

# 颗粒煤气化的煤气洗涤水的污染程度研究

李郑鑫, 谌伦建, 叶云娜\*, 徐冰, 刘凯, 张乐, 刘建伟, 苏毓  
(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作454000)

**摘要:**分别以水蒸汽和 CO<sub>2</sub> 为气化剂, 采用自制的煤炭地下气化模拟试验装置模拟煤炭地下气化, 研究粒度为 5 ~ 10 mm 的大颗粒褐煤、烟煤和无烟煤在不同气化温度下气化的煤气洗涤水中污染物变化。结果表明, 随着气化温度的升高, 煤气洗涤水中挥发酚、TOC、COD、氨氮和大多数微量元素的浓度不断增大, 适当控制气化温度可以有效降低煤炭地下气化对地下水的污染程度; 水蒸汽为气化剂时煤气洗涤水中挥发酚、TOC、COD、氨氮和微量元素均明显高于 CO<sub>2</sub> 气化; 煤种对煤气洗涤水中污染物组分影响显著, 挥发酚、COD 和微量元素的含量均为褐煤 > 烟煤 > 无烟煤。

**关键词:**煤炭气化; 气化温度; CO<sub>2</sub>; 挥发酚; 污染物

中图分类号: TD844

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0146-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.037

## The pollution degree of coal gas washing water from coal particles gasification process

LI Zheng-xin, CHEN Lun-jian, YE Yun-na\*, XU Bing, LIU Kai, ZHANG Le,  
LIU Jian-wei, SU Yu

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:** With CO<sub>2</sub> and steam as gasification agents separately, a self-made underground coal gasification simulation test device is used to simulate the underground coal gasification. The changes of pollutants in the coal gas washing water from gasification of Neimeng lignite, Hebi bituminous coal and Jincheng anthracite with particle size of 5 - 10 mm under different gasification temperatures are studied. The results show that the concentrations of TOC, COD, volatile phenols, ammonia and most of trace elements are increased in the coal gas washing water with the increase of gasification temperatures. Proper control of gasification temperature can effectively reduce the pollutions of groundwater. Compared with CO<sub>2</sub> gasification agent, the concentration of volatile phenol, TOC, COD, ammonia and trace elements in coal gas washing water with steam as gasification agent are obviously higher. The types of coal play a significant role in the pollution components. For volatile phenol, COD and trace elements, the significance order of coal types are all shown as: lignite > bituminous coal > anthracite.

**Key words:** coal gasification; gasification temperature; CO<sub>2</sub>; volatile phenols; pollutants

煤炭地下气化技术(underground coal gasification, UCG)最大的优势是气化后气化残焦留在地下燃空区内, 可减少岩层移动和地表下沉造成的生态环境破坏; 同时 UCG 煤气可以集中净化, 脱除焦油、硫和粉尘等其他有害物质, 从根本上解决传统煤炭开采和应用存在的一系列技术、安全和环境问题<sup>[1]</sup>, 大大减少了 CO<sub>2</sub> 等气体和微小颗粒 (PM<sub>2.5</sub>) 等污染物排放, 达到节能减排的目的。

尽管 UCG 具有较好的经济效益和环境效益<sup>[2]</sup>。但其存在潜在的地下水污染风险。在煤炭地下气化过程中, 煤气中的气态污染物(包括金属蒸气、挥发性有机物和无机物<sup>[3]</sup>等)以蒸发态扩散于煤气中, 再通过围岩孔隙和裂隙向四周迁移, 当遇到地下水时会溶解于地下水中, 对燃空区周围的地下水造成

