



移动阅读

孙健 魏强 晏波,等.煤层吸附气的全解吸过程及组分与碳同位素变化:基于热模拟实验结果[J].煤炭学报, 2018, 43(10): 2848-2856. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2018.0198

SUN Jian ,WEI Qiang ,YAN Bo et al.Desorption process and variation of chemical and carbon isotopic composition of coalbed adsorbed gas based on the results of thermal simulation[J].Journal of China Coal Society ,2018 ,43(10) :2848 -2856. doi: 10.13225/j.cnki.jccs.2018.0198

煤层吸附气的全解吸过程及组分与碳同位素变化: 基于热模拟实验结果

孙 健^{1,2} 魏 强^{1,2} 晏 波¹ 肖贤明³

(1.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 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学 北京 100049; 3.中国地质大学(北京) 能源学院 北京 100083)

摘 要:解吸法是测试煤层含气量、评价煤层气地球化学特征的常用方法,但由于存在一定数量的损失气,使得对煤层气的全解吸过程了解甚少,也难以评估损失气拟合计算的可靠性。利用自主研发的煤层气/页岩气生成与解吸实验装置,对一块煤岩样品($R_o = 0.84\%$)进行了模拟(模拟后样品 $R_o = 1.80\%$)。精确测定了在设定条件下的损失气、解吸气与残留气的数量、成分与甲烷碳同位素,对比研究了 USBM 直线法和多项式回归法对损失气拟合计算的制约条件与可靠性,探讨了煤层气解吸过程中成分与甲烷碳同位素分馏的机理。结果表明:损失时间是影响损失气量估算结果可靠性的关键,当损失时间较短(<0.25 h),USBM 直线法与多项式法估算的均损失气量较接近真实值;相比之下,多项式法的结果更为可靠。样品气体解吸过程存在成分与甲烷碳同位素分馏,表现为:气体干燥系数(C_1/C_{1-3})总体降低,甲烷碳同位素($\delta^{13}C_1$)逐渐变重。样品广泛发育纳米孔隙结构,在气体解吸过程中存在的解吸-扩散-运移分馏是导致气体组分和甲烷碳同位素分馏的重要原因。

关键词:煤层气;模拟实验;损失气量;气体组分;甲烷碳同位素

中图分类号: P618.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2018)10-2848-09

Desorption process and variation of chemical and carbon isotopic composition of coalbed adsorbed gas based on the results of thermal simulation

SUN Jian^{1,2}, WEI Qiang^{1,2}, YAN Bo¹, XIAO Xianming¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The desorption method is commonly used to calculate the coalbed methane gas content and evaluate the geochemical characteristics of coalbed methane. However, the whole desorption process and evaluation of the reliability of lost gas fitting calculation are unable to be assessed due to the gas loss. Based on the apparatus for simulating coalbed/shale gas generation and desorption, a coal sample was used for thermal simulation experiments, and the R_o of the coal sample became from 0.84% to 1.80%. The gas content, chemical and stable carbon isotopic composition of the lost gas, desorbed gas and residual gas under different conditions were calculated accurately. The restricting conditions and reliability of USBM linear fitting and polynomial fitting to calculate lost gas were compared. The mechanism of the fractionation of chemical and stable carbon isotopic composition of the desorbed gas during whole desorption process was dis-

收稿日期: 2018-02-06 修回日期: 2018-06-20 责任编辑: 韩晋平

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDB10040300, XDA14010104); 国家科技重大专项资助项目(2017ZX05008-002-004)

作者简介: 孙 健(1991—),男,山东济宁人,博士研究生。E-mail: sunjiansdkd@163.com

通讯作者: 肖贤明(1962—),男,湖南汉寿人,研究员,博士生导师,博士。Tel: 020-85290176, E-mail: xmxiao@gig.ac.cn

cussed. The results show that the lost time is a key factor to affect the reliability of lost gas fitting results. If the lost time is short (<0.25 h), the average amount of the calculation results of USBM linear fitting and polynomial fitting is close to the actual results, and the calculation result of polynomial fitting is better. The fractionation of chemical and stable carbon isotopic composition of the desorbed gas is found and characterized by the gas drying coefficient declines in total, and the higher methane carbon isotopic composition during whole desorption process. The nano pore structure is extensively developed in the studied samples, and the desorption-diffusion-migration fractionation is the main reason leading to the fractionation of chemical and stable carbon isotopic composition of the desorbed gas.

Key words: coalbed methane; thermal simulation experiments; lost gas content; gas component; methane carbon isotopic composition

煤层气主要以吸附态 (85%~95%) 赋存, 并以甲烷为主要成分^[1]。煤层的含气量是评价煤层气开发潜力的最基本参数^[2-3], 目前一般采用 USBM (美国矿业局) 提出的解吸法获得^[4-7]。解吸法测得的含气量由损失气、自然解吸气和残余气 3 部分组成, 其中损失气为提钻与地面暴露过程中从样品中散失的气体数量, 无法直接测定, 而是通过自然解吸数据拟合计算获得。USBM 法, 也称为直线法, 其计算损失气的基本原理是: 假设煤样在解吸初期的累计解吸气量与时间的平方根成正比, 利用直线回归方程计算损失气量。该方法在生产中得到广泛应用, 取得了一定的应用效果, 同时也揭示了一些明显问题。如: 损失时间的确定、回归过程中测量点的选取、煤岩结构特征、煤的变质程度等因素都会影响计算结果^[8-13]。多项式回归是计算损失气量的另一种较常用的方法^[14-15]。有研究表明, 当损失时间较长时, 多项式回归比直线回归的结果更加接近真实值^[10, 14]。此外, 由于页岩气的勘探与开发, 近年来还发展了一些新的方法计算煤层与页岩的损失气^[16-18], 如: Smith-Williams 法^[16]、下降曲线法^[17]、Amoco 法^[18]等。由于不同的方法依据的原理不同, 拟合得到的损失气也存在明显的差别^[19-21]。目前尚缺乏确切的损失气数据来验证这些方法的使用条件与可靠性。

煤层气在解吸过程中组分与碳同位素的变化是

另一关注的重点。如: DARIUSZ 等^[22]对美国 Illinois 盆地的煤样进行解吸后发现, 甲烷碳同位素值 3 个月后增重约 2%; 段利江等^[23]对沁水盆地和准噶尔盆地煤样的现场解吸实验, 同样发现解吸过程中所取气样的甲烷碳同位素总体上随时间逐渐变重。然而, 目前的工作同样缺乏包括损失气在内的全解吸过程甲烷碳同位素分馏、特别是气体组成变化的相关研究。

