

文章编号: 1001-1986(2005)05-0012-04

中国煤中有机硫的分布及其成因

胡军^{1,2}, 郑宝山¹, 王滨滨¹, Robert B. Finkleman³

(1. 中国科学院地球化学研究所国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. National Center, U. S. Geological Survey, Reston VA, 20192, USA)

摘要:对来自全国26个省、市、自治区的290个煤样中有机硫的质量分数测试及研究,发现煤中有机硫质量分数基本分布在0%~1.0%范围内。在低硫煤中硫分以有机硫为主,在高硫煤中以无机硫为主。中、高硫煤中,广西、湖南等地区很大一部分煤中硫分以有机硫为主。在所采集的样品中,高有机硫煤(有机硫>1%)均分布在华南、华北两大聚煤区,属于石炭、二叠纪煤。高有机硫煤中有机硫质量分数的变化与变质程度无明显关系。煤炭形成过程中海水作用的影响,是导致煤中有机硫含量偏高的最主要原因。

关键词:煤;有机硫;分布;成因

中图分类号: P618.1104 文献标识码: A

Distribution and forming cause of organic sulfur in coals of China

HU Jun^{1,2}, ZHENG Bao-shan¹, WANG Bin-bin¹, Robert B. Finkleman³

(1. State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of CAS, Beijing 100039, China; 3. National Center, U. S. Geological Survey, Reston VA, 20192, USA)

Abstract Two hundred and ninety coal samples taken from twenty-six provinces are tested and analysed for their organic sulphur contents. The test results indicated that: the main range of organic sulphur quality fraction in Chinese coals is about 0~1.0%; the organic sulfur is dominant in the coals which characterized by low total sulfur contents but the inorganic sulfur is dominating in the coals with high total sulfur contents; in Guangxi Province, Hunan Province etc, the organic sulfur is primary in coals which with moderate and high sulfur contents. In all of tested samples, the coals with high organic sulfur contents are distributed in two big coal-cumulating areas: the southern China and northern China, where the coal are mostly Carboniferous and Permian coals. The organic sulfur contents are irrelevant with coal ranks. The coals with high organic sulfur contents are caused by the seawater influence during the coal-generation time.

Key words: coal; organic sulfur; distribution; formation cause

收稿日期: 2004-12-09

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(40133010)

作者简介: 胡军(1979—),男,湖北荆州人,中国科学院地球化学所博士研究生,从事环境地球化学研究。

列及裂隙密度统计分析,表明煤体裂隙在不同显微煤岩类型中的分布存在较大的差异,同时裂隙分布的位置与显微煤岩类型序列有关。这表明了显微煤岩类型序列与裂隙分布的一种模式。这种模式可有效地用于煤层裂隙分布的模拟,进而可以预测煤层的渗透性。

b. 煤体裂隙的分布位置和密度,与显微煤岩类型的叠置关系或序列有关。对于微镜煤、微镜情煤与微亮煤,其本身裂隙发育较为集中,无论其后续状态如何,其自身均易形成裂隙,所以这些显微煤岩类型的厚条带无疑是煤层气产出的有利部位;对于一些煤层,微镜煤、微亮煤和微镜情煤很难形成厚条带,但这些显微煤岩类型与微三合煤、微丝煤等交互分布的位置也可成为有利于煤层气产出的部位。

c. 在我国煤层气勘探开发实验区,煤层气开

发井和煤层的渗透率资料较少,但原有的煤田勘探井及其煤岩资料相对较多,若将现有煤岩资料与少量的煤层气勘探开发井的实测数据相结合,则可实现对煤层渗透性的预测,并有助于煤层气资源的评价。

参考文献

- [1] 张春雷,李太任,熊琦华. 煤岩结构与煤体裂隙分布特征的研究[J]. 煤田地质与勘探, 2000, 28(5): 26-30.
- [2] Smyth M, Buckley M J. Statistical analysis of the microlithotype sequences in the Bulli Seam, Australia and relevance to permeability for coal gas[J]. Int. J. Coal Geol., 1993, 22: 167-187.
- [3] 康天河,赵阳升,靳钟铭. 煤体裂隙尺度分布的分形研究[J]. 煤炭学报, 1995, 20(4): 393-398.
- [4] 张光前,李继英. 定量地层学[M]. 北京:中国地质大学出版社, 1991, 7: 59-88.
- [5] Clarkson R M, Bustin R M. Variation in permeability with lithotype and maceral composition of Cretaceous coals of the Canadian Cordillera [J]. Int. J. Coal Geol., 1997, 33: 135-151.

