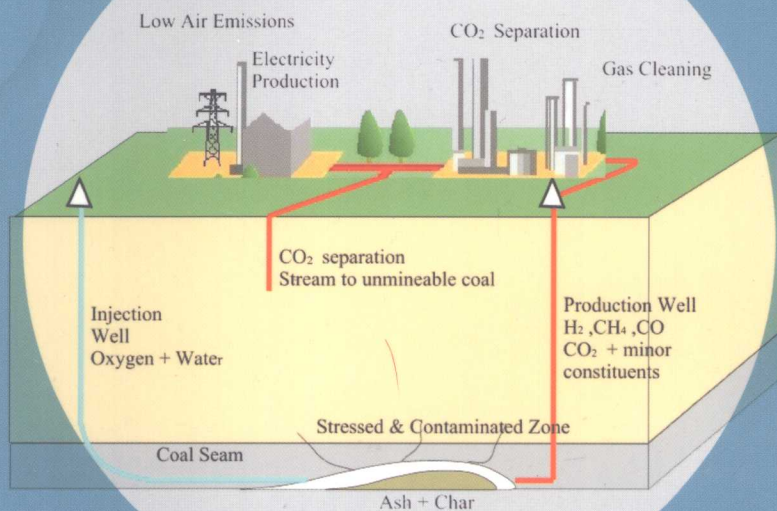


国家自然科学基金资助项目 ■

# 煤炭地下气化过程有害 微量元素转化富集规律

刘淑琴 著



煤炭工业出版社

中国矿业大学北京

# 煤炭地下气化过程有害 微量元素转化富集规律

2009.12



■ ■ ■ ■ ■ ■ ■ ■

国家自然科学基金资助项目

# 煤炭地下气化过程有害微量 元素转化富集规律

刘淑琴 著

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

**图书在版编目 (CIP) 数据**

煤炭地下气化过程有害微量元素转化富集规律/刘淑琴  
著. —北京: 煤炭工业出版社, 2009

ISBN 978-7-5020-3486-3

I. 煤… II. 刘… III. 地下气化煤气-气化过程-有害  
气体-微量元素-富集-规律-研究 IV. TD844

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 078715 号

煤炭工业出版社 出版  
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: [www.cciph.com.cn](http://www.cciph.com.cn)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷  
新华书店北京发行所 发行

\*

开本 787mm × 1092mm<sup>1/16</sup> 印张 7<sup>1/4</sup>

字数 149 千字 印数 1—1,000

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

社内编号 6291 定价 24.00 元

**版权所有 违者必究**

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换

## 内 容 提 要

本书以3种典型煤种为例,系统研究了煤炭地下气化过程11种有害微量元素(Hg、As、Se、Pb、Sb、Cr、Cd、Co、Ni、Mn、Be)的转化富集规律。比较了不同有害微量元素在地下气化产物包括半焦、气化灰渣及煤气中的分布及富集特征;探讨了有害微量元素在地下气化过程的挥发、冷凝、物理吸附等富集机理;重点分析了汞、砷、硒3种易挥发有害微量元素的挥发特性及影响因素;研究了褐煤地下气化过程气态汞的形态及含量变化,以及气化工艺的影响,分析了地下气化过程汞的析出及反应机理;采用化学热力学平衡分析预报了煤炭地下气化过程有害微量元素的化学形态分布与转化,考察了气化工艺、气化温度及气化压力对元素形态分布的影响;研究了煤炭地下气化产物中有害微量元素的淋滤行为及其影响因素,初步查明了有害微量元素的滤出倾向。为预防并有效控制有害微量元素的排放提供了科学依据。

本书可供煤炭地下气化技术及煤矿煤田火灾防治领域的科研工作者参考。

# 前 言

煤炭地下气化技术是未来煤炭洁净利用的重要方向之一，特别适用于劣质煤层、不可采煤层、高硫煤层以及“三下”煤层的回收与利用。煤炭地下气化技术具有以下环境优势：地下气化后灰渣矸石等废弃物残留在地下，减少了对地表环境的影响，避免了地表沉陷；煤中的硫转化为硫化氢，可以在地面集中净化，将硫污染控制在源头；同时由于长气化通道的吸附作用，煤气中焦油、粉尘等污染物含量也有所降低。然而煤中有害微量元素在地下随气化过程进行，在燃烧气化过程中经历复杂的氧化还原反应，最终富集在地下气化产物即煤气、飞灰及地下灰渣中，对大气及地下水构成潜在的污染风险：挥发性有害微量元素随煤气燃烧及利用进入大气；煤气中有害微量元素在煤气净化工艺中进入水体，进一步富集、迁移，造成地表水环境污染；残留地下的灰渣在地下水淋滤作用下，其中的有害微量元素逐步溶出，随地下水运移造成地下水污染；此外，煤气中有害微量元素的存在还会在煤气利用过程中对有关设备、管道等造成破坏，在燃气轮机发电过程中会沉积在叶片上，造成设备腐蚀。环境效益是煤炭地下气化技术可持续发展的制约条件，因此了解煤炭地下气化过程中有害微量元素的转化及富集规律并加以脱除和控制是一件非常迫切的任务。