很大危害。已有研究发现, 岩石经高温作用将产生裂隙和破坏, 有利于气体产物在围岩中的迁移和储存, 加剧了对地下水的污染<sup>[4]</sup>。

鉴于此, 本研究用管式炉气化实验系统模拟不同工艺条件下的煤炭地下气化, 以收集到的煤气洗涤水为研究对象, 考察气化温度、气化剂和煤种等对煤气洗涤水的挥发酚、TOC、COD、氨氮等的影响, 以探索煤炭地下气化过程中煤气中污染物在地下水中的溶解规律, 为煤炭地下气化对地下水污染防治提供实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验煤种选用内蒙褐煤、鹤壁烟煤和晋城无烟

煤,工业分析和元素分析见表1。

表1 原料煤的工业分析与元素分析(体积分数) %

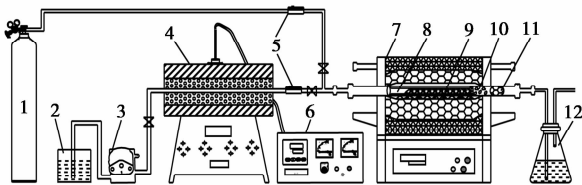
煤种	工业分析				元素分析				
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	FC <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>d</sub> *	S <sub>t,d</sub>
无烟煤	2.60	14.03	6.57	76.80	0.96	89.70	4.76	2.62	1.30
烟煤	1.14	11.66	13.98	73.21	1.77	88.53	4.01	5.38	0.27
褐煤	13.16	12.03	36.94	37.34	1.32	72.46	5.32	16.96	1.03

注:ad为空气干燥基,d为干燥基,daf为干燥无灰基,S<sub>t,d</sub>为干基,O\*为差减所得。

实验用地下水取自焦作市自来水厂处理前的深层地下水,水源深度约地下600 m。

## 1.2 煤炭地下气化模拟实验

模拟实验系统如图1所示,由CO<sub>2</sub>气瓶、自制水蒸汽发生装置(蓄水箱、水泵、电阻炉、温控仪)、气化装置(管式炉、气化室)和洗气瓶等组成。通过水泵和流量计调节气化剂的供给量。气化室采用不锈钢管自制,不锈钢管内径20 mm,长500 mm,一端焊接外径48 mm的圆环起支撑作用(管式炉内径为52 mm),另一端焊接直径48 mm圆形钢板,并在钢板上开若干小孔便于煤气流出。



1—CO<sub>2</sub>气瓶;2—蓄水箱;3—水泵;4—电阻炉;  
5—气体流量计;6—温控仪;7—管式炉;8—气化室;  
9—煤样;10—碎陶瓷片;11—不锈钢筛网;12—洗气瓶

图1 管式炉煤炭气化试验系统示意图

原煤经破碎、筛分,取一定量粒度为5~10 mm的煤样,装填于不锈钢气化室内,再将气化室置于管式电阻炉中,然后快速升温至气化温度,通入气化剂。气化3 h后采集煤气洗涤水,以研究气态污染物在地下水中的溶解规律。为保证气化剂与煤样充分接触使其尽可能完全气化,用煤样填满气化室径向空间,同时在炉内气化室末端用碎陶瓷片和不锈钢筛网堵塞。本模拟试验最大程度地考察了UGG煤气对地下水可能造成的污染,为煤炭地下气化的环境评估提供一定的参考数据。

## 1.3 煤气洗涤水中污染物检测

挥发酚的检测:委托焦作市环境保护监测站对待测液进行挥发酚含量的测定。根据GB 7490—87

《水质挥发酚的测定蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》测定,检出限为0.01 mg/L。

TOC的检测:用Apollo 9000非分散红外吸收TOC分析仪,根据GB/T 13193—91《水质总有机碳的测定非色散红外线吸收法》进行检测。

COD的检测:根据GB/T 11914—89《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》检测方法,在中国环境科学研究院完成待测液的COD检测。

氨氮的检测:用TU-1810紫外可见分光光度计根据HJ 535—2009《水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法》检测待测液中氨氮的含量。

微量元素的检测:用Varian 820-MS型电感耦合等离子体质谱仪检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气化温度对煤气洗涤水中污染物的影响

