

煤层气及天然气中的 H₂S 与 SO₂ 及其危害性

马玉贞¹⁾, 陶明信¹⁾, 张新民²⁾, 李晓斌¹⁾, 李晶¹⁾, 解光新²⁾, 王彦龙²⁾

1) 地表过程与资源生态国家重点实验室, 北京师范大学环境演变与
自然灾害教育部重点实验室, 北京, 100875;

2) 煤炭科学研究总院西安研究院, 西安, 710054

内容提要: 毒害性气体是影响煤层气和天然气质量及安全生产的一个重要因素, 但目前缺乏对煤层气中 H₂S 与 SO₂ 及其毒害性的系统性研究。本文在介绍 H₂S 和 SO₂ 的毒害性及其机理的基础上, 研究并讨论了煤层气及天然气中 H₂S 和 SO₂ 的含量分布及其存在的主要问题、天然气和煤层气勘探开发中 H₂S 和 SO₂ 的腐蚀性、毒性, 提出在优选勘探开发煤层气区时, 需考虑 H₂S 和 SO₂ 的含量问题。气体中 H₂S 的安全临界含量近似值为 0.0013%, SO₂ 的安全临界含量可选取为 0.036% (尚需进一步研究)。另外, 在煤层气勘探开发选区时, 成煤期的沉积古地理环境可作为一个考虑因素。

关键词: 煤层气; 天然气; 毒害性气体; H₂S; SO₂

煤层气和常规天然气主要由甲烷及其同系物组成, 一般都含有一定量的非烃类气体, 包括部分有毒害气体组分。有毒害气体组分主要包括 H₂S、SO₂ 和 CO, CO₂ 则是具有腐蚀作用的常见组分。因此, 这些组分可统称为毒害性气体。在少数情况下, 毒害性气体的含量很高, 可成为主组分。

非烃类气体, 特别是毒害性气体是影响煤层气与天然气质量及其安全生产的一个重要因素。虽然对 H₂S 与 SO₂ 的毒害性研究较多, 而且将其作为天然气中的组分构成而研究其地球化学意义的工作也不少见(戴金星, 1985; 樊广锋等, 1992; 王裕康等, 1994; 沈平等, 1997; 陶明信等, 1999; 陈贻良, 2001), 但针对煤层气中毒害性组分的专题性或系统性研究却不多。随着天然气在能源结构中的比例不断提高, 特别是煤层气作为一种新能源的开发与使用, 研究并评价煤层气及天然气中的有害气体组分及其含量, 成为一个新的、亟待系统和深入研究的问题。特别是对毒害性组分 H₂S 与 SO₂ 的系统研究非常重要。同时, 这也应是煤层气及天然气经济评价中的一项重要指标而需对其进行量化指标的研究。

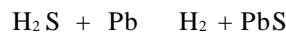
1 H₂S 与 SO₂ 的毒害性及其机理

1.1 H₂S

1.1.1 H₂S 的物理化学性质及其腐蚀性

在常温常压下, 硫化氢(H₂S)是一种具有可燃性、毒性、恶臭和腐蚀性的无色有害气体, 具有类似于氰化氢的毒性, 不仅可对钢材等造成严重的腐蚀, 致使设备损坏而产生事故, 而且还威胁人的健康和安全。

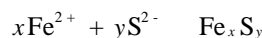
在标准状态下, H₂S 的密度为 1.5392 kg/m³ (空气为 1.2928 kg/m³), 分子量为 34.07。完全干燥的气态 H₂S 在室温下不与空气中的氧气发生作用, 但在高温时却能在空气中燃烧, 产生蓝色火焰并生成二氧化硫和水。H₂S 中的氢原子能被大多数较活泼的金属元素所取代。如:



H₂S 的临界温度为 373.6 K, 极易液化为无色的液体, 能溶解许多非极性的物质。H₂S 属于弱酸, 在水溶液中按下式离解:



溶液中 S²⁻ 与 Fe²⁺ 发生以下化学反应:



Fe_xS_y 为各种结构硫化铁的通式。

上述化学反应可使钢材设备, 诸如油气田地下管线及地面集输系统受到严重腐蚀, 可导致管线等

注: 本文为国家重点基础研究规划“973”项目(编号 2002CB211706, 2002CB211701)和教育部科技重大项目(编号 307007)资助成果。

收稿日期: 2008-05-07; 改回日期: 2008-08-11; 责任编辑: 周健。

作者简介: 马玉贞, 女, 1957年生。博士, 教授, 博士生导师, 地质学与自然地理学专业; 主要从事孢粉地层学与环境演变、矿产资源及减灾研究。通讯地址: 100875, 北京市新街口外大街19号, 北京师范大学减灾与应急管理研究院; Email: mayzh@res.cn。