本书系统研究了煤中 11 种有害微量元素在煤炭地下气化过程中的迁移富集特征，挥发性有害微量元素的析出及影响因素，并通过化学热力学预报获得了有害微量元素的化学形态分布及形态转化，查明了有害微量元素的滤出倾向。研究结果为有效控制并预防有害微量元素的排放提供了有效的基础数据，进一步完善了煤炭地下气化的环境问题，推动煤炭地下气化技术的绿色化。

本书研究经费由国家自然科学基金项目（No. 20207014）资助，在此表示感谢！

刘淑琴

2009 年 4 月

# 目 次

1 绪论 .....	1
1.1 煤炭地下气化技术及其原理 .....	1
1.2 煤炭地下气化技术发展概况 .....	3
1.3 煤中有害微量元素在煤利用过程中的环境行为 .....	5
1.4 本书研究意义及技术路线 .....	8
2 煤炭地下气化过程有害微量元素的富集迁移规律 .....	9
2.1 地下气化模型试验及样品的采集测试 .....	9
2.2 不同煤种的地下气化特性 .....	13
2.3 原煤中有害微量元素含量及其赋存形态 .....	20
2.4 地下气化产物中有害微量元素的富集规律 .....	26
2.5 煤炭地下气化过程有害微量元素的转化富集机理 .....	37
2.6 本章小结 .....	39
3 煤炭地下气化过程汞的析出规律 .....	42
3.1 煤气中气态汞的捕集及分析测试 .....	42
3.2 褐煤地下气化煤气中汞含量变化及气态汞形态分布规律 .....	43
3.3 地下气化煤气中气态汞和颗粒态汞的分布 .....	45
3.4 煤炭地下气化过程汞的行为及反应机理分析 .....	45
3.5 本章小结 .....	46
4 有害微量元素化学形态分布及转化的热力学预报 .....	47
4.1 热力学平衡模型基本原理 .....	47
4.2 热力学平衡模拟软件 MTDATA 介绍 .....	49
4.3 计算规则 .....	49
4.4 计算参数的选择 .....	50
4.5 热力学平衡预报结果与分析 .....	53
4.6 元素的挥发性比较 .....	71

4.7	气化压力对元素凝固点的影响	72
4.8	本章小结	72
<b>5</b>	<b>气化残留物有害微量元素淋滤实验研究</b>	<b>74</b>
5.1	淋滤实验的类型、有效性及条件选择	74
5.2	淋滤实验方法	75
5.3	结果与讨论	76
5.4	本章小结	100
<b>6</b>	<b>现场试验有害微量元素的分布特征</b>	<b>101</b>
6.1	炉体排水中的特征有害微量元素	101
6.2	地面煤气冷凝水中的特征有害微量元素	102
6.3	现场试验煤气中的汞元素含量	103
6.4	本章小结	103
<b>7</b>	<b>煤炭地下气化有害微量元素污染防治措施</b>	<b>104</b>
7.1	抽提减污控制	104
7.2	气化区围堵	104
7.3	燃空区充填封存	104
7.4	煤气干法净化	105
	参考文献	106



# 1 绪 论

## 1.1 煤炭地下气化技术及其原理

煤炭是我国的主要能源，在一次能源结构中占 70% 以上。资源条件决定了在今后相当长的时间内，煤炭在能源结构中占据着不可替代的重要地位。长期以来，煤炭生产都是采用井工开采和露天开采的方式，造成大量的地面塌陷，带来地表沙化、煤尘污染等一系列问题。煤炭的传统利用方式主要是直接燃烧，这种方式不但效率低，而且造成大气烟尘及二氧化硫等严重的环境污染。因此开发煤炭资源的安全高效利用方式，减少煤利用过程中的环境污染，成为当今世界煤炭利用科学的一个重要课题，而煤炭地下气化技术无疑是煤炭安全洁净利用的重要方向之一。

