

从岩石中提取可溶有机质的新方法

——夹套保温加搅拌的快速抽提法

杨运才

(地质矿产部石油地质中心实验室)

生油岩研究中,对于可溶有机质(氯仿沥青A)的抽提,长期以来均采用经典的索氏抽提法。由于索氏抽提法存在着抽提时间太长,不能尽快抽提完全等弱点,已不能适应现代石油地球化学研究和大型仪器测试的需要。

针对索氏抽提法存在的问题,查阅国内外有关资料,并根据索氏抽提的原理和基本条件,设计了一套列管冷凝、夹套保温加机械搅拌抽提仪(LJ83-搅拌抽提仪)。通过大量的对比试验,抽提效率和资料对比等方面均收到了良好的效果,同现行索氏法相比,具有更加方便、稳定等优点,可提高效率八倍以上,并节约了大量的水电。

一、仪器装置、原理及性能

1. 仪器装置

仪器装置如图1所示。(1)底座;(2)水浴锅;(3)平底烧瓶;(4)装样滤筒;(5)夹套抽提器;(6)搅拌器;(7)冷凝器夹;(8)列管冷凝器;(9)轴承座;(10)手柄;(11)支柱;(12)搅拌拉杆;(13)导向滑杆;(14)托杆;(15)传动箱体;(16)托板;(17)橡皮管;(18)指示灯;(19)琴键变速开关。

2. 工作原理

任何溶质在溶剂中的溶解速度,除与溶质、溶剂的本身性质有关外,还与系统的温度和压力、溶质与溶剂的接触面积(溶质的粒度)、溶质分子的扩散速度等因素有关。岩石中可溶有机质在溶剂中的溶解过程,实际上是一种脱附过程。其脱附的速度,在溶剂性质、岩样粒度不变的情况下,主要决定于温度、溶质分子的扩散速度。

本装置是根据索氏抽提的原理和基本条件进行设计的,即保持索氏抽提的基本条件不变的情况下,采用夹套保温和机械搅拌。夹套保温在于保持或提高系统温度,增加分子热运动,加快溶剂的更新;机械搅拌主要促进和加速溶质分子与溶剂分子之间的相互碰撞和相互扩散。从而达到提高效率和抽提速度的目的。

