

文章编号: 1001-6112(2004)01-0089-05

煤中单组分湿式高压釜热模拟实验研究

——以海拉尔盆地伊敏组褐煤为例

何伟钢, 金奎励, 郝多虎

(中国矿业大学 北京校区 资源开发工程系, 北京 100083)

摘要: 该文对海拉尔盆地伊敏组(J₃)煤中的有机显微组分进行了湿式高压釜热模拟实验研究。结果表明, 基质镜质体是最为重要的生烃母质, 其主要成烃期为 270~330℃, 最大生液态烃量为 19mg/g, 生气态烃量为 256 mL/g; 孢子体的主要成烃期为 300~380℃, 最大生液态烃量为 40mg/g, 生气态烃量为 265 mL/g; 而丝质体生液态烃极少, 在 300℃时最大也达不到 2mg/g, 生气态烃量为 120~160 mL/g。另外该方法与无水该条件下的热模拟相比, 排烃高峰温度大为降低, 一般要低 50~100℃;

关键词: 有机显微组分; 生烃产率; 湿式高压釜热模拟; 煤

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

为了在研究区寻找油气, 大庆石油管理局及勘探研究院从 80 年代末至 90 年代初就开始对海拉尔盆地进行了钻井勘探和烃源岩研究^[1], 且已经发现了煤生成的原油, 从而海拉尔盆地煤成烃的研究日益受到重视, 并成为该区油气勘探开发的热点。同时, 进一步研究本区煤成烃的生烃模式, 对评价该区的油气资源量有着极大的理论价值和实际意义。

煤是一种复杂的有机物质混合物, 其有机质在不同的热、压条件下, 将按照各种基团、链桥与芳香核键结合能力的大小依次断裂而释放出来, 形成液态烃或气态烃。通过在一定的压力条件下加热模拟在相应的地质条件下煤的生烃过程, 从而反映在不同温度条件下其成烃特性及产物组成, 评价煤源岩的成烃潜力, 这就是湿式高压釜热模拟分析的基本原理。

通过对该区样品的观察鉴定和定量分析, 海拉尔盆地 J₃-K₁ 煤中有机质含量高, 一般占全岩体积的 90% 以上; 而在有机显微组分含量中, 以镜质组占优势, 含量为 60%~85%, 因地区和聚煤时代而有所变化。一般而言, 伊敏组的煤相对大磨拐河组和南屯组, 其镜质组含量相对较低, 而壳质组含量相对较高, 是良好的烃源岩。为了更好地模拟生烃过程, 建立合理的煤成烃模式, 本次研究中选择了大雁煤矿伊敏组褐煤, 其基镜质体反射率一般不高于 0.38%。

1 样品和实验条件

1.1 煤的单组分分离

与以往大多数研究者不同的是, 这次实验的单组分样品是从同一煤样中分离出来的, 而不是从不同地区、不同时代的煤中分离所得。因此, 实验样品的地质条件是一致的, 这对研究单组分的成烃性及评价本区烃源岩更具意义。煤样是海拉尔大雁矿伊敏组的褐煤, 其有机岩石学特征是: 未成熟, 且富氢组分含量较高, 有机质类型为 II₂。然而其中的过渡组分较多, 给单组分分离带来了难度。实验中, 采用重液分离法分离出基质镜质体、丝质体和以孢子体为主的壳质体(其中有少量角质体)3 种显微组分, 但由于煤中孢子体的含量较低(8%左右), 分离难度大, 所以孢子体的纯度稍低, 量也较少。样品的显微组分纯度见表 1。

表 1 样品的有机显微组分纯度

Table 1 Organic maceral purity of samples

分析编号	分离显微组分	镜检统计结果/%			镜质体反射率/%
		镜质组	惰质组	壳质组	
H1	基质镜质体	96	3	1	0.38
H2	丝质体	6	93	1	
H3	孢子体	20	2	78	

收稿日期: 2003-08-25; 修订日期: 2003-12-15.

基金项目: 国家自然科学基金项目(49972054).

作者简介: 何伟钢(1963-), 男(汉族), 江西赣州人, 副教授, 博士生, 主要从事有机岩石学及有机地球化学的教学与研究工作.