笔者利用中国科学院广州地球化学研究所自主研发的煤层气/页岩气生成与解吸的模拟实验装置, 通过对一块低成熟度煤岩样品的热模拟实验, 获得了包括损失气、自然解吸气、残余气数量的全解吸数据, 并对这 3 类气进行了成分与甲烷碳同位素测试, 研究了直线法与多项式回归法应用于损失气拟合计算的适应性, 探讨了解吸过程中的气体成分变化规律与甲烷碳同位素分馏的机理。

1 样品与实验

1.1 样品

实验煤样取自河南平顶山煤矿平六矿二叠系煤层。煤样实测镜质组反射率 (R_o) 为 0.84%, TOC 含量为 62.64%, Rock-Eval 分析的氢指数 (HI) 为 299 mg/g TOC 含量。煤样矿物以高岭石为主, 含量 75.6%, 其次是石英与方解石, 含量分别为 15.6% 与 8.7%。样品基础地球化学分析数据见表 1。

表 1 研究煤岩样品的基本地球化学特征

Table 1 Basic geochemical characteristics of the studied coal samples

样品	TOC 含量 / %	R_o / %	T_{max} / °C	Rock-Eval 分析			矿物组成 / %				
				S_1 含量 / (mg · g ⁻¹)	S_2 含量 / (mg · g ⁻¹)	HI / (mg · g ⁻¹)	石英	高岭石	伊利石	方解石	黄铁矿
煤样	62.64	0.84	449	8.56	165	299	15.6	75.6	0	8.7	0

为保存煤样原始结构特征, 将模拟实验煤样加工成直径约为 1.6 cm、长度约 13 cm 的煤岩小柱状。样品干燥后质量为 39.87 g。

1.2 实验仪器与方法

热模拟实验所用仪器为中国科学院广州地球化学研究所自主研发的煤层气/页岩气生成、保存与解

吸模拟装置。该仪器主要由高温高压热模拟端元、解吸气收集与计量端元、控制系统 3 部分组成(图 1)。热模拟端元由高温高压反应釜体以及温度传感器和高压传感器(测压范围为 0~130 MPa,精度为 0.5% F.S)组成。其中,高温高压反应釜体为圆柱状(直径 2 cm,高度 20 cm),采用锥形堵头和油压机挤压的方法完成硬密封,釜体外配备有耐火材料镶嵌电热丝的加热夹套,用以加热釜体、模拟煤层气的生成。热模拟过程的温度与气体压力分别通过温度传感器和高压传感器实时读取。解吸气收集与计量端元主要由 16 个体积约 130 mL 的解吸罐和高精度的低压传感器(测压范围为 -0.1~0.2 MPa,精度为 0.1% F.S)组成,通过控制系统可每间隔 5 s 记录一次压力数据。每个解吸罐均配备有取样接口,用于收集气体,进行气体成分和碳同位素测试。

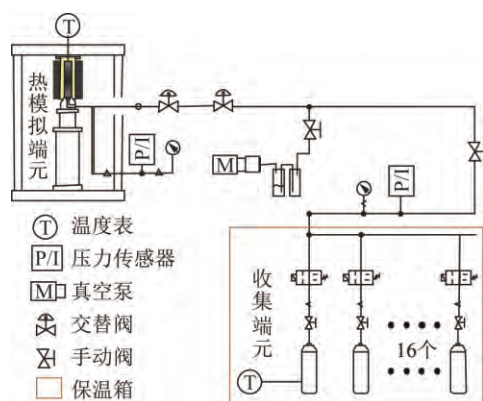


图 1 煤层气/页岩气生成与解吸模拟装置原理

Fig. 1 A schematic diagram of the apparatus to simulate coalbed/shale gas generation and desorption

模拟实验按如下步骤依次进行:

(1) 样品准备。将烘干的小柱状煤岩置于反应釜底部并密封;对整个体系进行抽真空 10 h,并对体系的气密性进行检测。

(2) 样品生气模拟。关闭连接于反应釜与解吸罐间的阀门,将煤样快速加热(大约 3 h)至 480 °C,恒温 24 h,温度传感器和高压传感器实时记录反应釜的温度、压力。

(3) 样品气体吸附模拟。通过自然降温,将反应釜的温度降至 100 °C,保持 6 h,使体系内的煤岩样品达到气体的吸附-解吸平衡(高压传感器的读数基本不再变化)。

(4) 样品损失气模拟。反应釜的温度保持 100 °C,打开连接于反应釜与解吸罐间的阀门,将生成的气体快速释放于解吸罐中(解吸罐提前加热至 50 °C),直至整个连通体系的压力降至大气压(罐子的数量视吸附平衡时体系压力而定)。降压过程中

从样品中释放至外部自由空间的气体即为损失气。

(5) 样品的自然解吸模拟。当体系的压力降至大气压后,为样品的自然解吸阶段。另启一个气罐用于自然解吸,低压传感器记录气罐压力的变化,当压力无明显变化后,认为自然解吸过程结束。

(6) 样品残余气测试。采取升温的方式获取残余气。方法如下:关闭自然解吸时的解吸罐,将反应釜的温度从 100 °C 快速升温,每提高 50 °C,累积解吸 2 h,直至升温到基本上无解吸气(体系的压力没有增加)。另启一个气罐用于收集此阶段解吸气,此加热阶段获得的解吸气即为残余气。

1.3 样品气量计算方法

根据体系中反应釜中的自由体积、外部管道的体积、解吸罐的体积以及温度、压力(传感器读数),可实现损失气量、自然解吸气量及残余气量的精确计算。

(1) 损失气量。降压前后,体系压力分别为 P_1 与 P_2 ,自由空间体积分别为 V_1 与 V_2 ,体系温度分别为 T_1 与 T_2 ,由 PVT 方程计算降压前后自由空间的气量分别为 N_1 和 N_2 ,则 $(N_2 - N_1)$ 即为损失气量,其中,

$$N_1 = 22\,400 P_1 V_1 / RT_1 \text{ (mL)} \quad (1)$$

$$N_2 = 22\,400 P_2 V_2 / RT_2 \text{ (mL)} \quad (2)$$

(2) 自然解吸气量。自然解吸过程中,根据所选气罐、反应釜及管道等自由空间的体积 V_3 、体系温度分别为 T_3 以及低压传感器的读数 P_x ,由 PVT 方程可计算出实时的解吸气量 N_x :

