

文章编号:1001-1986(2005)02-0021-05

泥炭的热模拟实验及其在煤层气研究中的应用

吴保祥^{1,2}, 段毅¹, 王传远^{1,2}, 郑朝阳^{1,2}

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用高温高压多冷阱热解实验装置,在温度和压力分别为 336.8~600℃和 50 MPa,升温速率为 20℃/h 和 2℃/h 条件下,对泥炭进行了热解生气的模拟实验,获得了烃类甲烷和 C₂-C₅ 气体以及非烃二氧化碳、氢气和硫化氢气体的产率和体积分数数据,研究了热模拟产物气体的组分特征和热演化过程。结果表明,泥炭高温热解产物气体主要由非烃二氧化碳气体组成,其次为烃类甲烷和 C₂-C₅ 气体。随着实验温度的增高,非烃气体体积分数呈下降趋势,烃类气体体积分数呈上升趋势。不同升温速率实验条件下,泥炭样品热解生气表现出不同的特征,主要体现了时间因素控制着泥炭的生烃过程和生烃量,这符合化学反应动力学时间与温度之间互补的原理。并且与煤岩热解生气特征进行了对比,表明泥炭比煤岩具有更高的产烃气能力。根据热模拟实验研究结果,探讨了煤层气形成方面的地球化学意义。

关键词:泥炭;高温高压;热模拟实验;煤层气;应用

中图分类号:P618.117 **文献标识码:**A

Thermal simulation of peat as an original matter of coal generation and its application to the study of coalbed gas

WU Bao-xiang^{1,2}, DUAN Yi¹, WANG Chuan-yuan^{1,2}, ZHENG Chao-yang^{1,2}

(1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: High temperature and pressure apparatus is employed in the simulation experiment on gas generation of peat as an original matter of coal generation, under conditions of temperature ranging from 336.8~600℃, a pressure of 50 MPa and two rates of temperature rise of 20℃/h and 2℃/h. The yields of gaseous products, such as methane, C₂-C₅ hydrocarbon gas, carbon dioxide, hydrogen and sulfured hydrogen, and their relative percent contents are obtained; the gaseous component and evolution of thermal simulating products of peat are studied. The results show that the gaseous products are mainly comprised of carbon dioxide, methane and C₂-C₅ hydrocarbon gas. With the experimental temperature increasing, non-hydrocarbon gases tend to decrease but hydrocarbon gases increase. The gas generation in the process of peat pyrolysis exhibits various characteristics under the conditions of different rates of temperature rise. This reflects that the process and amount of hydrocarbon gas generation of peat are mainly controlled by time factor, which is consistent with the chemical reactive kinetic principle that time and temperature are complementary each other. Based on the thermal simulating results, the geochemical significance for coalbed gas generation is discussed. The result indicates that peat has a higher potential of hydrocarbon generation than that of coal rock by contrasting to the characteristics of hydrocarbon gas generation of coal rock.

Key words: peat; high temperature and pressure; thermal simulation; coalbed gas; application

1 引言

泥炭是成煤演化过程中的初始物质,未经历充分的埋藏和变质作用,其中带有大量未被地质作用

破坏的信息。通过泥炭的热成熟演化模拟,这些信息可以帮助更加全面和深入了解成煤有机质在煤化作用过程中的演化特征,为煤层气的研究提供科学依据。一些学者对不同煤阶煤的产烃特征和产物地

收稿日期:2004-05-11

基金项目:中国科学院资源环境知识领域创新工程重要方向(KZCK3-SW-128)和国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211701)的资助