1.2 湿式高压釜热模拟实验

此湿式高压釜热模拟实验是在北京石油勘探研究院实验中心热模拟实验室进行的。

1.2.1 实验原理

“时-温互补效应”是室内人工模拟有机质成烃演化过程的理论基础^[2]。本方法采用样品在隔氧封闭体系中水介质的条件下加热降解,其反应的压力来自水的饱和蒸汽压。在一定的温度下加热至一定时间(温度、时间都在实验时给定),有机质热降解和热裂解在该温度下达到基本平衡后,对实验产物进行收集和计量,从而求得烃源岩在特定温度下的气、油产率等。

1.2.2 实验条件

实验设备是 FYX 高压釜、自动温控仪和热解油、气采集装置等;热模拟温度选取 210℃、230℃、270℃、300℃、330℃、360℃ 6 个温度点(最高温度因受水汽压的限制,只能达到 360℃),每个温度点的实验时间为 72h;热解时的反应压力主要为水的蒸汽压,相应的压力范围在 3~20MPa 之间。

1.2.3 实验步骤

每个温度点的实验分别称取 5g 镜质体和丝质体样品、2g 孢子体样品(受分离出的样量限制)置入高压釜中,加入 2mL 的蒸馏水,用氮气置换反应器内的空气;然后进行升温、恒温;当实验结束后冷却反应器、降至一定的温度压力时,再用采集装置收集

热解产物(热解气、热解油、热解沥青、热解固体残渣及热解水);最后对热模拟产物分别进行计量,并计算出相应热解物的产率。按图 1 的分析流程示意图进行相应项目的分析测试,本文主要讨论加水热模拟的实验结果,对热解产物的进一步分析与研究将另外撰文给予阐述。

2 实验结果分析

表 2 和图 2 分别是海拉尔伊敏组褐煤 3 种显微组分湿式高压釜热模拟实验的结果,它成功地反映了这 3 种显微组分的受热演化过程。从实验结果明显看出,丝质体的生烃能力最低,主要是生成气态烃;基质镜质体不仅可以生成较多的气态烃,而且能生成一定量的液态烃(包括热解油和重质油);孢子体是这 3 种显微组分中生烃最好的母质,热解油、热解气的产率在三者之中均为最高。根据热演化特征,可将这 3 种组分的热演化成烃过程大致分为 3 个阶段:1)成烃初期,在热解沥青生成高峰之前,有部分的油和气产出;2)主要成烃期,是在热解沥青与热解油生成高峰之间,是油和气的主要产出时期;3)成烃后期,在热解油高峰之后,液态烃的产率呈下降趋势,而气的产率仍有增加。然而,不同的显微组分,3 个阶段的划分点有所不同,其热解的气、液、固产率也不一样,这反映了它们的热演化差异。

