

中国煤层中苯蒸气的发现及意义

吴 俊

(中国科学院地质研究所, 北京, 100029)

关键词 苯蒸气、煤成烃、煤层气体

一、样品与实验

为研究煤层烃类气体的组成, 我们筛选了全国一些主要煤田约 130 多个含气煤样进行气体成分分析和研究。样品取自井下新鲜采掘工作面和钻孔中。由于多数学者认为在新鲜揭露的煤体内约有 80—90% 的煤层气体以吸附状态存在, 因此这部分气体基本上能表征煤层气体的自然组成。将采集的含气煤样迅速装入特制的密封缶中(煤样 200—500g) 并立即送往实验室脱气。

煤样脱气分为两个阶段进行以获得一次和二次脱气样品(脱气过程按煤炭工业部“煤层瓦斯含量和成分测定方法”部标 MT-77-84 进行)。气体分析可利用三台气相色谱仪和一台 QP-1000 型 GC-MS 联用仪进行。分析项目包括对 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 及 C_2 — C_8 重烃成分的测定。在整个分析中混入气样的空气应按氧含量加以扣除。微量分析对正戊烷的最小检出浓度为 3ppm (图 1)。

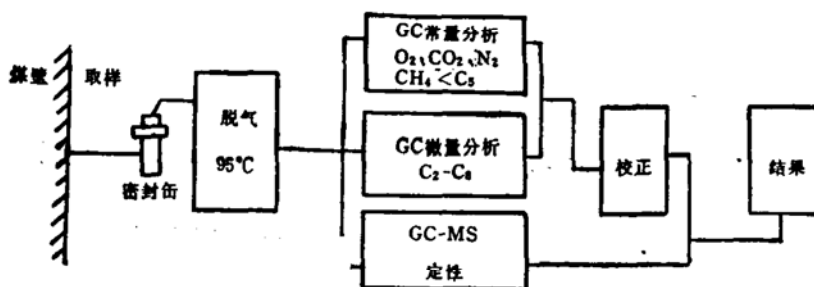


图 1 煤层气体分析流程图

二、煤层苯蒸气的发现及分布

实验证实: 我国煤层气体中含有 20 多种烃类气体成分(表 1), 并发现在不同地区不同变质程度的煤层中确实存在着一定比例的苯蒸气, 它们主要以苯和甲苯蒸气的形式存在(表 2)。对大量煤层气体和油田气体的统计分析提出用苯指数 B 和正己烷指数 H , 以研究气体类型和演化规律, 即

$$B = \frac{100 \cdot C_6H_6(\text{苯})}{\sum C_6} \%$$

本文 1989 年 9 月 26 日收到。

表1 煤层烃类气体成分*

峰 号	气体成分名称	分子式	峰 号	气体成分名称	分子式
1	甲 烷	CH ₄	14	环 己 烷	C ₆ H ₁₂
2	乙 烷	C ₂ H ₆	15	2-甲基己烷	C ₇ H ₁₆
3	丙 烷	C ₃ H ₈	16	3-甲基己烷	C ₇ H ₁₆
4	异 丁 烷	iC ₄ H ₁₀	17	二甲基环戊烷	C ₇ H ₁₄
5	正 丁 烷	nC ₄ H ₁₀	18	正 庚 烷	nC ₇ H ₁₆
6	异 戊 烷	iC ₅ H ₁₂	19	甲基环己烷	C ₇ H ₁₄
7	正 戊 烷	nC ₅ H ₁₂	20	1 反 2 顺-4-三甲基环戊烷	C ₈ H ₁₆
8	2,2-二甲基丁烷	C ₆ H ₁₄	21	1 反 2 顺-3-三甲基环戊烷	C ₈ H ₁₆
9	2-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	22	甲 苯	C ₇ H ₈
10	3-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	23	3,4-二甲基己烷	C ₈ H ₁₈
11	正 己 烷	nC ₆ H ₁₄	24	顺-3-二甲基环己烷	C ₈ H ₁₆
12	甲基环戊烷	C ₆ H ₁₂	25	正 辛 烷	nC ₈ H ₁₈
13	苯	C ₆ H ₆			