设施断裂或破坏。

1.1.2 H₂S 的毒性与安全临界含量

H₂S 具有类似于氰化氢的毒性。人与 H₂S 接触时,几乎全部经呼吸道吸入,主要危害人的呼吸系统和神经系统,从而引起全身中毒乃至呼吸停止。人接触 H₂S 而引起的反应取决于其浓度和所接触时间的长短。例如,人吸入的空气中 H₂S 浓度为 70 ~ 150 mg/m³ 时,2 ~ 5 min 后,嗅觉疲劳而闻不到臭味,1 ~ 2 h 则出现呼吸道及眼刺激症状;吸入浓度为 1000 mg/m³ 时,仅数秒钟后就出现急性中毒,表现为呼吸加快后呼吸麻痹而死亡。H₂S 的安全临界浓度一般为 20 mg/m³ (王裕康等,1994;姚凤仪等,1998)。

为了和天然气中的气体组分含量数据比较,据

硫化氢的物理性质可知: H₂S 体积百分比 = H₂S (mg/m³) ÷ H₂S 气体的密度 [1539200 (mg/m³)] × 100。

表 1 列出了标准状态 (SPT, 0 和 101.325 kPa) 下气体中 H₂S 的浓度与体积百分比含量的对应关系。即按体积百分比算,气体中 H₂S 的安全临界含量为 0.001299%,近似为 0.0013%,当其含量达到 0.06497% (近似为 0.065%),即可在数秒钟的极短时间里使人产生急性中毒而死亡。

表 2 列出了当空气中含有不同浓度的 H₂S 时,对人体的相应危害程度。可以看出,即使煤层气或天然气中含有很少的 H₂S (0.00065%),对人也有明显刺激作用,也应引起重视并采取适当措施。

表 1 标准状态下气体中 H₂S 浓度与体积百分比的对应关系

Table 1 The corresponding relationship of the density and volume percentage of H₂S under normal condition

体积百分比 (%)	1	0.1	0.06497	0.01	0.004548 ~ 0.009745	0.001299	0.001
浓度 (mg/m ³)	15392	1539.2	1000	153.92	70 ~ 150	20	15.392

表 2 空气中不同浓度硫化氢对人体的影响(据王裕康,1994;姚凤仪等,1998 改编)

Table 2 The affecting degrees to human of H₂S with variant volume percent in the air (after Wang, 1994; Yao et al., 1998)

浓度 (mg/m ³) (体积百分比, %)	接触时间	主要毒性反应
1500 ~ 1000 (0.09745 ~ 0.06497)	即时 - 30 min	昏迷并因呼吸中枢麻痹而死亡
1000 (0.06497)	数秒	引起急性中毒,会因呼吸麻痹而死亡
760 (0.04937)	15 ~ 60 min	引起头痛、头昏、恶心、呕吐、咳嗽等全身症状,会因发生肺水肿、支气管炎和肺炎而危及生命
400 ~ 350 (0.02599 ~ 0.02274)	60 ~ 240 min	有生命危险
350 ~ 300 (0.02274 ~ 0.01949)	240 ~ 480 min	有生命危险
300 (0.01949)	60 min	引起眼及呼吸道粘膜强烈刺激症,并使神经系统受到抑制
300 ~ 200 (0.01949 ~ 0.01299)	60 min	引起亚急性中毒
150 ~ 70 (0.00974 ~ 0.00455)	60 ~ 120 min	出现呼吸道及眼刺激症状
100 ~ 50 (0.006497 ~ 0.003248)		刺激呼吸道,引起结膜炎
40 ~ 30 (0.002599 ~ 0.001949)		强烈刺激粘膜,且难以忍受
30 ~ 20 (0.001949 ~ 0.001299)		臭味强烈,但仍能忍受
10 (0.00065)		刺激眼睛
5 (0.000325)		有不快感
3 (0.000195)		有强烈臭味
0.4 (2.6 × 10 ⁻⁵)		感到明显臭味
0.025 (1.62 × 10 ⁻⁶)		感到臭味

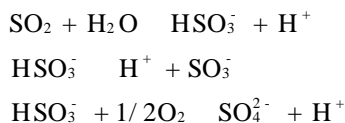
1.1.3 H₂S 的用途

在机械工业中, H₂S 可用于硬质合金刀片的处理及柴油机缸套离子渗硫工艺;在化学工业中用于甲基酸的回收还原剂。高纯 H₂S 气体在电子工业中用于大规模集成电路的制造及彩色显像管荧光粉的生产; H₂S 可作为制造硫酸、硫磺及氢气的原料,还可加工制备数百种精细化工产品。这些产品在许多行业中具有广阔的用途(姜开利, 1999; 陈康良, 2001)。

1.2 SO₂

1.2.1 SO₂ 的物理化学性质及其腐蚀性

SO₂ 在室温下是一种有刺鼻臭味的无色气体。在约 100 kPa 和 20 的自然状态下, 1 m³ 的 SO₂ 重 2.705 kg。气态 SO₂ 分子的极性极强, 易溶于水, 生成很不稳定的亚硫酸 (H₂SO₃) 和硫酸 (H₂SO₄), 其水溶液显酸性, 在水溶液中存在下列离解平衡:



亚硫酸和硫酸在低温部位的金属表面冷凝下来,与 Fe^{2+} 发生化学反应,从而对设备发生严重的腐蚀作用(曹敬等,2002;林翠等,2007)。

SO_2 在常压于 263 K 或在常温下加压到 405 kPa 就能液化为无色液体。经进一步冷冻,液态硫(SO_2)固化为固体。液体 SO_2 的气化热较高,蒸发时可吸收大量的热,故是一种致冷剂,且其还能溶解多种有机物和无机物,故又是一种有用的非水溶剂(姚凤仪等,1998)。

1.2.2 SO_2 的毒性

SO_2 也具有毒性。人接触 SO_2 时,主要经呼吸道吸入,并被鼻粘膜和呼吸道吸收。当空气中的 SO_2 浓度达到 50 mg/m^3 时,即可使人产生窒息感,并引起眼刺激症状;当浓度达到 $1050 \sim 1310 \text{ mg/m}^3$ 时,人即使是短间接触,也有中毒的危险;当其浓度达到 5240 mg/m^3 时,便会立刻引起人的喉头痉挛、喉水肿而导致窒息。目前认为, SO_2 的中毒症状主要是由于它在粘膜上生成亚硫酸和硫酸,强烈地发生刺激作用所致(姚凤仪等,1998)。表 3 列出了标准状态下气体中 SO_2 浓度与体积百分比的对应关系。

表 3 标准状态下气体中 SO_2 浓度与体积百分比的对应关系

Table 3 The corresponding relationship of the density and volume percentage of SO_2 in the standard gas

体积百分比(%)	1	0.179	0.1	0.036~0.045	0.01	0.0017	0.001
浓度(mg/m^3)	29270	5240	2927	1050~1310	292.7	50	29.27

2 H_2S 与 SO_2 的含量分布及其研究中存在的主要问题

2.1 煤层气的组分构成及 H_2S 与 SO_2 的含量

煤层气(Coalbed gas)属非常规天然气,指自生自储于煤层中的气体,因其成分以甲烷为主,故又称为煤层甲烷(Coalbed methane)。煤矿生产中则将煤层中的各类气体通称为瓦斯(Gas)。煤层气的成分(下述)与常规天然气相似,热值与常规天然气相当,可用作民用燃气、发电、汽车燃料,也是生产化肥和甲醛等化工产品的原料,是一种资源潜力巨大、可进行大规模地面开采的新的洁净能源和优质化工原料(陶明信等,1999),因此,也是当前全球性的热点研究领域。

2.1.1 煤层气组分构成数据分析

张新民等(2002)曾收集了我国不同地质时代和各种煤级的 358 个井田(矿)的各种煤层气样品的组分资料,共约 6000 余组数据。统计表明,煤层气组分构成以 CH_4 为主,其含量变化范围为 $66.55\% \sim 99.98\%$,一般为 $85\% \sim 93\%$; CO_2 含量为 $0\% \sim 35.58\%$,一般 $< 2\%$; N_2 的含量变化很大,但一般 $< 10\%$;重烃气含量随煤级不同而变化。

据 Scott 等(1995)对美国煤层气井的 985 个气样的分析结果,煤层气的组分及其平均含量为: CH_4 占 93.2% , C_2^+ (重烃)占 2.6% , CO_2 占 3.1% , N_2 占 1.1% 。其平均发热量为 $3.7 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 。

山西沁水盆地是近年来中国煤层气研究与开发试验的重点与典型地区。笔者对沁水盆地晋城地区

樊庄和潘庄区块煤层气井网的排采气样进行了测试分析,煤层气的组分含量为: CH_4 , $98.16\% \sim 99.55\%$; C_2H_6 , $0.007\% \sim 0.029\%$; N_2 , $0.15\% \sim 1.63\%$; CO_2 , $0.02\% \sim 0.29\%$; H_2S , $0.0001\% \sim 0.001\%$; SO_2 , $0.0002\% \sim 0.0006\%$ (表 4)。

此外,笔者还测得沁水盆地晋城地区寺河煤矿 2 个煤样解吸气的 H_2S 含量分别为 0.0001% 和 0.0002% , SO_2 含量分别为 0.001% 和 0.0004% ;甘肃靖远煤田有一个井下抽放煤层气样品的 H_2S 含量较高,达到 0.002% ,超过了其安全临界含量,其余样品的 H_2S 含量极低或检测不到。靖远煤田另外几个井下抽放煤层气样品的 SO_2 含量为 $0.0008\% \sim 0.0017\%$ 。

文国忠(1999)也报道了山西沁水盆地晋城地区煤层气的成分测试结果(表 5),只包括 CH_4 (平均含量为 $90.70\% \sim 96.74\%$)、 CO_2 (平均含量为 $1.64\% \sim 3.62\%$)和 N_2 (平均含量为 $2.17\% \sim 5.65\%$)3 种组分的含量,而且从樊庄普查区和潘庄二号区的具体资料(表 2)看,也仅仅是上述 3 种组分归一化的相对含量。加之该测试结果没有给出其他组分的含量,而煤层气的组分肯定不限于上述 3 种。因此,表 5 所列应仅为其主组分的测试结果。

