

煤变质热动力学方程的初步评判

张学梅¹, 李东¹, 马青华¹, 郝静远^{1,2}

¹西安思源学院, 能源及化工大数据应用教学研究中心, 陕西 西安

²西安交通大学, 化工学院, 陕西 西安

Email: 476333285@qq.com

收稿日期: 2021年5月24日; 录用日期: 2021年6月18日; 发布日期: 2021年6月25日

摘要

基于吴冲龙先生的温度-时间-反射率煤变质热动力学方程, 计算四例已知时间和温度求反射率、一例已知时间和反射率求温度以及计算褐煤临界温度和长焰煤临界温度。结果表明: 温度-时间-反射率经验公式能在一定程度上可以解释煤变质作用, 褐煤临界温度为49.3°C和长焰煤临界温度为56.9°C; 应用反射率增量和时间增量耦合的方法制备石炭、侏罗、白垩纪成煤期的中煤级煤II温度-反射率(时间)图, 并用等温水平线或等反射率垂直线说明“受热时间越长, 煤化程度越高”等煤化学的有关论述。利用四川南桐煤田煤变质古地温场文献中的温度和有效变质时间进行交叉验证, 进一步证明该方程有一定的精确实用性。

关键词

煤变质, 热动力学, 温度-时间-反射率方程

Preliminary Evaluation of the Thermodynamics Equation of Coal Metamorphism

Xuemei Zhang¹, Dong Li¹, Qinghua Ma¹, Jingyuan Hao^{1,2}

¹Energy & Chemical Engineering Research Center, Xi'an Siyuan University, Xi'an Shaanxi

²School of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

Email: 476333285@qq.com

Received: May 24th, 2021; accepted: Jun. 18th, 2021; published: Jun. 25th, 2021

Abstract

Using Mr. Wu Chonglong's temperature-time-reflectivity coal metamorphism thermodynamic equation to calculate reflectivity for four cases of known time and temperature and to calculate

temperature for one case of known time and reflectivity, all of those examples are proving that the temperature-time-reflectivity experience formula can explain the role of coal metamorphism to some extent. It is calculating that the critical temperature of lignite should be 49.3°C and that of long flame coal should be 56.9°C. A temperature-reflectivity (time) graph has been prepared for Carboniferous, Jurassic, and Cretaceous periods' middle grade II coal through innovative application of reflectivity increment and time incremental coupling method. The isothermal horizontal line or iso-reflectivity vertical line in the graph can be used to explain the "longer heating time, higher degree of coalification" and other coal chemistry related discussion. Cross-verification with the temperature and metamorphism time in the literature for Nantong coalfield in Sichuan province further proves the accuracy and practicability of the equation.

Keywords

Coal Metamorphism, Thermodynamics, Temperature-Time-Reflectivity Equation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

煤变质理论研究既能帮助正确解释一个地区的地质构造，还能为煤质预测、合理开发和油气勘探提供依据。无论是以正常地温为热源的深成变质，还是以直接侵入煤层的岩浆热为热源的接触变质，或是由于构造变动摩擦生热伴随剪切力的动力变质都与温度和实际受热时间有关，所以温度和实际受热时间是煤变质不可或缺的两个重要变量。煤岩中的镜质体反射率，作为衡量煤变质程度的表征性参数，也是一个重要变量。以“杨起煤变质理论”为代表的文章[1] [2] [3] [4]科学系统地描述煤变质的种类、现象和特征。吴冲龙和杨起根据地热学与化学动力学的一般原理，参照 Bostick 曲线和我国中、新生界实测数据，采用双重回归的方法来建立温度 - 时间 - 反射率的三变量经验公式[5]。有学者认为煤变质期的温度是分析煤变质作用的关键，并将用于有机质的深成变质油、气研究的包体测温、镜煤反射率测温、镜煤顺磁共振测温和牙形石色变分析地温梯度用于煤变质研究。但是，煤岩学家和地球化学家仍然未系统分析究竟哪一个数学方程比较适用煤变质定量分析。为此，本文想就上述问题做些尝试。

