

彭川,翟云波,冯伟,等.夹带剂辅助超临界 CO₂ 萃取钻井废物特征[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2019,34(4):118-124.doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.04.017

Peng C, Zhai Y B, Feng W, et al. Modifier Effect on the Properties of Oil-based Drilling Mud Employing Supercritical CO₂ Extraction[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 34(4):118-124.doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2019.04.017

夹带剂辅助超临界 CO₂ 萃取钻井废物特征

彭川^{1,2,3}, 翟云波^{1,2*}, 冯伟³, 张艳辉³

(1.湖南大学 环境科学与工程学院,湖南 长沙 410082; 2.湖南大学 环境生物与控制教育部重点实验室,湖南 长沙 410082;
3.中国科学院深圳先进技术研究院,广东 深圳 518055)

摘要:钻井废物性质特殊,易对环境造成潜在危害,如何资源化利用是急需解决的问题.实验采用超临界 CO₂ 萃取技术对钻井废物中含油组分进行提取和回用,对比了 2 种夹带剂条件下超临界 CO₂ 的萃取效果,重点研究了压强对萃取效果的影响,并且通过 FTIR, SEM, XRD 和 GC-MS 等手段考察了钻井废物萃取前后官能团、微观形貌、矿物组成和含油组分的构成与变化.结果表明:夹带剂可提升超临界 CO₂ 的萃取率,乙醇作为夹带剂效果更优,在压强为 20 MPa 条件下萃取率最高可达到 92.2%,最低残油率 0.9%,萃取后粒径更加均匀并降低至 5~10 μm;残留物中矿物成分主要为 SiO₂, BaSO₄ 及 CaCO₃,在超临界环境下,碳原子数在 11~17 之间含油物质更易被萃取.最后提出了可能的萃取机理与途径.

关键词:超临界 CO₂; 钻井废物; 夹带剂; 萃取

中图分类号:X741 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2019)04-0118-07

Modifier Effect on the Properties of Oil-based Drilling Mud Employing Supercritical CO₂ Extraction

Peng Chuan^{1,2,3}, Zhai Yunbo^{1,2*}, Feng Wei³, Zhang Yanhui³

(1.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China;

3. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Drilling mud is often contaminated environment due to its special toxic properties. How to use it as resources is an urgent problem. Supercritical carbon dioxide extraction of oil-based drilling mud was examined by comparing two kinds of modifiers of changing extraction pressure at a time. Moreover, the various of functional group, microstructure, mineral component, and oil composition were confirmed by using FTIR, SEM, XRD and GC-MS, respectively. The result revealed that the better extraction performance can be obtained by using ethanol as a modifier. Under the relative optimum pressure of 20 MPa, the highest extraction rate can reach 92.2% and the lowest residual oil ratio is 0.9%. The particle size of residual solid product reduce to the range of 5~10 μm. SiO₂, BaSO₄ and CaCO₃ consist of its main mineral component. The oil which consist the number of carbon from 11 to 17 is the main extraction substance. And a proposed pathway of supercritical carbon dioxide extraction is provided.

Keywords: supercritical carbon dioxide; drilling mud; modifier; extraction

收稿日期:2019-02-27

基金项目:中国石油科技创新基金项目资助(2016D-5007-0703)

*通信作者,E-mail: ybzhai@hnu.edu.cn

钻井废物是在使用油基钻井液条件下,石油钻井作业过程中产生的副产物,主要包括钻井废水和钻屑^[1-2],通常两者混合形成废弃泥浆.钻井废物组分复杂,若未经处理极易发生物理化学作用并对周围环境造成破坏,其主要污染成分为石油类物质和重金属,实际上就是油类物质中的芳香烃,并且毒性随着芳香烃含量的增多而提高.重金属毒性可改变土壤的生物及化学性质,导致植物生长不良^[3-4],同时,重金属和高碳链有机物难以被降解,通过食物链循环作用进入动植物体内富集,对人类生命健康也会造成影响.当钻井废物进入水体中时,难降解有机物使得水中的 COD, BOD 提升,导致水环境中的生物难以正常生长,有机污染物中烃含量越高,污染程度越大^[5].因此,对钻井废物的环保处理一直是钻井生产中的一项必要的工作内容,如何在减少钻井废物对环境造成危害的同时将钻井废物资源化利用,是油气田勘探开发过程中急需解决的问题.