煤炭地下气化技术是将处于地下的煤炭进行有控制的燃烧，通过对煤的热作用及化学作用产生可燃气体的过程。它集建井、采煤、气化三大工艺为一体，变物理采煤为化学采煤，抛弃了庞大、笨重的煤炭开采、运输、洗选及地面气化设备。煤炭地下气化作为一种化学采煤技术，大大降低了煤炭开采、运输及燃烧带来的环境污染。地下气化后的大量灰渣、矸石等废物留在地下，减少了地表环境影响，避免了地表塌陷。煤中的硫转化为硫化氢，可以在地面集中净化，将硫污染控制在源头；同时由于长气化通道的吸附作用，煤气中焦油、粉尘等污染物含量也有所降低。因此煤炭地下气化是一项符合可持续发展的环境友好绿色技术。

煤炭地下气化的基本原理与地面气化相同，只是工艺形态不同。与地面移动床气化相比，它的特点表现为气化煤料固定，而气化工作面移动。地下气化炉由进气孔、出气孔及气化通道组成，如图 1-1 所示。从地面向煤层打钻孔构建进出气孔，也叫气流通道。位于煤层中与进出气孔相连接的通道称为气化通道，气化通道的构建方式有定向钻贯通法、火力贯通法、水力压裂法等多种方式。气化炉建成后，首先在进气孔一侧点燃煤层，从进气孔鼓入气化剂（空气、氧气或水蒸气等），煤层不断燃烧气化，产生的煤气由出气孔排出，气化工

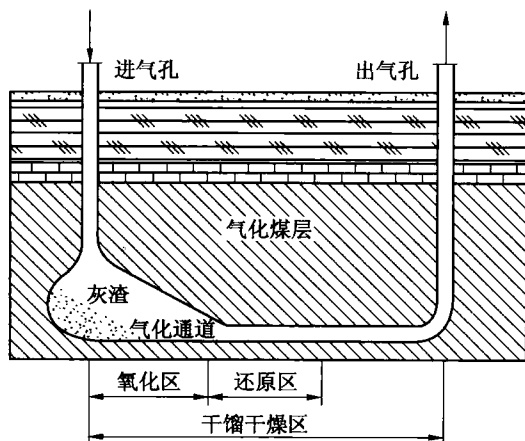


图 1-1 煤炭地下气化原理

作面不断向出气孔方向推进。

从化学反应来讲，气化过程煤质分子的变化，可简要表述如下：

(1) 煤质大分子周围的官能团，以挥发分的形式脱去，某些交联键断裂，氢化芳烃裂解并挥发析出，形成烃类轻质气体。氢化芳烃还可以转化成附加的芳香部分，芳香部分转化成小的碳微晶，碳微晶聚积形成煤焦。

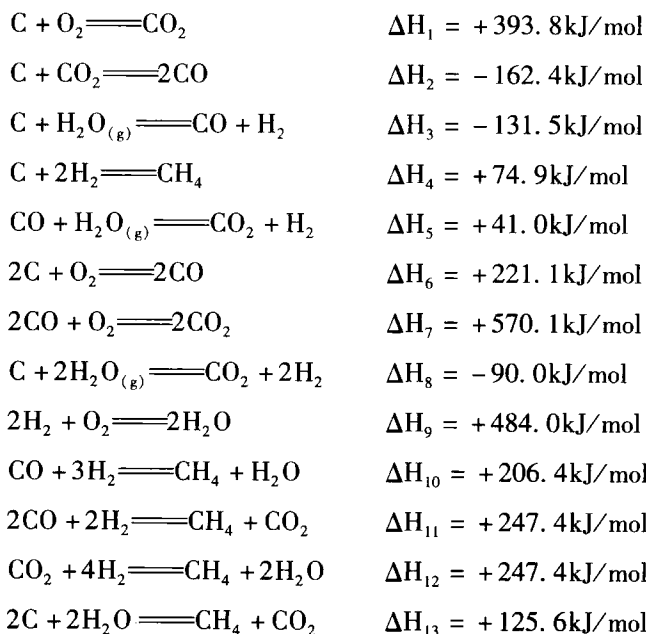
(2) 在脱挥发分过程中，生成活性的、不稳定的碳，它们可以与周围气体直接作用而气化，也可以失活而形成煤焦。