作者简介:吴保祥(1972—),男,甘肃靖远人,中科院地质与地球物理研究所读博士,从事油气地球化学和天然气水合物研究。



球化学特征进行了研究^[1-3],取得了一些认识。但与泥炭相比,煤层经历了更高的地质演化过程,以煤层作为热模拟样品来反演成煤有机质的全演化过程存在着局限性。到目前为止,泥炭的热模拟实验仅仅考察了压力和温度对成熟度的影响^[4],未涉及泥炭的产气过程和产气率特征。另外,以往的研究很少考虑有机质受热时间在热演化过程中的作用。由于沉积有机质成烃属于地质历史过程,地质时间因素在有机质成烃过程中的贡献和作用是非常重要的。近年来,化学动力学方法应用在有机质成烃的模拟研究中获得的结果表明,在沉积盆地的有机质成烃演化过程中,地质时间和有机质埋藏古地温具有互补关系^[5]。通过这种互补关系研究可以恢复盆地的生烃史,动态研究有机质生烃过程和生烃量,并且对各类烃的生成潜量进行精确的计算,为资源评价提供了科学依据。本文通过泥炭的高温高压热模拟实验,对其热解生成的烃类气体和非烃气体的产气过程和产气率特征进行了研究。实验中体系压力设定为 50 MPa,并在 20℃/h 和 2℃/h 两种升温速率条件下进行,体现了压力、时间对热模拟产物烃类和非烃气体产率及产气过程的作用因素。并对泥炭的热模拟结果及其在煤层气研究中的应用进行了探讨,这对于煤层气特征和成因的认识深化及其勘探与资源评价具有重要的参考价值。

2 样品及实验方法

本次实验选用的泥炭样品采自四川省若尔盖沼泽地区,基本分析数据见表 1。镜质体反射率 R 为 0.32%,在生油门限以下,说明泥炭样品未开始进行大量生烃。泥炭样品首先被制备成干酪根样品。热解实验在一套高温高压热解装置上进行,主要包括热解、高压、气体收集和分析等系统组成。实验模拟样品需预先粉碎并制备成干酪根样品,在氩气保护下将 20~25 mg 封入金管,金管分别放置于 13 只压力并联的高压釜中,通过高压泵对高压釜充水,加压至 50 MPa,高压水使金管产生柔性变形,从而对样品施加压力。各高压釜温差小于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。之后通过微电脑温度控制器进行程序升温 and 恒温,对样品加热,实验温度范围为 336.8~600℃。温度波动小于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。本文采用升温速率分别为 20℃/h 和 2℃/h

表 1 泥炭样品基本分析数据

Table 1 Basic data of the peat analyzed					
样品	采样深度 /m	有机质含量/%	干酪根类型	H/C (原子比)	R/%
泥炭	0.3~0.32	22	腐殖型	0.3	0.32

表 2 泥炭生成的气体组成 $\varphi_{\text{H}}/\%$

Table 2 Percentage contents of gases produced by the peat

升温速率 20℃/h						升温速率 2℃/h					
温度/℃	CH ₄	C ₂ -C ₅	H ₂	H ₂ S	CO ₂	温度/℃	CH ₄	C ₂ -C ₅	H ₂	H ₂ S	CO ₂
336.9	0.5	0.4	0.1	0.2	98.8	336.8	1.3	1.3	0.1	0.4	97.0
359.6	0.9	0.9	0.1	0.3	97.8	361.6	2.5	2.7	0.2	0.5	94.1
384.5	1.9	1.9	0.2	0.5	95.5	385.4	6.2	6.1	0.9	0.8	96.1
407.5	3.8	3.8	0.4	0.8	91.2	408.7	10.8	10.2	0.8	0.6	77.6
431.8	7.1	6.4	0.9	0.8	84.8	431.9	15.2	12.5	0.7	0.6	71.0
456.2	12.2	10.8	1.1	1.1	74.9	457.2	20.8	14.4	0.8	0.4	63.6
481.6	17.1	14.3	1.1	0.6	66.8	481.3	27.0	12.2	1.1	0.4	59.4
504.2	22.4	13.9	1.2	0.5	61.9	504.2	33.3	8.6	1.3	0.3	56.5
529.2	28.7	11.2	1.5	0.4	58.1	529.1	38.2	1.2	2.0	0.6	58.0
553.8	34.6	7.5	1.8	0.5	55.6	552.7	38.5	0.2	2.3	0.7	58.4
575.9	37.1	4.2	2.4	0.8	55.5	578	39.6	0.2	2.1	0.5	57.6
598.6	41.5	2.0	2.5	0.0	54.0	600	38.8	0.1	2.2	0.4	58.4