李广昌等(2001)也报道了晋城矿区瓦斯(煤层气)的组分含量,该结果与表 5 所列相比,一是在组分方面仅多了重烃一项;二是 N_2 的平均含量普遍很高,达 $5.60\% \sim 21.04\%$,而 CH_4 的平均含量则必然降低,为 $76.45\% \sim 92.36\%$ 。此外,从其相关资料分析,这批样品可能受瓦斯风化带影响较大而含较

表 4 山西沁水盆地樊庄和潘庄井组煤层气组分含量

Table 4 The contents of coalbed gas in Fanzhuang and Panzhuang, Qinshui Basin, Shanxi

样品编号	类型	矿区	煤层	组分含量(%)							
				CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	He	Ar
FZ002	地面井口排采气	樊庄井组	3 [#] 、15 [#] (P、C)	98.99	0.012	0.96	0.02	0.0002	0.0004	0.0008	0.024
FZ012				98.16	0.029	1.63	0.15	0.0001	0.0002	0.0019	0.031
FZ016				98.50	0.021	1.30	0.15	0.0001	0.0003	0.0005	0.027
FZ1H				98.83	0.020	0.92	0.20	0.0010	0.0003	0.0003	0.023
001	潘庄井组	3 [#] (P)		99.55	0.010	0.15	0.29		0.0002	0.0002	0.005
P003				99.12	0.008	0.73	0.13	0.0003	0.0006	0.0018	0.007
P004				98.96	0.007	0.89	0.13	0.0005	0.0003	0.0049	0.009

表 5 山西晋城矿区钻孔煤层气含量与成分测试结果汇总表(据文国忠,1999)

Table 5 The contents and components estimated in drilling coalbed gas, Jincheng Mine, Shanxi (after Wen, 1999)

勘探区名	CH ₄		CO ₂		N ₂	
	3 号	15 号	3 号	15 号	3 号	15 号
樊庄普查	88.38 ~ 99.06	86.19 ~ 99.77	0.45 ~ 3.02	0.20 ~ 3.90	0 ~ 11.17	0 ~ 11.12
	96.37	93.32	1.64	2.34	2.17	4.11
潘庄一号	78.35 ~ 100	81.09 ~ 100				
	96.18	96.74				
潘庄二号	71.63 ~ 100	79.09 ~ 99.78	0 ~ 7.90	0.35 ~ 6.18	0 ~ 20.47	0 ~ 16.49
	94.06	95.54	2.90	2.18	3.02	2.21
大宁二号	68.55 ~ 97.72	73.30 ~ 99.56	1.07 ~ 9.10	0.26 ~ 8.47	0 ~ 27.84	0 ~ 17.82
	90.70	92.64	3.62	2.52	5.65	4.59

多的源于大气的 N₂。因此与原始的煤层气组分含量应有较大的差异。朱峰(1999)曾报道沁水盆地田阳泉煤矿区(韩庄)解吸煤层气的组分分析结果,其中 CH₄ 含量一般达 70.63% ~ 99.64%, 平均为 93.87%;重烃含量仅 0 ~ 3.00%, 平均为 0.12%; N₂ 占 0 ~ 27.49%, 平均为 4.90%; CO₂ 占 0 ~ 11.72%, 平均为 1.62%。

从上述前人报道的煤层气的组分资料,包括 Rice(1993)对 1993 年前国际上发表的煤层气地球化学方面较重要文献的汇总资料,基本没有 H₂S 和 SO₂ 的组分含量数据,只有极个别文献报道过。如 Miyazaki 等(1997)仅述及“澳大利亚的几个煤矿(煤层气)的 H₂S 含量很高,达到 30 × 10⁻⁶ (0.003%)”,已超过其安全临界含量 1 倍多。再如毛允德等(2000)所报道山东微山县高庄矿井煤层气的组分含量为, CH₄ 占 15% ~ 67%, C₂H₆ 占 0.0071% ~ 0.0116%, N₂ 占 6.56% ~ 70.12%, CO₂ 占 0.14% ~ 0.70%, CO 占 0 ~ 0.0045%, H₂S 占 0 ~ 0.3%, O₂ 占 2.43% ~ 18.5%, H₂S 的含量已明显超标。而且样品中所含 O₂ 应该为大气组分,显示样品中混有大量的空气。如扣除其中的空气 O₂ 和 N₂ 等组分后,包括 H₂S 和 CO 在内的各组分的原始含量必然显著提高。

综合以上资料,煤层气的主要成分为 CH₄, 其次为 N₂ 和 CO₂。尽管绝大部分文献报道中缺少 H₂S、SO₂ 和 CO 等组分资料,但这并不说明绝大部分煤层气不含这些组分。相反,其中还应有其他次要或微量组分(详细后述),同时也说明,今后需要加强微量组分,特别是毒害性气体组分的测试与研究。