2. 数学方程

2.1. 温度 - 时间 - 反射率

从目前所知的文献看，表示温度 - 时间 - 反射率三者之间的关系有图解和公式两种。HOOD 在 1975 年提出表示温度 - 时间 - 反射率的三元图[6]。BOSTICK 在 1979 根据美国洛杉矶盆地(Los Angeles)和文图拉盆地(Ventura)的勘探资料也提出表示温度 - 时间 - 反射率的三元图[7]。吴冲龙在 1997 年提出温度 - 时间 - 反射率的公式[5]。

$$\ln(T_w - 273) = \frac{646.32}{\ln t + 111.85} - \frac{0.492t^{0.093}}{R_0} \quad (1)$$

式中： t ：作者先用“岩层绝对年龄”后用“有效受热时间”两种说法，百万年； R_0 ：镜质体反射率，%， T_w ：下标“W”表示吴冲龙方程计算的温度，K。

从方程(1)中, 没有将压力包含在计算温度、时间与煤化程度的定量公式内, 该方程的三个变量都是有科学定义连续函数。

2.2. 反射率 - 温度公式

谭勇杰等认为恢复煤变质期的古地温场乃是分析煤变质作用的关键, 并在 HOOD 温度 - 时间 - 反射率三元图的基础上简化出反射率 - 温度方程[8] [9]。

$$\begin{aligned}
 T_p &= T_1 + C_1 \\
 T_1 &= -4.90 + 4.46E + 0.064E^2 \\
 E &= 26.71 \lg(R_{\max}^0) + 22.3 \\
 C_1 &= \begin{cases} 0 & E \leq 27.0 \\ -2 & 27.0 < E \leq 31.0 \\ 3 & E > 31.0 \end{cases}
 \end{aligned} \quad (2)$$

式中: R_0 : 镜质体反射率, %; T_p : 用镜质体反射率计算所得温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

方程(2)与方程(1)的区别在于是个双变量方程而不是三变量方程; 同时方程(2)不是连续函数, 而是阶段函数。

2.3. 镜煤顺磁共振分析与古地温的图解

对不同变质程度煤样的镜煤颗粒作顺磁共振分析得出起各自的自由基浓度后用 PUSEY [10]公式计算得到温度。 T_r 是用镜煤顺磁共振分析计算的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4. 牙形石色变与古地温的图解

根据美国能源部科学技术信息办公室(OSTI, Office of Scientific and Technical Information)在 1977 年公布的牙形石(Conodont)的色变指数(CAI, Color Alteration Index)来确定埋深、埋存时间和温度梯度[11]。牙形石颜色从浅黄色(Pale Yellow)的色变指数到黑色(Black)的色变指数 CAI = 5。

3. 结果与讨论

从理论、数据处理、和相互校验等方面探讨究竟哪一个数学方程比较适用煤变质定量分析。

3.1. 理论和数学考虑

从使用习惯的角度讲, 数学公式比图解更为方便且精确。从科学原理上讲, 温度 - 时间 - 反射率三变量数学公式比温度 - 变质衡量指标(反射率、镜煤顺磁共振、或牙形石色变指数)二变量的数学公式更切合实际, 更完善。温度 - 时间 - 反射率三变量数学公式里, 对于时间和反射率这两个变量有确定无争议的共识。

首先, 镜质体反射率的测定方法参照国家标准[12]。对于中国烟煤镜质体反射率与煤种(气煤、肥煤、焦煤、瘦煤、贫煤、弱粘煤、不粘煤和长焰煤)之间的关系可以参考文献[13]。对于镜质体反射率的煤化程度分级可以参照行业标准[14]。

对中国六个成煤期和各自成煤期的变质程度是没有争议的。如距今约 2.64 亿年~2.50 亿年的晚二叠纪是我国南方主要的成煤时期。还有三个能产生从低阶煤(长焰煤)到高阶煤(无烟煤)地质时期应该是:

1) 古生代石炭纪晚期至二叠纪早期: 距今约 3.20 亿年~2.78 亿年。石炭二叠纪是最早的煤炭资源形成期, 我国的石炭二叠纪煤基本上分布在黄河流域。石炭二叠纪煤种范围从长焰煤到无烟煤。

2) 中生代侏罗纪早中期: 距今约 2.05 亿年~1.59 亿年。侏罗纪煤主要集中在内蒙古, 陕西, 甘肃, 宁夏四省区交界地带和新疆北部。侏罗纪的煤种范围从褐煤到无烟煤。

3) 中生代白垩纪早期: 距今约 1.42 亿年~0.99 亿年。白垩纪煤分布于内蒙古东部和东北三省。东北三省的白垩纪煤从长焰煤到无烟煤。

由此可见, 温度是唯一不确定容易引起争议的变量。那么用二个无争议的自变量求得有争议的因变量正好说明温度 - 时间 - 反射率三变量数学公式的理论科学性和数学适用性。

3.2. 变量间函数关系

首先考核方程(1)能否对已经知道变量中的两个将另一个的变量从定性结论计算为定量结论。

例一: 因为早石炭纪(三亿五千万年)形成的莫斯科盆地泥炭自沉积以来从未沉降到温度高于 25℃ 的深度上, 导致还处于木质褐煤阶段[15]。这个例子为 $t = 350$; $T_w = 298$ K。计算得反射率 $R_0 = 0.373\% < 0.5\%$, 属于褐煤。

例二: 美国路易斯安那州的墨西哥海岸上, 中上新统(约一千七百万年)地温约为 140℃, 产出有高挥发分的烟煤[15]。这个例子为 $t = 17$; $T_w = 438$ K。计算得 $R_0 = 1.21\%$, 属于肥煤。肥煤的挥发分 $V_{daf} = 25\%$ 左右[13]。

例三: 在德国北部地区发现了相同的 140℃ 地温条件下近 2.7 亿年的低挥发分的烟煤[15]。这个例子为 $t = 270$; $T_w = 438$ K。计算得 $R_0 = 2.09\%$, 属于贫煤。贫煤的挥发分 $V_{daf} = 13\%$ 左右[13]。

例四: 若煤的受热时间足够长(1 亿年以上), 150℃~200℃ 的温度即可形成无烟煤[16]。这个例子为 $t = 100$; $T_w = 473$ K。计算得 $R_0 = 3.00\%$, 属于高煤级煤 I [14], 即最低一档无烟煤。

例五: 石炭(3.5 亿)二叠(2.87 亿)纪煤于其地温大于 50℃, 煤质缓慢而逐步的提高至焦煤和瘦煤[16]。焦煤的反射率是 $1.13\% < R_{\text{焦煤}} < 1.66\%$ [13]。瘦煤的反射率是 $1.40\% < R_{\text{瘦煤}} < 1.82\%$ [13]。这是求二个地质年代达到二种变质程度的相应四个温度。通过计算得:

在石炭纪, 要想达到焦煤, T_w 要达到 114.3℃ > 50℃。

在石炭纪, 要想达到瘦煤, T_w 要达到 132.1℃ > 50℃。

在二叠纪, 要想达到焦煤, T_w 要达到 117℃ > 50℃。

在二叠纪, 要想达到瘦煤, T_w 要达到 134.9℃ > 50℃。

3.3. 煤化学中几个定性的结论

其次考核方程(1)能否定量地说明煤化学中几个定性的结论。

例一: 煤变质临界温度是煤从低级升至更高煤阶所需的最低温度。如何证明煤变质临界温度大致为: 褐煤: 40℃~50℃, 长焰煤: <100℃, 典型烟煤: <200℃, 无烟煤: <350℃?