(3) 析出的挥发分与气相的  $O_2$ 、 $H_2O_{(g)}$ 、 $H_2$  等作用生成  $CO$ 、 $H_2$  和  $CH_4$ 。

(4) 由碳微晶形成的煤焦，可以气化成煤气，也可以进一步缩聚成焦炭。

煤炭地下气化就是在地下煤层中实现上述 4 个步骤而产生可燃气体的过程。这一过程在地下气化炉的气化通道中由 3 个反应区域来实现，即氧化区、还原区和干馏干燥区。在氧化区中，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。在还原区中，主要反应为  $CO_2$ 、 $H_2O_{(g)}$  和炽热的碳相遇，在足够高的温度下， $CO_2$  还原成  $CO$ ， $H_2O_{(g)}$  分解为  $H_2$  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，还原区结束。但此时气流温度还相当高，这一热作用使煤发生热分解，而析出干馏煤气，这一区域则称为干馏干燥区。经过这 3 个反应区后，就形成了含有可燃组分主要是  $CO$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$  的煤气。反应区的划分，可以以温度为标志，从化学反应角度来讲，它们没有严格界限，在气化通道的任何位置，都有可能进行热解、还原和氧化反应。反应区域的划分只说明这 3 种反应在不同位置上的相对强弱程度。

在上述各反应区中，对出口煤气组成和热值有影响的化学反应有



煤炭地下气化过程是一个复杂的物理化学过程，由于地下煤层赋存条件的不同，其气化过程较地面气化复杂得多。整体来讲具以下特点：实体煤燃烧，而非粉煤或块煤燃烧；还原带较长；气化通道长，温度梯度小，煤气冷却过程较缓；热解带长，热解气体的析出量增多，且在煤气中占有相当的比例。此外，地下气化还要受到煤层、顶板垮落及地下水等因素的影响。

## 1.2 煤炭地下气化技术发展概况

煤炭地下气化技术以其诱人的经济、安全、环保效益，吸引世界上许多国家为此作出了不懈的努力，同时也取得了突破性进展。1979年联合国“世界煤炭远景会议”明确指出，发展煤炭地下气化是世界煤炭开采的研究方向之一，是从根本上解决传统开采方法存在的一系列技术和环境问题的重要途径。

煤炭地下气化概念最早是在1868年由英国科学家威廉·西蒙斯首先提出的。1888年俄国化学家门捷列夫提出了地下气化的基本工艺，1907年通过钻孔向点燃的煤层注入空气和蒸汽的地下气化技术在英国取得专利权。1912年英国化学家威廉·上南姆塞在达勒姆煤田首次进行地下气化试验。1933年苏联开始进行地下气化现场试验，成为世界上进行地下气化现场试验最早的国家，也是地下气化应用成功的唯一国家。1940—1961年苏联先后在莫斯科近郊煤田和顿涅茨克煤田等地建成5个试验性气化站，已气化1500多万吨煤炭，获得50多亿立方米的商品煤气，所产煤气主要供给电站和其他工业用户。20世纪50年代，美国、英国、日本、波兰、比利时等国也都进行了地下气化试验，但成效不大，到20世纪50年代末都停止了试验。1973年世界上出现第一次石油危机后，出于对能源、安全、经济、环境和矿工安全等问题的考虑，地下气化试验再度兴起。近年来，随着世界石油资源的紧缺，人们对煤炭的发展越来越重视，因此煤炭地下气化技术也备受关注。

美国煤炭地下气化研究试验投入大量资金。劳伦斯·利弗莫尔、桑迪亚国家实验室等研究机构，应用高新技术进行煤炭地下气化的实验室研究和现场试验。到20世纪80年代中期，共进行29次现场试验，累计气化煤炭近 $4 \times 10^4$ t，煤气最高热值达 $14 \text{ MJ/m}^3$ 。劳伦斯·利弗莫尔国家实验室开发成功的受控注入点后退（CRIP）气化新工艺，是煤炭地下气化技术的一项重大突破，使美国煤炭地下气化技术居世界领先地位。美国煤炭地下气化试验，证实了煤炭地下气化技术的可行性。

西欧国家（英国、德国、法国、比利时、荷兰、西班牙）深度1000m以下和北海海底煤炭储量很大。石油危机后，这些国家试图采用煤炭地下气化技术从不能用常规方法开采的深部煤层取得国产能源。1976年，比利时和前联邦德国签署了共同进行深部煤层地下气化试验的协议，1979年在比利时成立了地下气化研究所，进行煤炭地下气化实验室研究和现场试验。1978—1987年，在比利时的图林进行现场试验，气化煤层厚2m，倾角 $15^\circ$ ，深860m，第一阶段采用反向燃烧法，试验失败，后来采用小半径定向钻孔和CRIP

工艺, 试验基本成功。1988年, 6个欧盟成员国组成欧洲煤炭地下气化工作组, 进行验证深部煤层地下气化可行性的商业规模示范。1991年10月至1998年12月, 在西班牙特鲁埃尔进行现场试验。气化煤层厚2m, 深500~700m, 采用定向钻孔和CRIP工艺。