进行研究,以期获得不同升温速率条件下泥炭热解生气的过程和产率特征。当达到具体的实验温度点后,取出其中一个高压釜中的样品进行生成气体收集,通过专用色谱和辅助工具对气体的成分、含量进行分析,并测量产物干酪根镜质体反射率。

3 结果与讨论

3.1 热模拟产物气体组成特征

20℃/h 和 2℃/h 两种升温速率条件下,泥炭热解生成的烃类气体和非烃气体的体积分数变化特征见表 2。总体而言,泥炭高温热解产物气体主要由非烃气体组成,其次为烃类气体。前者以二氧化碳为主,氢气和硫化氢体积分数较少,后者以甲烷为主,C₂-C₅ 烃类气体次之。实验温度范围内,随着温度增高,非烃气体的体积分数整体呈下降趋势,而烃类气体的体积分数总体则呈上升趋势。但是就具体的气体产物而言,具有不同的随温度的变化特征。从起始温度到 600℃,甲烷的体积分数基本呈单向增加,而二氧化碳却单向降低。C₂-C₅ 烃类气体先增后降,达到高峰之后逐渐降低。氢气也基本上随着温度增高而增长,硫化氢气体体积分数变化波动次数较多。

表 2 显示,在两种升温速率条件下,各个气体产物的体积分数变化特征表现不同。相同温度条件下,升温速率为 20℃/h 时甲烷的体积分数,要小于升温速率为 2℃/h 时的体积分数。在约 470℃以前,升温速率为 20℃/h 条件下,C₂-C₅ 烃类气体的体积分数要小于升温速率为 2℃/h 条件下的体积分数,之后要大于 2℃/h 条件下的体积分数。两种升温速率条件下二氧化碳的体积分数变化与甲烷相反,在约 540℃以前,20℃/h 时的体积分数要明显大于升温速率为 2℃/h 时的体积分数。这一现象说明升温



速率越大,二氧化碳反而越易形成。其他非烃气体由于体积分数较小,其变化不太明显。

3.2 热模拟产物烃类气体产率演化特征

3.2.1 烃类气体累积产率演化特征

在实验温度范围内,泥炭生成的甲烷气体的累积产率随着温度的增高而保持持续增加,在到达600℃的最高实验温度时仍未到最大累积产气高峰(图1)。体系处于不同升温速率条件下,甲烷的累积产率特征表现不尽相同。当升温速率为20℃/h时,泥炭热解生成甲烷的累积产率总是低于升温速率为2℃/h时产生的甲烷累积产率。这说明了在同一温度条件下,泥炭受热时间越长,甲烷的累积产气率越高,产气数量越多。因此,时间在泥炭生气过程中对甲烷的生成量起着很重要的控制作用。

泥炭样品在热解过程中, C_2-C_5 烃类气体累积产率出现了一次的高峰,之后便逐渐降低(图1)。这种特点与甲烷的单调增长形成了鲜明的对比。20℃/h 升温速率条件下, C_2-C_5 烃类气体的累积产率高峰对应的温度为505℃,而2℃/h时为410℃,明显比后者滞后,二者相差95℃。但是两种升温速率条件下高峰累积产率值相等,均为81 ml/g 有机碳。

从甲烷和 C_2-C_5 烃类气体的累积产率数据以及变化特征上显示,时间因素在一定程度上控制着泥炭的生烃过程和生烃量。时间持续越长,生成的烃类气体的量越多。泥炭生烃可以视为化学动力学的反应过程,因此可以通过化学反应动力学原理得到解释^[5]。

