

文章编号: 1001-6112(2001)02-0200-03

煤样 $ZnCl_2$ 分离液之比重 与热解参数 T_{max} 的关系

孙立中^{1,2}, 蔡龙珪³, 杨宗霖³, 谢明发⁴

(1. 中央大学 地球物理所 环境研究中心, 台湾 中坜; 2. 南开技术学院 电机系, 台湾 南投;
3. 中央大学 应用地质所, 台湾 中坜; 4. 中国石油公司 探采研究所)

摘要: 本研究探讨利用 $ZnCl_2$ 分离液分离显微组分时不同的 $ZnCl_2$ 分离液之比重对热解参数 T_{max} 的影响, 实验上利用单一煤样(台湾裕峰煤)配制几个不同比重的 $ZnCl_2$ 分离液, 将煤样浸泡其中再各分成两部分, 一部分直接晾干, 另一部分清洗煤样中的 $ZnCl_2$ 分离液后再行晾干。最后将所有样品进行热解分析。结果显示, T_{max} 值随着 $ZnCl_2$ 分离液比重的增加而有提前到达的趋势, 而在洗除含有不同比重 $ZnCl_2$ 分离液的煤样, 可恢复此样品应的 T_{max} 值。这说明 $ZnCl_2$ 分离液比重的增加有加强催化的效果, 同时亦显示热解参数 T_{max} 值的稳定性。

关键词: $ZnCl_2$ 分离液; 热解参数; 煤样

中图分类号: TE135

文献标识码: A

$ZnCl_2$ 分离液是较早且常用的比重分离液^[1-3], 其优点在于对有机材料作分离时不会引起材料的化学变化^[2], 同时在溶解度上有较佳的特性^[4]。因此可适合用作煤样中的显微组分分离, 以期成为获得单一显微组分材料的手段之一。

热解参数 T_{max} 值通常亦被用来作为有机成熟度的指标^[5], 同时和镜质体反射率有良好的线性关系^[6]。孙立中^[7]曾会利用 $ZnCl_2$ 分离液富集小于比重 1.22 之显微组分来模拟富集壳质组之材料, 以探讨壳质组富集后对镜质体反射率之影响, 从而说明镜质体反射率受抑制之可能机制。孙立中等^[3]亦针对煤样浸泡 $ZnCl_2$ 分离液后其清洗、未清洗与原始煤样之热解分析结果作比较探讨。但孙立中等^[3]仅就 1.25 比重的 $ZnCl_2$ 作探讨, 并未比较在不同比重时的情况, 因此本文将探讨此一问题, 即煤样中 $ZnCl_2$ 分离液之比重与热解参数 T_{max} 的关系, 并比较煤样在不同比重的 $ZnCl_2$ 分离液浸泡与清洗后 T_{max} 的变化情形。

1 实验方法

利用台湾三峡地区中新世高挥发组分裕峰煤作

为实验的煤产, 分别配制不同密度(1.121、1.172、1.228、1.284g/cm³) 的分离液, 依孙立中等^[3]的方式进行如下实验。

(1) 煤样磨碎能过 20 号筛(即小于 850 μ m), 分成四等份的样品分别浸泡至配制的分离液中, 其样品编号为 R_{1.121}、R_{1.172}、R_{1.228}、R_{1.284}。

(2) 由浸泡后之样品各取一半用蒸馏水清洗, 分别晾干(在防尘的情况下), 再给予编号 R_{1.121W}、R_{1.172W}、R_{1.228W}、R_{1.284W}。

(3) 将干燥后之样品取适当的克数(约 5~10mg) 送中国石油公司探采研究所进行热解分析。

(4) 再取 5 个裕峰煤样(编号为 NO. 22-26), 在未告知分析者的情况下, 混于其他不同地点的煤产(共 34 个) 一并进行热解分析, 以获得裕峰煤样热解分析结果之再现性的情况。

另需说明, $ZnCl_2$ 分离液主要是利用 $ZnCl_2$ 的克数比例来配制的, 而所得到的比重结果则是使用比重计测量而得的。配制 $ZnCl_2$ 分离液比重至 1.284 即停止的原因, 系因 Bensley and Crelling^[8] 认为壳质组的比重约在 1.28 以下。

收稿日期: 2001-04-09.

