

褐煤煤化作用的模拟试验

李 丽 王新洲

(胜利油田地质科学研究所)

目前我国煤成气的勘探工作已经开始, 前景令人鼓舞。由于煤成气资源评价工作的需要, 我们进行了褐煤煤化作用的模拟试验。

一、试验方法

共选用两块样品。主要样品采自山东黄县煤田W2-1孔第三系褐煤层, 井深296.52米, $R_m=0.50\%$ 。样品纯净, 褐黑色, 有光泽, 属亮褐煤。镜下鉴定的结果, 类脂体占13.0%, 壳质体占2.7%, 镜质体占43.0%, 惰质体占41.3%。为了查明不同地区的样品在相同煤化阶段的异同, 还选取了云南寻甸先锋采煤场的一块第三系褐煤样品。该样品井深60米, $R_m=0.46\%$, 呈暗褐黑色, 无明显光泽, 介于暗褐煤与亮褐煤之间, 镜下鉴定类脂体占19.2%, 镜质体占29.0%, 惰质体占51.8%。

样品粉碎后分别装入自制小型高压釜中。釜体密封后用氮气加压, 反复冲洗2—3次以清除釜内空气。最后将釜体内气体放空, 关死闸门, 开始升温。

本试验采用阶梯式升温方法(图1)。1—5号样品都是在试验完毕后一次取出气、液、固三态产物, 而6号系列样品则是在不同的温度段先后共取8次气样, 最后才开釜取出液、固二态产物。

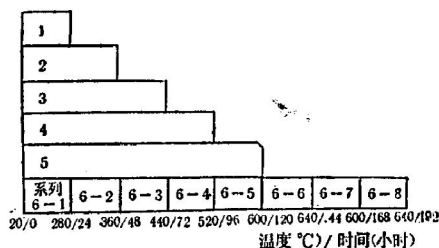


图1 模拟试验条件图

气体做了气相色谱和甲烷碳同位素分析, 残煤做了氯仿抽提物定量、抽提物烷烃色谱和族组分分析。经抽提后的残煤(干酪根)做了碳、氢、氧元素分析, 镜煤反射率测定和扫描电镜分析。

二、试验结果与讨论

煤化作用模拟试验的气、液、固三态产物的分析结果, 经计算整理后如表1所示。

1. 气体生成量和组分的变化

如图2、3和表2、3所示, 随着镜煤反射率的增高, 即随着煤变质程度的增高, 气体的总量及组成都呈现出规律性的变化。

煤化作用过程基本可以划分为4个阶段。 $\bar{R}_m=0.5—1.75\%$ 时, 生气量增加明显, 气体组分以 CH_4 和 CO_2 为主, 与其它阶段相比, 重烃含量最高。 $\bar{R}_m=1.75—2.25\%$ 时,

表1 褐煤人工煤化作用数据表

样品号	原样重 (g)	残 留 煤				气态产物			氯 仿 抽 提 物					水 量 (g)
		重 量 (g)	R _m (%)	H/C	O/C	总量 (ml)	阶段 量 (ml)	CH ₄ δ ¹³ C (%)	重 量 (g)	组 分 (%)				
										烷 烃	芳 烃	非 烃	沥青质	
黄 县	1	2.9583	2.1348	1.02	0.78	0.15	120	-34.7	0.0306	37.50	7.89	23.03	24.34	0.6567
	2	3.0024	1.9546	1.84	0.52	0.07	334	-30.9	0.0119					0.7099
	3	2.9076	1.8571	2.22	0.45	0.05	314		0.0185	16.39	7.65	18.03	51.37	0.7130
	4	2.9105	1.7488	3.44	0.43	0.03	552	-27.2	0.0068					0.6175
	5	2.9446	1.6907	3.92	0.28	0.02	681	-25.0	0.0037					0.6150
褐 煤	6-1	2.9280						101	-37.1					
	6-2							140	-34.4					
	6-3							102	-29.0					
	6-4							131	-27.9					
	6-5					822	348	-25.1						
	6-6						174	-25.5						
	6-7						179	-26.2						
	6-8		1.5169	?	0.29	0.04	1231	-23.7	0.0022					
寻 甸	1	2.9768	1.8618	0.98	0.65	0.12	160	-29.7	0.0393	29.25	5.19	20.28	30.66	0.8817
	2	2.9205	1.5449	1.78	0.44	0.03	498	-30.1	0.0119					0.8114
	3	3.0309	1.5499	2.24	0.43	0.02	447	-29.0	0.0124	25.44	6.14	31.58	27.19	0.9657
	4	2.9740	?	3.54	0.28	0.02	576	-26.9	?					?
	5	2.9841	1.3740	3.59	0.30	0.02	774	-25.2	0.0084					0.8834
褐 煤	6-1	3.0285						159	-28.1					
	6-2							176	-33.8					
	6-3							135	-28.4					
	6-4							157	-28.4					
	6-5					1126	499	-27.4						
	6-6						203	-26.7						
	6-7						135	-26.1						
	6-8		1.1292	3.99	0.19	0.01	1479		0.0020					