3.2.2 烃类气体相对产率演化特征

图1所示,20℃/h和2℃/h升温速率条件下,甲烷的相对产率曲线均呈现为单峰形,高峰点所对应的甲烷的相对产率分别为70和70.5 ml/g 有机碳,所对应的温度点分别为535℃和560℃,相差25℃。相对于2℃/h升温速率,20℃/h升温速率条件下甲烷的相对产率高峰温度明显比较滞后。同时看出,两种升温速率条件下, C_2-C_5 烃类气体的相对产率均呈双峰形。20℃/h升温速率时第一高峰相对产率为30 ml/g 有机碳,对应温度为480℃,第二高峰相对产率为20 ml/g 有机碳,明显低于前者;对应温度为580℃,两次相对产率高峰温度相差100℃。而2℃/h升温速率时第一和第二高峰相对产率分别为24和50 ml/g 有机碳,第二高峰要明显高于第一高峰相对产率;对应的温度点分别为435℃和535℃,相差100℃,与20℃/h升温速率时相同。和2℃/h的升温速率条件相比,20℃/h时 C_2-C_5 烃类气体的

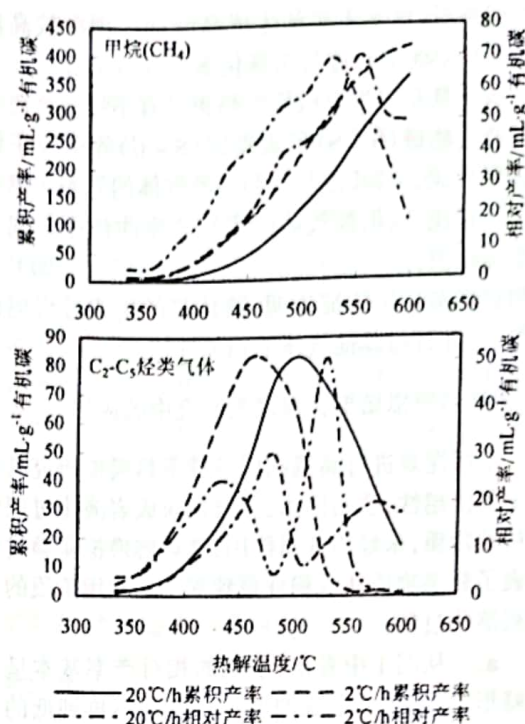


图1 泥炭热解生成的烃类气体产率变化特征

Fig.1 Productivities of gas hydrocarbons produced by peat

第一相对产率高峰对应的温度点滞后45℃,第二相对产率高峰对应的温度点滞后也是45℃。因此,受热时间不同,对于成煤物质泥炭生成重烃气体的过程具有重要的影响。

3.3 非烃气体产率特征

非烃气体主要包括二氧化碳、氢气和硫化氢气体,分析结果如表2和图2所示。二氧化碳被认为是源岩中有机质通过脱羧基、羰基等含氧基团的化学反应而形成。图2显示,二氧化碳随实验温度的增高,其累积产率大体保持增长态势。除个别较小的温度区间外,同样温度条件下,2℃/h升温速率时的累积产率要大于20℃/h升温速率时的累积产率。时间因素同样对二氧化碳的生成数量起着重要的影响,二氧化碳成气过程基本符合化学反应动力学时间与温度互补关系原理。二氧化碳的相对产率曲线变化特征显示,350℃之前是二氧化碳的主要生成期,之后急剧下降,波动变化较多。350℃之后,两种升温速率条件下二氧化碳的生成过程无明显的曲线“峰”“谷”一致对应关系和变化规律。这反映了泥炭在热解过程中生成二氧化碳时所具有的复杂性。

随着实验温度的增高,氢气的累积产率也保持增长趋势(图2)。同样温度条件下,2℃/h升温速率时的累积产率要大于20℃/h升温速率时的累积产率。这种关系同样意味着其成气过程基本符合化学反应动力学时间与温度互补原理。从氢气的相对产