气化温度是影响煤气洗涤水中污染程度的重要因素之一。以褐煤为原料,水蒸汽为气化剂,在气化温度为900~1100℃模拟气化。

#### 2.1.1 气化温度对洗涤水中有机污染物的影响

图2是气化温度对煤气洗涤水中挥发酚的影响。随着气化温度的升高,挥发酚浓度不断增大,1000℃以后增大明显。刘淑琴等<sup>[5]</sup>认为气化过程中,煤中挥发分首先裂解成有机质,其次是裂解生成的有机质二次裂解。气化温度越高,越有利于挥发分裂解和析出,产生大量有机质,提高了碳转化率。有机质中酚类化合物的沸点低,水溶性好,使得煤气洗涤水中挥发酚浓度增大。此外,原煤中的含酚羟基或与其形成有关的弱化学键(主要是醚C—O键)在高温下易断裂形成酚<sup>[6]</sup>。

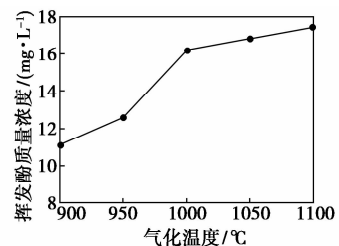


图2 气化温度对煤气洗涤水中挥发酚的影响

TOC作为水中有机物总量的综合指标,可以反映洗涤水中有机物污染的程度。COD也是反应水体污染程度的重要指标,COD越大,说明水体污染越严重。图3为煤在以水蒸汽为气化剂时,煤气洗涤水中TOC和COD随气化温度的变化情况。由

图 3 可以看出,随着气化温度的升高,TOC 不断增大。挥发分是指煤中受热易转化成可燃性气体的有机质,气化温度升高,有利于煤中挥发分的析出。挥发分析出越多,煤气洗涤水中有机物总量也就越大,造成洗涤水的 TOC 浓度增大;COD 随气化温度的升高而升高,但变化不大,在 1 168.19 ~ 1 235.41 mg/L 波动。说明气化温度对煤气洗涤水中 COD 有影响,但影响程度不大。

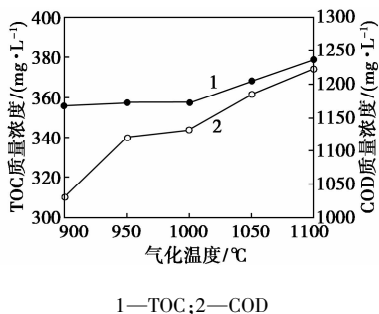


图 3 气化温度对煤气洗涤水中 TOC 和 COD 的影响

2.1.2 气化温度对洗涤水中无机污染物的影响

图 4 是褐煤在水蒸汽气化条件下煤气洗涤水中氨氮含量随气化温度的变化情况。随着气化温度的升高,煤气洗涤水中氨氮的含量越来越大,950 °C 以后增大明显。煤中的氮主要是由成煤植物中的蛋白质转化而来,氮含量与原始成煤物质的性质有关。煤热解过程中,煤中的氮元素最初以 2 种形式存在,挥发分中的氮和焦氮,两者的比例与气化条件和煤种等因素有关。挥发分中的氮又包括焦油氮和气相氮,如 N<sub>2</sub>、HCN、NH<sub>3</sub> 等。气化时,焦氮和焦油氮均可与气化剂反应,生成一些含氮气体,如 N<sub>2</sub>、HCN、NH<sub>3</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等,其他氮留在残焦炭中<sup>[7]</sup>。气化温度较低时,氮主要转化成 HCN;随着气化温度的升高,HCN 易与 H<sub>2</sub> 发生式(1)反应,含氮官能团与氢自由基结合,使氮转化成 NH<sub>3</sub><sup>[8]</sup>,从而造成煤气中的 NH<sub>3</sub> 含量升高。煤气中 NH<sub>3</sub> 含量决定了煤气洗涤水中的氨氮含量。