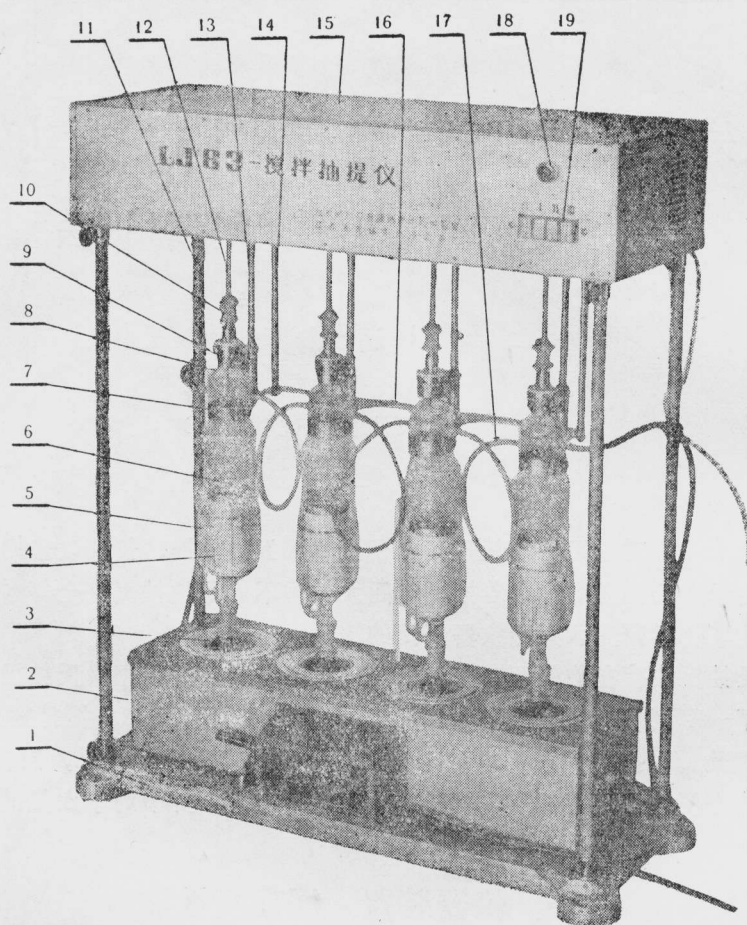


图1 LJ83-搅拌抽提仪示意图

二、实验条件及操作方法

1. 实验条件

岩样粒度 ≤ 100 目；装样量为200克；水浴温度75或80℃；驱赶溶剂与恒温温度为40℃。

试剂：三氯甲烷（AR），使用前经纯化处理；紫铜片事先除去氧化膜；医用脱脂棉、玻璃纤维滤纸、棉线等均用氯仿抽提处理。

2. 操作方法

（1）准备工作：取240×150mm²和90×90mm²的玻璃纤维滤纸，大张滤纸以反时针方向紧紧卷贴于带孔的不锈钢圆筒上，两头滤纸褶进筒内，小张滤纸压于带孔的塑料王的底盖中间，盖于不锈钢圆筒底部并紧压滤纸，构成周围和底部被玻璃纤维滤纸包住的装样滤筒。然后将试样放进滤筒内，盖上带搅拌器的塑料王顶盖，并旋转压紧滤纸。

随时间变化的抽提效率对比试验结果表

表 1

编 号	岩 性	岩 样 重 (克)	水 浴 温 度 (°C)	累 计 抽 提 时 间 (小时)	搅 拌 抽 出 量 (mg)	相 对 抽 提 率 (%)	索 氏 抽 出 量 (mg)	产 率 (%)	搅拌抽提8小时 与索氏抽提72小时 增减百分率 (%)
1	灰 黑 色 泥 岩	70	80	2	319.08	101.26	66.27	21.03	+15.96
				4	341.88	108.51	140.20	44.50	
				6	353.85	112.30	181.33	57.55	
				8	365.37	115.96	208.38	66.05	
				10	373.77	118.63	228.87	72.64	
				26	394.00	125.05	295.14	93.67	
				48	408.50	129.65	308.56	97.93	
				72	411.57	130.63	315.08	100	
2	页 岩	100	80	2	102.35	80.19	78.01	61.12	-5.67
				4	108.96	85.37	94.06	73.69	
				6	116.33	91.14	101.64	79.63	
				8	120.40	94.33	104.99	82.25	
				10	123.38	99.66	107.52	84.24	
				12	126.18	98.86	109.81	86.03	
				14	129.06	101.11	111.50	87.36	
				16	131.25	102.83	113.50	88.92	
				18	132.32	103.67	114.87	89.99	
				20	133.93	104.93	116.57	91.33	
				30	136.72	107.11	120.26	94.22	
				40	138.59	108.58	122.61	96.06	
				50	140.47	110.23	125.09	93.00	
				60	144.30	113.05	126.73	99.29	
				70	145.65	114.11	127.64	100	

抽 提 效 率 对 比 试 验 结 果 表

表 2

编 号	岩 性	抽 样 重 (g)	水 浴 温 度 (°C)	搅 拌 抽 提			索 氏 抽 提			与索氏抽 提相比增 减百分率 (%)
				抽 提 时 间 (小 时)	抽 出 量		抽 提 时 间 (小 时)	抽 出 量		
					重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)		重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)	
1	泥晶灰岩	80	80	8	1.72	2.15×10^{-3}	72	1.20	1.50×10^{-3}	+ 43.3
2	黑灰色泥岩	80	80	8	2.76	3.45×10^{-3}	72	2.72	3.40×10^{-3}	+1.47
3	油 砂	100	80	8	3.71	3.71×10^{-3}	72	3.36	3.36×10^{-3}	+10.4
4	页 岩	50	80	8	14.55	2.90×10^{-2}	72	14.32	2.80×10^{-2}	+ 1.61
5	石英砂岩	150	80	8	55.88	3.70×10^{-2}	72	57.35	3.80×10^{-2}	- 2.56
6	油 砂	100	80	8	169.31	1.69×10^{-1}	72	176.24	1.76×10^{-1}	- 3.93
7	灰黑色泥岩	70	80	8	365.37	5.22×10^{-1}	72	315.08	4.50×10^{-1}	+15.9
8	煤	80	80	8	1306.67	1.63×10^0	72	1149.09	1.44×10^0	+13.7