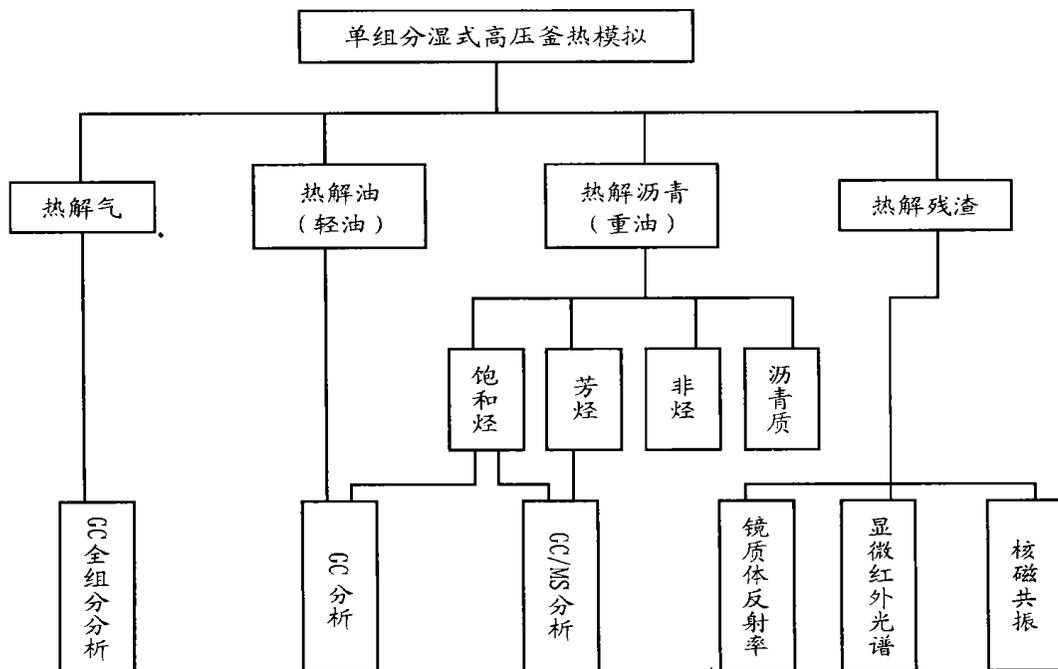


图 1 热模拟产物分析流程图

Fig. 1 Flow chart of thermal simulation product analysis

表 2 3 种有机显微组分湿式高压釜热模拟实验数据

Table 2 Thermal simulation experimental data of three organic macerals with a watered pressure vessel

显微组分	热模拟温度/ ℃	生气态烃量/ (mL/g)	热解油/ (mg/g)	重质油/ (mg/g)	样品损失率/ %	热解水 pH 值	R_o / %
基质 镜质体	210	56	1.96	6.58	22	3.6	0.51
	240	60	2.04	6.12	24.2	3.6	0.61
	270	64	2.20	12.02	30.4	3.6	0.74
	300	104	4.16	15.80	32	4	0.85
	330	238	5.04	7.72	34	4.3	1.19
	360	256	2.16	7.00	36	4.4	1.59
丝质体	210	60	0.18	0.56	10	3.8	
	240	80	0.22	0.58	10	3.8	
	270	86	0.30	1.22	10	3.8	
	300	126	0.42	2.10	12	4	
	330	166	0.34	1.38	16	4.1	
	360	170	0.24	0.54	24	4.1	
孢子体	210	130	6.05	7.55	28.5	4.2	
	300	150	8.35	8.55	35	4.3	
	360	265	16.85	15.20	39.5	4.4	

2.1 基质镜质体的成烃热演化特征

从表 2 和图 2 中可见, 基质镜质体在加水条件下热模拟产物产率随温度的变化而发生有规律的变化, 其成烃热演化规律具有以下特征。

1) 基质镜质体的成烃初期为 210 ~ 240 °C, 这时进入生油门限 (R_o 约为 0.5% ~ 0.6%), 生液态烃产率小于 8mg/g, 而且气态烃产率很低; 从 270 ~ 330 °C 为主要成烃期 (R_o 约为 0.6% ~ 1.2%), 生液态烃产率为 12 ~ 20mg/g, 而且随着温度的增高, 生气态烃量也逐渐地快速增加; 而大于 330 °C 时, 热演化逐步进入成烃后期 (R_o 约大于 1.2%), 生液态烃产率显著降低, 主要成烃产物为气态烃, 而且其量仍在增加。

2) 基质镜质体热解沥青(重质油)的生成高峰比热解油的生成高峰早, 前者产率从 240 °C (R_o 为 0.61%) 开始快速增加, 至 300 °C (R_o 为 0.85%) 左右达到高峰, 之后又急速下降, 至 330 °C (R_o 为 1.19%) 左右下降趋缓; 而后的产率自 270 °C (R_o 为 0.74%) 左右开始快速增加, 至 330 °C 达到高值, 之后则快速下降。

3) 相对孢子体而言, 基质镜质体成烃较早, 生液态烃的温度一般要早孢子体 50 °C 左右, 如图 2d 所示。这与基质镜质体的结构和成分有着密切的关系^[3,4]。在海拉尔盆地中主要分布的是富氢的镜质体(即基质镜质体 B), 它们大多来源于高等植物中易降解的类脂部分, 有机质类型好, 成烃早, 而且生烃量大。因此基质镜质体的生烃贡献大部分是由其中的类脂成分供给的, 这就导致了基质镜质体生烃

较早^[4]。

4) 与无水热模拟相比, 在水介质条件下的热解油生成高峰温度大约要低 50 ~ 100 °C。如在赵长毅等(1997)^[3]、王延斌等(2000)^[6]所做的 PY 热模拟实验中, 基质镜质体的生烃高峰温度为 380 ~ 420 °C, 比本次的实验要高出 100 °C 左右。因此, 湿式热模拟可以减小因高温而引起的人工模拟实验产物与天然产物的偏差, 使人工模拟的演化途径更接近于自然演化途径。