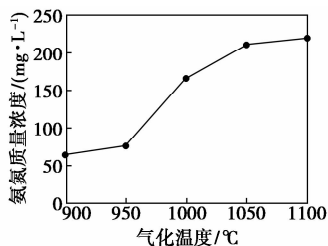
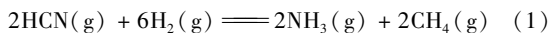


图 4 气化温度对煤气洗涤水中氨氮的影响



原煤中均含有微量元素,在地下气化过程中,这些元素会随着挥发分的析出,从煤中释放出来,经物理化学变化,最终随着煤气排出而危害水环境<sup>[9]</sup>。微量元素的浓度超过一定范围就会显示出极大的毒性,在环境污染中最受关注的微量元素有汞、镉、铅、铬、砷、硒等,其中部分元素在浓度很低的情况下也有相当大的毒性。

煤气洗涤水中的元素种类繁多,变化复杂,在水蒸汽气化的煤气洗涤水中检测到 As、Se、Pb、Cd、Mn、Ni、V、Cr、Al、Co、Cu、Sb 和 Zn 等元素,见图 5。由图 5 可以看出,随着气化温度的升高,As、Se、Pb 和 Cd 不断增大,且 Se 在 1 100 °C,As 在 1 000 °C,Cd 在 1 050 °C 均增大明显,Pb 几乎呈直线上升;Mn、Ni、V、Cr、Al 和 Co 浓度虽然整体有波动,但基本呈增大趋势;Cu 的浓度在 9.47 ~ 12.92 μg/L 波动,基本不变;Sb 和 Zn 的浓度波动较大,规律不明显。

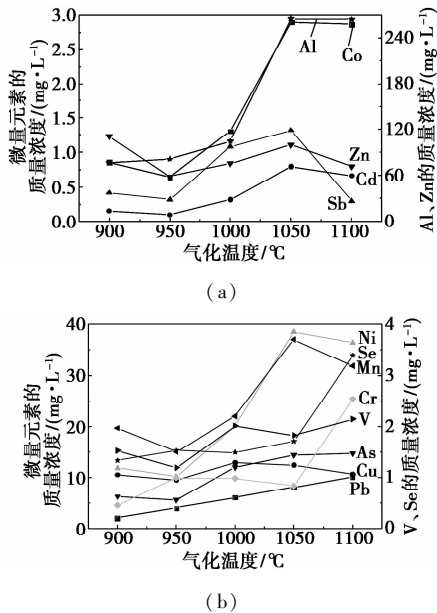


图 5 气化温度对煤气洗涤水中微量元素的影响

煤气化初期,一部分易挥发性元素先气化,并从焦炭颗粒中释放出来,在高温环境下与周围的气体发生氧化还原反应。气化中期,一些难熔的金属氧化物(如矿物组分)会首先成核并形成细的气溶胶基核,并通过成核、凝结和凝聚形成细的飞灰颗粒,而大多数挥发性元素如 As、Se、Cd、Pb 仍为气相。气化反应后期,气相元素会自身均相成核或向周围飞灰颗粒表面异相凝结<sup>[10]</sup>。

气化-成核/凝结-凝聚过程中,不同微量元素所表现出的行为各不相同。有的元素容易气化,而

有的元素挥发性很低;有些元素很容易富集到飞灰颗粒上,而另外一些元素则仍然保持为气相进入煤气洗涤水中。这与元素在煤中的浓度、赋存形态及自身的物理化学性质有关。本身熔点和沸点低的元素更容易气化,如 Se、As 相对于 Pb、Cd 很容易气化。部分元素的熔点和沸点见表 2。