$$N_x = 22\,400 P_x V_3 / RT_3 \text{ (mL)} \quad (3)$$

(3) 残余气量。根据自然解吸平衡时的温度 T_4 、压力 P_4 、自由空间体积 V ,以及每次加热后体系的温度 T_{nx} 、压力 P_{nx} 、自由空间体积 V ,同样由 PVT 方程可计算出加热前后气量分别为 N_4 、 N_{nx} ,则 $(N_{nx} - N_4)$ 为每次加热后获得的解吸气量,当 N_{nx} 不再增加,此时获得的解吸气量即为样品的残余气量,其中,

$$N_4 = 22\,400 P_4 V / RT_4 \text{ (mL)} \quad (4)$$

$$N_{nx} = 22\,400 P_{nx} V / RT_{nx} \text{ (mL)} \quad (5)$$

1.4 分析测试

1.4.1 气体成分与碳同位素分析

气体组分分析仪器为 HP 7890 II 型色谱仪,采用外标法定量。主要条件:Poraplot Q 型色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为氦气;升温程序:初始温度 60 °C,恒温 3 min,以 25 °C/min 的速率升至 190 °C,恒温 3 min。

气体甲烷碳同位素分析仪器为 Delta plus XL GC-IRMS 同位素质谱仪。主要条件为:Poraplot Q 型色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),氦气为载

气 柱头压力为 58.6 kPa; 升温程序: 初始温度 50 °C , 恒温 3 min , 以 4 °C/min 的速率升至 150 °C , 恒温 8 min。每个样品点测试 3 次, 误差 ≤ ± 0.3 ‰ (PDB) , 取其平均值作为甲烷碳同位素值。

1.4.2 低压 N₂ 和 CO₂ 吸附实验

使用仪器为 Micromeritics 公司生产 ASAP2020 全自动比表面分析仪。样品研磨至 40~60 目 (425~250 μm) , 在 110 °C 真空烘箱干燥 12 h , 脱去其中的水分和挥发性物质。称取约 1 g 样品放置于样品室 , 在 383.15 K 条件下真空 (<10 mm Hg) 脱气 10 h。N₂ 吸附实验的设定压力 (P/P₀) 范围为 0.001~0.995 , 温度 <77.4 K (液氮条件) 。CO₂ 低压吸附实验的设定压力 (P/P₀) 范围为 0.000 1~0.03 , 温度为 273.15 K (冰水混合物条件) 。

2 实验结果与讨论

2.1 样品全解吸气量

加热模拟后的煤岩样品 (480 °C , 恒温 24 h) 实测 R₀ 为 1.8% , 达到瘦煤阶段。在样品生气与吸附气模拟阶段 , 体系的温度与压力随时间的变化如图 2 所示。在生气模拟阶段 , 体系的压力为 8.1 MPa。在吸附气模拟阶段 , 当吸附达到平衡后 , 体系的压力 P₁ = 3.2 MPa、自由空间体积 V₁ = 38.6 mL、温度 T₁ = 373 K。在降压解吸阶段 (0.02 h) , 体系的压力 P₂ = 0.156 MPa、自由空间体积 V₂ = 697 mL、温度 T₂ = 323 K。据式 (1) (2) 计算出该样品降压前自由空间气量 N₁ = 892.2 mL (22.4 m³/t) , 降压后自由空间气量 N₂ = 907 mL (22.78 m³/t) , 则损失气量 (N₂-N₁) 约为 15 mL (0.38 m³/t) 。

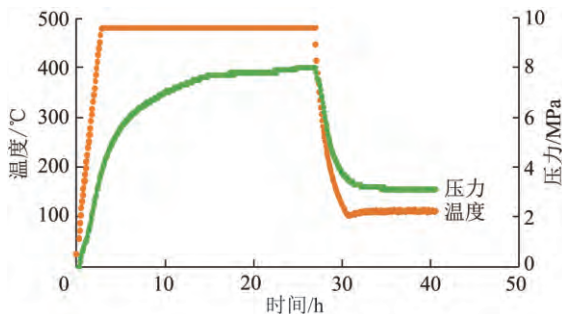


图 2 样品生气模拟与吸附-解吸平衡阶段体系的温度与压力变化

Fig. 2 Variations of temperature and pressure of the system during gas generation stage and gas absorption-desorption balance stage of the studied sample

自然解吸过程中压力随时间的变化如图 3 所示。选取时间点 (共 14 个点) 所计算的解吸气量见表 2。自然解吸时间共 9.5 h , 自然解吸总气量为

19.5 mL (0.49 m³/t) 。根据本文残余气量测试方法 , 样品升温至 250 °C 后 (累计 6 h) , 无更多解吸气。因此 , 升温至 200 °C (累计 4 h) 获得的解吸气量即是样品的残余气量 , 为 2.5 mL (0.06 m³/t) (表 2) 。

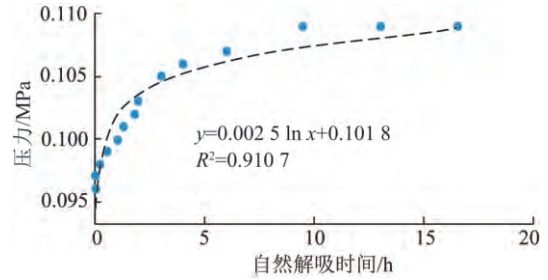


图 3 样品自然解吸阶段体系压力随时间的变化

Fig. 3 Variations of pressure of the system during gas natural desorption stage of the studied sample

表 2 样品全解吸气量数据

Table 2 Gas content data of the studied sample during whole desorption process

解吸阶段	各阶段解吸时间/h	各阶段解吸气量/mL	3 阶段累计解吸时间/h	3 阶段累计解吸气量/mL
降压解吸 (损失气)	0.02	15.0	0.02	15.0
	0.05	1.5	0.07	16.5
	0.25	3.0	0.27	18.0
	0.50	4.5	0.52	19.5
	1.00	6.0	1.02	21.0
	1.30	7.5	1.32	22.5
	1.80	9.0	1.82	24.0
	自然解吸 (解吸气)	2.00	10.5	2.02
2.50		12.0	2.52	27.0
3.00		13.5	3.02	28.5
4.00		15.0	4.02	30.0
6.00		16.5	6.02	31.5
9.50		19.5	9.52	34.5
13.00		19.5	13.02	34.5
16.50		19.5	16.52	34.5
加热解吸 (残余气)	2.00	0.8	18.52	35.3
加热解吸 (残余气)	4.00	2.5	22.52	37.0
加热解吸 (残余气)	6.00	2.5	22.52	37.0