2.2 孢子体的成烃热演化特征

从表 2 和图 2 中可以看出, 以孢子体为主的壳质组分的成烃热演化规律也非常明显。

1) 孢子体成烃要比基质镜质体晚, 成烃初期为 300 °C 以前, 这时生液态烃产率小于 15mg/g, 而且气态烃产率小于 150mL/g; 300 ~ 360 °C 为孢子体的主要成烃期, 生液态烃产率在 20 ~ 40mg/g 以上。遗憾的是因煤样孢子体的分离难度很大, 所分离出来的孢子体样品量较少, 故实验的温度点只做了 3 个, 理想的应该做 6 个温度点。但从实验结果推测, 该样品孢子体的最大生液态烃量应该在 340 ~ 350 °C 之间, 而且最大生液态烃量也可能达到 40mg/g 以上。金奎勋等(1997)^[4]、赵长毅等(1997)^[3]对吐哈煤成烃的实验结果也得出了类似规律。另外在主要成烃期, 随着温度的增高, 生气态烃量也快速增加。从实验结果推测, 大于 380 °C 后, 孢子体的热演化将进入成烃后期, 生液态烃产率显著降低。

2) 孢子体的热解油产率是 3 种显微组分中最高

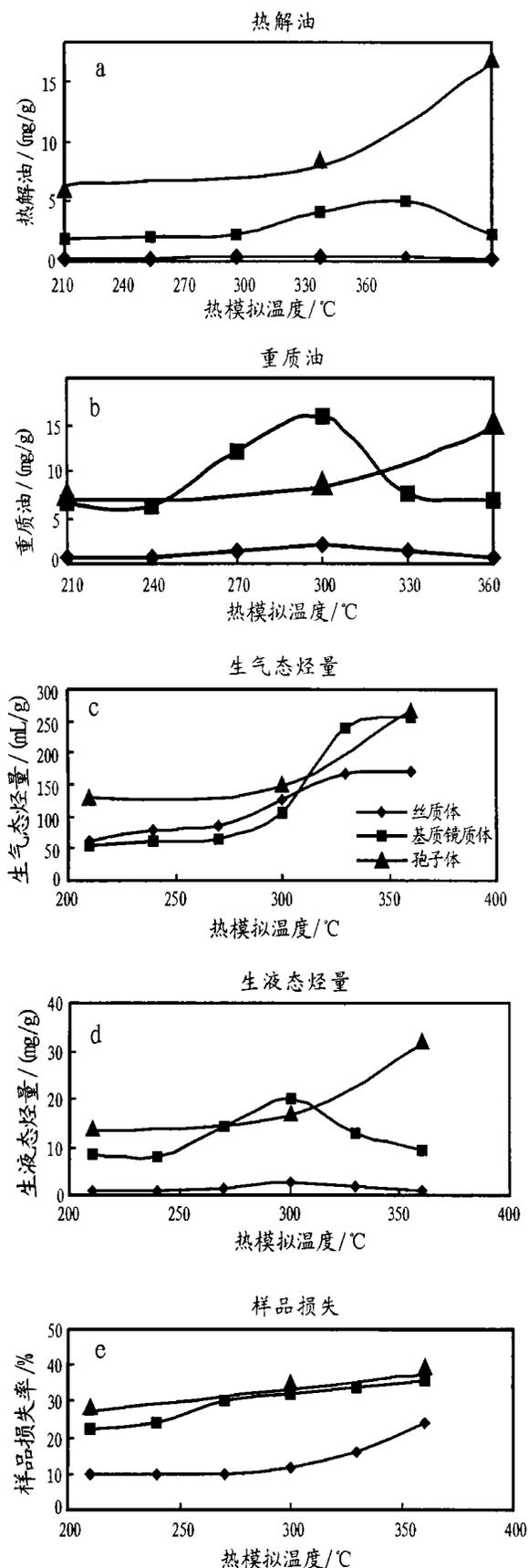


图 2 海拉尔伊敏组显微组分湿式高压釜热模拟热演化图

Fig. 2 Thermal evolution chart of macerals from the Yimin Formation of the Hailar Basin for the thermal simulation experiment with a watered pressure vessel