取500毫升的平底烧瓶，加入氯仿300毫升和紫铜片一块。然后按图1所示将滤筒、抽提器、平底烧瓶装在装置中，并将水浴锅注满水。

(2) 搅拌抽提：准备工作就绪以后，首先拧开通往列管冷凝器的冷却水，接通电源，打开水浴锅的加热开关，将水温调节恒定至75°C（或80°C）。待抽提器中冷凝液的体积达虹吸管高度1/2以上的部位时，先按下琴键开关（Ⅰ），搅拌器开始慢速运转，至运转稳定后，再按下琴键开关（Ⅱ）或（Ⅲ），搅拌器开始快速运转，滤筒中的岩样与溶剂成泥浆状随搅拌方向翻腾运动。如中途需停止或开启任意一个搅拌，只需将上部搅拌拉杆手柄（10）上推或放下，即可达到理想的停开目的。抽提结束时，按下琴键开关（停），搅拌即刻全部停止，然后关闭水浴和搅拌电源，待水浴温度降至室温，将搅拌拉杆手柄（10）上推停在上部，旋开冷凝器并沿导向滑杆（13）上升至顶部，再沿反时针方向旋转90°，将冷凝器挂在导向滑杆上，然后取下抽提器和平底烧瓶，关闭冷却水。最后对抽提液进行过滤、浓缩、恒重、族组份分离和各项指标分析。

抽提效率重复性对比试验结果表

表 3

编 号	岩 性	抽 样 重 克	水 浴 温 度 (℃)	搅 拌 抽 提			索 氏 抽 提			与 索 氏 抽 提 相 比 增 减 百 分 率 (%)		
				抽 提 时 间 (小 时)	抽 出 量		相 对 误 差 (%)	抽 提 时 间 (小 时)	抽 出 量		相 对 误 差 %	
					重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)			重 量 (mg)			百 分 含 量 (%)
1	页 岩	50	80	8	14.55	2.90×10^{-2}	± 2.18	72	14.32	2.80×10^{-2}	± 3.63	- 3.78
					13.92	2.80×10^{-2}			15.40	3.00×10^{-2}		
2	页 岩	100	80	8	26.27	2.63×10^{-2}	± 0.50	72	26.25	2.63×10^{-2}	± 6.75	+ 6.30
					26.00	2.60×10^{-2}			22.92	2.29×10^{-2}		
3	油页岩	50	80	8	270.20	5.40×10^{-1}	± 0.03	72	262.80	5.26×10^{-1}	± 2.50	+ 5.35
					270.05	5.40×10^{-1}			249.99	5.00×10^{-1}		
4	炭质泥岩	50	80	8	109.18	2.18×10^{-1}	± 5.35	72	111.12	2.22×10^{-1}	± 9.67	+ 2.29
					98.10	1.96×10^{-1}			91.52	1.83×10^{-1}		
5	灰 黑 色 泥 岩	30	80	8	321.59	1.07×10^0	± 1.26	72	324.46	1.08×10^0	± 0.36	- 1.77
					313.59	1.05×10^0			322.16	1.07×10^0		
6	介壳灰岩	50	80	8	169.59	3.39×10^{-1}	± 2.19	72	175.75	3.51×10^{-1}	± 0.69	- 4.92
					162.33	3.25×10^{-1}			173.34	3.49×10^{-1}		
7	灰 岩	100	80	8	14.63	1.50×10^{-2}	± 5.18	72	13.15	1.30×10^{-2}	± 5.94	+ 5.94
					13.19	1.30×10^{-2}			13.10	1.30×10^{-2}		

