

油页岩含油率测定法
(低温干馏法)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用低温干馏法测定试样的含油率的方法。

本标准适用于油页岩低温干馏含油率及副产物收率的测定。

2 引用标准

GB 212 煤的工业分析方法

3 方法概要

将试样装于铝甌中，在隔绝空气条件下以一定的升温速度加热到 520℃，并保持一定时间。干馏后测定所得油、水、半焦和干馏副产物的收率。

4 试剂与材料

4.1 凡士林：工艺用。

4.2 金刚砂：800 号。

5 仪器、设备

5.1 铝甌：见图 1，有效容积 170mL ± 10mL。

5.2 破碎机：破碎粒度可调，供制样用。

5.3 加热炉：功率为 2kW 的单孔或多孔电炉。包括高温计、热电偶(EA)。

5.4 接受器：250mL 三角瓶。

5.5 称量瓶：直径 60mm。

5.6 标准筛：3mm 孔径、方筛。

5.7 分析天平：感量为 0.1mg。

6 分析步骤

6.1 检查铝甌的气密情况

6.1.1 检查方法：用肥皂水涂在盖紧后铝甌各接头处，或将甌体浸入水面下 10 ~ 15mm，甌内充入气体，使甌内压力达 1471 ~ 1961Pa(150 ~ 200mmH₂O)，在此压力下保持约 1min，如无气泡发生，即认为气密合格。若甌导出管漏气，可将连接螺帽进一步拧紧，或将导出管卸下检查。若甌体与甌盖漏气，可按本方法 6.1.2 进行研磨。

6.1.2 研磨方法：甌体与甌盖接触面涂凡士林与 800 号金刚砂的混合物。甌盖小孔处装有 7 ~ 8cm 长的金属棒，一手握住棒，另一只手拿着甌体，左右转动 90°角数次，然后转动 180°角，研磨时不要

向瓶盖加压力，使甌体与甌盖达到密合后，再用柔软的布把金刚砂和凡士林混合物揩掉，并用水清洗干净、擦干，再重新进行气密试验，直到气密合格为止。

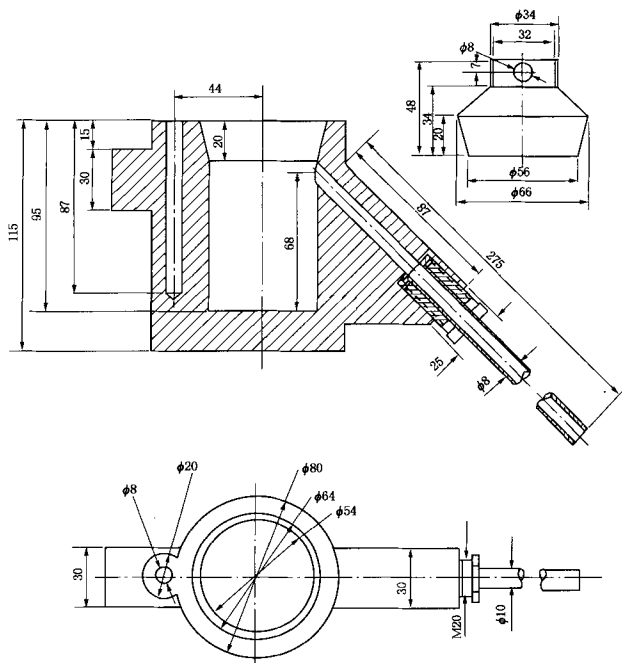


图1 铝甌

- 6.2 新铝甌在使用前先加热到 530℃，恒温 20min，降温卸下备用。
- 6.3 将样品粉碎到粒度小于 3mm，均匀地取出 500g 置于铁盘中，在实验室条件下干燥 24h 后，装入带磨口塞的广口瓶中，待用。
- 6.4 用牛角勺充分搅拌制备好的试样，取 $50g \pm 0.5g$ 放入已知质量的称量瓶中，称精确至 0.01g，将已知质量的样品移入铝甌中。注意不要使试样进入导出管，并力求试样表面平整。
- 6.5 盖上甌盖，用木槌轻轻敲紧甌盖，铝甌导出管用胶塞与已知质量的接受器连接。导出管应伸入接受器内，伸入的长度不应小于接受器高度的一半，但不得和接受器底部接触。从胶塞的另一小孔插入一支略带弯曲的玻璃导管与气体收集装置相连(见图 2)，各连接处必须气密合格。
- 6.6 冷却槽中放入冰和水，使接受器浸入水中，但接受器口应稍高出水面。
- 6.7 通电加热，加热速度应按表 1 中要求严格控制。加热过程中，各段时间的实测温度不得超过规定值的 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。到达 520℃ 时，恒温 20min，然后停止加热。
- 6.8 打开电炉盖，取出热电偶，并立即取出铝甌和接受器，将接受器从铝甌导出管胶塞连接处拆开。为防止半焦吸收空气中的水分，应将铝甌的出口管用软木塞塞上。
- 6.9 擦干接受器外壁水，放置约 5min，然后称量(精确至 0.01g)，盛有冷凝物的接受器质量与空瓶质量之差即为干馏冷凝物的质量(即油水和)。

