

# 煤成烃热模拟中的有机显微组分分离研究

涂建琪

金奎励

(北京石油勘探开发科学研究院, 100083)

(中国矿业大学北京研究生部, 100083)

针对煤成烃热模拟的要求, 本文详细地叙述了用 ZY-1 型无机比重液离心分离单一有机显微组分的方法及流程, 整个分离富集过程包括样品的破碎粒径的选择、条件实验和制备性富集 3 步; 并对一些样品进行了分离富集, 所得显微组分纯度高, 能够满足煤成烃热模拟的需要; 同时也得出了不同有机显微组分的分离密度区域。

**关键词** 有机显微组分 比重液 离心分离 密度区域

**第一作者简介** 涂建琪 男 30 岁 博士 有机岩石学

煤成烃是目前煤科学家共同努力开拓的一个找油气新领域, 煤成烃热模拟实验成为当今煤成烃理论研究的一个重要组成部分; 近年来尽管国内外开展了大量煤成烃热模拟实验, 但多局限于煤整体的模拟, 而忽略了由于煤本身组成的复杂性, 其生烃能力大小和生烃性不仅取决于煤的变质程度, 而且更取决于煤有机显微组分的组成(傅家谟等, 1990; 黄第藩等, 1992); 因此提取高纯度的各种单一有机显微组分, 分别进行热模拟实验, 有助于正确认识煤成烃的特点和规律, 从而准确评价煤成烃资源。

煤有机显微组分分离的方法一般分为两种: 一种为化学法, 即用浓硝酸、过氧化氢等氧化剂来分离富集煤显微组分, 由于只能富集稳定组分, 且对煤的性质有很大影响, 富集量亦很少而很少使用(目前只有孢粉学家仍采用此法); 另一种为物理法, 包括比重法、浮选法、手选法、筛选法、静电法等, 其中浮选法、手选法、筛选法常结合在比重法中使用。目前国内外使用最广的分离方法还是比重法。

迄今为止, 国内外对煤有机显微组分的分离富集工作多限于镜质组、惰性组、壳质组这 3 大组组分的分离富集, 而对于各单一显微组分, 尤其是壳质组中各单一显微组分的分离富集则由于分离难度大而研究和报导甚少, 并且分离富集的效果也不好(陈鹏, 1984; Dyrkacz G T et al., 1982; 谢文昌、李文英, 1991)。

本次工作着重探讨了用比重法分离富集煤单一显微组分的情况。

## 1 比重液的选择及所需的设备

### 1.1 比重液的选择

煤中不同的单一有机显微组分具有不同的密度, 这是比重法分离的依据。按照所选比重液的不同, 可分为有机比重液法和无机比重液法两种。有机比重液法因所用的有机比重液对煤质及其它相关有机测试有很大影响而在煤成烃研究中一般不予采用; 无机比重液法目前常采用的比重液有氯化铯、氯化钡和 ZY-1 型比重液等, 氯化铯虽价格便宜, 易于配制, 但氯化铯在分离后不易洗净, 影响试样的活性; 氯化钡分离效果好、配制严格, 不足之处在于价格昂贵, 而且要求试样须酸洗脱灰, 这也会对煤本身结构产生影响; ZY-1 型比重液为吉林冶金所研制的一种无机络合物比重液, 具有不溶解有机质、常温下不易挥发、易与有机质混合、价格便宜且易于回收重复使用的特点, 为国内许多单位所选用, 是目前煤成烃热模拟研究中组分分离的首选比重液(李珊, 1988)。本次工作采用的就是 ZY-1 型无机比重液。

### 1.2 显微组分分离所需设备及装置

主要设备有破碎机、搅拌机、电动离心机、过滤器、小型真空泵、恒温烘箱; 显微镜; 比重计以及其它辅助设备。

## 2 样品的选择

分离的样品通常是按照研究目的和要求来确

定。本次研究根据煤成烃模拟研究的需要,选择了一些镜质体反射率  $R_{\max}^0 < 0.65\%$  的腐殖煤、腐泥煤、残渣煤及油页岩样品,其中一些样品中壳质组含量达 10% 以上(表 1)。

表 1 样品的产出情况

样 品	产 地	时 代	待分离的组分
气煤	山西大同	J	镜质体
气煤	山西大同	J	丝质体
腐泥煤	河北唐山	J <sub>1</sub> -J <sub>2</sub>	藻类体
油页岩	黑龙江东宁	K	树脂体
残渣煤	浙江长广	P <sub>2</sub>	树皮体
残渣煤	云南白沙坪	D <sub>3</sub>	角质体
气煤	山东济宁	P <sub>2</sub>	孢子体