澳大利亚近些年来在煤炭地下气化方面的开发特别引人注目。澳大利亚政府在1960年前后提出一项关于煤炭地下气化发展趋势和潜力的评估, 开始了煤炭地下气化的理论和实验研究。1996年Linc能源公司成立, 次年引进加拿大Ergo能源公司的煤炭地下气化技术并开始昆士兰州的Chinchilla进行试验项目, 从1999年11月到2002年4月共气化约35000t煤, 证实了煤炭地下气化技术的经济可行性, 由于资金不足, 2002年停止运行。自2005年起, Linc能源公司与美国合成油公司(US Company Syntroleum Corp)接洽煤炭地下气化联合煤气制油, 计划在Chinchilla气化站开展地下煤气化制油项目, 项目设计年产无硫柴油700万桶。经过2007年的项目前期试验、审批, 2008年进入项目的具体实施阶段。2006年成立的Cougar能源公司采用Ergo的煤炭地下气化技术及Chinchilla项目的商业化经验在国内外从事煤炭地下气化开采, 先后拿下昆士兰州的几个煤田的开采权和巴基斯坦的煤矿开采权, 正在积极推进麾下煤炭地下气化项目的商业化运行。

除上述国家外, 计划进行煤炭地下气化试验或建设气化站的国家有印度、巴西、泰国、保加利亚、新西兰。

中国的煤炭地下气化技术近年来发展迅速, 在国际上日趋领先水平。早在1958年至1962年, 中国先后在大同、皖南、沈北等许多矿区进行过自然条件下煤炭地下气化的试验, 取得了一定的成就。1987年完成了江苏省“七五”重点攻关项目——徐州马庄矿煤炭地下气化现场试验。该试验采用了无井式空气连续气化工艺, 试验进行了3个月, 产气 $16 \times 10^4 \text{ m}^3$ , 煤气平均热值为 $4.2 \text{ MJ/m}^3$ 。试验表明, 在矿井遗弃煤层中进行地下气化是可行的, 安全是有保障的。1994年完成了国家“八五”重点科技攻关项目——徐州新河二号井煤炭地下气化半工业性试验。气化炉建立在矿井防水煤柱中, 连续气化时间约10个月, 所采用的“长通道、大断面、两阶段”地下气化工艺构思新颖, 属国内外首创。半工业性试验达到了国际先进水平。本次试验基本上解决了煤炭地下气化长期因煤气热值低、成本高、不稳定、可控性差而停滞不前的难题, 找到了适合中国国情发展的煤炭地下气化道路。

1996年5月启动了河北省重点科技项目——唐山刘庄煤矿煤炭地下气化工业性试验。该次试验建立了两个气化炉, 气化炉建在刘庄矿安全煤柱中。该项目在实施“长通道、大断面、两阶段”煤炭地下气化新工艺的同时, 采用压抽结合、边气化边填充、燃空区探测等保障措施, 构成了较完善的生产工艺体系, 可保证在气化炉工况多变化的情况下, 稳定生产空气煤气。基本达到了按热值要求均衡、稳定、连续产气(供气)的目标。

山东新汶孙村煤矿地下气化工程于2000年4月30日点火投入试验, 经过1年多的试验生产, 成功地为10000户居民和蒸汽锅炉连续提供燃气, 并进行了400kW小型内燃机发电试验。该项目利用“长通道、大断面、两阶段”气化技术, 在中国缓倾斜、2m以下

煤层中首次试验成功,水煤气热值稳定在  $7 \sim 11 \text{ MJ/m}^3$ 。

山东肥城曹庄煤矿复式炉地下气化试验研究也于 2001 年 9 月 1 日点火成功,9 月 3 日生产出合格的煤气,煤气热值在  $4.18 \sim 5.86 \text{ MJ/m}^3$ ,单炉日产量约  $3.5 \times 10^4 \text{ m}^3$ ,目前已成功地供居民使用。山西昔阳无烟煤地下气化联产  $6 \times 10^4 \text{ t}$  合成氨示范工程也于 2001 年 10 月 21 日点火。空气煤气产量达到  $12 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,煤气热值在  $3.35 \sim 5.02 \text{ MJ/m}^3$  之间。煤气供低热值锅炉燃烧,产气量为  $4 \text{ t/h}$ 。另外,中国近年还在黑龙江省伊兰煤矿、河南省鹤壁三矿、新密煤田下庄河煤矿进行了矿井式气化方法的试验研究。