作者简介: 孙立中(1962-), 男, 博士, 主要从事煤岩学方面的研究工作。

2 实验结果与讨论

经不同比重之 ZnCl₂ 分离液浸泡及清洗后的裕峰煤样, 其热解分析结果如表 1 所示。为分析方便, 将孙立中等^[3]的结果亦编入表中, 一并分析讨论。现将结果分成两部分进行讨论。

2.1 裕峰煤样热解参数 T_{max} 之再现性

表 1 中之样品 NO. 22- 26 为同一裕峰煤样, 其平均 T_{max} 值为 434.4 °C, 标准偏差约为 4 °C, 变异数为 0.93。以样品而言, 说明其 T_{max} 值之再现性情况良好且分析系统上极为稳定。

2.2 不同比重 ZnCl₂ 分离液与 T_{max} 的关系

表 1 之结果显示, T_{max} 随着 ZnCl₂ 分离液密度的增加而有提前到达的趋势(图 1), 其相关系数 $\gamma = -0.98$, 而显著水准(level of significance: α) 可满足 $\alpha = 0.01$ 的情形, 说明 ZnCl₂ 分离液之比重愈高时(在小于 1.28 的范围), 对于热解的催化作用有愈加强的情形, 催化或包覆作用之结果即是 T_{max} 值提前到达的原因^[3]; 另一方面, 在洗除 ZnCl₂ 分离液后, 各样品皆能恢复应有的 T_{max} 情形, 图 1 中显示清洗后 T_{max} 恢复皆可落在原始样平均值上下 2 °C 以内, 此结果已在裕峰煤样偏差的范围内, 因此认为在洗除含有不同比重 ZnCl₂ 分离液的煤样, 仍可恢复样品应有的 T_{max} 值。

3 结论

本文探讨不同比重的 ZnCl₂ 分离液对煤样的热解参数 T_{max} 之影响, 由以上之实验结果与讨论得出以下之结论。

表 1 裕峰煤样热解分析参数 T_{max} 之结果

Table 1 Pyrolysis parameter T_{max} of Yufeng coal samples

NO.	T _{max} / °C	NO.	T _{max} / °C	NO.	T _{max} / °C
22	434	R _{1.121}	437	R _{1.121W}	439
23	442	R _{1.172}	434	R _{1.172W}	437
24	434	R _{1.228}	431	R _{1.228W}	438
25	431	R _{1.250}	427	R _{1.250W}	438
26	431	R _{1.284}	426	R _{1.284W}	440
SD	4.03	SD: 标准偏差 R _{1.121W} - R _{1.284W} : 水洗样			
Mean	434.4	Mean: 平均值 R _{1.121} - R _{1.284} : 未水洗样			
S/M (%)	0.93	S/M (%): 变异度 NO. 22- 26: 原始样			

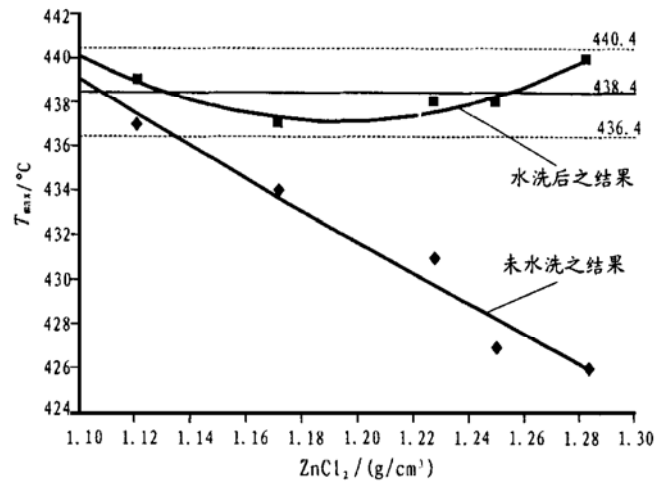


图 1 裕峰煤样含 ZnCl₂ 分离液密度变化与其 T_{max} 值之关系

T_{max}/ °C: 煤样含 ZnCl₂ 分离液的热解结果;
T_{max(W)}/ °C: 煤样已洗除 ZnCl₂ 分离液的热解结果。
平均温度为 438.4 °C