### 3 分离富集的实验流程

#### 3.1 样品破碎粒径的确定

样品破碎粒径的确定是整个煤显微组分分离富集过程中最为关键的一步。样品的破碎片应遵循下列原则:既要满足分离的要求,同时应尽量不破坏样品中有机单体的形态。在破碎每一种样品前,先做一煤光片,在显微镜下细致地测量待分离组分的粒径(应至少测量 50 点以上),并注意待分离组分与其它有机显微组分和矿物之间的关系,然后主要根据其平均粒径大小确定样品破碎的粒径及所用筛子的目数。研究表明,样品破碎并全部通过 200 目(即小于 76 $\mu\text{m}$ )的筛子时,各单一组分绝大部分的已分开,即可达到分离的要求;对于一些壳质组分(如小孢子体等),粒径应更小些,为 30 $\mu\text{m}$  左右。

#### 3.2 条件实验

条件实验的目的是确定样品中不同的单一显微组分所用比重液的密度系列,找出所需纯度的各显微组分所占的密度区域,从而为下一步制备性富集进行准备。

下面以对河北唐山腐泥煤的藻类体的分离富集为例,详细介绍条件实验的具体操作步骤。

(1)取破碎好并通过 200 目筛子的河北唐山煤样 300g,倒入一洁净的烧杯中,加入配制好的密度为 1.04g/cm<sup>3</sup> 的比重液,煤样与比重液的容量比为 1:10。

(2)用搅拌器充分搅拌半小时,使得煤样颗粒充

分均匀地分散在比重液中。

(3)将煤样与比重液的混合液倒入离心杯中(液面与杯口保持 1~2cm 距离,以免离心时常常洒落在外),放入电动离心机中(相对的两个离心杯重量大致相等),进行离心。转速控制在 3000~4000 转/分钟,时间为 15 分钟左右。确保组分最大程度地分开。

(4)离心后,将离心杯内的上层浮物小心地倒在垫有滤纸的砂芯漏斗进行抽真空过滤,并反复用蒸馏水冲至中性(用 pH 试纸检验)。

(5)将过滤纸上的分离富集物连同过滤纸一起小心地取出,放在表面皿内,放入恒温烘箱中烘干(温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ ,时间 1 小时)。

(6)将离心杯中的下层沉淀物过滤洗净后,加入高一级密度的比重液(1.06g/cm<sup>3</sup>),依次按照(2)、(3)、(4)、(5)继续进行离心分离,直至完结。

(7)按照 0.02g/cm<sup>3</sup> 的密度间隔,依次变换更高一级密度的比重液。重复上述步骤,直至沉淀物很少为止。

(8)将上述得到的一系列烘干的分离富集物一一研匀缩分,分别制成粉煤光片,在显微镜下进行鉴定定量。表 2 为各密度级藻类体的定量结果。可以看出在密度级 1.22g/cm<sup>3</sup> (即密度 1.18~1.22 g/cm<sup>3</sup>),藻类体纯度达到 96%,同时计算出制备 1g 纯度为 96% 的藻类体需要的原始样品量。

$$\begin{aligned} \text{原始样品量(g)} &= \frac{\text{样品重量(g)}}{\text{上层浮物重量(g)}} \times 1(\text{g}) \\ &= \frac{300}{3.1} \times 1 = 97(\text{g}) \end{aligned}$$

这样就得出了所需高纯度的某一有机显微组分(如藻类体)所占的最佳密度区域和所需的分离条件。

表 2 各密度级藻类体的百分含量统计

密度级 (g/cm <sup>3</sup> )	1.02	1.06	1.10	1.14	1.18	1.22	1.26	1.30
上层浮物 (g)	0.4	1.2	1.7	2.1	2.4	3.1	4.1	4.7
藻类体 百分含量 (%)	22	48	72	81	90	96	72	33

#### 3.3 制备性富集

制备富集即是根据前面所确定的样品破碎粒径、分离条件及某一组分的最佳密度区域,直接分离富集获得大量所需纯度的此种显微组分。

如对于上述的藻类体,样品的破碎粒径以通过200目的过滤筛,最佳密度区域为 $1.18 \sim 1.22 \text{ g/cm}^3$ ,提取比例为97:1,分离后藻类体纯度达到96%。