2.1.2 煤层气中 H₂S 及 SO₂ 的形成机理与存在问题分析

煤的组成以有机质为主,而有机质则主要由碳、氢、氧和硫等组成(杨超等,1979)。硫在煤中以无机硫和有机硫(S_v)的形式存在。无机硫分为硫铁矿硫(主要是 FeS₂)和硫酸盐硫。在原煤中硫酸盐硫的含量较少。有机硫则与煤的碳氢化合物紧密联在一起,且分布在煤的有机质中,可泛分为脂肪硫和芳香硫结构类(噻吩、芳基硫化物、环状硫化物、脂肪硫化物、芳基和脂肪族硫醇)。煤中所有种类的有机硫都能与氢反应生成 H₂S。李瑛(1998)用多变量分析仪分析的结果显示,有机硫最终主要分布在液体产物焦油或气体产物(H₂S 和羰基硫)中,在煤气化过程中形成的主要硫化物是 H₂S,此外,还有少量的羰基硫(COS)和二硫化碳(CS₂)等。这也说明煤层气中应含有一定量的 H₂S 及 SO₂。

前人大量的研究工作表明:煤是植物遗体经过

复杂的生物、地球化学、物理化学作用转变而成的。在温暖和湿润的气候条件下,植物在排水不畅的泥炭沼泽、湖泊或者浅海中不断繁殖,其遗体在微生物的生物化学作用下形成腐泥(低等植物)和泥炭(高等植物),此为泥炭(腐泥)化阶段。在此阶段,通过微生物还原作用和植物等的吸收作用形成含硫有机化合物(S_{or})。当腐泥和泥炭被上复沉积物所掩埋时,在温度和压力的作用下变化成煤,即煤化作用。分析前人的工作(杨起等,1979;樊广锋等,1992)可知:在埋深小于 1000 m 的条件下,温度低于 50 时,泥炭转变为褐煤,这一阶段以细菌的生物化学作用为主,主要产生 CH_4 。在这个过程中,含硫有机化合物可能会发生腐败分解和异化还原作用,释放出 H_2S 。在 50~200 时,煤中形成大量的热成因气态烃,同时(80~150) ,含硫有机化合物在热力作用下释放出大量的 H_2S 。所以,在煤和煤层气的形成过程中,伴有 H_2S 的形成。

本文用 MAT-271 微量气体质谱计(通常都用气相色谱仪)所测试的一批煤层气样品中含有 H_2S 与 SO_2 ,且个别文献中也有。这表明,不仅在煤的形成演化过程中可生成 H_2S 与 SO_2 ,而且可以保存下来。故煤层气中一般应含这些组分,只是含量不同,甚至极低。造成普遍缺少上述组分资料的原因可能主要有两点,一是通常所用仪器及测试方法有一定局限性,难以检测出微量组分;二是由于其不是主要组分而予以忽视。这又表明,恰恰忽视了对煤层气中毒害性组分的分析与研究。当然也不完全排除某些煤层气中基本不含这些组分。

2.2 常规天然气中的 H_2S 与 SO_2 的含量及其分布

常规天然气中一般也有含量不等的 H_2S 与 SO_2 。国内外所发现的天然气藏中基本都含 H_2S ,含量从低于 0.1% 直至高达 90% 以上。有关中国常规天然气中的 H_2S ,前人已做过研究,其含量大于 1% 者约占全国气藏储量的 25%,绝大多数小于 0.5%。其中四川盆地是 H_2S 含量较高的主要分布区,例如川东北飞仙关组气藏群大型天然气田中 H_2S 含量一般在 7%~17%(张水昌等,2007);在冀中赵兰庄则发现 H_2S 含量高达 92% 的天然气;大港油田天然气中 H_2S 含量为 0.000279%~0.00136%;胜利油田孤岛区的 H_2S 含量在 0.000279% 以下,胜坨区 H_2S 含量绝大多数在 0.00455% 以下,一般为 0.000052%~0.002404%,但个别井中 H_2S 含量高达 0.0841%;长庆气田开发的区域内都有含量不等的 H_2S (任骏,1998)。以上

资料显示常规天然气中不仅较普遍的含有 H_2S ,且一部分超过了安全临界含量(0.0013%),有些甚至远高于在极短时间可使人产生急性中毒死亡的下限含量(0.065%)。

从其储层岩性特征分析,与碳酸盐岩及蒸发盐岩有关的天然气中的 H_2S 含量高,而碎屑岩储层中的 H_2S 含量相对低,故认为天然气中 H_2S 的形成及其含量也与储层岩石有关(戴金星,1985;樊广锋等,1992;沈平等,1997)。