1 引言

我国是一个燃煤大国, 目前在一次能源消费总量中, 煤炭占到 67%, 预计到 2020 年也将会在 60% 左右^[1~3]。煤炭燃烧过程中释放大量的 SO₂ 气体居世界首位, 造成 1/3 的国土遭受酸雨污染, 给生态环境、人们的生产、生活等等都造成了极大的影响^[4,5]。我国煤炭入选率仅在 30% 左右, 通过洗选、化学以及微生物等方式进行脱硫, 也只是煤中无机硫的部分脱出, 对煤中有机硫的脱出至今还未能找到廉价、有效且实用的方法^[6~8]。长期以来, 对我国煤中硫分的研究主要偏重于煤中全硫质量分数, 而对煤中有机硫质量分数的研究较少^[6,9]。因此, 有必要对我国煤中有机硫质量分数及其分布规律进行了解, 这对我国煤炭资源的合理开采利用, 进一步探讨煤中硫的成因等都具有重要的现实意义。

本次对来自全国 26 个省、市、自治区的 290 个煤样中有机硫的质量分数进行了分析测定, 研究了随着煤中硫分的增高, 其有机硫质量分数的变化状况, 重点研究了中、高硫煤中有机硫的地区分布, 以及高有机硫煤(有机硫质量分数 > 1%) 中有机硫质量分数在不同的煤阶、不同成煤时代煤中的变化规律。

2 样品采集与分析测定

按照我国国标(GB481-93)方法, 根据中国煤田

表 1 NCB 煤中硫分种类划分标准 $w_B/\%$

Table 1 The NCB sulphur categories status to sulphur in coal

全硫质量分数/%	类型
< 0.50	特低硫煤
0.51 ~ 1.00	低硫煤
1.01 ~ 1.50	中低硫煤
1.51 ~ 2.00	中硫煤
2.01 ~ 2.50	中高硫煤
2.51 ~ 4.00	高硫煤
> 4.00	特高硫煤

表 2 各种硫分煤中有机硫的分布 $w_B/\%$

Table 2 The organic sulfur distribution in coals with different sulfur content

煤种	有机硫/全硫	样品数	百分比
低硫煤 (197)	> 30%	192	98%
	> 40%	184	93%
	> 50%	162	82%
中硫煤 (46)	> 30%	44	96%
	> 40%	29	63%
	> 50%	18	42%
高硫煤 (47)	> 30%	35	75%
	> 40%	24	51%
	> 50%	17	36%

的分布、成煤时期、不同煤阶, 在全国 26 个省、市、自治区内采集了共 290 个样品。所有样品均用塑料袋进行封装以防止污染和风化。样品中全硫及各种形态硫的质量分数, 分别采用美国材料检验协会方法 ASTM D-4239、ASTM D-2492 进行测定, 测定工作在美国地调所完成。

3 分析结果讨论

3.1 煤中有机硫的质量分数

通过对全国 290 个煤样中有机硫质量分数数据的统计, 煤中有机硫的质量分数分布在 0.02% ~ 8.04% 之间, 算术平均值为 0.66%。其中有机硫的质量分数主要分布在 0% ~ 1.75% 之间, 这部分样品数共 273 个, 占总样品数的 94%; 有机硫质量分数在 0% ~ 1.00% 范围内的样品数共 245 个, 约占样品总数的 85%。

3.2 不同硫分的煤中有机硫分布特征

在分析中, 按照 NCB (formerly National Coal Board)^[10] 煤种类划分标准(表 1), 将煤中硫划分为 3 个不同类别进行研究。低硫煤: 全硫质量分数 < 1.00%; 中硫煤: 1.00% < 全硫质量分数 < 2.50%; 高硫煤: 全硫质量分数 > 2.50%。

按照上面的划分, 在 290 个煤样样品中, 低硫煤样品 197 个, 中硫煤样品 46 个, 高硫煤样品 47 个, 分别约占全部样品总数的 68%, 16%, 16%。