对于褐煤: 时间选择侏罗纪早期(2.05 亿年), 褐煤 $R_0 = 0.50\%$ 。通过计算得温度为 49.3℃, 符合褐煤的临界温度 40℃~50℃。

对于长焰煤: 时间选择石炭纪晚期(3.20 亿年)。长焰煤镜质体反射率是 $0.51\% < R_{\text{长焰煤}} < 0.64\%$ [13]。取值 $R_0 = 0.58\%$, 通过计算得温度为 56.9℃, 符合长焰煤的临界温度 < 100℃。

对于典型烟煤时间选择距今约 3.20 亿年的古生代石炭纪晚期。典型烟煤镜质体反射率是从气肥煤到贫煤[13], $0.75\% < R_{\text{典型烟煤}} < 2.50\%$ 。取 $R_0 = 1.625\%$, 通过计算得温度为 144.9℃, 符合典型烟煤的临界温度 < 200℃。

对于无烟煤时间选择距今约 3.20 亿年的古生代石炭纪晚期。无烟煤镜质体反射率是从高煤级煤 I 到高煤级煤 III [14], $2.51\% < R_{\text{无烟煤}} \geq 6.0\%$ 。取 $R_0 = 4.26\%$, 通过计算得温度为 199.7℃。取 $R_0 = 6.0\%$, 通过计算得温度为 212℃, 符合无烟煤的临界温度 < 350℃。

例二：如何验证并显示在温度大致相同的条件下，受热时间越长，煤化程度越高？这实际是固定温度，看反射率如何随时间变化。如何验证并显示煤受长时间较低温度作用或受短时间较高温度的作用都可以达到相同的变质程度？这实际是固定反射率，看时间如何随温度变化。

距今约 3.20 亿年~2.78 亿年的石炭纪晚期至二叠纪早期、距今约 2.05 亿年~1.59 亿年的侏罗纪早中期和距今约 1.42 亿年~0.99 亿年的白垩纪早期是三个产生了从长焰煤到无烟煤的成煤期时间。中煤级煤 II 的镜质体反射率 $0.65\% < R_{\text{中煤级煤 II}} < 0.90\%$ [14]。将中煤级煤 II 的镜质体反射率分为 42 个等份，即 $(0.9\% - 0.65\%) / 42 = 0.006\%$ ，为镜质体反射率的增量，其相对应的时间增量是一百万年。三个成煤期的中煤级煤 II 就形成三条温度 - 反射率(时间)曲线，如图 1。图 1 的纵轴表示温度。横轴是反射率，同时也表示时间增量。

石炭纪线，起始的反射率是 0.65%，相应的起始时间是二亿七千八百万年。当反射率为 0.71%，反射率增量为 0.06% 相当于时间增量为二千万年，相应的时间就是二亿八千八百万年。

侏罗纪早中期线，起始的反射率是 0.65%，相应的起始时间却是一亿五千九百万年。当反射率为 0.71%，反射率增量为 0.06% 相当于时间增量为二千万年，相应的时间就是一亿六千九百万年。

白垩纪早期线，起始的反射率是 0.65%，相应的起始时间却是九千九百万年。当反射率为 0.71%，反射率增量为 0.06% 相当于时间增量为二千万年，相应的时间就是一亿零九百万年。

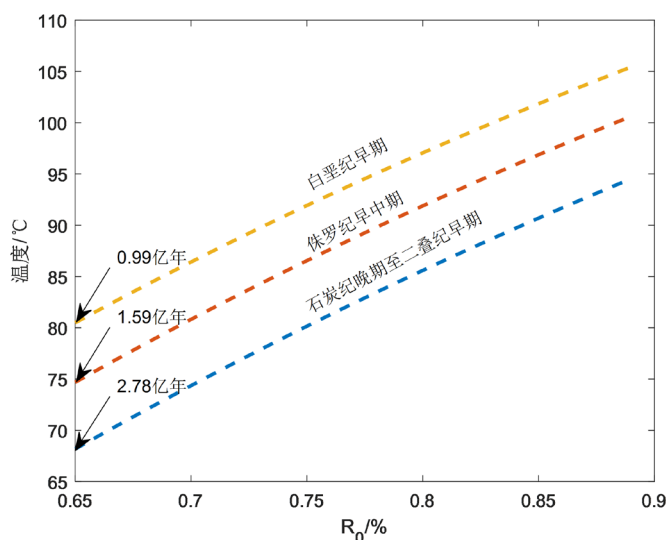


Figure 1. Temperature reflectance curve of medium grade coal II in three coal forming periods