率曲线来看,氢气主要的生成高峰期出现在较高温度阶段($>500^{\circ}\text{C}$),这与二氧化碳形成鲜明对照。

硫化氢是泥炭有机质干酪根含有不稳定含硫官能团通过硫键(S-S)和硫碳键(S-C)等杂原子键断裂所生成。与其他非烃和烃类气体的累积产率变化特征相比,硫化氢气体的累积产率曲线中出现了几个高峰值,最高值则出现在高温阶段($>500^{\circ}\text{C}$)。其相对产率变化特征表明,硫化氢的生成过程也比较复杂,并且与其他气体的相关性较差。

4 泥炭热模拟结果在煤层气研究中的应用

采用泥炭进行高温高压条件下热模拟研究具有一定的优越性,这是因为,泥炭是煤成岩演化过程中的初始物质,未经历变质作用,其热解模拟实验过程代表了成煤物质从沉积埋藏到深变质作用阶段的全系列演化过程。

a. 从图 1 中看出,甲烷的相对产率基本呈单一峰形,它代表了甲烷的增长由低到高再到低的连续过程,未表现出明显的阶段性特征。同时看出,甲烷累积产率持续单调增加,在 600°C 的最高实验温度仍表现为增长趋势,转化率不足 90%,这表明甲烷的产生过程贯穿于整个成煤有机质热演化过程,并且随着热演化程度的加深而不断增加。但对于 C_2-C_5 烃类气体来说,图 1 清晰地表明了其生成过程中出现两次生烃高峰,它代表 C_2-C_5 烃类气体主要由两个生成阶段组成,第一阶段的热解温度小于 500°C ,第二阶段则大于 500°C 。基本上与前人所认为的高成熟顶线和过成熟演化阶段($R > 2.0\%$)相对应^[6-8],这与甲烷的生成过程有所不同,但具体的阶段划分的温度点因加热时间的长短不同而有所差异。

b. 泥炭在 $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 和 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 两种升温速率条件下,产生的甲烷累积产率最大值分别为 357 ml/g 有机碳和 411 ml/g 有机碳, C_2-C_5 烃类气体的累积产率最大值分别为 83.1 ml/g 有机碳和 82.9 ml/g 有机碳(图 1)。而加水催化作用条件下,塔里木盆地低成熟全煤样品 600°C 时热解达到的甲烷最大累积产率为 208 ml/g 有机碳^[7];柴达木盆地的煤样加水热模拟生成的甲烷最大累积产率 248 ml/g 有机碳^[9]。与此相比,泥炭生成烃气的最大累积产率要远远高于后者。笔者在同一实验条件下曾进行了山西沁水盆地上古生界煤热解模拟实验,获得了 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 升温速率条件下,山西组煤生成的甲烷的最大累积产率为 198 ml/g 有机碳, C_2-C_5 烃类气体最大累积产率仅为 16.5 ml/g 有机碳,也是远小于泥炭生成烃气的