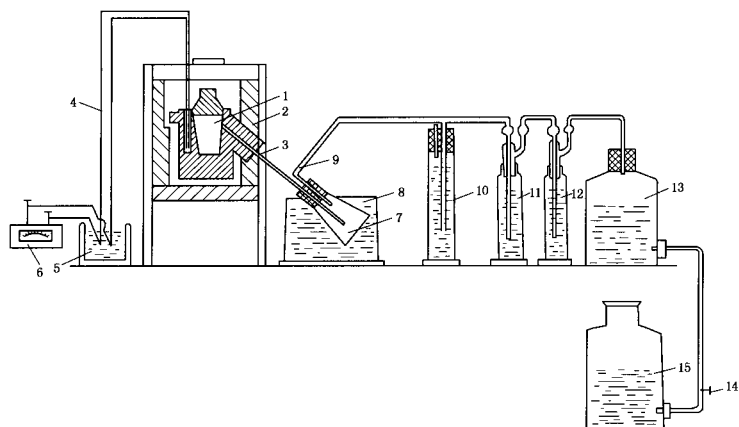


图2 含油率测定装置图

1—铝甑；2—电炉；3—导出管；4—热电偶；5—冷接点恒温器；6—高温计；7—接受器；8—冷却槽；9—气体导出管；10—压力计；11—H₂O吸收瓶；12—NH₃吸收瓶；13—集气瓶；14—夹子；15—低位瓶

6.10 用溶剂抽出法测出冷凝物中的水量。冷凝物质量减去水质量，其差值即为页岩油质量。

表1 铝甑升温速度

加热时间 min	温 度 ℃	加热时间 min	温 度 ℃
0	室温	30	400
10	185	40	475
20	300	50	520

6.11 铝甑冷至室温后，用木槌轻轻敲击甑体后柄，直至甑盖松动，取下盖子，把半焦倒入已知质量的称量瓶中，随即称量。注意要用毛刷把粘附在甑壁的半焦清扫干净。所得质量与称量瓶质量之差值即为油页岩半焦的质量。

6.12 分析试样水分按 GB 212 中的水分测定方法进行测定。

6.13 冷凝物中含水量的测定按附录 A 进行。

7 分析结果的表述

7.1 干馏产物的分析基收率按下列公式计算：

$$T^f = \frac{a - b}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$T^s = T^f \times \frac{100}{100 - W^f} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$W_Z^f = \frac{b}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$W_{RT}^f = W_Z^f - W^f \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$K^f = \frac{c}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中： T^f ——分析基页岩油收率，% (m/m)；

T^a ——干基页岩油收率，% (m/m)；

m ——分析试样质量，g；

a ——冷凝物质量，g；

b ——干馏总水分质量，g；

W_2^f ——分析基干馏总水分收率，% (m/m)；

W_f ——分析试样水分含量，% (m/m)；

W_{RT}^f ——分析基热解水收率，% (m/m)；

K^f ——分析基页岩半焦收率，% (m/m)；

c ——油页岩半焦质量，g。

7.2 用质量的百分数报告试样的含油率。

结果取重复测定两个结果的算术平均值，至小数点后一位数字。

8 精密度

按以下规定来判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

8.1 重复性

在同一实验室，同一操作者重复测定两个结果之差不应超过表2数值：

表 2

% (m/m)

试样含油率	测定结果之差		
	含油率	水分	半焦
< 10	0.4	0.4	1.0
10 - 20	0.8	0.4	1.0
> 20	1.5	0.4	1.0

8.2 再现性

不同实验室的不同操作者测定的两个结果之差不应超过表3数值：

表 3

% (m/m)

试样含油率	测定结果之差		
	含油率	水分	半焦
< 10	0.8	0.8	1.5
10 - 20	1.2	0.8	1.5
> 20	2.0	0.8	1.5

附录 A
冷凝物中含水量的测定方法
(补充件)