我国的煤炭地下气化技术正逐步走向完善,在室内模型试验、现场小型试验、半工业性试验及工业性试验的基础上,逐步走向了产业化生产的道路,并在唐山刘庄、山东新汶、山东肥城、山西昔阳等地开始了商业化生产应用,2001 年煤炭工业技术委员会正式成立煤炭地下气化专业委员会,英国贸工部资助开展了中国煤炭地下气化生产及市场的调研工作,同时煤炭地下气化被纳入国家计委“十五”规划。“山东新汶富氧煤炭地下气化工程”及“山东里彦煤炭地下气化发电示范工程”均被列为发改委国家级示范工程。伴随着煤炭地下气化技术的快速发展应用,煤炭地下气化技术已经逐步成为我国煤炭开采利用的重要方向。

### 1.3 煤中有害微量元素在煤利用过程中的环境行为

#### 1.3.1 煤中有害微量元素

煤中元素可分为常量元素和微量元素。有害和潜在有害微量元素是指含量小于 1.0% 的有毒元素、致癌元素、腐蚀性元素、放射性元素以及其他对环境潜在有害的元素的总称。煤中有害微量元素包括: Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cl、Cu、Cr、F、Hg、Mn、Mo、Ni、Pb、Se、Sb、Th、Tl、U、V、Zn,其中 Be、Cd、Hg、Pb、Tl 为有毒元素,As、Be、Cd、Cr、Ni、Pb 为致癌元素。

汞是煤中有害微量元素中受关注最多的元素之一。汞蒸气有毒,元素汞在厌氧甲烷合成细菌作用下可以转化为毒性更强的甲基汞。由于汞的挥发性,意味着汞会很快地出现再循环,从而加剧了汞在全球大气中的扩散。煤燃烧是大气中汞污染的重要来源之一,煤燃烧产生的汞造成的环境污染已引起世界许多国家的高度重视。我国煤中汞浓度的几何均值为  $0.579 \mu\text{g/g}$ ,高于美国煤和世界煤的浓度。铬是煤中有害元素之一,但同时也是致癌、致畸和致突变的三致元素。我国煤中铬含量的算术平均值为  $34.87 \mu\text{g/g}$ ,几何平均值为  $17.97 \mu\text{g/g}$ 。高铬煤产生的废渣会造成生态环境破坏,所以要避免铬污染。硒是动物和人类必需的微量元素,同时也是有害微量元素,中国煤中硒的平均含量高于美国煤和世界煤中的硒含量,中国燃煤型硒污染也较为严重,燃煤引起的硒中毒在世界上更为突出。硒的含量随煤阶增高而增加。镍是煤中常见的有害元素,是动物必需的微量元素,但同时也是致癌元素之一。镍对人体的危害主要来自大气中的镍,而燃煤是大气中镍的主要来源,因此要控制燃煤过程中镍的迁移。

### 1.3.2 煤利用过程有害微量元素的迁移和富集

煤中有害微量元素的释放对环境 and 人类健康造成极大的危害, 有关这些元素的排放及控制已经成为煤利用污染防治中的一个新兴而前沿的领域。1990 年美国的清洁空气法修正案中列出了 189 种有害空气污染物, 其中包括出现在煤中的 11 种微量元素: Hg、As、Se、Pb、Sb、Cr、Cd、Co、Ni、Mn 和 Be。

煤的燃烧与气化利用是环境中有害微量元素排放的重要来源。在燃烧与气化过程中, 煤粒经历燃烧、氧化、还原等复杂的物理化学变化, 其中有害微量元素分布富集在煤气(或烟气)、粉尘(飞尘)及固体灰渣中。它们随着烟气排放、煤气净化及煤气利用, 最终进入大气或水体中, 在环境中迁移、转化, 造成环境污染及环境危害。煤的燃烧是煤利用的主要方式, 除了产生大量的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  外, 煤中有害元素发生转化与迁移并进入大气环境。微量元素多数以矿物、单质、螯合物等赋存形态存在于煤中, 燃烧后经历高温阶段, 微量元素经过复杂的物理化学作用过程, 分别向炉渣、底灰、飞灰和烟气中转化, 进行重新分配。这个再分配过程分别与元素在煤中的分布赋存形态、元素的物理化学特性及其在高温燃烧时的挥发性表现以及煤中有机碳总量和燃烧中硅酸盐矿物含量等因素有关。其中不挥发性的微量元素和大多数常量元素一样主要存在于炉渣和底灰中; 可挥发的微量元素在燃烧后部分可再向固态形式转化并在飞灰中聚集, 部分散发到大气环境中, 而最易挥发的那些微量元素大多穿过烟尘脱除装置和脱硫系统而进入大气环境中, 造成污染。