3 煤层气及天然气勘探开发中 H_2S 和 SO_2 的危害性

煤层气与天然气中的腐蚀性组分,如 H_2S 、 SO_2 与 CO_2 等,对输气管线必然造成腐蚀侵害,引起输气管道腐蚀穿孔或断裂,各种相关装置损害失灵等等,从而影响生产,造成经济损失,并带来环境污染乃至威胁人身安全等一系列相关问题。例如某含 H_2S 等酸性气体的气田,在开发中相继出现油管腐蚀穿孔、挤扁、断落等现象,油管在 1~2 年内发生腐蚀破坏,最短的不到 10 个月。每年仅油管腐蚀一项就造成上百万元的损失,同时造成环境污染安全问题;川中某气田曾因天然气中的 H_2S 而导致井下与地面的管线与装置大量腐蚀,致使气井生产随时面临关井停产,给开采工作带来极大困难(李瑛,1998;梁平等,2001;刘绘新等,2000)。此类实例很多(陈平等,2003),不再列举。显然, H_2S 、 SO_2 等腐蚀性组分对油气生产危害很大,认真研究并解决此类问题,对减少危害,降低生产成本,提高经济效益具有重大意义。

如前述 H_2S 在水溶液中的化学反应(离解)式, H_2S 及 SO_2 的腐蚀作用主要是在水介质的参与下进行的。无论是 H_2S 或 SO_2 的腐蚀作用一般须有水介质的参与。

沁水盆地南部是我国煤层气勘探的热点区和主要开发远景区,已有多家单位先后在该区进行勘探与开发试验工作。其中 TL-003 井累计产气达 $75 \times 10^4 m^3$,累计产水 $13214 m^3$; TL-006 井累计产气 $88.6 \times 10^4 m^3$,累计产水 $12562 m^3$; TL-007 井累计产气 $39 \times 10^4 m^3$,累计产水 $4556 m^3$ (樊生利,2001)。

无论是煤层气或天然气,在气水同出或气伴水产出时, H_2S 、 SO_2 等酸性气体都将产生腐蚀性危害,即使在单独排水时,水中也可含一定量的酸性气体而具有一定的危害性。

虽然在整个开采过程中,天然气处于密封状态,在正常情况下不会溢散到空气中,但开采出的天然气需经集中处理系统进行纯化和无毒害处理,H₂S 等有毒气体被处理掉后再供使用。

在勘探和开发的过程中,也存在发生天然气意外泄露事故的各种因素。例如,在冀中晋县凹陷赵兰庄油田钻采过程中两度因地下深部油气藏成分不清,导致 H₂S 气体井喷事故(祁士华等,1998)。2003 年 12 月 23 日晚,位于重庆开县的某气田发生高含 H₂S 天然气井喷事故,造成了巨大损失。

值得注意的是,集气站内由于各种阀门和汇管多,易泄漏点较多,尤其是气体进站的高压低洼区,污水区都是 H₂S 和 SO₂ 易于集聚的地区,故集气站更需加强泄漏检查与防范措施。

另外,低含 H₂S 的天然气也会使储集层产生硫堵现象,气井产能随元素硫沉积量的增大而降低(王琛,1999)。

综上,煤层气及天然气中的 H₂S、SO₂ 等组分有多方面的危害性,也是开采和集输过程中的重大隐患因素。因此,测试研究 H₂S、SO₂ 等有毒害气体的含量与分布,不仅在天然气质量与经济评价中所需要,而且在探采高含有毒害气体时,可为采用相应的设备和防范措施提供必不可少的科学依据。这对于煤层气,目前还是一个新的课题。

此外,当 H₂S、SO₂ 等组分达到一定的含量高度时,又是一种有用的资源而构成特殊的矿藏。有毒害性气体的研究也具有多方面的意义。

4 关于毒害性气体的评价标准

有关煤层气选区评价和影响开发的因素为各方面所关注,并已作了大量工作。前人研究工作表明,评价并划分有利区块的地质条件和标准主要有资源量规模、煤层厚度和分布、煤级、含气量、渗透率、煤层埋深、保存(构造)条件、水动力条件、地形条件、地区社会条件和市场条件等(张建博等,1999;李艳红等,2000;张新民等,2002;高波等,2003)。但有关煤层气的毒害性气体成分和质量及其评价标准方面的研究和讨论极少,甚至被忽视。例如 Miyazaki 等(1997)仅从煤层气储量角度考虑 H₂S,认为 H₂S 的含量(相对于其他组分)不高,在计算煤层气储量时,H₂S 的区域分布不必作为一个选择条件。

如前所述,煤层气及天然气中的 H₂S、SO₂ 等组分具有多方面的危害性。因此,这是一个新的、亟待加强的研究课题,其中必不可少的评价标准则是一

项需做大量基础性工作的复杂问题。

俄罗斯和国际惯例对工业与民用天然气,以及对外出口的天然气所执行的气质指标中规定,H₂S 的(安全临界)质量浓度为 20 mg/m³(陈赓良等,2002)(按体积百分比算,近似为 0.0013%),这涵盖了商品天然气在经济价值、环境保护和安全卫生等方面的主要要求。

如表 2 所列,当 H₂S 的浓度为 200~300 mg/m³(0.01299%~0.01949%)时,人吸入 60 min 可引起亚急性中毒;当 H₂S 的浓度达到 1000 mg/m³(近似为 0.065%)时,可在数秒钟的极短时间里使人产生急性中毒而死亡。上述浓度值都应是重要的界限指标与评价标准。