图 4 为样品的全解吸曲线 , 由图 4 可以看出 , 样品虽然损失时间很短 , 但是损失气量却很高 , 约占总解吸气量的 40%。自然解吸阶段则表现先快后慢的特点: 前 4 h 的解吸气量约占自然解吸气的 77%; 在 9.5 h 后 , 基本上没有解吸气 , 累积解吸气量几乎成一条直线。

对于残余气测试 , 工业上通常参照美国天然气研究所推荐的方法^[24] , 将自然解吸后的煤样进行破碎处理后再解吸获得。过程不仅非常繁琐 , 而且存在部

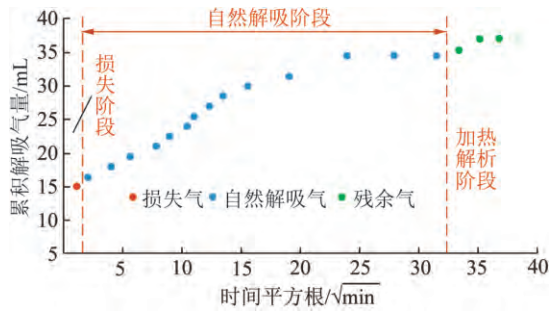


图4 累积解吸气量 (mL) 与解吸时间的关系

Fig. 4 Relationship between the cumulative gas desorption content and desorption time

分气体的损失。近年来,采用升温的方法获取页岩的残余气,开始了实际应用,并取得了满意的效果^[25-26]。本次研究利用升温的方式获取煤样的残余气,在整个过程中,体系密闭,煤样解吸出的气体没有任何损失。从实验结果来看,加热到 200 °C,并可将煤样中的残余气完全解吸。

2.2 损失气的拟合

为对比不同的拟合方法估算损失气量的可靠性,本文选取两种常用的方法(USBM 直线回归和多项式回归)对样品的自然解吸数据进行拟合,计算损失气量,并与根据全解吸数据计算的损失气量进行对比。根据 USBM 方法,一般利用自然解吸前 4 h 的数

据进行拟合估算损失气量^[27]。为考察损失时间与解吸数据的选取对拟合结果的影响,结合本次实验气体解吸规律,本文设定损失时间分别为 0.25、0.5、1 h,采用自然解吸前 2 h 和 4 h 数据(以选取的损失时间为基点)估算样品的损失气量。

根据本次实验气体全解吸规律(图 4,表 2),当损失时间分别为 0.25、0.5 与 1 h 时,实际损失气量分别为 18.0、19.5、21.0 mL。根据拟合计算结果(图 5~7),当损失时间较短、同时选取的自然解吸数据时间段较短时,拟合结果较接近实际的损失气量;两种拟合方法相比,多项式回归估算的损失气量比 USBM 直线回归具有较大的可靠性。如:当损失时间为 1 h 时(图 5),无论拟合时间长短,采用何种拟合方法,估算的损失气量均明显低于实际损失气量;当损失时间为 0.5 h、采用前 2 h 数据拟合(图 6),USBM 直线回归和多项式回归所估算的损失气量分别为 12.8 mL 与 18.8 mL(实际损失气量为 19.5 mL);当损失时间为 0.25 h、采用前 2 h 数据拟合(图 7),USBM 直线回归和多项式回归法所估算的损失气量分别为 13.9 mL 与 17.3 mL(实际损失气量为 18 mL)。因此,当损失时间为 0.25 h,选取自然解吸前 2 h 的数据,且利用多项式回归时所估算的损失气量与实际损失气量更为吻合。

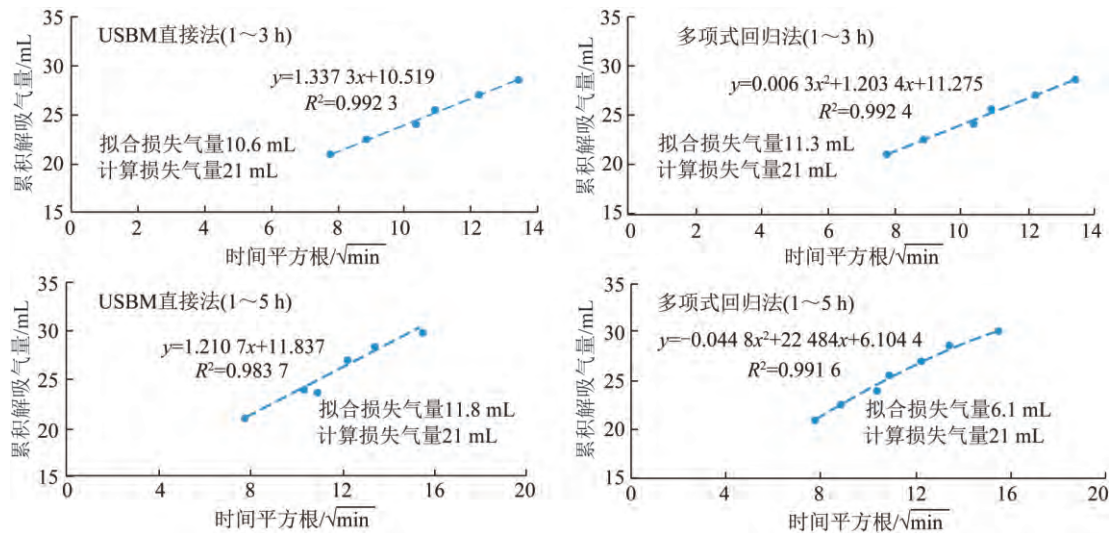


图5 USBM 直线回归和多项式回归法拟合计算样品的损失气量(损失时间 1 h)

Fig. 5 USBM linear fitting and polynomial fitting to calculate lost gas of the studied sample(lost time is 1 h)

关于 USBM 法估算的损失气量低于实际损失气量的原因,有文献作过一些有意义的讨论^[6-7,14]。张群等^[6]认为,USBM 直线回归方程过分简化了解吸过程,不能完全描述煤样的解吸规律。范章群等^[7]也指出,USBM 方法利用常压自然解吸阶段的低解吸速率估算损失阶段高解吸速率的损失气含量,其结果必

然偏低很多。周胜国^[14]通过不同拟合方法的对比也发现,当损失时间较长时,采用多项式回归求取的损失气量比较接近真实值,但当损失时间很长时,求得值同样偏低,与本次实验的结果相似。因此,要建立更为科学的煤岩样品气体解吸数学模型,还有待深入研究解吸机理与约束条件。根据本文结果,在实际应