煤中 As、Cr、Pb、Hg、Cd 等有害元素在燃烧过程中向大气的排放、产生的固体残渣造成的环境污染以及 As、Cr 等有害元素在局部地区的病害已经十分严重。例如, 在国外, 前捷克斯洛伐克燃煤电厂排放的 Pb、As 已造成附近儿童骨骼生长延缓; 美国弗吉尼亚州一些地区, 燃煤废物中的 V 和 Se 引起附近居民水井的污染; 美国北卡罗来纳州和得克萨斯州, 燃煤所产生的 Se 已经造成大范围的鱼类死亡。在国内, 我国西南个别地区由于燃煤引起的 As 中毒已相当严重。此外, 燃煤及其煤气化过程中造成大量 Hg 向环境散发, 经由大气排放的 Hg 量呈增长趋势, Hg 已成为全球性污染物之一。因此, 近年来国际上对煤利用引起的有害元素对环境的影响研究非常重视。著名的国际期刊《燃料》于 1993 年组织了“煤利用及其环境的影响”的国际会议。我国政府也非常重视原煤及其煤利用引起的有害物质的排放及对环境的影响。

目前, 关于煤燃烧产物中微量元素的分布及富集规律在国内外已引起足够的重视, 许多研究者对原煤、底灰和不同粒级飞灰中微量元素的分布规律进行了研究, 关于燃煤产物中有害微量元素对环境影响的研究也逐渐展开, 并有大量文献报道。王运泉曾系统研究了煤及其燃烧产物中微量元素的分布赋存特征。赵峰华应用六步法逐级化学提取方法定量研究了煤中 11 种有害微量元素的分布赋存特征, 并采用柱淋滤实验考察了煤及燃煤产物包括电厂炉前煤、飞灰、底灰、灰化灰中 12 种有害微量元素的淋出率, 指出了燃煤产物中能对水环境造成危害的元素种类。

有关煤气化过程中有害微量元素转化及富集规律的研究工作很有限, 只在国外有少量

研究报告，主要涉及地面气化过程中有害微量元素的挥发、冷凝特性及其在气化产物中的分布规律。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，并会引起下列环境污染：①挥发性有害微量元素随煤气燃烧及利用进入大气；②气化飞灰中有害微量元素排入大气或在煤气净化工艺中进入水体，富集、迁移，造成水环境污染。此外，煤气中有害微量元素的存在还会在煤气利用过程中对有关设备、管道等造成污染，例如，在燃气轮机发电过程中，有害微量元素会沉积在叶片上，造成设备腐蚀。因此，研究煤地下气化过程中有害微量元素的转化及富集规律，可以为有效控制有害微量元素的排放及防治其污染提供有效的基础数据，使煤炭地下气化成为一项真正的绿色能源工程，具有重要的环境意义。