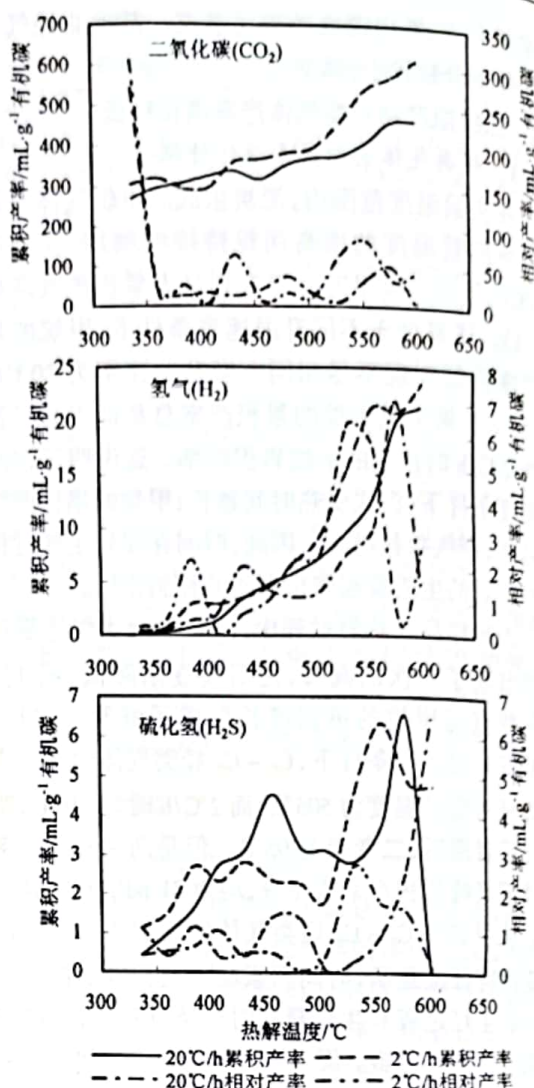


图 2 泥炭热解生成的非烃气体产率变化特征

Fig. 2 Productivities of non-hydrocarbon gas produced by peat 最大累积产率。由此看出,泥炭具有比煤更高的产气态烃能力。这样,利用具有一定演化程度的煤样品进行化学动力学模拟实验不能完全恢复该煤的原始生烃能力,其结果可能会影响对煤层气生成量的评价,从而会导致资源量估算结果偏小。通过模拟泥炭的产气演化特征是评价和估算煤层气资源量的重要方法之一。

泥炭的有机质镜质体反射率 R 为 0.32% ,代表了很低的热演化过程,说明泥炭样品未开始进行大量生烃。然而结果表明,即使与低成熟腐泥煤($R = 0.53\%$)^[7]相比,泥炭烃类气体的累积产率最大值要高 100 ml/g 有机碳以上。由于液态烃的生成绝大部分集中在早期有机质演化阶段^[6,9],这一部分烃气的贡献可能主要来自于早期生成的液态烃,经过后期降解作用而形成。从这个意义上说,成煤有机质液态烃的生烃能力与甲烷和其他重烃气体的生成能



力密切相关。在实际煤层气勘探中,研究了解煤生成液态烃的能力至关重要,会直接影响到煤层气的勘探和资源评价效果。

c. 本次实验证实,烃类和非烃气体生成过程除了受到温度的控制之外,升温速率是一个不可忽视的因素。不同升温速率条件下,烃类气体的产率曲线具有比较一致的变化趋势,而对于非烃气体来说,产率曲线在两种升温条件下表现的特征明显不同(图1、图2)。这一现象意味着,在实际地质环境中,即使是具有相同沉积有机质层的地区,但由于各地的不同受热速率不同,其生成烃类和非烃气体也会存在巨大的差别。在相同的温度范围内,升温速率越慢,则烃类气体的产率越高,反映了时间和温度互补的化学动力学原理。这就意味着在实际的地质环境中,当煤受热程度相差不大时,经历地质时间越长,则生成的煤层气量越多。

d. 热解模拟实验的起始温度为336℃,2℃/h升温速率条件下,该温度点处甲烷的累积产率为4 ml/g有机碳, C_2-C_5 烃类气体的累积产率为4 ml/g有机碳,但是二氧化碳的累积产率却高达305 ml/g有机碳(图1、2),远高于烃类气体。336℃时固体产物的有机质 R 为0.5%,说明泥炭有机质已经经过了低热演化过程。由此看出,泥炭的低演化阶段(温度<336℃, $R<0.5\%$),生气以非烃气体为主,尤其是二氧化碳气体,而烃类气体的生成量极低。温度从小于336℃到336℃时,甲烷的累积产率仅仅占实验最高温度600℃时其累积产率的约百分之一(图1)。因此,甲烷的主要生成期不是在成煤有机质的低演化阶段,而是在高演化阶段($R>0.5\%$)。这意味着在实际的地质环境中,具有低演化过程的煤层中煤层甲烷和重烃气体生成量很小,不能作为煤层气勘探的重点区。而具有高演化背景的煤层中煤层气的生成量比较丰富。事实上,国内外的勘探结果已经证实了这种结论。