表 2 部分元素的熔点和沸点  $^{\circ}\text{C}$

元素	单质		氯化物		硫酸盐		硫化物		氧化物	
	MT	BPT	MT	BPT	MT	BPT	MT	BPT	MT	BPT
As	—	615S <sup>b</sup>	-8.5	130.2	57	193	300	707	193	457.2S <sup>b</sup>
Se	217	685	—	—	350D <sup>a</sup>	—	—	—	337S <sup>b</sup>	—
Cd	321	769	568	964	1135	—	—	980S <sup>b</sup>	—	1500
Pb	328	1740	501	953	1170	—	1077	1281	886	1470
Cr	1890	2672	631	945	—	—	1550	—	1990	4000

注:S<sup>b</sup> 为升华;D<sup>a</sup> 为分解。

## 2.2 气化剂对煤气洗涤水中污染物的影响

煤炭地下气化过程中,水蒸汽和 CO<sub>2</sub> 都可与煤中的碳发生反应。以褐煤为原料,在 1 000 $^{\circ}\text{C}$  分别以水蒸汽和 CO<sub>2</sub> 为气化剂气化,考察气化剂对煤气洗涤水中污染物的影响。

### 2.2.1 气化剂对煤气洗涤水中有机污染物的影响

表 3 是气化剂对洗涤水中挥发酚、TOC 和 COD 的影响。气化剂对挥发酚的影响很显著,不同气化温度时,水蒸汽气化的洗涤水中挥发酚浓度均大于 CO<sub>2</sub> 气化的。这是由于高温的水蒸汽会促进煤气中焦油的裂解,一方面,焦油中的部分成分发生反应生成可燃气体,如 CO 和 H<sub>2</sub>,这是煤气中可燃组分的来源之一;另一方面焦油裂解产生的有机物随煤气进入洗涤水,造成洗涤水挥发酚浓度的增大。

表 3 气化剂对煤气洗涤水中挥发酚的影响  $\text{mg/L}$

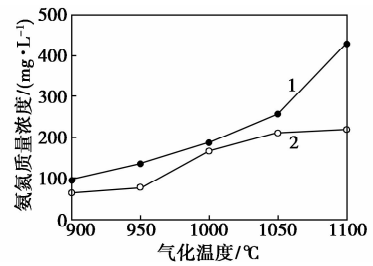
气化剂	气化温度					TOC (1000 $^{\circ}\text{C}$ )	COD (1000 $^{\circ}\text{C}$ )
	900 $^{\circ}\text{C}$	950 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	1050 $^{\circ}\text{C}$	1100 $^{\circ}\text{C}$		
水蒸汽	11.1	12.6	16.2	16.8	17.4	343.84	1172.67
CO <sub>2</sub>	2.6	3.8	4.6	4.94	4.8	141.73	706.63

水蒸汽气化的洗涤水中 TOC 和 COD 含量也大于 CO<sub>2</sub> 气化的,这与气化过程焦油的生成量相关。水蒸汽作气化剂时,在气化温度为 900 $^{\circ}\text{C}$  时,气化就产生大量焦油,随着气化温度的升高,焦油的生成量仍增多,但变化不大。而 CO<sub>2</sub> 为气化剂时,只有在较高温度时,焦油产量才明显增大。说明用水蒸汽

作气化剂可能对地下水的有机污染风险更大。

### 2.2.2 气化剂对煤气洗涤水中无机污染物的影响

图 6 为煤气洗涤水中氨氮含量的变化。可以发现,水蒸汽气化煤气洗涤水中氨氮的含量大于 CO<sub>2</sub> 气化的。这是因为煤与 CO<sub>2</sub> 气化剂反应时,氮元素可被氧化生成 NO,焦炭氮和焦油氮几乎都转化为 NO,使得 NH<sub>3</sub> 生成量减少;煤与水蒸汽气化反应时,水蒸汽使氢自由基的数量大大增加,对反应(1)具有促进作用,氮与氢自由基的结合使 NH<sub>3</sub> 生成量增加<sup>[11]</sup>。