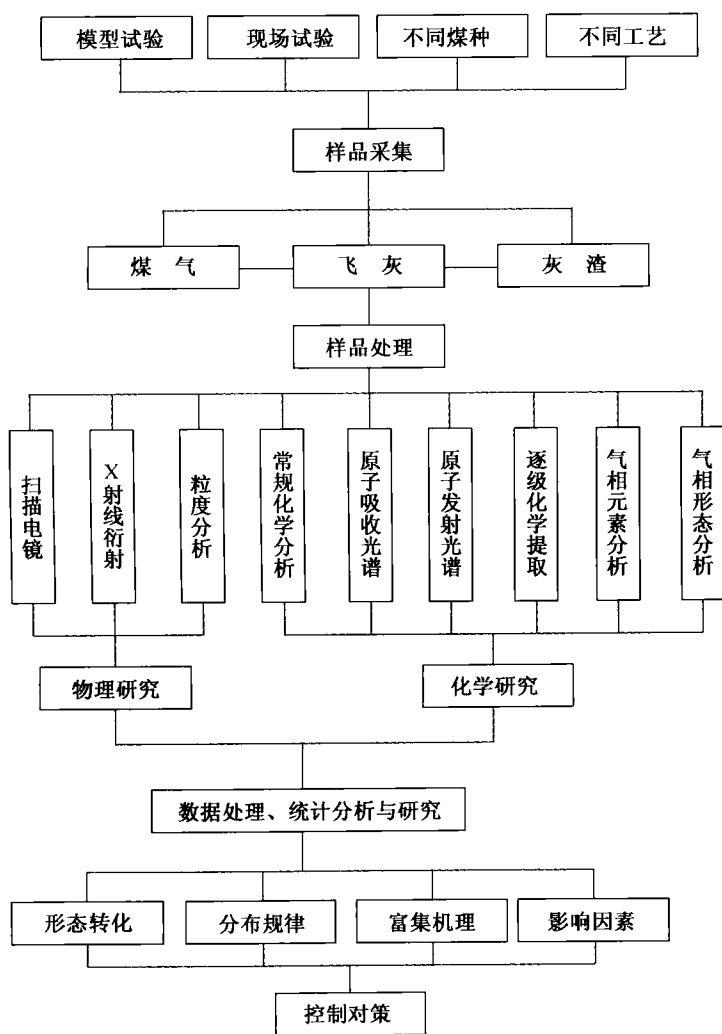


图 1-2 研究技术路线

## 1.4 本书研究意义及技术路线

由于气化过程中元素的分配是比较复杂的物理化学过程，它取决于煤中无机组分的成分、赋存状态及热力学特性，以及在气化炉中经历的物理化学环境（温度、氧化还原气氛等）。因此，煤地下气化过程中有害微量元素的转化及富集规律较为复杂。本书将依托地下气化模型试验，详细研究不同煤种气化、不同气化工艺及不同气化炉工况下，煤中 11 种有害微量元素（Hg、As、Se、Pb、Sb、Cr、Cd、Co、Ni、Mn、Be）的形态转化及富集规律，并探讨其转化富集机理。具体研究内容包括：

- (1) 煤炭地下气化过程有害微量元素的富集迁移规律。
- (2) 煤炭地下气化过程汞的析出规律研究。
- (3) 煤炭地下气化过程有害微量化学形态分布及转化的热力学预报。
- (4) 煤地下气化产物有害微量元素淋滤实验研究。

技术路线如图 1-2 所示。



## 2 煤炭地下气化过程有害微量元素的富集迁移规律

煤中有害微量元素随着煤炭地下气化过程的进行, 经历燃烧气化、氧化还原反应, 最终富集在气化产物包括煤气、飞灰及灰渣中。气化过程中元素的迁移再分配, 是比较复杂的物理化学过程, 取决于煤中无机组分的成分、赋存状态及其热力学特性, 以及在气化炉中经历的物理化学环境(温度、氧化还原气氛等)。而通过表征有害微量元素在原煤、气化半焦及气化产物中的含量及赋存形态可以间接获得其在煤炭地下气化过程的富集迁移规律。根据它们的富集迁移特性可以进行挥发性对比及分类, 并探讨其富集转化机理。

### 2.1 地下气化模型试验及样品的采集测试

#### 2.1.1 模型试验系统

地下气化模型试验的开展依托中国矿业大学(北京)煤炭地下气化研究中心多功能地下气化模型试验系统。试验系统及测控系统如图2-1、图2-2所示。

##### 1. 气化煤层的模拟

地下气化模型试验系统由气化炉体、模拟煤层及测控系统组成。气化炉体由钢板焊接而成, 炉膛外侧为300mm厚的耐火水泥及混凝土浇筑层, 气化炉内膛尺寸为4000mm×1500mm×1200mm。试验时将原料煤填入气化炉, 煤层间裂隙用煤浆填充, 从而形成模拟实体煤。在气化煤层中通过打钻或支护的方式构造气化通道及气流通道、进气孔和出气孔。煤层上下均搁放不同岩性的岩块层模拟现场煤层的顶底板, 顶板岩层上部铺设用砂子和黏土组成的黏土层, 压实保持气密性并加钢板盖封闭, 封闭前铺设石棉保温层。模拟煤层的尺寸为4500mm×1500mm×500mm, 气化通道直径为150mm, 垂直钻孔直径为80mm, 如图2-3所示。煤层进出气孔通过不锈钢管及法兰盘与外部输气管路相连接, 进气孔、出气孔及两个辅助

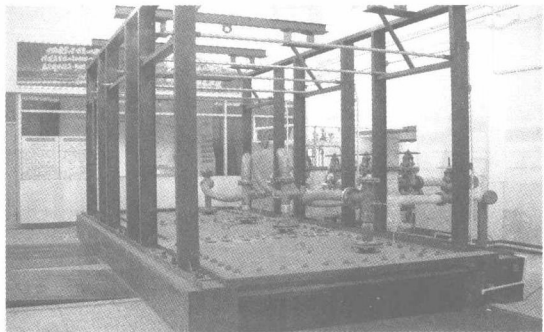


图2-1 多功能地下气化模型试验系统