为了了解上述 3 种煤中有机硫在全部硫分中所占的比重, 对所采集的煤样按“有机硫/全硫”比值为 30%、40%、50%, 分为 3 种情况进行统计分析, 分析结果见表 2。从表中可以看出, 煤中硫在低硫煤中主要是以有机硫为主^[11], 约有 82% 的低硫煤煤样中, 有机硫/全硫大于 50%; 而只有 36% 的高硫煤煤样中有机硫/全硫超过了 50%, 因此高硫煤中硫主要是以无机硫(主要是黄铁矿硫)为主。这一点与很多研究者研究结果基本一致^[12~14]。

按照国家规定, 炼焦用煤的煤中硫分一般不应超过 1%, 作为燃料, 若无脱硫设施, 硫的质量分数也不应超过 0.8% ~ 1.0%。上面的分析中可以看到, 在全国采集的 290 个煤样中, 占样品数 68% 的低硫煤(全硫质量分数 < 1.0%) 不需要进行处理的情况下是符合要求的。中、高硫煤样品数占所有样品总数的 32%, 而在中、高硫煤中有机硫/全硫 > 50% 的煤样只占少部分。因此, 中、高硫煤中大部分的硫是可以通过洗选等措施加以去除, 从而达到降低煤中硫分的目的。这一点也是我国制定煤炭产业政策的重要依据。

3.3 中—高硫煤中有机硫质量分数

在上面的分析中,中、高硫煤样品数共 93 个,占样品总数的 32%。对这部分样品,由于其全硫质量分数超过 1%,在无任何脱硫措施情况下应限制其使用:**a.** 如果有有机硫/全硫 > 50%,煤中硫主要是以有机硫为主,在进行煤炭洗选时的硫分脱除效果比较差;**b.** 如果有有机硫质量分数 > 1%,这部分煤目前通过有效的脱硫措施使其达到使用标准比较困难,应尽量限制其开采使用。

3.3.1 以有机硫为主(有机硫/全硫 > 50%)的煤样的地区分布

在全硫质量分数大于 1%的中、高硫煤 93 个样品中,以有机硫为主的样品共 34 个,占此类样品总数的 37%。地区分布情况如表 3。

从表 3 中可以看到,以有机硫为主的中、高硫煤分布在少数个别地区,主要分布在山西(17 个),其他省基本差不多(1~2 个),均属于华北、华南两大聚煤区。在所采样品中,黑龙江、吉林、北京、青海、甘肃、新疆、安徽、福建、广东、重庆、四川、江苏、宁夏等 13 个省及地区样品中,没有发现这种以有机硫为主的中、高硫煤煤样。这反映在我国绝大部分地区中的中、高硫煤,是能够采取必要的脱硫措施达到降低硫分的目的的。

由于按照中国煤炭资源分布、煤炭产量、并兼顾成煤时期及煤阶等进行采样,各个省煤炭储量分布不同,所采集样品个数也有很大差异,有必要结合总采样数来综合考虑,分析结果如表 3 所示。经比较,

表 3 有机硫/全硫 > 50% 以及

有机硫质量分数 > 1.0% 煤样地区分布

Table 3 The region distribution of coal samples with organic sulphur quality fraction/total sulphur quality fraction > 50% or organic sulfur quality fraction > 1.0%

省	样数/个	有机硫/全硫 > 50%		有机硫 > 1.0%	
		样品数	占总数	样品数	占总数
山西	84	17	20%	16	19%
湖南	9	2	22%	2	23%
湖北	3	2	67%	2	67%
辽宁	9	2	22%	1	11%
河北	15	2	13%	1	7%
广西	4	2	50%	2	50%
江西	4	1	25%	2	29%
山东	18	1	5%	2	11%
内蒙古	16	1	6%	—	—
云南	7	1	14%	1	14%
河南	23	1	4%	2	9%
陕西	18	1	5%	2	23%
贵州	17	1	6%	7	41%
重庆	8	—	—	4	50%
安徽	11	—	—	1	9%

表 4 高有机硫($W(S_o) > 1\%$)质量分数煤样及其地区分布

Table 4 The region distribution of coal samples with high organic sulfur quality fraction

省	最小值	最大值	算术平均值	样品数
安徽	1.54	1.54	1.54	1
广西	1.14	5.62	3.38	2
贵州	1.03	4.87	1.72	7
河北	1.05	1.05	1.05	1
河南	1.13	2.81	1.97	2
湖北	3.21	4.33	3.77	2
湖南	3.68	8.04	5.86	2
江西	1.30	1.40	1.35	2
辽宁	1.14	1.14	1.14	1
陕西	1.03	2.86	1.95	2
山东	1.61	1.76	1.69	2
山西	1.18	4.14	2.18	16
云南	1.38	1.38	1.38	1
重庆	1.05	1.55	1.34	4
总计	1.03	8.04	2.16	45