1—水蒸汽;2—CO<sub>2</sub>

图 6 气化剂对煤气洗涤水中氨氮的影响

表 4 为不同气化剂的煤气洗涤水中微量元素的含量。从图 6 中可以发现,除 Zn 元素以外,微量元素均表现出水蒸汽气化的洗涤水中的浓度大于 CO<sub>2</sub> 气化煤气洗涤水的。水蒸汽和 CO<sub>2</sub> 均为氧化性气化剂,可以促进煤中金属元素的释放。水蒸汽气化阶段由于产生还原性气氛 H<sub>2</sub>,特别促进了挥发性元素的释放<sup>[12]</sup>,如 Pb、As、Se 等。

表 4 气化剂对煤气洗涤水中微量元素的影响  $\mu\text{g/L}$

气化剂	Pb	As	V	Cr	Mn	Cu	Ni
水蒸汽	6.07	11.94	2.02	9.84	22.07	12.92	20.24
CO <sub>2</sub>	4.83	4.02	1.34	3.56	7.64	11.83	15.95
气化剂	Co	Cd	Sb	Se	Al	Zn	
水蒸汽	1.31	0.31	1.08	1.49	104.35	75.37	
CO <sub>2</sub>	0.65	0.04	0.97	1.43	54.47	299.13	

## 2.3 煤种对煤气洗涤水中污染物的影响

分别以褐煤、烟煤和无烟煤为原料,水蒸汽为气化剂,在气化温度 1 000 $^{\circ}\text{C}$  的条件下进行模拟气化试验,考察煤种对煤气洗涤水中污染物的影响。

### 2.3.1 煤种对煤气洗涤水中有机污染物的影响

表 5 是煤种对洗涤水中挥发酚、TOC 和 COD 的影响。随着煤化程度降低,煤气洗涤水中挥发酚的含量明显升高,褐煤煤气洗涤水中挥发酚含量是烟煤和无烟煤洗涤水的近 200 倍和 600 多倍,说明煤化程度低的煤种地下气化对地下水的污染风险大于

煤化程度高的煤种。

对比不同煤化程度煤的煤气洗涤水中 TOC 和 COD 浓度,可以看出,褐煤洗涤水的 TOC 明显大于烟煤和无烟煤煤气洗涤水,烟煤和无烟煤煤洗涤水的 TOC 相差不大;煤气洗涤水中 COD 浓度随着煤变质程度的变化规律与 TOC 相似,煤化程度越高煤气洗涤水中 COD 浓度越低。煤化程度越低,煤中的挥发分含量就越大,气化过程中产生的焦油量也越多,使得洗涤水的 TOC 和 COD 越大。

表 5 煤种对煤气洗涤水中挥发酚、TOC 和 COD 的影响

mg/L			
煤种	挥发酚	TOC	COD
无烟煤	0.025	30.64	115.11
烟煤	0.082	26.59	155.44
褐煤	16.20	343.84	1172.67

### 2.3.2 煤种对煤气洗涤水中无机污染物的影响

表 6 是 3 种煤煤气洗涤水中氨氮浓度的对比。由表 6 可知,褐煤洗涤水的氨氮浓度稍大于烟煤和无烟煤煤气洗涤水,而烟煤和无烟煤煤洗涤水中的氨氮浓度相差不大。这是因为挥发分的析出是 HCN 产生的主要来源<sup>[13]</sup>,不同煤种的挥发分是不同的。褐煤的挥发分比烟煤和无烟煤高,可达 49.73% (见表 1),烟煤和无烟煤的挥发分差别不大。

表 6 煤种对煤气洗涤水中氨氮的影响

mg/L			
	无烟煤	烟煤	褐煤
氨氮	157.9623	155.9932	166.3527

表 7 是不同煤种煤气洗涤水中微量元素的含量对比。由表 7 可以看出,As、Mn、Cr、Al、Co 和 Sb 的浓度均随着煤化程度增高而降低;Se 则与其相反;Cd、V 和 Cu 浓度几乎不变;Ni 和 Pb 浓度波动较大。这可能是与微量元素在原煤中的含量和赋存状态有关,这部分有待深入研究。

