

贵州省煤中硫形态分布特征及与汞的相关性

唐 黎^{1,2}, 李仲根¹, 刘鸿雁², 陈 吉^{1,3}

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550003

3. 贵州师范大学贵州省山地环境重点实验室, 贵阳 550001

煤中硫和汞作为有害伴生元素, 在燃煤过程中绝大部分释放进入大气, 造成严重的大气环境污染问题, 如二氧化硫排放引起的酸沉降、土壤侵蚀和生态退化、汞排放引起的大气和农作物汞污染等。当前我国燃煤引起的二氧化硫排放和汞排放分别占总排放量的 90%和 40%。准确了解煤炭中硫和汞的含量以及形态分布特征, 对于掌握煤中硫和汞的来源、成因及选择性的制定污染控制技术具有重要的指导意义。贵州省是我国南方重要的产煤基地, 煤炭储量约 500 亿吨, 在我国排名第五。虽然前期已有不少学者对贵州省部分地区煤中硫和汞的分布进行了报道, 但总体研究不够系统和全面。本研究在贵州省煤炭储量分布特征的基础上, 对贵州省 9 个地州市的 107 个煤矿进行了详细采样, 共获得 257 份煤炭样品, 对每个煤矿样品进行混合制样后, 进行了总硫、形态硫以及总汞含量的测定和分析。总硫的测定基于硫酸钡重量法的国标法(全硫: GB/T 214-2007); 硫形态基于国标 GB/T 215-2003, 划分了硫酸盐硫、硫化物硫和有机硫三种形态; 总汞基于热解析-冷原子吸收法测定。测定过程中使用了空白样、平行样及煤炭标准物质(标准物质有 GSB 06-2105-2007, GSB 06-2114-2007 等, 硫质量分数为 0.35%~4.35%; NIST SRM 1632d 烟煤, 汞质量分数为 92.8 ng/g)进行了质量控制。

本研究结果显示, 贵州煤炭中总硫质量分数为 0.09%~11.71%, 算术平均值 $3.30\% \pm 2.45\%$ ($N=107$)。根据煤中硫含量的分类标准(GB/T 15224.2-2010), 特低硫煤($<0.50\%$)占 15.0%, 低硫煤(0.51%~1.00%)占 7.5%, 中硫煤(1.01%~2.00%)占 15.9%, 中高硫煤(2.01%~3.00%)占 10.3%, 高硫煤($>3.00\%$)占 51.4%。空间分布上, 铜仁($6.49\% \pm 2.31\%$, $N=2$)最高, 依次为黔东南($4.98\% \pm 0.98\%$, $N=5$)、黔南($4.96\% \pm 2.80\%$, $N=20$)、贵阳($4.32\% \pm 1.48\%$, $N=7$)、安顺($3.92\% \pm 1.89\%$, $N=9$)、遵义($3.38\% \pm 2.24\%$, $N=14$)、六盘水($1.43\% \pm 1.48\%$, $N=19$)和毕节($1.36\% \pm 1.25\%$, $N=19$)地区最低, 分布特征为东部、南部、北部和中部较高, 只有西部较低。结合各地区煤炭储量权重, 得到贵州省煤炭中硫的加权平均值为 1.98%, 总体含量偏高。不同煤炭类型硫含量有明显差异, 烟煤总硫含量平均值 $4.20\% \pm 2.81\%$ ($N=50$), 显著高于无烟煤的 $2.52\% \pm 1.76\%$ ($N=57$), 是后者的 1.7 倍。这可能与贵州西部(如毕节和六盘水)煤炭主要为无烟煤有关, 该地区的煤炭硫含量较低。

贵州省煤中硫的形态平均一半以上为有机硫(52.9%), 其次为硫化物硫(30.1%), 硫酸盐硫比例较低(平均 17.0%)。煤中总硫低于 0.5%的煤炭(集中分布于毕节和六盘水地区), 主要为有机硫, 而随着煤炭硫含量的增加, 硫化物硫的比例有所增加; 但是在一些极高硫煤炭中(如在贵阳以东和以南地区), 大部分为超高硫煤, 黄铁矿硫并不随全硫升高而升高, 有机硫的比例也非常高。总体而言, 总硫与三种形态硫之间呈极显著的正相关性, 而总硫与有机硫之间的相关性最高($R=0.818$, $p<0.001$)。煤中硫的总量及形态反映了硫的来源及成煤环境, 结合前人及区域地质调查结果, 贵州省东部、南部及北部的高硫煤、高有机硫煤主要和海相沉积过程相关, 在这些地区的成煤过程中输入了大量的含硫酸根海水, 后者可在一定的条件下转化为有机硫。而贵州西部的低硫煤, 主要成煤环境为陆相, 煤中硫的来源应该为成煤植物本身。这与贵州省自西北向东南, 即由陆相到海相的沉积环境相符, 与总硫变化趋势一致。

煤中硫与灰分之间的相关性不显著($R=0.166$, $p=0.087$), 说明矿物质的输入对煤中硫的贡献不大, 但是煤中硫与汞含量呈显著正相关, 特别是硫化物硫与汞的相关性较高($R=0.474$, $p<0.001$), 初步表明硫化物硫与汞具有相似的来源(如黄铁矿), 而有机硫与汞之间的相关性不显著($R=0.112$, $p=0.251$)。

基金项目: 国家“973”计划项目(2013CB43001)

联系方式: 李仲根, E-mail: lizhonggen@vip.skleg.cn.