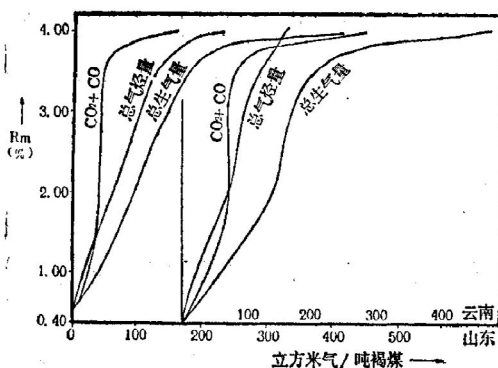


图2 褐煤人工煤化过程的视煤气生成量

10—14 立方米和 5—9 立方米。到瘦煤—贫煤阶段 ($\bar{R}_m=2.00\%$)，即生油下限时，每吨残留煤的累积视煤气生成量为 145—241 立方米，其中气烃总量为 88—121 立方米。而

生气量变化不大，气体组分中 CH_4 略有减少，而 CO_2 和 CO 增加，重烃含量减少。 $\bar{R}_m=2.25$ — 3.5% 时，生气速率略有减缓， CO_2 减少而 CO 增加明显。当 $\bar{R}_m>3.5\%$ 时，由于已生成的液态产物加速裂解，生气量迅速增加至最大，气体组分中 CO 和 CH_4 占优势。

在肥气煤阶段 ($\bar{R}_m=0.95\%$)，即相当于石油生成过程的生油高峰时，每吨残留煤的视煤气生成量为 43—84 立方米。其中气烃总量为 16—24 立方米，而 CH_4 和 C_2 — C_6 重烃分别为