图 1. 三个成煤期的中煤级煤 II 温度 - 反射率(时间)曲线

90℃做一水平线，先交白垩纪时(约 1.13 亿年) $R_0 = 0.73\%$ ；再交侏罗纪时(约 1.81 亿年) $R_0 = 0.78\%$ ；最后交石炭纪时(约 3.11 亿年) $R_0 = 0.85\%$ 。这条的温度水平线与三个成煤期的交点所表示的反射率和时间说明“在温度大致相同的条件下，受热时间越长，煤化程度越高” [17]。

在 $R_0 = 0.75\%$ 做一条垂直线。交石炭纪时的温度 80.4℃和约 2.95 亿年；交侏罗纪时的温度 86.8℃和约 1.76 亿年；交于白垩纪时的温度 92.1℃和约 1.16 亿年。这条镜质体反射率垂直线与三个成煤期的交点所表示的温度和时间说明“长时间较低温度或短时间较高温度的作用都可以达到相同的变质程度” [17]。

3.4. 与已有结论比较

最后还用方程(1)校验别的文献计算结果。在四川南桐煤田煤变质的古地温场研究文献中[8]，谭勇杰

根据该区变质作用应完成于白垩纪燕山构造期以前的地质数据定有效变质时间为四千万年，计算出在不同反射率下的温度 T_R 和 T_P ，并列于表 1。将有效变质时间定为四千万年，根据方程(1)计算的温度 T_W 也列于表 1。

Table 1. Temperature calculated by different methods when effective metamorphic time is equal

表 1. 在有效变质时间相等时不同方法计算的温度

$R_0/\%$	$T_R/^\circ\text{C}$	$T_W/^\circ\text{C}$	$T_P/^\circ\text{C}$
1.2	145	150.7	142.1
1.4	158	163.7	155.9
1.6	169	174.1	166.1
1.8	178	182.7	177.2
2	185	189.9	187.3
2.2	195	195.9	201.6
2.4	210	201.2	210.2
2.6	219	205.7	218.3
2.8	226	209.7	225.8

T_R 是根据镜煤顺磁共振分析结果计算的温度； T_P 是按方程(2)计算的温度。根据表 1 的数据，作镜质体反射率与三种计算方法得到的在不同镜质体反射率下的温度图，如图 2 所示。

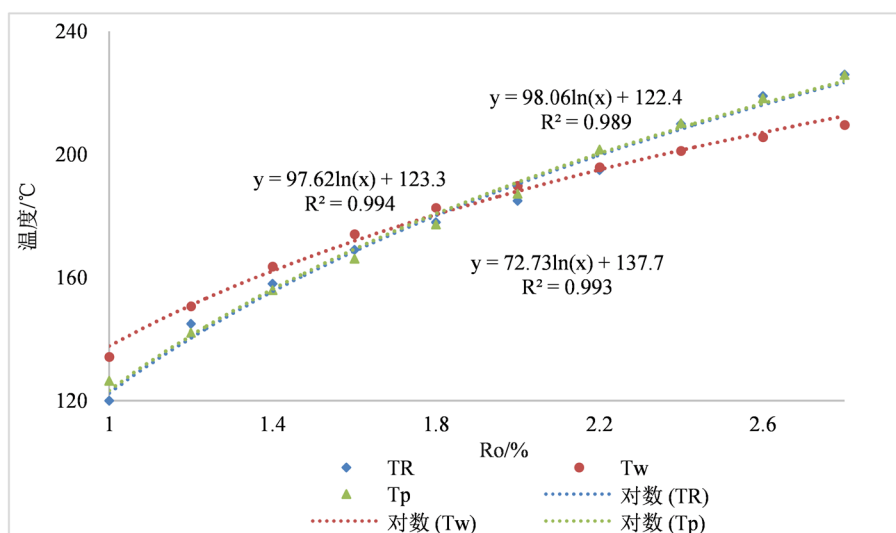


Figure 2. Three calculated temperatures with different vitrinite reflectance at the same effective metamorphic time