目前,常用的钻井废物处理方法有固化处理法^[6-7]、微生物除油法^[8-9]、脱水回填料法^[10]、土地耕作法和萃取法等^[11-12].相比传统处理方法,超临界 CO₂ 萃取条件温和安全,临界温度与临界压强分别为 31.2 °C 和 7.3 MPa.由于超临界流体萃取工艺是基于流体的本身特性而建立,主要由流体的物理性质,如密度、粘度和扩散系数决定超临界流体的萃取率,因此,除了超临界 CO₂ 以外,超临界流体还可以选择一些烃类物质作为溶剂,临界压强在 4 MPa 左右.同时,超临界环境与所选溶剂摩尔质量相关性较大,如超临界丙烷,需要在温度 100 °C,压强 10 MPa 环境下萃取,超临界 CO₂ 的萃取环境更加温和且无毒无害,安全性较高.通过调整萃取温度和压强使得超临界 CO₂ 的密度近似于液体,可超过 0.3 g/m³,同时可保证与气体相同的粘度,且扩散系数远远大于液体,约为气体的 1%^[13],因此,超临界 CO₂ 具有很强的渗透作用,其溶解能力比液体还强^[14-15].由于超临界 CO₂ 的无毒性、无燃烧性、易分离、价格低廉、安全系数高和无二次污染等特殊性质,在当今的应用研究中得到了广泛关注,如在分离、反应和材料制备等方面都有体现^[16-19].但是超临界 CO₂ 在萃取特定含油物质上能力有阈值,为了达到更好的萃取结果,通常会加入少剂量的夹带剂进行辅助萃取,夹带剂的加入可以改变超临界流体中一系列的影响参数,主要改变溶质在超临界萃取过程中的溶解度与选择性来提升超临界 CO₂ 的萃取率.甲醇与乙醇作为极性夹带剂,在极性较大的溶质当中可以更加显著地改变溶剂的活性,同时在成本、处理效率和安全性上都具有优势.

为此,本研究拟在课题组前期研究的基础上,研究夹带剂辅助超临界 CO₂ 萃取钻井废物回用的可行性与实用性,考察不同压强下超临界 CO₂ 的萃取特征.采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)及傅里叶红外光谱(FTIR)分析萃取前后的微观结构、矿物成分与分子官能团,通过元素分析(C, H, N, O, S),确定钻井废物主要元素的分布情况,采用气象色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析液相中有机物的变化,阐述超临界 CO₂ 萃取钻井废物中污染物的过程及机理.本研究可以为解决钻井废物资源化利用问题提供新思路,具有很强的科学研究意义.

1 实验部分

1.1 实验原料

作为实验原料的钻井废物于 2017 年 5 月取自河南南阳油田,质地松散,颜色褐黑,刺激性气味小,其主要性质和组成如表 1 所示.

表 1 钻井废物基本性质

项目	pH	比重	含水率/%	含油率/%	含砂率/%	元素分析/(w/%)				
						C	H	N	O	S
钻井废物	8.16	3.02	50.92	12.02	37.06	5.62	1.62	0.22	12.71	0.62

1.2 实验方法

萃取实验主要在超临界 CO₂ 装置中进行,超临界流体萃取设备型号:RT-120-50-02,由 1 个萃取釜,2 个分离器组成,萃取压力可达 50 MPa.萃取釜容积 2 L,分离器 I 容积 1 L,耐压 30 MPa,分离器 II 容积