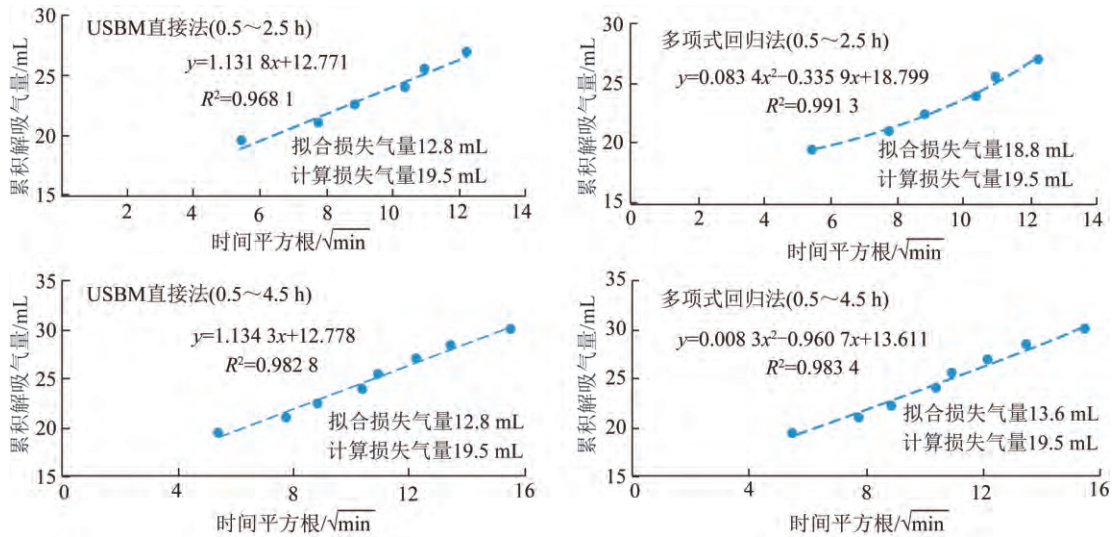


图 6 USBM 直线回归和多项式回归法拟合计算样品的损失气量(损失时间 0.5 h)

Fig. 6 USBM linear fitting and polynomial fitting to calculate lost gas of the studied sample(lost time is 0.5 h)

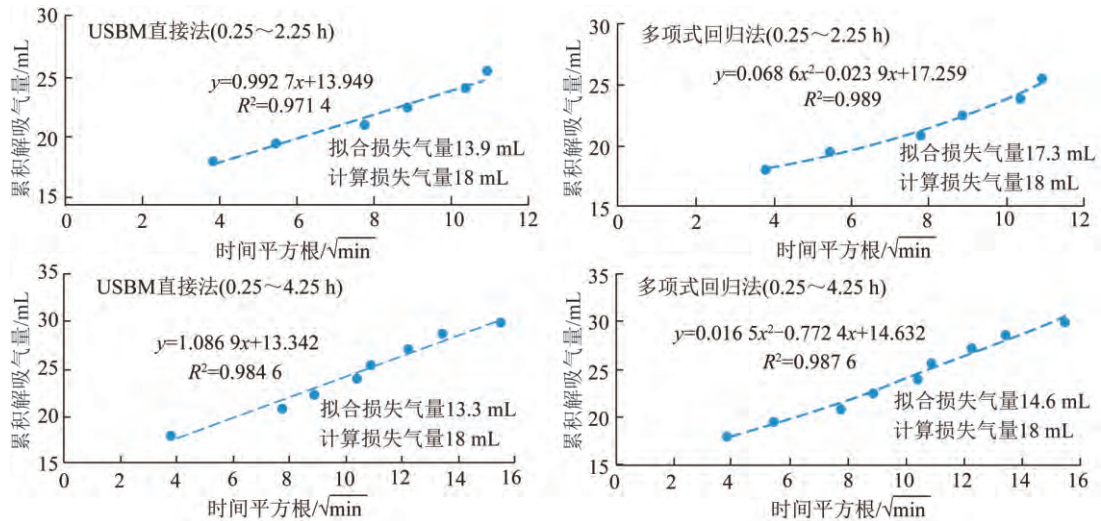


图 7 USBM 直线回归和多项式回归法拟合计算样品的损失气量(损失时间 0.25 h)

Fig. 7 USBM linear fitting and polynomial fitting to calculate lost gas of the studied sample(lost time is 0.25 h)

用中,应尽可能缩短损失时间,取自然解吸前 2 h 数据,采用多项式拟合方法,这样可获得相对可靠的煤层损失气量数据。

2.3 气体组分与同位素特征

煤岩样品解吸结束后,对每个解吸罐中的气体取样进行组分与甲烷碳同位素分析(表 3)。3 个阶段获得的气体样品组成相似。以烃类为主,含量 81.60%~93.63%。非烃气体主要是 CO₂,含量 6.37%~18.40%。3 个阶段烃类组分方面的差别,主要体现在干燥系数(C₁/C₁₋₃)略有不同,有随解吸时间逐渐降低的趋势。损失气的干燥系数(C₁/C₁₋₃)为 0.80,自然解吸气的干燥系数(C₁/C₁₋₃)平均值约 0.79,残余气干燥系数(C₁/C₁₋₃)为 0.72(表 3)。

煤样的全解吸过程中,气体的甲烷碳同位素

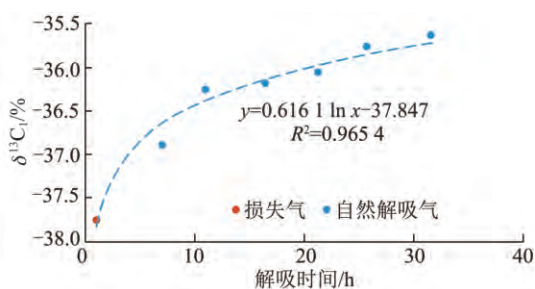
值($\delta^{13}C_1$)表现出随解吸时间逐渐变重的趋势:损失气为-37.76‰,自然解吸气为-36.13‰(均值),残余气为-34.96‰(表 3,图 8)。残余气与损失气的甲烷碳同位素值之差为 2.8‰,自然解吸过程甲烷碳同位素分馏值($\Delta\delta^{13}C_1$)为 1.3‰。

上述结果表明,与地质样品相似,本文热模拟煤岩样品吸附气在解吸过程中同样存在成分与碳同位素分馏。根据前人对煤层气分馏机理的解释^[22-28-33],认为解吸—扩散—运移分馏作用是导致煤岩样品吸附气在解吸过程中发生成分与碳同位素分馏的主要原因,如:苏现波等^[31]认为:¹³CH₄在煤孔隙表面的吸附势与吸附空间普遍大于¹²CH₄,煤对¹³CH₄具有优先吸附、滞后解吸的特点。DARIUSZ 等^[22]也指出,在气体解吸—扩散过程中,由于¹²CH₄