图 2. 在有效变质时间相等时不同镜质体反射率下的三种计算温度

从表 1 的数值和图 2 的图形上看，当确定有效变质时间相等时，这三种方法得到的计算结果是很接近的。但如果不能确定“有效变质时间为四千万年”，谭勇杰没有说明计算 T_R 和 T_P 的原来公式是否继续可用。将晚白垩纪岩层绝对年龄九千九百万年定为有效变质时间，仍可以用方程(1)计算 T_W 。表 2 列出用三种方法计算温度和相应镜质体反射率。 T_W 的有效变质时间是九千九百万年，而其它两种方法的有效变质时间仍然是四千万年。

Table 2. Temperature calculated by different methods when the effective deterioration time is not equal
表 2. 在有效变质时间不相等时用不同方法计算的温度

$R_0/\%$	$T_R/^\circ\text{C}$	$T_W/^\circ\text{C}$	$T_P/^\circ\text{C}$
1	120	120.9	126.4
1.2	145	137.1	142.1
1.4	158	150	155.9
1.6	169	160.5	166.1
1.8	178	169.1	177.2
2	185	176.3	187.3
2.2	195	182.5	201.6
2.4	210	187.8	210.2
2.6	219	192.3	218.3
2.8	226	196.4	225.8

根据表 2 的数据, 做镜质体反射率与三种计算方法得到的在不同镜质体反射率下的温度图, 如图 3 所示。

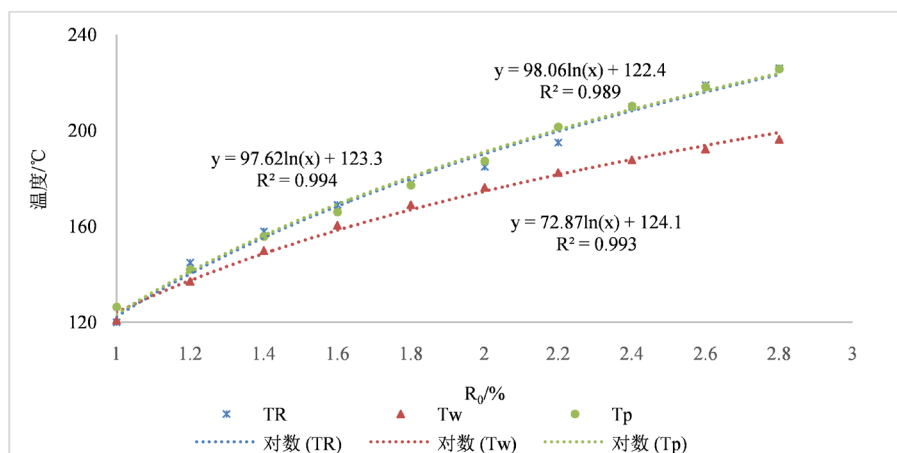


Figure 3. Three calculated temperatures under different vitrinite reflectance when the effective metamorphic time is not equal
图 3. 在有效变质时间不相等时不同镜质体反射率下的三种计算温度

图 3 中的 T_W 比 T_R 或 T_P 低说明: 要达到相同的变质程度, 在较低温度下则需较长时间。该参考文献 [8] 列出: 当有效变质时间四千万年时, 对“玉田堡茅口 - 龙潭组”的次生和原生包体测温为 180~190 $^\circ\text{C}$, 对“玉田堡”的温度 T_R 为 185 $^\circ\text{C}$ 。而“玉田堡”的 $R_0 = 2.5\sim 2.6\%$ 。如果取温度为 185 $^\circ\text{C}$ 和 $R_0 = 2.55\%$, 利用方程(1)可计算出有效变质时间为三千九百四十五万年, 与原定的有效变质时间相差 $< 1.4\%$ 。所以方程(1)既可以知道时间和反射率验证温度外, 还可以知道温度和反射率验证时间。