0.6 L,耐压 30 MPa.超临界 CO_2 萃取设备如图 1 所示.在萃取实验中选取一定量钻井废物放入超临界萃取设备,夹带剂分别采用甲醇和乙醇,并按夹带剂与钻井废物质量比为 1 : 9 掺入,设定萃取温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,停留时间 60 min, CO_2 流速 10 L/h,压强为 11~20 MPa 进行等温变压分离.萃取剂与夹带剂可通过后续分离器收集后循环使用,待萃取结束后收集剩余固相残渣称重并进行相关分析.样品 SC 表示钻井废物单独超临界 CO_2 萃取,SC-M 表示甲醇为夹带剂超临界 CO_2 萃取,SC-E 表示乙醇为夹带剂超临界 CO_2 萃取.萃取率和残油率的公式分别如下:

$$E = (M_1 - M_2) / (M_1 C_1);$$

$$R = (M_1 C_1 - (M_1 - M_2)) / M_1.$$

式中: E 为萃取率; M_1 为反应前钻井废物质量,g; M_2 为反应后钻井废物质量,g; C_1 为原始钻井废物含油率,%; R 为残油率.

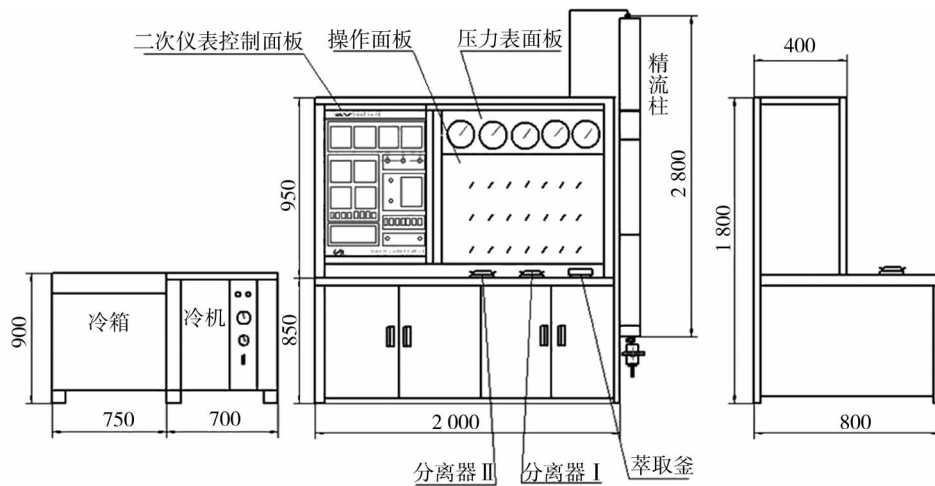


图 1 超临界 CO_2 萃取设备

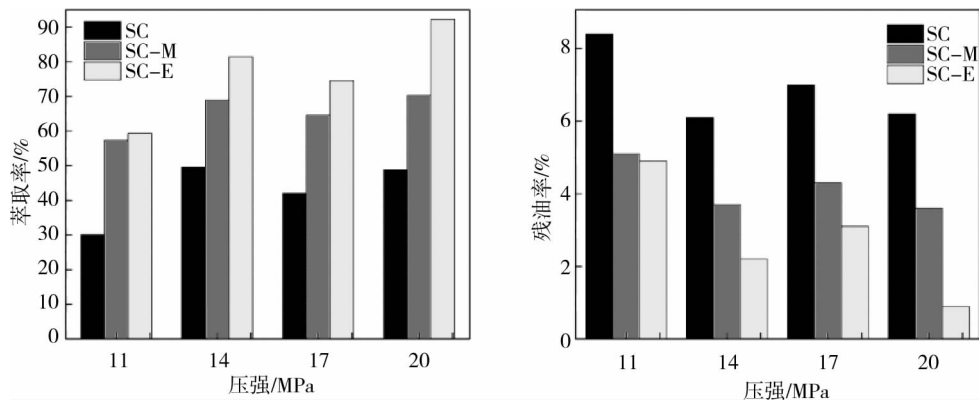
1.3 分析方法

钻井废物中的含油量通过紫外可见分光光度法测定,含泥沙量和含水量通过质量差测量.通过元素分析(2400 Series II PerkinElmer)对干燥后的钻井废物基本组成进行测试,确定了钻井废物中主要元素的分布情况.钻井废物及萃取残渣中官能团的变化采用红外光谱测定仪 (FTIR-8400S Spectrometer) 测定,试样表面微观形貌通过扫描电子显微镜 (FE-SEM, JEOL JSM-6700F) 进行对比,样品测试前进行 60 s 喷金处理增强电导率.试样中矿物组成采用 X 射线衍射仪 (Advance D8) 进行分析,对经二氯甲烷萃取后的油样进行 GC-MS (GC/MS-QP2010 ULTRA) 测试,分析含油组分中的主要成分.

2 结果与讨论

2.1 压强对萃取效果的影响