到无烟煤阶段 ($R_m=4.00\%$) 时, 每吨残留煤的累积视煤气生成量高达 700—1100 立方米, 而总气烃达 385—410 立方米。

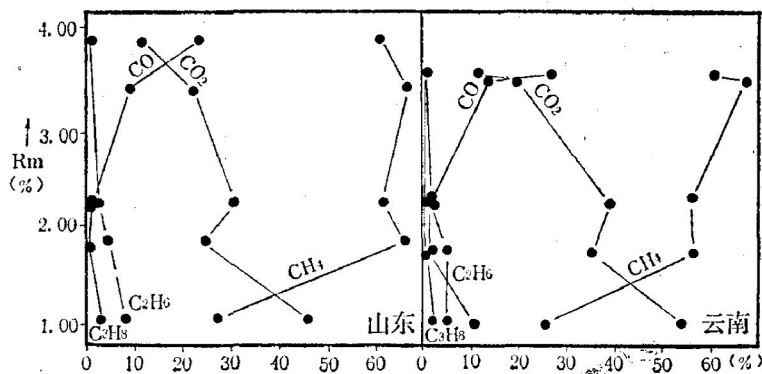


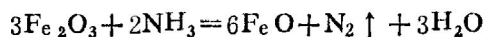
图3 褐煤人工煤化过程视煤气组分体积百分含量的变化

表 2 褐煤人工煤化过程的视煤气组分体积百分含量

样品号	R _m (%)	试验条件		H ₂	CO	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	
		℃	小时												
寻甸褐煤	1	0.98	280	24	0.25	10.76	0.56	25.36	5.09	54.53	2.59	0.20	0.28	0.26	0.11
	2	1.78	360	48	0.06	1.02	1.64	56.08	5.09	35.18	0.78	0.05	0.09	0.04	
	3	2.24	440	72	0.03	1.39	1.60	55.79	1.94	39.02	0.20	0.01	0.01		
	4	3.54	520	96	0.10	13.18	0.44	66.24	0.16	19.87					
	5	3.59	600	120	0.21	26.08	1.29	60.29	0.50	11.61					
黄县褐煤	1	1.02	280	24	0.09	3.76	7.88	27.81	8.79	46.80	3.43	0.33	0.42	0.54	0.15
	2	1.84	360	48	0.07	0.89	1.84	66.26	5.08	24.86	0.86	0.02	0.07	0.03	0.02
	3	2.22	440	72	0.05	1.66	1.62	61.74	2.92	31.76	0.20	0.02	0.03		
	4	3.44	520	96	0.10	9.37	0.73	66.81	0.38	22.61					
	5	3.92	600	120	0.26	23.44	2.25	61.26	0.40	12.40					

H₂ 含量很低, 一般低于 1%, 其数量随着煤变质程度的增高略有增加。

N₂ 在煤化作用的早期未检测出, 随着煤变质程度的增高, 其含量逐渐增高。据推测, 在煤化作用过程中, 首先释放出 CH₄ 和 NH₃; NH₃ 易溶于水, 在有氧化剂存在的情况下即可形成 N₂:



这可能就是变质过程中逐渐出现 N₂ 的原因。北海南部、欧洲西北部和中欧赤道富含氧化铁的红层中都含有高 N₂ 的天然气, 即为实证¹⁾。但在人工煤化过程的较高温度下, 除形成 NH₃ 外, 亦可直接形成 N₂。

在整个煤化作用过程中, 始终存在 CO₂ 和 CO。当煤化作用进入高变质阶段时, CO₂ 减少而 CO 增加。

煤是由低等和高等植物的遗体经长期演化而成的, 它主要是由聚合程度不同的稠环芳烃所组成的缩合芳烃、桥键化合物和线状聚合烃联合而成的大分子聚合物。其基本结

1) 陈荣书等, 1983, 天然气地质学。

构单元带有许多侧链和官能团,如甲基、次甲基、羧基、羰基、甲氧基、醚基等。芳香烃由于具有大 π 键结构,其稳定性很高。侧链及官能团的键合力则较弱,因而在煤化作用过程中,特别是后期阶段,容易进行热解反应,发生断链、侧链脱落、桥键破裂以及官能团分子之间重新组合等过程,而生成小分子的 CH_4 及其同系物、 CO_2 、 CO 、 H_2O 等挥发性产物。在不同煤化作用阶段终点,每吨残留煤的视煤气生成量如表3所示。此外,据前人资料,由泥炭转化成1吨褐煤,可以生成68立方米甲烷和168立方米二氧化碳。