* 引自中国煤炭科学研究院抚顺分院国家“六·五”科技攻关项目报告。

$$H = \frac{100 \cdot C_6H_{14} \text{ (正己烷)}}{\sum C_6} \%,$$

式中 C₆H₆、C₆H₁₄ 分别为苯和正己烷的体积百分浓度； $\sum C_6$ 为包括苯、环己烷、甲基环戊烷和正己烷四个含有 6 个碳原子气体成分的浓度和体积百分数。

表2 中国若干煤层气体苯蒸气含量(体积,%)

样 号	样品地点	煤 层	地质年代	R ₀ (%)	V ^r (%)	CH ₄ (%)	C ₂ -C ₈ (2-25)	苯蒸气 (%)	甲 苯 (%)
GB-1	舒兰丰广四矿	5	E _{1-2s}	0.50	56.31	20.27	0.2299	0.0186	
GB-2	平庄古山一井	6	J ₃	0.31	61.68	6.25	0.7432	0.1418	0.0024
GB-3	水城大河边	7	P ₂₁	0.74	38.16	75.04	4.7275	0.0302	0.0011
GB-4	鸡西荣华	7	J _{3m}	0.86	31.62	91.44	4.9509	0.0152	0.0023
GB-5	北票三宝	10	J _{1b}	0.99	26.45	34.45	27.9781	0.5883	0.0085
GB-6	南桐砚始	4	P ₂₁	1.01	29.32	13.10	22.9001	1.1130	
GB-7	南桐砚始	6	P ₂₁	1.00	26.19	74.34	15.6259	0.0475	0.0005
GB-8	水城汪家寨	406	P ₂₁	1.18	24.35	60.94	6.0586	0.1107	
GB-9	峰峰羊东	4	C ₃₁	1.77	13.89	9.01	8.7350	0.0386	
GB-10	马架子徐大沟	9	J ₃	3.11	5.64	53.69	29.8392	0.0133	

从表2中得到在我国各变质阶段的煤层中均含有苯蒸气，其含量分布为0.02—1.11%。指数B与煤阶的关系并不密切，但仅略有趋势(表3)。从表3的统计资料可得煤层气体中的苯含量远比油田气高。如盘锦油田气的B平均为4.06%，而煤层气体则一般是它的7—20倍。因此可以认为煤层气体相对于油田气则是一种富苯贫正己烷的复杂气体。

煤层气体中的正己烷与煤阶关系密切，即随煤阶的增大H减小。这一现象说明了煤中有有机质所产生的气态烃，其烷烃对于变质因素(温度、压力等)尤为敏感，而芳烃类气体则相对迟钝。

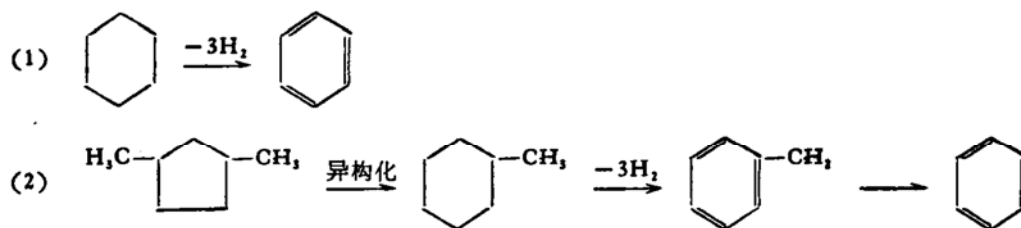
表3 不同煤阶指数 B 、 H 统计表*

气 型	煤 阶 $R_0(\%)$	样品数	B			H		
			最 大	最 小	平 均	最 大	最 小	平 均
煤层气体	褐煤(0.30—0.55)	9	65.79	23.52	50.33	28.04	1.71	12.24
	气煤(0.60—0.80)	9	43.24	11.35	27.55	48.03	18.60	34.88
	肥煤(0.80—1.00)	4	64.59	41.99	56.49	21.00	8.67	13.47
	焦煤(1.00—1.50)	5	55.15	33.47	47.06	17.93	0	7.92
	瘦煤贫煤(1.6—2.3)	7	80.95	3.46	50.09	11.05	3.88	7.32
	无烟煤(2.30—3.10)	2	100.00	74.19	87.10	5.65	0	2.83
油田气	盘锦油田气	4	6.31	0.32	4.06	30.60	7.40	15.19

* 资料来源同表1.