表 7 煤种对煤气洗涤水中微量元素的影响

mg/L							
煤种	Pb	As	V	Cr	Mn	Cu	Ni
无烟煤	3.75	0.87	1.64	3.45	6.82	11.64	28.14
烟煤	2.63	0.75	1.87	5.42	8.47	11.55	33.45
褐煤	6.07	11.94	2.02	9.84	22.07	12.92	20.24
煤种	Co	Cd	Sb	Se	Al	Zn	
无烟煤	0.28	0.26	0.25	2.51	62.08	33.13	
烟煤	0.74	0.26	0.229	2.15	68.59	36.06	
褐煤	1.31	0.31	1.08	1.49	104.35	75.37	

### 3 结论

利用自建的煤炭气化实验系统研究了褐煤、烟煤和无烟煤在不同气化剂、气化温度及气化时间条件下煤气洗涤水中污染物组分及污染程度,得出如下结论。

(1) 煤气洗涤水中挥发酚、TOC、COD 和氨氮的浓度随着气化温度升高不断增大;大多数微量元素浓度也随着气化温度升高而增大。

(2) 相同煤种及气化温度条件下,煤气洗涤水中污染物组分和含量受气化剂控制。水蒸汽为气化剂时煤气洗涤水中挥发酚、TOC、COD、氨氮和微量元素均明显高于 CO<sub>2</sub> 气化。

(3) 煤种对煤气洗涤水中污染物组分影响显著,挥发酚、COD 和微量元素的含量均为褐煤 > 烟煤 > 无烟煤,褐煤洗涤水中 TOC 和氨氮含量明显大于烟煤和无烟煤。

### 参考文献

- [1] 李文军,刘丽丽,梁新星,等. 褐煤地下气化特性的实验研究[J]. 煤炭转化,2009,32(1):20-24.
- [2] 赵娟,刘淑琴,陈峰,等. 大尺度褐煤的地下气化热解特性[J]. 煤炭转化,2010,33(4):21-25.
- [3] 徐冰,谌伦建,邢宝林,等. 鹤壁烟煤地下气化模型试验研究[J]. 化学工程,2014,(12):63-66.
- [4] Krzysztof Kapusta, Krzysztof Stan czyk. Chemical and toxicological evaluation of underground coal gasification effluents[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2014;105(2):196-113.
- [5] 刘淑琴,周蓉,曾艳菊,等. 煤炭地下气化焦油析出特性[J]. 中国矿业大学学报,2013,02(2):271-277.
- [6] 叶云娜,谌伦建,徐冰,等. 烟煤地下气化对地下水潜在的有机污染[J]. 化学工程,2015,43(1):10-14.
- [7] 徐健. 煤气化特性及氮的迁徙规律实验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2012.
- [8] 鞠付栋,陈汉平,杨海平,等. 不同变质煤热解和气化中燃料氮的转化规律[J]. 煤炭转化,2012,34(3):21-26.
- [9] 刘迎晖,游小清. 煤中易挥发有毒痕量元素及其在燃烧过程中的行为[J]. 环境科学与技术,2001,25(4):9-13.
- [10] Hower J C, Robertson J D, Thomas G A, et al. Characterization of fly ash from Kentucky power plants[J]. Fuel, 1996, 75(4):403-411.
- [11] 常丽萍. 煤热解、气化过程中含氮化合物的生成与释放研究[D]:太原:太原理工大学,2004.
- [12] 黄亚继,金保升,仲兆平,等. 煤气化过程中痕量元素迁移规律与气化温度的关系[J]. 中国电机工程学报,2006,26(4):10-15.
- [13] 马利锦. 煤焦燃烧过程中燃料氮转化规律研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013. ■