广西、湖北等地区的中、高硫煤中硫分很大部分以有机硫为主,山西、湖南、辽宁、江西、河北等地区也有一定比例的以有机硫为主的中、高硫煤,其他地区出现则很少。

3.3.2 有机硫质量分数 > 1% 煤样的地区分布

在燃煤中,有机硫的质量分数大于 1%,即使通过洗选其硫分质量分数也不能达到要求。在所采集到的中、高硫煤 93 个样品中,有机硫 > 1% 的样品总数为 45 个,占此类样品总数的 48%。因此,几乎一半的中、高硫煤有机硫质量分数超过 1%,其平均质量分数及地区分布见表 4。

表 3 是各个省采集的样品个数及高有机硫煤样品个数比。从表中可以看到,在我国南方广西、湖北、重庆及贵州等地区的煤中,有很大一部分煤中有有机硫质量分数在 1% 以上,大大降低了煤炭的可利用性。山西、陕西、江西、湖南等地区也有一定比例的高有机硫煤,其他地区较少。

从表 4 中可以看到,在湖北、湖南高有机硫煤中,有机硫最小值都达到 3% 以上。有机硫质量分数 > 1% 的高有机硫煤也是分布在少数个别地区,主要分布在山西(16 个),贵州(7 个),重庆(4 个)。其他省市基本差不多(1~2 个),均属于华北、华南两大聚煤区。在黑龙江、吉林、内蒙、北京、宁夏、青海、甘肃、新疆、福建、广东、江苏、四川等地样品中未发现这类高有机硫含量的煤样。

由于采集的样品数量有限,只能反映出大致的状况,而不能完全准确的反应我国这部分煤炭的分布状况,有待在采样量大时进一步分析。

3.4 高有机硫煤(有机硫质量分数 > 1%)及成煤时代

从上面的分析可以看出,高有机硫出现在山西、

表5 高有机硫煤中有机硫质量分数与其成煤时代

Table 5 The organic sulfur quality fraction and coal-forming ages of high organic sulfur coals^[16, 17].

成煤时代	最小值	最大值	算术均值	几何均值	标准差	样数
第三/上/	1.38	1.38	1.38	1.38	—	1
二叠/上/	1.03	8.04	2.29	1.78	2.03	17
二叠/下/	1.13	4.33	2.55	2.26	1.24	6
石炭/上/	1.03	4.14	2.04	1.87	0.93	19
石炭/中/	1.68	1.68	1.68	1.68	—	1
石炭/下/	1.14	1.14	1.14	1.14	—	1
总计	1.03	8.04	2.16	1.85	1.45	45

贵州、重庆、广西、河南、湖南、湖北、江西、陕西、山东、云南、辽宁、安徽、河北等14个地区。高有机硫煤煤样及其成煤时代分布见表5, 可以看到, 高有机硫煤主要来自石炭、二叠纪的煤。煤中高有机硫的形成机理有多种因素, 但大部分是次生的^[15]。在石炭、二叠纪煤中, 主要为华北太原及山西统煤系、华南龙潭组煤系, 其中太原统及龙潭组煤系是在海水时进时退期间形成的, 受海水的作用影响很大, 煤中的有机硫的质量分数比较高。来自第三纪的煤只有一个样品, 来自云南宜良煤田。而在三叠纪、侏罗纪等其他成煤时期的煤中没有发现此类高有机硫煤。

3.5 高有机硫煤及其煤阶

从表5中还可以看出, 有机硫质量分数大于1%的45个煤样中, 除了1个褐煤煤样外, 其余从气煤到无烟煤, 样品分布基本差不多, 有机硫均值也无明显规律。因此, 可以认为在高有机硫煤中, 有机硫质量分数的高低变化与其煤阶之间无明显关系。