表3 褐煤的视煤气生成量

煤 的 级 别			R_m (%)	残留煤累积视煤气生成量 (立方米/吨)					
美 国	德 国	中 国		总气量	CH_4	C_2-C_5 (重烃)	CO_2+CO	N_2	H_2
泥炭—褐煤—亚烟煤	泥炭—软褐煤—暗褐煤	褐煤							
	亮褐煤		0.50	43.28	10.43	5.19	27.59	0.00	0.07
高挥发性烟煤	长焰煤	长焰煤		84.39	13.50	9.28	61.52	0.00	0.09
	气焰煤	肥气煤	0.95	76.78	24.50	9.58	42.59	0.00	0.11
中挥发性烟煤	气煤	气肥煤		134.01	29.05	16.38	88.44	0.00	0.14
			1.25	103.04	38.68	13.31	50.91	0.00	0.14
	肥煤	焦煤	1.50	173.66	46.33	22.56	104.60	0.00	0.17
低挥发性烟煤				125.17	53.18	16.73	55.09	0.00	0.17
	焦煤	瘦煤	1.75	209.11	66.05	28.26	114.60	0.00	0.20
				145.30	68.69	18.96	57.46	0.00	0.19
半	瘦贫煤	贫煤	2.00	241.39	85.79	34.73	120.60	0.04	0.23
无			2.25	163.43	84.14	20.10	58.98	0.00	0.21
烟				264.23	105.10	35.53	123.20	0.15	0.25
			2.50	181.00	99.26	20.84	60.67	0.00	0.23
煤	无		2.75	279.09	117.60	35.99	125.00	0.24	0.26
				199.59	115.20	21.44	62.63	0.06	0.26
			3.00	293.31	129.30	36.39	127.00	0.34	0.28
无	烟	烟	3.25	219.37	132.00	21.86	65.10	0.13	0.28
				313.61	145.80	36.93	130.10	0.48	0.30
			3.50	246.15	154.20	22.22	69.10	0.30	0.33
烟				337.88	165.00	37.48	134.40	0.67	0.33
			3.75	277.65	178.90	22.57	75.20	0.60	0.38
				382.18	189.10	38.04	143.60	1.05	0.39
煤	煤	煤	4.00	325.25	211.20	23.04	89.08	1.42	0.51
				514.35	263.50	38.04	207.40	4.65	0.76
				697.68	386.80	23.04	274.00	11.36	2.48
				1101.10	346.20	38.04	674.10	39.27	3.40

分子为黄县样品生气量,分母为寻甸样品生气量

2. 甲烷碳同位素的变化

CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随煤化程度的加深, 呈现规律性变化(图4)。

3. 氯仿抽提物含量和特征

从表1可见, 氯仿抽提物的产量峰值出现在 $R_m=1.0\%$ 左右。氯仿抽提物中, 非烃和沥青质含量很高。烷烃色谱特征如图5所示。随着人工煤化作用加深, 烷烃中重烃含量逐渐减少而轻烃增加, OEP有降低的趋势, 主峰碳前移。这表明煤化作用与石油形成过程有相似之处。

4. 干酪根的演化

本文所说的干酪根, 指的是经过人工煤化作用的残留煤经氯仿抽提后的固体残留物。其演化途径介于国内陆相生油岩Ⅲ、Ⅳ型之间(图6)。

苏联 В. И. Касаточкин 等¹⁾在研究烟煤的超显微构造时指出, 从焦煤到无烟煤都有大量气孔存在。当火山熔岩与焦煤接触时, 形成的焦煤在电子显微镜照片上孔隙形状和大小各异, 其成因与烟煤热碳化时发生的剧烈成气过程有关, 除此之外还有圆孔状气泡孔。而在顿涅茨盆地西北部煤相的电镜照片上, 则为单独存在或互相连通的圆孔。所有这些气孔都是气煤在煤化阶段生气过程留下的遗迹。我们的煤化模拟试验也有类似情况。未加热的褐煤煤样表面, 在扫描电镜的照片上未发现气孔存在(图版 I-a)。当模拟温度从 20°C 经72小时上升到 440°C 时, $R_m=2.22\%$, 达到了瘦—贫煤阶段, 此时出现了形状不同的明显的孔隙(图版 I-b)。当模拟温度从 20°C 经120小时上升到 600°C 时, $R_m=3.92\%$, 达到了无烟煤阶段, 此时出现了更多的不规则气孔, 并出现了明显的裂隙(图版 I-c,d)。这是因为人工煤化作用受热时间短, 温度高, 生气过程剧烈所致。这与火山熔岩接触烟煤时发生的现象类似, 而不同于正常地温条件下形成圆孔的煤化作用过程。

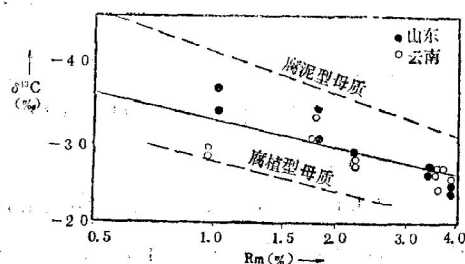


图4 人工煤化作用甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 R_m 值的关系
(图中虚线据Stunl, 1976)