三、实验结果与讨论

选择了海相陆相各种岩性的岩样（共12个），对搅拌抽提仪的抽提效率、重现性等性能进行了对比试验。现分述如下：

1. 抽提效率的试验

本试验主要与索氏抽提法进行对比。两种方法在抽提条件（抽提剂、水浴温度、岩样粒度等）基本相同的情况下，对各种岩性的岩样进行了抽提效率试验。

从表1、2可以明显看出，搅拌抽提速度远远大于索氏抽提速度，搅拌抽提8小时就可达到或超过索氏抽提72小时的效果，提高效率约8倍以上。

2. 重现性试验

在相同抽提条件下，对两种方法的重现性也作了对比试验，结果列于表3、4。

沥青族组份重复性对比试验结果表

表 4

编 号	岩 性	抽 提 方 法	抽 出 量 (mg)	族 组 份												
				沥 青 质			饱 和 烃			芳 烃			非 烃			回 收 率 (%)
				重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)	绝 对 误 差 (%)	重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)	绝 对 误 差 (%)	重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)	绝 对 误 差 (%)	重 量 (mg)	百 分 含 量 (%)	绝 对 误 差 (%)	
1	页 岩	搅拌抽提索氏抽提	26.27	1.78	7.13	0	10.60	42.43	1.75	5.13	20.54	1.28	7.55	30.32	3.92	100.3
			26.00	1.77	7.13		10.96	44.18		5.45	21.82		6.55	26.40		99.53
			22.92	0.98	4.45	5.68	10.47	47.50	5.36	5.79	26.27	1.86	5.19	23.55	0.58	101.7
			26.25	2.52	10.13		10.48	42.14		6.70	24.41		6.00	24.13		100.8
2	介壳灰岩	搅拌抽提索氏抽提	162.38	0.30	0.90	0.16	26.08	78.13	0.61	1.55	4.64	0.07	6.97	20.88	6.45	104.5
			169.59	0.28	0.74		29.15	77.52		1.77	4.71		5.43	14.43		97.40
			175.75	0.36	0.90	0.27	31.19	78.21	0.37	2.48	6.21	1.89	5.50	13.79	0.36	99.11
			173.34	0.27	0.63		33.58	78.58		1.85	4.32		6.05	14.15		97.68
3	油 页 岩	搅拌抽提索氏抽提	270.20	3.82	10.21	6.14	4.65	12.42	2.17	2.59	6.92	1.08	5.62	15.02	2.56	44.60
			270.05	1.39	4.07		4.98	14.59		2.73	8.00		6.00	17.58		44.24
			249.99	1.05	3.07	1.85	5.31	15.52	1.92	2.90	8.48	0.89	6.37	18.64	2.04	45.72
			305.22	1.84	4.92		5.04	13.61		2.81	7.59		6.15	16.60		42.72

(1) 从表3可以看出,同一样品两份平行抽提,其相对误差均在误差允许范围之内,同时搅拌抽提误差略低于索氏抽提误差,说明搅拌抽提重现性较好;

(2) 表4是族组份平行试验结果,除个别组份因操作之误造成超差外,其他均在允许误差范围之内,搅拌抽提的重现性优于索氏抽提。

3. 本实验对族组份也作了饱和烃色谱和芳烃红外光谱的对比试验。两种方法抽提所得谱图的峰型完全一致,各特征峰的特性和比值也没多大差异。(图表从略)

4. 综上所述,通过各种对比试验,说明本装置(LJ83-搅拌抽提仪)性能良好稳定,与索氏抽提相比,既提高抽提效率,同时分析数据又有明显的可比性和连续性;另外,装置仪器化,操作简便,适宜批量生产。

本装置原理样机的机械部分由本室孙武同志制图、车间加工;工艺样机的机械部分由无锡市太湖电表厂许炳根同志制图、无锡市电子设备厂加工;芳烃红外吸收光谱由上海染料研究所测试;玻璃抽提装置,由上海玻璃仪器一厂试制;饱和烃色谱由本室七分室测试,在此一并致谢。

(收稿日期,1984年2月22日)