4 结论

a. 从本次研究中看, 我国煤中有机硫质量分数的分布范围为0.02%~8.04%, 主要分布在0~1.75%之间, 约占样品总数的94%。有机硫质量分数>1.00%的样品数为45个, 约占总样品数的16%, 对这部分煤应限制其开采。

b. 在中、高硫煤中, 以有机硫为主(有机硫/全硫>50%)的煤样约占样品总数的37%, 这类煤在煤炭脱硫过程中脱除效果比较差。

c. 在中、高硫煤中, 有机硫质量分数>1%的煤样数占采样总数的48%, 这类煤很难利用一定的脱硫措施来使其达到使用标准。

d. 本次研究中所有高有机硫煤样均分布在华南、华北两大聚煤区, 成煤时期基本在石炭、二叠纪。

e. 在高有机硫煤中, 有机硫质量分数的高低变化与煤的变质程度无明显关系, 这一点跟煤中全硫的质量分数变化有很大的差别。

表6 高有机硫煤中有机硫的质量分数随煤阶的变化

Table 6 The organic sulfur quality fraction changed with coal ranks in high organic sulfur coals

煤种	最小值	最大值	算术均值	几何均值	标准差	样数
褐煤	1.38	1.38	1.38	1.38	—	1
气煤	1.14	2.29	1.56	1.52	0.39	7
肥煤	1.05	8.04	2.65	2.13	2.20	9
焦煤	1.13	2.66	1.67	1.59	0.61	5
瘦煤	1.05	4.33	1.96	1.73	1.22	6
贫煤	1.03	5.62	2.55	2.09	1.76	7
无烟煤	1.03	4.87	2.31	1.97	1.39	10
总计	1.03	8.04	2.16	1.85	1.45	45

f. 煤炭形成过程中海水作用的影响是导致煤中的有机硫质量分数偏高的最主要原因。

参考文献

- [1] 连璞, 刘建敏, 唐相东. 中国能源中的煤炭工业[J]. 中国能源, 2003, (5): 15-17.
- [2] 董全庚. 中国能源战略思考[J]. 技情报开发与经济, 2004, 14(3): 92-93.
- [3] 赵承. 关于我国为什么要加速建设大型的煤炭基地的分析[N]. 中国矿业报, 2004, 9.
- [4] 徐进, 敬益武. 布雅煤矿一井田煤中硫的特征及脱硫方法[J]. 煤田地质与勘探, 2001, 29(5): 14-16.
- [5] 编辑部. 中国的能源发展与环境保护[J]. 煤炭加工与综合利用, 2004, (1).
- [6] 何京东, 宋书宇, 孙镇等. 我国煤炭中硫的分布及脱硫发展方向[J]. 国外金属矿选矿, 1995, 5: 30-33.
- [7] 唐跃刚, 张会勇, 彭苏萍等. 中国煤中有机硫赋存状态、地质成因的研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2002, 21(4): 1-4.
- [8] 谌伦建, 王西岳. 洁净煤技术与中国大气污染控制[J]. 焦作大学学报, 2003, 1(1): 42-44.
- [9] Chou Chenglin. Geologic characteristics of sulfur in coals and development of the clean coal technologies[J]. 地学前缘, 1999, 5(6): 23-28.
- [10] Spears D A, Rippon J H, Cavender P F. Geological controls on the sulphur distribution in British Carboniferous coals: a review and Re-appraisal [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 59-81.
- [11] 雷加锦, 任德贻, 韩德馨, 唐修义. 不同沉积环境成因煤显微组分的有机硫分布[J]. 煤田地质与勘探, 1995, 23(5): 14-19.
- [12] Dai Shifeng, Ren Deyi, Tang Yuegang, Longyi Shao, Shengsheng Li. Distribution isotopic variation and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 51: 237-250.
- [13] 代世峰, 任德贻. 乌达矿区煤中显微组分有机硫的赋存分布[J]. 中国煤田地质, 1996, 8(4): 20-22.
- [14] 尤先锋, 刘生玉, 吴争鸣等. 煤热解过程中氮和硫化物分配及生成机理[J]. 煤炭转化, 2001, 24(3): 1-5.
- [15] 周春光, 杨起, 康西栋, 汤达祯, 刘大锰. 煤中硫的研究现状[J]. 煤田地质与勘探, 1999, 27(1): 16-21.
- [16] 李文华, 翟炯. 中国煤中硫的分布及控制硫污染对策[J]. 煤炭转化, 1994, 17(4): 1-10.
- [17] 李瑞. 中国煤中硫的分布[J]. 洁净煤技术, 1998, 4(1): 44-47.