4. 结论

1) 虽然温度 - 时间 - 反射率三变量数学公式只是一个经验公式, 但数学公式比图解更为方便且精确, 且更符合煤变质科学原理。

2) 通过时间和温度求反射率的例子、一个时间和反射率求温度的例子、以及计算出褐煤临界温度为

49.3℃和长焰煤临界温度为 56.9℃等证明温度 - 时间 - 反射率经验公式能在一定程度上解释煤变质作用。

3) 创新性应用反射率增量和时间增量耦合的方法说明并用温度水平线验证“受热时间越长,煤化程度越高”,用反射率垂直线验证“煤受长时间较低温度作用或受短时间较高温度的作用都可以达到相同的变质程度”。

4) 温度 - 时间 - 反射率数学公式既可以知道时间和反射率交叉验证温度,还可以知道温度和反射率交叉验证时间,与原定的有效变质时间相差 < 1.4%。

基金项目

陕西省教育厅 2020 年度一般专项科学研究计划(20JK0858)。

参考文献

- [1] 杨起. 中国煤变质研究[J]. 地球科学, 1989, 14(4): 341-345.
- [2] 杨起. 中国煤的叠加变质作用[J]. 地学前缘, 1999, 6(Z1): 1-8.
- [3] 杨起, 吴冲龙, 汤达祯, 等. 中国煤变质作用[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 1996, 21(3): 311-319.
- [4] 曹代勇, 李小明, 邓觉梅. 煤化作用与构造 - 热事件的耦合效应研究——盆地动力学过程的地质记录[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 52-60.
- [5] 吴冲龙, 杨起, 刘刚, 等. 煤变质作用热动力学分析的原理与方法[J]. 煤炭学报, 1997, 22(3): 225-229.
- [6] Hood, A., Gutjahr, C.C.M. and Heacock, R.H. (1975) Organic Metamorphism and the Generation of Petroleum. *AAPG Bulletin*, **59**, 986-996. <https://doi.org/10.1306/83D91F06-16C7-11D7-8645000102C1865D>
- [7] Bostick, N.H., Cashman, S.M., McCulloh, T.H., *et al.* (1979) Gradients of Vitrinite Reflectance and Present Temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California. In: Oltz, D.F., Ed., *Low Temperature Metamorphism of Kerogen and Clay Minerals*, Pacific Section, SEPM (Society for Sedimentary Geology), Los Angeles, 65-96.
- [8] 谭勇杰. 煤变质古地温恢复方法探讨[J]. 煤田地质与勘探, 1989(2): 30-36.
- [9] 黄克兴, 谭勇杰. 四川南桐煤田煤变质的古地温场研究[J]. 煤炭学报, 1990, 15(4): 54-62.
- [10] Pusey, W.C. (1973) How to Evaluate Potential Gas and Oil Source Rocks. *World Oil*, **176**, 71-75.
- [11] Epstein, A.G., Epstein, J.B. and Harris, J.D. (1977) Conodont Color Alteration—An Index to Organic Metamorphism. Geological Survey Professional Paper 995. United States Government Printing Office, Washington DC, 1-27. <https://doi.org/10.3133/pp995>
- [12] 煤炭科学研究总院西安研究院. GB/T 6948-2008. 煤的镜质体反射率显微镜测定方法[S]. 西安: 中国煤炭工业协会, 2008.
- [13] 李文华, 白向飞, 杨金和, 等. 烟煤镜质组平均最大反射率与煤种之间的关系[J]. 煤炭学报, 2006, 31(3): 342-345.
- [14] 煤炭科学研究总院西安研究院. 煤炭行业标准: MT/T 1158-2011. 镜质体反射率的煤化程度分级[S]. 西安: 中国煤炭工业协会, 2011.
- [15] 胡忠亚. 浅析温度、时间和压力对煤化作用的影响[J]. 硅谷, 2010(8): 4.
- [16] 廖清发, 陈萍, 唐修义. 淮南望峰岗井田深部煤变质作用研究[J]. 煤炭技术, 2010, 29(3): 182-185.
- [17] 张双全. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2015.