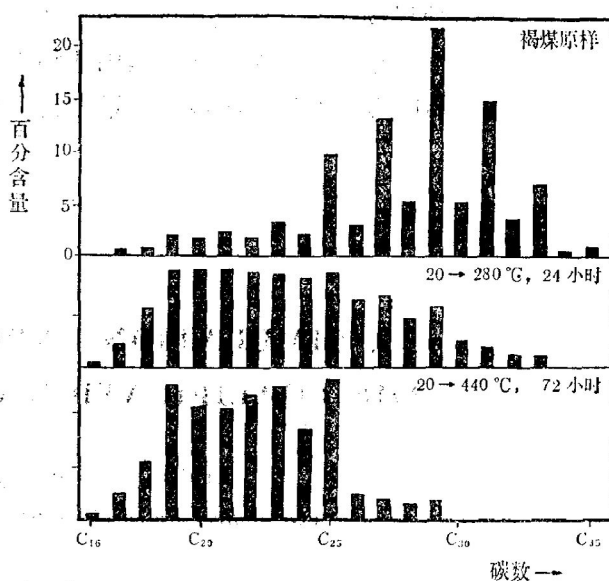


图5 山东黄县褐煤烷烃色谱碳数分布

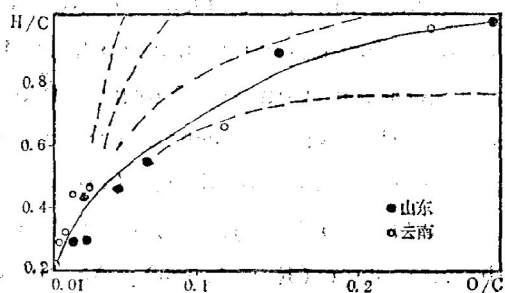


图6 人工煤化作用干酪根演化

1) 煤成气译文专辑编辑组, 1983, 石油地质论文集煤成气译文专辑, 217页

结 语

通过褐煤煤化作用模拟试验, 可以得出以下几点认识。

1. 随煤化作用的加深, CH_4 、 CO 、 H_2 、 N_2 增加, 但 H_2 、 N_2 一般都不超过1%, 而 CO_2 、重烃则迅速下降。
2. 在不同煤化阶段, 每吨残留煤的视煤气生成量中气烃总量平均值, 肥、气煤阶段($R_m=0.95\%$)为20立方米, 瘦煤—贫煤阶段($R_m=2.0\%$)为105立方米, 高级无烟煤阶段($R_m=4.0\%$)则可达398立方米。
3. 随煤化作用加深, CH_4 的 $\delta^{13}\text{C}$ 不断增大。
4. 氯仿抽提物含量、组成及烷烃色谱的变化, 与石油生成过程相似。
5. 干酪根的元素演化途径介于国内陆相生油岩Ⅱ、Ⅳ型之间。
6. 用扫描电镜观察煤化阶段生气过程留下的遗迹——气孔, 有助于进一步了解生气过程。

(收稿日期 1984年10月17日)

SIMULATION EXPERIMENT ON THE COALIFICATION OF BROWN COAL

Li Li Wang Xinzhou

(Geological Research Institute, Shengli Oilfield)

Abstract

Simulation experiment of coalification is carried out by the authors with Tertiary brown coal samples collected from Huangxian County, Shandong Province and Xindian County, Yunnan Province. In the end of different coalification stages, the average accumulative values of generated gaseous hydrocarbon corresponding to each ton of residual coal are as follows, 20m³ in fat and gas coal stages ($R_m=0.95\%$), 105m³ in lean coal stage ($R_m=2.0\%$) and 398m³ in anthracite stage ($R_m=4.0\%$). As the coalification goes on, the $\delta^{13}\text{C}$ of methane and the content of CO increase continuously, but CO_2 decreases instead.