类似地,我们分离富集了其它显微组分。

## 4 结果与讨论

表3为各显微组分分离富集物的显微定量结果。由表可以看出,各种显微组分分离后的富集程度高,均大于85%,绝大部分超过95%,能够满足煤成烃热模拟研究的需要,表明采用ZY-1型无机比重液用比重法分离富集单一显微组分是成功的。

表3 各显微组分分离富集物的显微定量结果及对比

样品	待分离的组分	原样品中的 原始百分含量 (%)	分离富集后 纯度 (%)
气煤	镜质体	68	99
气煤	丝质体	24	98
腐泥煤	藻类体	52	96
油页岩	树脂体	28	97
残渣煤	树皮体	36	92
残渣煤	角质体	58	97
气煤	孢子体	16	86

通过本次研究,取得以下几点认识和看法。

(1)样品的破碎应遵循下列原则:既要满足显微组分分离的要求,同时应尽量不破坏样品中有机单体的形态。在样品破碎前,应尽量进行手选,使欲分离的显微组分相对富集些。

(2)欲分离富集到1g高纯度的镜质体或丝质体,需要已经初选过的样品数克至数十克。而欲分离富集到1g高纯度的壳质组的单一有机显微组分,则需要100g左右已经初选过的样品。

(3)对于气煤及低于气煤阶段的煤样,各显微组分的分离密度区域分别为:壳质组 $<1.24 \text{ g/cm}^3$ ,镜质组为 $1.24 \sim 1.36 \text{ g/cm}^3$ ,惰性组为 $1.36 \sim 1.48 \text{ g/cm}^3$ ;其中壳质组的各单一显微组分的密度区域略有差别;孢子体为 $1.18 \sim 1.22 \text{ g/cm}^3$ ,树脂体为 $1.06 \sim 1.10 \text{ g/cm}^3$ ,角质体为 $1.16 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ ,树皮体为 $1.20 \sim 1.24 \text{ g/cm}^3$ ,藻类体为 $1.18 \sim 1.22 \text{ g/cm}^3$ 。

(4)对于煤系泥岩和其它烃源岩中的显微组分分离,由于其中矿物多而有机质很少,本次工作亦进行了尝试,但未得到理想的结果,仍有待进一步研究。

感谢中国矿业大学北京研究生部任德贻教授、毛鹤龄高级工程师在实验过程中给予的指导和帮助。

## 参 考 文 献

- 傅家谟等.煤成烃地球化学.北京:科学出版社,1990,1~7
- 黄第藩等.煤成油地球化学新进展.北京:石油工业出版社,1992,8~10
- 陈鹏.兖州煤的煤岩分离.煤炭科学技术,1984,(5):27
- Dyrkacz G T *et al.* Separation of Coal macerals. *Fuel*,1982,61:3~12
- 谢文昌,李文琪.煤岩显微组分的分离及其表征.煤炭分析及利用,1991,3:21~24
- 李珊.新型ZY重液在煤炭分选试验中的应用.煤炭科学技术,1988,6:25~27

(收稿日期:1996年9月24日)

(下转 295 页)

# TECHNIQUE OF MICROBIOLOGICAL PETROLEUM EXPLORATION AND ITS RESULTS OF APPLICATION IN EAST CHINA SEA

Zhang Jianpei Shen Zurong Wang Fei Xi Minhong

*(Shanghai Institute of Offshore Petroleum Exploration and Development)*

### Abstract

The technique of petroleum exploration based on microbiology is illustrated in this paper, which is applied to actual petroleum geochemical exploration in the known and unknown areas in Xihu sag, east China Sea. The anomaly of hydrocarbon-digesting bacteria in sediments can effectively indicate and predict the potential information underground. The results from the oil/gas prediction by microbiology are consistent with geological, geophysical, and drilling data available, which suggests a promising application.



(上接 291 页)

# ON THE SEPARATION OF ORGANIC MACERAL DURING THERMAL SIMULATION OF HYDROCARBONS FROM COAL

Tu Jianqi

*(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083)*

Jin Kuili

*(Beijing Graduation School, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)*

### Abstract

In view of the demand from thermal simulations from coal, the paper detailed the method and process of the centrifugal separation of organic mono-maceral by using ZY-1 inorganic heavy liquid. Three steps are involved with the process of separation and enrichment: selection of grain size for sample crushing, conditional test and preparative enrichment. Several samples are separated and enriched, and the highly pure maceral derived from the process above can meet the demands for thermal simulation. Additionally the density areas of different organic macerals are located.