有关具体评价 SO₂ 指标方面的报道更少。根据前述研究成果(姚凤仪等,1998)(表 3),当空气中的 SO₂ 浓度达到 50 mg/m³(0.0017%)时,使人产生窒息感和眼刺激症状;当其浓度达到 1050 mg/m³(0.036%)时,人短时间接触也有中毒的危险。据此,可暂将其分别作为安全临界含量和中毒危险参考指标。但这还需进一步研究。

此外,Miyazaki 等仅一般性的认为,非烃类气体的含量必须较低才好;在解吸气体中含有 20% 污染物(非烃类)的煤层不应再视为甲烷气储层;适合于作为煤层甲烷资源的煤层气中,甲烷的平均含量应达到 95%(Miyazaki et al.,1997)。从前述煤层气的实际组分含量看,Miyazaki 等关于甲烷的平均含量指标过高,有必要进一步讨论。

煤中硫含量的高低与成煤时的沉积古地理环境有密切的关系。一般而言,近海型煤田煤层中硫的含量都相当高,而远海型煤田煤层中硫的含量都较低。例如,我国第三系、侏罗系、上三叠统及华北和东北的二叠系石盒子组、山西组煤的硫含量大都在 1.5% 以下,这些煤层大都是在内陆环境或滨海三角洲平原等环境下形成的;华北、华东多数地区上石炭统太原组煤的硫含量大部分平均在 2.5%~4.05% 之间,是在海陆交互环境下形成的;广西、黔东上二叠统的一些煤层的硫含量高达 7%~8% 以上,且大部分属有机硫,据分析,这些煤层有可能是在闭塞的泻湖海湾环境下形成的(杨起等,1979)。在煤层气选区与勘探评价时,煤中的硫含量也应具有一定的参考价值。

5 结语

据 H₂S 和 SO₂ 物理化学性质分析可知天然气

中含有很少的 H_2S 和 SO_2 对人也有明显刺激作用,到一定含量时可使人窒息、中毒,甚至死亡;在水介质的参与下 H_2S 及 SO_2 对钢材设备,诸如油气田地下管线及地面集输系统产生严重的腐蚀,可导致管线等设施断裂或破坏。

煤层气的主要成分为 CH_4 , 其次为 N_2 和 CO_2 。尽管绝大部分文献报道中缺少 H_2S 、 SO_2 和 CO 等组分资料,但本文所测试的一批煤层气样品中含有 H_2S 与 SO_2 , 且个别文献中也有报道。在煤的形成演化过程中不仅可生成 H_2S 与 SO_2 , 而且可以保存下来。故煤层气中一般应含这些组分,只是含量不同。大部分文献缺少这些组分资料的原因可能是仪器及测试方法的局限性,或者是被忽视,当然也不排除某些煤层气中基本不含这些组分。另外,常规天然气中一般也有含量不等的 H_2S 与 SO_2 , H_2S 的含量从低于 0.1% 直至高达 90% 以上。

测试并研究 H_2S 、 SO_2 等有毒害气体的含量与分布,不仅在煤层气及天然气质量与经济评价中需要,而且可为高含有毒害气体的探采和集输工作提供必不可少的科学依据;在勘探开发煤层气区时,需考虑 H_2S 和 SO_2 的含量问题。

H_2S 安全临界含量的近似值为 0.0013%, SO_2 的安全临界含量可初步选取为 0.036% (尚需进一步研究)。另外,在优选勘探开发煤层气选区时,成煤期的沉积古地理环境也可作为一个考虑的指标。

