化

Fig. 8 PH of leachate in oxygen-enriched slag

3 结 论

(1) Hg 在经历煤炭地下气化高温反应后仅有约 1% 的 Hg 残留在灰渣中, 其平均相对富集系数为 0.004 远远小于 1。而 Pb, Be, As 和 Se 的平均相对富

集系数均大于 1, 表明煤中 Pb, Be, As 和 Se 经历富氧地下气化后在灰渣中发生了明显的富集, 其中 As 元素的富集程度最为明显, 富氧灰渣中 As 的平均质量浓度高达 123.91 mg/kg, 约为气化原煤的 8.5 倍。

(2) 不同富氧气化灰渣中有害微量元素在浸出液中的浸出质量浓度均低于相应的毒性浸出标准值, 这表明富氧地下气化灰渣不具备浸出毒性。不同富氧灰渣中有害微量元素的浸出率很低, 浸出量远远小于其在原煤中的原始质量分数。此外, 灰渣中有害微量元素的浸出水平也受到地下气化过程中富氧体积分数的影响, 大部分有害微量元素的浸出质量浓度随着富氧体积分数的提升而呈下降趋势。

(3) 不同富氧气化灰渣中有害微量元素在去离子水中的浸出质量浓度均远低于危废毒性浸出标准值, 而且灰渣的浸出液也完全能够达到灌溉用水的标准。

参考文献(References):

- [1] 刘淑琴,牛茂斐,齐凯丽,等. 煤炭地下气化特征污染物迁移行为探测[J]. 煤炭学报,2018,43(9):2618-2624.
LIU Shuqin, NIU Maofei, QI Kaili, et al. Migration behavior of typical pollutants from underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(9): 2618-2624.
- [2] 陈峰,潘霞,庞旭林. 新奥无井式煤炭地下气化试验进展及产业化规划[J]. 煤炭科学技术,2013,41(5):19-22.
CHEN Feng, PAN Xia, PANG Xulin. Progress and industrialization plan of ENN's no mine shaft type underground coal gasification[J]. Coal Science and Technology, 2013, 41(5): 19-22.
- [3] 刘淑琴,牛茂斐,闫艳,等. 煤炭地下气化工作面向径向扩展探测研究[J]. 煤炭学报,2018,43(7):2044-2051.
LIU Shuqin, NIU Maofei, YAN Yan, et al. Exploration of radial expansion of the gasification face from underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(7): 2044-2051.
- [4] YANG D, KOUKOUZAS N, GREEN M, et al. Recent development on underground coal gasification and subsequent CO₂ storage[J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(4): 469-484.
- [5] 刘淑琴,张尚军,牛茂斐,等. 煤炭地下气化技术及其应用前景[J]. 地学前缘,2016,23(3):97-102.
LIU Shuqin, ZHANG Shangjun, NIU Maofei, et al. Technology process and application prospect of underground of underground coal gasification[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(3): 97-102.
- [6] 刘淑琴,陈峰,庞旭林,等. 煤炭地下气化反应过程分析及稳定控制工艺[J]. 煤炭科学技术,2015,43(1):125-128.
LIU Shuqin, CHEN Feng, PANG Xulin, et al. Analysis on reaction process of underground coal gasification and stable control technique[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(1): 125-128.
- [7] XU B, CHEN L, XING B, et al. The environmental effect of underground coal gasification semi-coke on confined ground-water[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, 35(6): 1584-1589.
- [8] AKBARZADEH H, CHALATURNYK R J. Structural changes in coal at elevated temperature pertinent to underground coal gasification: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 131: 126-146.
- [9] LUDWIK PARDAŁA M, STAŃCZYK K. Underground coal gasification(UCG): An analysis of gas diffusion and sorption phenomena[J]. Fuel, 2015, 150: 48-54.
- [10] SOUKUP K, HEJTMÁNEK V, ČAPEK P, et al. Modeling of contaminant migration through porous media after underground coal gasification in shallow coal seam[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 140: 188-197.
- [11] 刘淑琴,董贵明,杨国勇,等. 煤炭地下气化酚污染迁移数值模拟[J]. 煤炭学报,2011,36(5):796-801.
LIU Shuqin, DONG Guiming, YANG Guoyong, et al. Numerical simulation of phenol migration for underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(5): 796-801.
- [12] WANG Z, LIANG J, SHI L, et al. Expansion of three reaction zones during underground coal gasification with free and percolation channels[J]. Fuel, 2017, 190: 435-443.
- [13] 陆银龙,王连国,唐芙蓉,等. 煤炭地下气化过程中温度-应力耦合作用下燃空区覆岩裂隙演化规律[J]. 煤炭学报,2012,37(8):1292-1298.
LU Yinlong, WANG Lianguo, TANG Furong, et al. Fracture evolution of overlying strata over combustion cavity under thermal mechanical interaction during underground coal gasification[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(8): 1292-1298.
- [14] LIU S, QI C, JIANG Z, et al. Mineralogy and geochemistry of ash and slag from coal gasification in China: A review[J]. International Geology Review, 2018, 60(5-6): 717-735.
- [15] MEIJ R. Trace element behavior in coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1-3): 199-217.
- [16] MCLENNAN A R, BRYANT G W, BAILEY C W, et al. An experimental comparison of the ash formed from coals containing pyrite and siderite mineral in oxidizing and reducing conditions[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(2): 308-315.
- [17] MELLORS R, YANG X, WHITE J A, et al. Advanced geophysical underground coal gasification monitoring[J]. Mitigation & Adaptation Strategies for Global Change, 2016, 21(4): 487-500.
- [18] 邓云鹏,孙红艳,李金刚,等. 煤炭地下气化区围岩介质对挥发酚的吸附作用研究[J]. 煤炭科学技术,2014,42(3):113-116.
DENG Yunpeng, SUN Hongyan, LI Jingang, et al. Study on adsorption ability of volatile phenols in underground coal gasification surrounding strata[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(3): 113-116.
- [19] 唐芙蓉,王连国,贺岩,等. 煤炭地下气化场覆岩运动规律的数值模拟研究[J]. 煤炭工程,2013,45(5):79-82.
TANG Furong, WANG Lianguo, HE Yan, et al. Study on numerical simulation of overburden strata movement law above underground coal gasification field[J]. Coal Engineering, 2013, 45(5): 79-82.
- [20] KAPUSTA K, STAŃCZYK K, WIATOWSKI M, et al. Environmental aspects of a field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the experimental mine Barbara in Poland[J]. Fuel, 2013, 113(2): 196-208.