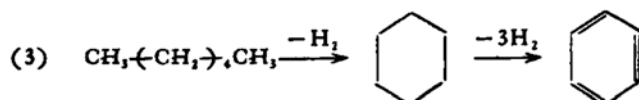
三、关于煤层苯蒸气成因的讨论

根据煤结构理论^[1], 低变质阶段煤中的有机质(以镜质组为例)其芳环结构层很小而且是随机分布的, 它由大量的富氧官能团、富氧桥和脂肪族侧链相联结和支撑。随煤化程度增加, 侧链基团逐渐脱落并转变为各种烃类产物, 这里包括烷烃、环烷烃和部分芳环结构的气体组分。烷烃类气体随煤化程度的增加易发生裂化反应, 并由已生成的液态烃或大分子气态烃转变为小分子气态烃。这时可用 H 的明显下降规律说明之。而煤中有机质随变质作用的增加使其芳构化程度增高, 芳环层结构逐步有序化。但在这一过程中仍存在着一定数量的芳环层, 它们随变质程度的增加继续发生脱落, 而且这部分芳环层多是一些由杂原子联结的小芳环结构的苯分子。它们具有能量低、化学性质较稳定的特点。因此, 它们能在煤化作用过程中得到保存和累积。此外, 根据有机化学原理和煤化作用理论^[2,3], 我们也不能不考虑到煤化作用过程中所形成的烷烃、环烷烃等在地质作用诸因素的促进下所形成苯蒸气的可能性, 如: 环烷烃脱氢过程(1)和经异构化脱氢过程(2)均可形成苯, 即



从(1)和(2)过程分析, 它们均有脱氢过程。然而在实测的煤层气体中业已发现有氢气的存在, 而且这种现象在我国的许多高变质煤层中仍是屡见不鲜的。

在此, 我们也不能低估烷烃脱氢环化、再脱氢形成苯蒸气的成因模式(3), 即



这一模式的解释也可从表3上得到启示, 即 R_0 为 0.6% 时正是煤成烃始期并进入高峰期的起点。此阶段 ($R_0 = 0.60 - 1\%$) 煤中有机质能形成较多的液态烃并以烷烃为主, 所以显示出 B 较低而 H 较高的特征。当超过这一阶段后, 烷烃分子的大量解体而显示出 B 上升的特征。当 R_0 为 1—1.30% 左右时, 由于煤结构所产生的一种“凝滞现象”, 即煤的孔隙结构、比重、比

表面等物化性质产生了重大转折^[3,4],此时可能会阻碍芳烃和烷烃的明显变化。一旦过了此阶段,煤结构、烃类产物的产生又发生了规律性的变化。

四、煤层苯蒸气研究的实用意义

作为本研究的意义主要体现于三个方面:

1. 煤层气体以富苯贫正己烷烃为其特征,它与油型气体相比较,两者差别显著。苯指数 B 在区别气体类型时其数值明显分区而且重叠性小。因此应用苯系气体特征或苯指数 B 可作为气体类型的良好判识指标之一。另一方面可应用正己烷指数 H 作为研究煤层烃类气体演化的指标之一。

2. 苯蒸气在煤层气体中占有一定的比例。由于苯蒸气具有一定的特殊气味并且是一种毒性气体,这无疑对矿井环境污染有着一定程度的影响。长期吸入这种微量气体对人们的健康是有害的。

3. 苯蒸气的燃爆下限很低(约 1.30%),因此它的存在降低了煤层气体的爆炸下限,这对煤矿安全生产是极为有害的,应引起人们的注意。

因此我们认为在煤层气或煤成气开发利用中应充分利用它对油气勘探有利的一方面,同时也应加强对它的安全防护。总之,煤层中苯蒸气的存在对于煤矿建设有着一定的影响并提醒人们要重视这一研究新课题。

致谢:中国煤炭科学研究院抚顺分院于良臣、李文馥、仇英子、谢凤宏等同志为本文提供了实验资料和悉心指导。作者在研究中曾得到关士聪教授、徐永昌研究员、戴金星高级工程师的支持,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Frey, M., *Low Temperature Metamorphism*, Chapman and Hall Press, New York, 1987, 114—161.
- [2] Gorbaty, M. L., Larsen, J. W. & Werder, I., *Coal Science*, Academic Press, New York, London, 1(1982), 21—42.
- [3] 天津大学等,有机化学,高等教育出版社,北京,1978.
- [4] 杨起,煤地质进展,科学出版社,北京,1987, 156—195.