Fig. 1 Relationship between density changes of ZnCl₂ separation liquid and its T_{max} values for Yufeng coal samples

T_{max} 值随着 ZnCl₂ 分离液比重的增加而有提前到达的趋势, 可能是因为 ZnCl₂ 的比重增加, 相对亦加强其催化或包裹的作用, 从而使得 T_{max} 的温度提前。但经清洗含有不同比重的分离液后, 各样品皆能恢复应有之 T_{max} 值。这说明热解参数 T_{max} 在有机成熟度的稳定性上可作为校正受抑制镜煤素反射率样品的参考指标。

致谢: 本研究感谢中国石油公司探采研究所地化组郭政隆组长、吴素慧研究员与海域处翁荣南博士所给予的建议与讨论。特别是郭政隆博士在实验进行上作了大量的协调工作, 在此一并致谢。

参考文献:

- [1] Dormans H N M, Huntjens F J, Van Krevelen D W. Chemical structure and properties of coal XX-composition of the individual macerals(vitrinites, fusinites, micrinites and exinites) [J]. Fuel, 1957, 36: 321- 339.
- [2] 翁成敏, 蔡云开, 张爱云. 单一有机显微组分的分离与富集方法[A]. 中国东部找煤研讨会论文汇编[C]. 1991. 155- 160.
- [3] 孙立中, 蔡龙珪, 郭政隆, 等. 分离液对煤影响之初步探讨(1): 热解分析部分(Rock-Eval pyrolysis) [J]. 石油实验地质, 1998, 20(2): 171- 173.
- [4] 苏品如, 蔡龙珪. 离心分离显微组分之比重液选择[A]. 2000 年度中国地球物理年会[C]. 2000. 635- 639.
- [5] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence: a

New Approach to Oil Gas Exploration[M]. Berlin: Springer-Verlag, New York: Heidelberg, 1984. 699.

[6] Hunt M J. Petroleum Geochemistry and Geology(2nd ed.)[M]. New York: W H Freeman and Company, 1996. 743.

[7] 孙立中. 抑制镜煤素反射率之量测成因——以分离台湾裕峰

煤为例[D]. 国立中央大学地球物理研究所博士论文, 2000.

[8] Bensley D F, Crelling J C. Low intensity spectral analysis(LISA) of coal maceral and the assessment of DGC fractions[J]. Org Geochem, 1992, 18(3): 365- 372.

RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY OF $ZnCl_2$ SEPARATION LIQUID AND T_{max} OF PYROLYSIS FOR COAL SAMPLES

SUN Li-chung^{1,2}, TSAI Louis L.³, YANG Chung-lin³, SHIEH Ming-fa⁴

(1. Center of Environmental Itudies, Institute of Geophysics, National Central University, Taiwan, China;

2. Department of Electrical Engineering, Nankai College of Technology & Commerce, Taiwan, China;

3. Institute of Applied Geology, National Central University, Taiwan, China;

4. Institute of Exploration & Development Research, CPC, Taiwan, China)

Abstract: The influence of density of $ZnCl_2$ separation liquid, used for maceral separation, to T_{max} of Rock-Eval pyrolysis was studied in this research. High volatile bituminous coal samples were collected from Yufeng Mine in Sanhsia, North Taiwan. The coal samples were crushed and then immersed in $ZnCl_2$ solution with five different density of 1.12- 1.28g/cm³. Half of the immersed samples were dried after thorough water-washing, another half of the immersed samples were dried without washing. All of the samples were run by Rock-Eval pyrolysis afterwards. The results indicate that T_{max} decreases with increasing density of $ZnCl_2$ solution for unwashed samples. On the other hand, T_{max} is rather stable for wased samples. It seems $ZnCl_2$ solution has somekind of catalytic effect on T_{max} , although T_{max} is still the most stable parameter in pyrolysis.

Key words: $ZnCl_2$ separation liquid; pyrolysis parameters; coal samples