实验结果同时表明,非烃二氧化碳气体主要生成于有机质的低成熟演化阶段,它来自于成煤有机质中所含有的低稳定性含氧基团,也是最主要的含氧官能团,如羧基、羟基,它从煤样中脱除主要发生在相对早期的演化阶段^[10]。进入高温阶段(图2),二氧化碳累积产率保持增长,可能是一些比较稳定的含氧基团,如醚氧、醌氧和杂环氧逐步分解所造成^[11,12]。另一方面,在泥炭热模拟气体产物中,即使升温速率不同,二氧化碳的相对体积分数均在50%

以上,在所有的烃类和非烃气体产物中的比重最高,这可能意味着原始煤层气中含有较高的 CO_2 。有研究者认为,煤层气中二氧化碳可以在0~99%之间^[13],因此,这一结果仍然在此范围之内。但与目前大多数实际地区的煤层气中二氧化碳的含量相比,泥炭热模拟二氧化碳的含量是非常高的。之所以存在这样大的差别,其主要原因是二氧化碳极易进行扩散和被水溶解,或与氢气作用形成甲烷,使得原始煤层气中二氧化碳减少,从而使现在煤层中甲烷含量很高,而二氧化碳含量极低^[13]。世界上煤层气组成变化较大,我们的热模拟资料为了解煤层气组成的起因提供了重要的信息。

致谢 本次实验在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室刘金钟博士的协助下完成,在此谨表示感谢。

参考文献

- [1] Orem W H, Neazil S G, Lertch H E, et al. Experimental early stage coalification of a peat and a peatified wood sample from Indonesia[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 124(2):111-125.
- [2] 刘德汉,张惠之,戴金星等. 煤岩显微组分的成烃实验研究与评价[J]. *科学通报*, 2000, 45(4):346-352.
- [3] 高岗,刚文哲,郝石生等. 腐殖煤气态产物演化特征的模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 1998, 16(2):30-41.
- [4] 姜峰,杜建国,王万春等. 高温超高压模拟实验研究 I. 温压条件对有机质成熟作用的影响[J]. *沉积学报*, 1998, 16(3):153-160.
- [5] 刘金钟,唐永春. 用于酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例[J]. *科学通报*, 1998, 43(11):1187-1191.
- [6] 赵融芳,黄伟,常丽萍等. 三种不同煤阶煤的热模拟实验研究: (1)气态产物组成特征及其演化规律[J]. *煤炭转化*, 2000, 23(4):37-41.
- [7] 刘全有,刘文汇,秦胜飞等. 煤岩及煤岩加不同介质的热模拟地球化学实验-气态和液态产物的产率以及演化特征[J]. *沉积学报*, 2001, 19(3):465-468.
- [8] 秦建中,贾蓉芬,郭爱明等. 华北地区煤系气源层油气生成-运移-评价[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [9] 高岗,王延斌,韩德馨等. 煤的加水热模拟气特征对比[J]. *地质地球化学*, 2003, 30(3):92-96.
- [10] 高岗,王兆峰. 加热时间对生烃模拟过程的影响[J]. *现代地质*, 1999, 13(4):451-454.
- [11] 段毅,周世新. 塔里木盆地石炭系煤系岩热模拟实验地球化学研究[J]. *沉积学报*, 1999, 17(增刊):832-835.
- [12] 姚素平,张景荣,金奎勋等. 新疆侏罗系煤基质镜质体的岩石学特征及成烃性[J]. *煤田地质与勘探*, 1997, 25(3):14-21.
- [13] Clayton, J L. Geochemistry of coalbed gas A review[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, 35:159-173.