表 3 不同解吸时间的气量、组分和甲烷碳同位素组成

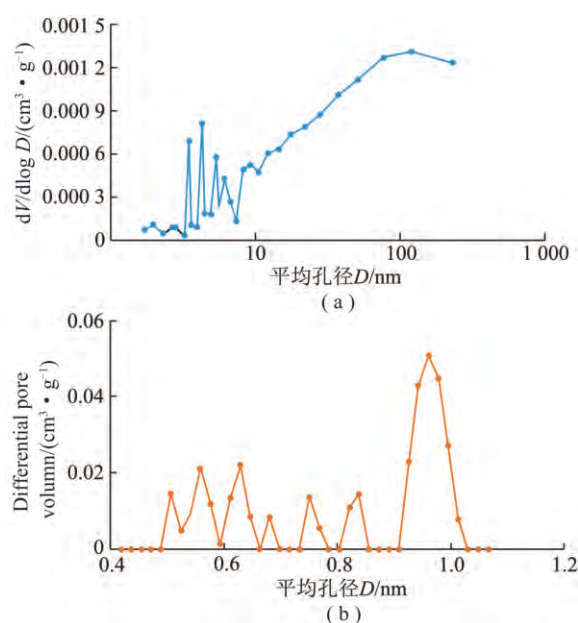
Table 3 Gas content, chemical and carbon isotopic composition of desorbed gas during desorption time

解吸阶段	解吸时间/h	组分含量/%			干燥系数 C_1/C_{1-3}	甲烷碳同位素值/ ‰ $\delta^{13}C_1$
		C_1	C_2	C_3		
降压解吸	0.02	75.09	13.48	5.06	0.80	-37.76
	0.83	64.93	13.08	6.73	0.77	-36.90
	2.00	63.99	11.75	5.54	0.79	-36.25
自然解吸	4.50	65.63	11.15	4.81	0.80	-36.16
	7.50	68.22	11.35	4.60	0.81	-36.06
	11.00	69.67	11.94	4.68	0.81	-35.76
	16.50	69.32	12.58	5.22	0.80	-35.63
	22.50	65.87	18.36	6.69	0.72	-34.96

图 8 样品解吸气 $\delta^{13}C_1$ 与解吸时间关系Fig. 8 Relationship between desorbed gas $\delta^{13}C_1$ and desorption time of the studied sample

和 $^{13}CH_4$ 质量和极性有差异, 扩散时所受地层层层效应的影响也不相同, 导致 $^{12}CH_4$ 的扩散速度比 $^{13}CH_4$ 的大, 使得 $^{12}CH_4$ 优先变成游离气解吸出来。另外, 甲烷的吸附能力相对乙烷等重烃气体较弱^[30-32], 甲烷的有效扩散系数大于重烃气体^[25], 甲烷在煤层中会优先解吸。因此, 在煤层气的全解吸过程中, 会逐渐富集 $^{13}C_1$ 及乙烷等重烃气体, 使得解吸气的 $\delta^{13}C_1$ 逐渐变重, 同时干燥系数有逐渐降低的趋势。

煤层气的成分与碳同位素的分馏程度与煤的纳米孔隙结构特征相关^[23]。本文热模拟后的煤岩样品不仅含有丰富的微孔和介孔, 同时还含有大量宏孔(图 9)。N₂ 吸附 BJH 比表面积与介孔孔容分别为 0.3302 m²/g 与 0.0023 cm³/g, 平均孔径 27.3 nm, 孔隙分布图在 3~10 nm 存在明显的峰值 4.26 nm。CO₂ 吸附 DFT 微孔孔容与比表面积分别为 0.00123 cm³/g 与 36.34 m²/g。李子文等^[34] 利用 N₂ 和 CO₂ 的低压吸附实验, 研究了平顶山煤田平煤四矿烟煤样品 (R_0 值为 1.83%) 的孔隙结构, 所得相关参数(比表面积、孔容与孔径分布)与本文热模拟后的煤样具有很好的可比性。这表明本文热模拟样品可代表地质样品, 其具有一定的吸附性能, 同时孔隙具有较好的连通性, 有利于气体的扩散与解吸。

图 9 样品 N₂ 吸附 (a) 与 CO₂ 吸附 (b) 孔隙大小分布Fig. 9 Pore size distribution (PSDs) obtained from low-pressure N₂ (a) and CO₂ (b) adsorption isotherms of the studied sample

与文献报道的地质样品^[23]相比, 本文煤岩样品的碳同位素分馏程度较低。根据前人的研究, 煤的孔隙结构特征、温度、压力等与煤层气的解吸过程息息相关^[35], 煤的成熟度越高, 微孔的相对丰度越高^[36-37], 分馏效果会越显著。本文热模拟实验过程中, 体系的压力较低, 热模拟后的样品含有较多的宏孔和较大的介孔(图 9(a)), 加之解吸过程在较高的温度(100 °C)下进行, 这可能是导致其成分与同位素分馏程度较低的原因。

在残余气解吸阶段, 由于进一步提高了解吸温度, 分子能量增高, 未解吸出的吸附气继续得以解吸, 使得 $\delta^{13}C_1$ 明显变重; 同时, 吸附的乙烷与丙烷大量被解吸出来, 导致干燥系数明显降低。

应当指出, 虽然笔者模拟了煤岩样品在实验条件

下的全解吸过程,但解吸压力偏低,解吸温度较高,与地质条件不相匹配,导致样品的含气量及解吸气量较低。下一步工作将调整实验方案,提高生气模拟温度,降低煤样的解吸温度,以便更好的模拟地质条件下的全解吸过程与气体组成与甲烷同位素分馏规律。

3 结 论

(1) 采用自主研发的煤层气/页岩气生成、保存与解吸的装置,获取了研究煤岩样品在 100 °C 与 3.2 MPa 条件下的全解吸数据,其损失气量、自然解吸气量及残余气量分别为 0.38、0.49 与 0.06 m³/t。

(2) 采用 USBM 直线法与多项式法,通过对不同约束条件(损失时间与解吸数据)损失气的拟合估算结果表明,当损失时间 < 0.25 h,计算结果较接近真实的损失气量,多项式回归较 USBM 直线回归所获得的损失气量更为可靠。

(3) 样品所含气体在整个解吸过程中存在成分与甲烷碳同位素分馏,表现为:气体干燥系数(C_1/C_{1-3})逐渐降低;甲烷碳同位素($\delta^{13}C_1$)逐渐变重,总分馏值达 2.8‰,其中自然解吸阶段的分馏值为 1.3‰。

(4) 热模拟后煤岩样品广泛发育微孔、介孔与宏孔,在气体解吸过程中存在的解吸-扩散-运移过程是导致气体组分和碳同位素分馏的重要原因。

致谢 河南理工大学苏现波教授在样品采集方面提供了帮助,中国科学院广州地球化学研究所刘德汉研究员在样品 R_0 测试方面进行了指导和帮助,在此一并表示感谢!