的, 而且其成油高峰期最晚。

3) 热解气产率从 270℃开始快速增加, 直到终点温度(360℃, R_o 为 1.59%) 仍未逆转。

4) 固体残渣的损失率变化最大, 从 210℃的 28.4%变化至 360℃的 39.5%。

2.3 丝质体的成烃热演化特征

丝质体主要是芳香烃化合物, 不能成为生液态烃母质, 只能在热演化程度较高时生成一定量的气态烃, 这在实验结果中反映得极为明显。如表 2 和图 2 所示, 最大生液态烃量小于 2mg/g, 在 300℃之后才有一定量的气态烃产生, 且产率在 180mL/g 以下。因此, 在评价煤成烃, 尤其是煤成油时, 丝质体的贡献是可以忽略不计的。

3 结论

研究区 J_3-K_1 煤系烃源岩的有机显微组分中以镜质组为主, 含量多数在 80%左右, 其中又以基质镜质体 B 为主; 惰性组以半丝质体为主而次之; 壳质组以孢子体为主而含量较少。根据上述对基质镜质体、孢子体和丝质体所做的湿式高压釜热模拟实验研究可知:

1) 从生烃产率看, 孢子体的主要成烃期在 300~380℃, 最大生液态烃产率为 40mg/g, 是 3 个组分中生烃最好的; 基质镜质体的主要成烃期在 270~330℃, 最大生液态烃产率为 19mg/g; 丝质体的生烃性最差, 最大生液态烃产率不到 2mg/g, 主要是在 300℃之后开始有一定量的气态烃生成。

2) 从组分含量看, 基质镜质体是煤中最为主要的有机组分, 含量一般达到 50%以上, 从而可以弥补其生烃产率较小的缺陷, 其累计液态烃产量要比孢子体高。因此, 研究区内煤中基质镜质体对成烃的贡献是不容忽视的, 而且其成烃能力完全可以成为研究区煤成烃的有机源岩。

3) 这些具有不同生烃性质的有机显微组分不同组合特征直接影响到煤的生烃潜力; 同时, 不同有机显微组分在不同热演化阶段的生烃性质不同, 这又决定了不同成熟度的煤生成的烃类物质组成和数量不同。因此, 根据对研究区内不同有机显微组分生烃性质和组合特征的研究, 可为揭示本研究区油气形成、分布及资源评价提供理论依据。

参考文献:

[1] 大庆油田石油地质志编写组. 中国石油地质志——大庆吉林油田(上册)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993. 627—784.

- [2] 宋 健, 王兆云, 陈洪起. 烃源岩在水介质条件下热模拟实验方法的初步探讨[A]. 石油地质实验技术论文集[C]. 北京: 石油工业出版社, 1997. 191—193.
- [3] 傅家谟, 刘德汉, 盛国英等. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 260—266.
- [4] 张鹏飞, 金奎励, 吴 涛, 等. 吐哈盆地含煤沉积与煤成油[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1997. 201—215.
- [5] 赵长毅, 程克明. 吐哈盆地煤及显微组分生烃模式[J]. 科学通报, 1997, 39(21): 2102—2105.
- [6] 王延斌, 韩德馨, 等. 煤中主要显微组分热解—气相色谱研究[J]. 中国矿业大学学报, 2000, 29(5): 449—453.

THERMAL SIMULATION EXPERIMENT RESEARCH OF SINGLE MACERAL IN COALS WITH A WATERED PRESSURE VESSEL

—AN EXAMPLE OF BROWN COAL IN THE YIMIN FORMATION OF THE HAILAR BASIN

HE Wei-gang, JIN Kui-li, HAO Duo-hu

(*Department of Resource Exploitation Engineering,
China University of Mining Technology, Beijing 100083, China*)

Abstract: In this paper, the thermal simulation experiment with watered pressure vessel was used to study the organic macerals in coals of the Yimin Formation (J₃) of the Hailar Basin. The experiment results showed that desmocollinite was the most important hydrocarbon-generating source material with the main hydrocarbon-generating stage of 270-330 °C as well as the maximum liquid hydrocarbon yield of 19mg/g and gaseous hydrocarbon yield of 256mL/g, the main hydrocarbon-generating stage of sporinite was 300-380 °C with its maximum liquid hydrocarbon yield of 40mg/g and gaseous hydrocarbon yield of 265mL/g, and fusinite yielded hardly liquid hydrocarbon with its maximum liquid hydrocarbon yield below 2mg/g even at 300 °C and its gaseous hydrocarbon yield of 120-160mL/g. Compared with the water-free thermal simulation method, the peak hydrocarbon generation temperature of this method dropped obviously, commonly about 50-100 °C.

Key words: organic maceral; hydrocarbon yield; thermal simulation with watered pressure vessel; coal