A1 主题内容与适用范围

本方法是将干馏冷凝物与无水溶剂混合，进行蒸馏测定其水分含量，从而计算出该油页岩试样含油率。

本方法仅适用于测定油页岩试样低温干馏得到的冷凝物中的水含量。

A2 试剂与材料

A2.1 甲苯(分析纯)或工业溶剂油。

A3 仪器与设备

A3.1 水分测定器(见图 A1): 包括接受器 4(三角瓶), 容量为 250mL; 水分测定管 3(同 GB/T 260)和直管式冷凝管 2, 长 250~300mm。

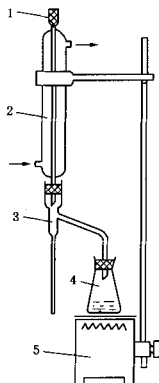


图 A1 水分测定装置图

1—棉花; 2—玻璃冷凝管; 3—水分测定管; 4—接受器; 5—封闭式电炉

A3.2 自动恒温电热套: 容量 250mL。

A4 分析步骤

A4.1 向已称过质量的盛有干馏冷凝物的接受器中加入 100mL 甲苯或工业用溶剂油。

A4.2 将该接受器和与之配套的带磨口的、经校正过的、干燥的水分测定管紧密连接在一起, 水分测定管上端与干燥的冷凝器相连, 测定装置图如 A1。

A4.3 冷凝器上端应用棉花或其他物料松散地塞上, 以防止尘埃落入并避免空气中的湿气在冷凝器内凝结。

A4.4 给电加热, 并控制蒸馏速度, 使从冷凝器下端滴下的液滴数为每秒 2~4 滴。当水分测定管中

的水分不再增加，溶剂变得完全透明时，即可停止蒸馏。蒸馏将结束时，应提高蒸馏速度，将附着在冷凝器内壁的水滴全部带入水分测定管中。

A4.5 接受器冷却后，将仪器拆开，若有一部分水附着在水分测定管壁上，可用螺旋形金属丝上下搅动，并静止数分钟，使水珠完全下沉后，再读取水分体积(计算时，室温水的密度可视为1)。

A5 分析结果的表述

试样干燥总水分质量百分含量 W_Z^f 按式(A1)计算：

$$W_Z^f = \frac{V}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中：V——接受器冷凝物中水的体积，mL；

m_1 ——试样的质量，g。

以质量百分数报告试样的含水率，结果取一位小数。

附 录 B 分析试样水分测定 (补充件)

B1 主题内容与适用范围

本方法是将一定质量的试样在规定温度下干燥至恒重，所失去的量占试样原质量的百分数作为水分含量。

本方法适用于测定油页岩试样的分析水含量。

B2 仪器与设备

B2.1 干燥箱：带有自动调温装置，内附鼓风机，并能保持 105～110℃。

B2.2 干燥器：内装干燥剂变色硅胶或块状无水氯化钙。

B2.3 玻璃称量瓶：直径为 40mm，高 25mm，并附有磨口的盖(图 B1)。

瓷皿：外径 40mm，高度 16.5mm，壁厚 1.5mm，并附有密合的盖(图 B2)。

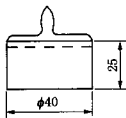


图 B1 玻璃称量瓶

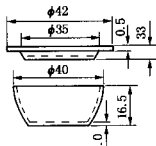


图 B2 瓷皿

B2.4 分析天平：精确到 0.0002g。

B3 分析步骤

用预先烘干和称出质量(精确至 0.0002g)的称量瓶(或瓷皿)称取粒度为 0.2mm 以下的分析试样 $1g \pm 0.1g$ (精确至 0.0002g)。然后把盖开启，将称量瓶(或瓷皿)放入预先鼓风并加热到 105～110℃ 的干燥箱中。在一直鼓风条件下试样干燥 1h 后从干燥箱中取出称量瓶(或瓷皿)并加盖。在空气中冷却 2～3min 后，放入干燥器中冷却到室温(约 20min)，称量。

然后进行检查性的干燥，每次 30min，直到试样的质量变化小于 0.001g 或重量增加时为止。在后一种情况下要采用增重前一次重量为计算依据。保留瓷皿和试样供测定灰分用。水分在 2% 以下时不进行检查性干燥。

B4 分析结果的表述

测定结果按式(B1)试算：

$$W^f = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中： W^f ——分析试样的水分，%；

m_1 ——分析试样干燥后失去的质量，g；

m ——分析试样的质量，g。

以质量百分数报告试样的水分含量。

附加说明：

本标准由抚顺石油化工有限公司技术归口。

本标准由抚顺石油化工有限公司负责起草。

本标准主要起草人陈季英、刘长山。

编者注：本标准中引用标准的标准号和标准名称变动如下：

原标准号	现标准号	现标准名称
GB 212	GB/T 212	煤的工业分析方法