参考文献 (References):

- [1] WEI Chongtao, QIN Yong, WANG GEOFF G X, et al. Numerical simulation of coalbed methane generation, dissipation and retention in SE edge of Ordos Basin, China [J]. *International Journal of Coal Geology* 2010, 82, 147-159.
- [2] 黄平, 孟召平, 陈慧诚, 等. 西山区块煤储层含气性及甲烷碳同位素分布特征[J]. *煤田地质与勘探* 2017(1): 75-79.
HUANG Ping, MENG Zhaoping, CHEN Huicheng, et al. Distribution characteristic of gas content of coal reservoir and its methane carbon isotope in the Xishan block [J]. *Coal Geology & Exploration* 2017, 45(1): 75-79.
- [3] 孟召平, 田永东, 李国富. 煤层气开发地质学理论与方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [4] ULERY J P, HYMAN D M. The modified direct method of gas content determination: application and results [A]. *Proceedings of the 1991 coalbed methane symposium* [C]. Tuscaloosa: 1991: 489-500.
- [5] MCLENNAN J D, SCHAFER P S, PRATT T J. A guide to determi-

- ning coalbed gas content [R]. Chicago: Gas Research Institute Report, 1995.
- [6] 张群, 范章群. 煤层气损失气含量模拟试验及结果分析 [J]. *煤炭学报* 2009, 34(12): 1649-1654.
ZHANG Qun, FAN Zhangqun. Simulation experiment and result analysis on lost gas content of coalbed methane [J]. *Journal China Coal Society* 2009, 34(12): 1649-1654.
- [7] 范章群, 张群, 卢相臣, 等. 煤层气损失气含量及其影响因素分析 [J]. *煤炭科学技术* 2010, 38(3): 104-108.
FAN Zhangqun, ZHANG Qun, LU Xiangchen, et al. Analysis on gas lost content of coalbed methane and influenced factors [J]. *Coal Science and Technology* 2010, 38(3): 104-108.
- [8] 杨兆彪, 秦勇, 王兆丰, 等. 钻井液条件下煤芯煤层气解吸扩散行为及其影响 [J]. *中国矿业大学学报* 2009, 38(5): 22-26.
YANG Zhaobiao, QIN Yong, WANG Zhaofeng, et al. Behaviors and influencing of actors of desorption-diffusion of methane from coal core under drilling fluid medium [J]. *Journal of China University of Mining & Technology* 2009, 38(5): 22-26.
- [9] 曾社教, 马东民, 王鹏刚. 温度变化对煤层气解吸效果的影响 [J]. *西安科技大学学报* 2009, 29(4): 449-453.
ZENG Shejiao, MA Dongmin, WANG Penggang, et al. Effect of temperature changing on desorption of coalbed methane [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology* 2009, 29(4): 449-453.
- [10] 邓泽, 刘洪林, 康永尚. 煤层气含气量测试中损失气量的估算方法 [J]. *天然气工业* 2008, 28(3): 85-86.
DENG Ze, LIU Honglin, KANG Yongshang. Estimation methods of lost gas in coalbed gas content testing [J]. *Natural Gas Industry*, 2008, 28(3): 85-86.
- [11] 王保玉. 对煤的最大含气量问题的讨论 [J]. *西安科技大学学报* 2008, 28(4): 674-679.
WANG Baoyu. A study on max methane content in coal [J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology* 2008, 28(4): 674-679.
- [12] 连承波, 赵永军, 李汉林, 等. 煤层含气量的主控因素及定量预测 [J]. *煤炭学报* 2005, 30(6): 726-729.
LIAN Chengbo, ZHAO Yongjun, LI Hanlin, et al. Main controlling factors analysis and prediction of coalbed gas content [J]. *Journal China Coal Society* 2005, 30(6): 726-729.
- [13] HIDDENBRAND A, KROOSS B M, BUSCH A, et al. Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history—a case study from the Campine Basin, NE Belgium [J]. *Coal Geology* 2006, 66: 179-203.
- [14] 周胜国. 煤层含气量模拟试验方法及应用 [J]. *煤田地质与勘探* 2002, 30(5): 25-28.
ZHOU Shengguo. Method and application of simulation experiment for coalbed gas content [J]. *Coal Geology and Exploration*, 2002, 30(5): 25-28.
- [15] 唐颖, 张金川, 刘珠江, 等. 解吸法测量页岩含气量及其方法的改进 [J]. *天然气工业* 2011, 31(10): 108-112.
TANG Ying, ZHANG Jinchuan, LIU Zhujiang, et al. Use and improvement of the desorption method in shale gas content tests [J]. *Natural Gas Industry* 2011, 31(10): 108-112.