参 考 文 献

- 曹敬,于孟华,王慧娟. 2002. 硫化物是煤气安全生产的“隐形杀手”. 包钢科技, 28(6): 46~47.
- 陈赓良. 2001. 天然气中硫资源及其综合利用. 石油规划设计, 12(1): 4~6.
- 陈赓良,缪明富,罗勤. 2002. 俄罗斯天然气的气质指标及其试验方法. 石油与天然气化工, 31(2): 95~98.
- 陈平,王裕康. 2003. 加强综合防腐技术研究,提高磨溪气田开采效益. 天然气工业, 23(1): 104~107.
- 戴金星. 1985. 中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨. 沉积学报, 3(4): 109~122.
- 樊广锋,戴金星,戚厚发. 1992. 中国硫化氢天然气研究. 天然气研究, 11(3): 1~10.
- 樊生利. 2001. 沁水盆地南部煤层气勘探成果与地质分析. 天然气工业, 21(4): 35~38.
- 高波,马玉贞,陶明信,马根喜. 2003. 煤层气富集高产的主控因素. 沉积学报, 21(2): 345~349.
- 李广昌,成国清,傅雪海. 2001. 晋城新区煤层瓦斯赋存特征及评价. 煤田地质与勘探, 29(6): 18~20.
- 李瑛. 1998. 流化床煤气炉内脱硫分析研究. 云南环境科学, 17(3): 54~57.
- 李艳红,张遂安,王辉. 2000. 煤层气开发项目经济评价中地质条件影响分析. 中国煤田地质, 12(3): 26~28.
- 林翠,晓刚,赵晴. 2007. SO_2 在碳钢初期大气腐蚀中的作用. 装备环境工程, 4(6): 13~18.
- 梁平,黎龙轩,唐柯. 2001. 输气管线内腐蚀速度的逐步回归预测. 天然气工业, 21(2): 100~105.
- 刘绘新,苏永平. 2000. 川东气田油管腐蚀现象的基本特征. 天然气工业, 20(5): 77~79.
- 娄开利. 1999. 几种工业气体的开发及应用. 四川化工与腐蚀控制, 2(5): 22~26.
- 毛允德,高玉成. 2000. 水采矿井 H_2S 、 CO 、 CH_4 气体异常区成因及防治技术. 水力采煤与管道运输, 2: 28~40.
- 祁士华,董勇,柳建华,邱毅. 1998. 冀中晋县凹陷区地表地球化学勘查研究. 地球科学—中国地质大学学报, 22(1): 103~106.
- 任骏. 1998. 长庆气田腐蚀及防护. 天然气工业, 18(5): 63~67.
- 沈平,徐永昌,王晋江,王兰生. 1997. 天然气中硫化氢硫同位素组成及沉积地球化学相. 沉积学报, 15(2): 216~219.
- 陶明信,高波,李晶莹. 1999. 煤层气——新兴的能源资源及其灾害与环境问题. 岩石地球化学通报, 18(3): 182~188.
- 王琛. 1999. 硫的沉积对气井产能的影响. 石油勘探与开发, 26(5): 56~58.
- 王裕康,尹华焱. 1994. 高含硫环境中 H_2S 监测与人身安全防护. 天然气工业, 14(5): 69~73.
- 王国忠. 1999. 晋城矿区(新区)煤层气地质与资源初步评价. 中国煤田地质, 11(3): 28~29.
- 杨起,韩德馨. 1979. 中国煤田地质学. 北京: 煤炭工业出版社, 4~235.
- 姚凤仪,郭德威,桂明德. 1998. 无机化学丛书第五卷(氧、硫、硒分族). 北京: 科学出版社, 149~291.
- 张建博,王红岩. 1999. 山西沁水盆地煤层气有利区预测. 江苏徐州: 中国矿业大学出版社, 100~103.
- 张水昌,朱光有,陈建平,梁英波. 2007. 四川盆地川东北部飞仙关组高含硫化氢大型气田群气源探讨. 科学通报, 52(增刊): 86~94.
- 张新民,庄军,张遂安. 2002. 中国煤层气地质与资源评价. 北京: 科学出版社, 225~262.
- 朱峰. 1999. 山西沁水煤田煤层气分布特征与开发前景分析. 中国煤田地质, 11(2): 32~34.
- Miyazaki S, Korsch R J. 1997. 澳大利亚东部二叠系煤层的甲烷资源及其构造环境. 天然气地球科学, 8(3): 29~37.
- Scott A R, Zhou N J, Levine J R. 1995. A modified approach to estimating coal and coal gas resources: example from the Sand Wash Basin, Colorado. AAPG Bulletin, 79(9): 1320~1336.
- Rice D D. 1993. Composition and Origins of Coalbed Gas. In: Law B E, Rice D D, eds. Hydrocarbons from Coal. Eds AAPG Studies in Geology Series 38, Tulsa, Oklahoma, U. S. A., 159~183.

Hazard of H_2S and SO_2 Contents in Coalbed Gas and Natural Gas

MA Yuzhen¹⁾, TAO Mingxin¹⁾, ZHANG Xinming²⁾, LI Xiaobin¹⁾,
LI Jing¹⁾, XIE Guangxin²⁾, WANG Yanlong²⁾

1) *State Key Laboratory of Earth Surface Processes and Resource Ecology, Key Laboratory of Environmental Change and Natural Disaster (Ministry of Education of China), Beijing Normal University, Beijing, 100875;*

2) *Xian Branch, China Coal Research Institute, Xi an, 710054*

Abstract

Toxic and harmful gas is a critical factor for the quality and safe production of coalbed gas and natural gas. Meanwhile, it is uncommon for systematic study on H_2S and SO_2 as well as their toxicology and harms in coalbed gas and natural gas. This paper studied the toxicity and its mechanism of H_2S and SO_2 , carried research on the distribution of H_2S and SO_2 in coalbed gas and natural gas and related major problems, and analyzed and discussed the causticity and toxicity of H_2S and SO_2 , along with related accidents, in exploration and the mining of natural gas and coalbed gas. The results strongly recommend that the content of H_2S and SO_2 be considered in coalbed gas areas for exploring and mining. Initial research has suggested that the safety threshold value is approximately 0.0013 % for H_2S , and 0.036 % for SO_2 . Advanced research is in demand. In addition, the paleogeography deposition environment during the coal forming can serve as an index for selecting coalbed gas areas to explore and mine.

Key words: coalbed gas; natural gas; toxic and harmful gas; H_2S ; SO_2