- [16] SMITH D ,WILLIAMS F.New technique for determining the methane content of coal [A].Proceeding of Intersociety Energy Conversion Engineering Conference.(United States) [C].Univ of NM ,Albuquerque ,1981.
- [17] MCCULLOCH C M ,LEVINE J R ,KISSELL F N ,et al. Measuring the methane content of bituminous coalbeds [R].US Bureau of Mines Report of Investigations ,RI8043 ,1975.
- [18] YEE D ,SEIDLE J P ,HANSON W B.Gas sorption on coal and measurement of gas content [J]. Hydrocarbons from Coal AAPG Studies in Geology ,1993 ,38: 203-218.
- [19] 郭淑敏.煤样逸散气量的求取方法[J].焦作工学院学报 ,1999 ,18(2) : 8-13.
GUO Shumin.Methods of lost gas calculation of coal sample [J]. Journal of Jiaozuo Institute of Technology ,1999 ,18(2) : 8-13.
- [20] CHASE R.Comparison of methods used for determining the natural gas content of coalbeds from exploratory cores [R].US Department of Petroleum Engineering.MET/CR-79/18 ,1979.
- [21] 徐成法 ,周胜国 ,郭淑敏.煤层含气量测定力法探讨[J].河南理工大学学报:自然科学版 ,2005 ,24(2) : 106-108.
XU Chengfa ,ZHOU Shengguo ,GUO Shumin.Study on the measurement method of coalbed gas contents [J].Journal of Henan Polytechnic University: Natural Science ,2005 ,24(2) : 106-108.
- [22] DARIUSZ S ,ARNDT S ,MARIA M.Carbon isotopic fractionation of CH₄ and CO₂ during canister desorption of coal [J].Organic Geochemistry ,2006 ,37: 152-164.
- [23] 段利江 ,唐书恒 ,刘洪林 ,等.晋城和昌吉地区煤层甲烷碳同位素分馏特征对比分析[J].中国矿业大学学报 ,2008 ,37(5) : 715-718.
DUAN Lijiang ,TANG Shuheng ,LIU Honglin ,LI Guizhong ,et al. Contrast analysis on carbon isotope fractionation of coalbed methane in Jincheng Area and Changji Area [J].Journal of China University of Mining & Technology ,2008 ,37(5) : 715-718.
- [24] 张群 ,杨锡禄.煤中残余气含量及其影响因素[J].煤田地质与勘探 ,1999 ,27(5) : 26-29.
ZHANG Qun ,YANG Xilu.Residual gas in coals and control factors [J].Coal Geology & Exploration ,1999 ,27(5) : 26-29.
- [25] 孟强 ,王晓锋 ,王香增 ,等.页岩气解吸过程中烷烃碳同位素组成变化及其地质意义——以鄂尔多斯盆地伊陕斜坡东南部长7页岩为例[J].天然气地球科学 ,2015 ,26(2) : 333-340.
MENG Qiang ,WANG Xiaofeng ,WANG Xiangzeng ,et al. Variation of carbon isotopic composition of alkanes during the shale gas desorption process and its geological significance: A case study of Chang7 shale of Yanchang Formation in Yishan Slope southeast of Ordos Basin [J].Natural Gas Geoscience ,2015 ,26(2) : 333-340.
- [26] 秦华 ,范小军 ,刘明 ,等.焦石坝地区龙马溪组页岩解吸气地球化学特征及地质意义[J].石油学报 ,2016 ,37(7) : 846-854.
QIN Hua ,FAN Xiaojun ,LIU Ming ,et al. Geochemical characteristics and geological significance of desorbed shale gas in Longmaxi Formation Jiaoshiba area [J].Acta Petrolei Sinica ,2016 ,37(7) : 846-854.
- [27] 李玉喜 ,乔德武 ,姜文利 ,等.页岩气含气量和页岩气地质评价综述[J].地质通报 ,2011 ,30(2) : 308-317.
LI Yuxi ,QIAO Dewu ,JIANG Wenli ,et al. Gas content of gas-bearing shale and its geological evaluation summary [J].Geological Bulletin of China ,2011 ,30(2) : 308-317.
- [28] 李五忠 ,雍洪 ,李贵中.煤层气甲烷碳同位素的特征及分馏效应[J].天然气工业 ,2010 ,30(11) : 14-16.
LI Wuzhong ,YONG Hong ,LI Guizhong. Features and fractionation effect of methane isotope in coalbed methane gas [J].Natural Gas Industry ,2010 ,30(11) : 14-16.
- [29] 高小康 ,宋岩 ,柳少波 ,等.关于煤层气甲烷碳同位素值对比的探讨[J].天然气工业 ,2010 ,30(6) : 11-14.
GAO Xiaokang ,SONG Yan ,LIU Shaobo ,et al. A discussion on the comparison of carbon isotope values of coalbed methane [J]. Natural Gas Industry ,2010 ,30(6) : 11-14.
- [30] 高波 ,陶明信 ,张建博 ,等.煤层气甲烷碳同位素的分布特征与控制因素[J].煤田地质与勘探 ,2002 ,30(3) : 14-17.
GAO Bo ,TAO Mingxin ,ZHANG Jianbo ,et al. Distribution characteristics and controlling factors of $\delta^{13}C_1$ value of coalbed methane [J].Coal Geology & Exploration ,2002 ,30(3) : 14-17.
- [31] 苏现波 ,陈润 ,林晓英 ,等.煤层气运移分馏机理初探[J].河南理工大学学报(自然科学版) ,2006 ,25(4) : 295-300.
SU Xianbo ,CHEN Run ,LIN Xiaoying ,et al. The primary study on coalbed gas fractionation mechanisms [J].Journal of Henan Polytechnic University ,2006 ,25(4) : 295-300.
- [32] 韩辉 ,李大华 ,马勇 ,等.四川盆地东北地区下寒武统海相页岩气成因:来自气体组分和碳同位素组成的启示[J].石油学报 ,2013 ,34(3) : 453-459.
HAN Hui ,LI Dahua ,MA Yong ,et al. The origin of marine shale gas in the northeastern Sichuan Basin ,China: implications from chemical composition and stable carbon isotope of desorbed gas [J].Acta Petrolei Sinica ,2013 ,34(3) : 453-459.
- [33] 秦勇 ,唐修义 ,叶建平.华北上古生界煤层甲烷稳定碳同位素组成与煤层气解吸-扩散效应[J].高校地质学报 ,1998(2) : 127-132.
QIN Yong ,TANG Xiuyi ,YE Jianping. Stable carbon isotope composition and desorption-diffusion effect of the upper paleozoic coalbed methane in North China [J].Geological Journal of China Universities ,1998(2) : 127-132.
- [34] 李子文 ,林柏泉 ,郝志勇 ,等.煤体孔径分布特征及其对瓦斯吸附的影响[J].中国矿业大学学报 ,2013 ,42(6) : 1047-1053.
LI Zhiwen ,LIN Baiquan ,HAO Zhiyong ,et al. Characteristics of pore size distribution of coal and its impacts on gas adsorption [J]. Journal of China University of Mining & Technology ,2013 ,42(6) : 1047-1053.
- [35] WANG Jiachen ,WU Renlun ,ZHANG Peng. Characteristics and applications of gas desorption with excavation disturbances in coal mining [J].International Journal of Coal Science & Technology ,2015 ,2(1) : 30-37.
- [36] RODRIGUES C F ,LEMOES M J. The measurement of coal porosity with different gases [J]. International Journal of Coal Geology ,2002 ,48: 245-251.
- [37] BUSTIN R M. Variation in pore size distribution with coal rank and composition: Potential for substantial resources of free gas in matrix porosity in low rank [J].AAPG Bulletin ,2000 ,84: 1409-1425.