压强对夹带剂及未加夹带剂条件下的超临界 CO_2 萃取影响效果如图 2 所示,从总体萃取效果来看,乙醇辅助萃取>甲醇辅助萃取>单独萃取,且随着压强增强,萃取效果差异越大.压强在 11~14 MPa,随着萃取压强的升高,超临界 CO_2 的萃取率也在逐渐升高;当压强提升至 14~17 MPa,随着压强的升高萃取率有所下降;压强在 17~20 MPa,萃取率又有所提升.这说明压强与萃取率不是简单的线性关系,这是由于随着压强的提升,一方面增加了超临界 CO_2 的密度,对萃取率有利,另一方面也增加了粘度,降低了传质性能,不利于萃取.因此,压强可以决定混合溶剂的选择性.此外环境压强对超临界 CO_2 以及夹带剂辅助下 CO_2 的扩散能力和传质系数可能存在一种动态平衡,因此钻井废物中含油物质在 17 MPa 下的萃取率相对较低,在 20 MPa 下所得到的萃取率最大,可达到 92.2%,增幅显著,综合考虑,建议在压强为 20 MPa 下使用乙醇作为夹带剂进行萃取所得萃取效果最优.

图 2 压强对超临界 CO₂ 萃取效果的影响

2.2 FTIR 分析

不同萃取条件下钻井废物中官能团的变化情况如图 3 所示,由图 3 可知:钻井废物萃取前后红外图谱相似,说明了超临界 CO₂ 萃取过程对钻井废物中官能团的影响较小,也同时证明了对于钻井废物来说,超临界 CO₂ 萃取环境温和且稳定.在 3 400 cm⁻¹ 处的透射峰是由于 -OH 官能团的震动产生^[20],在夹带剂辅助环境下,-OH 产生的峰强度有少许降低,说明了钻井废物在夹带剂辅助下发生了脱羟基过程.在 2 800~3 000 cm⁻¹ 处显示的透射峰由 CH_n 官能团所造成^[21],且随着反应温度的增加,峰强度有少许增强,这说明钻井废物在经过萃取后其中的脂肪碳得以保留,相对含量有少许增加.在 2 931 cm⁻¹ 和 2 858 cm⁻¹ 处有 2 个较为明显的透射峰,是由 C-H 基团所造成.在 1 390 cm⁻¹ 处的官能团为 -C=C 基团,通常处于芳香环中^[22],在未添加夹带剂的情况下,透射峰强度有少许增强,也表明了超临界 CO₂ 萃取低碳分子的含油组分效果明显,以至于将油中含碳原子数较高的长链或多环化合物残留至固体产物当中.除此之外,在 1 000 cm⁻¹ 处的透射峰为 Si-O 基团造成^[23],表明在钻井废物中也大量存在 SiO₂,这在之后的 XRD 分析当中也印证了该项结果.

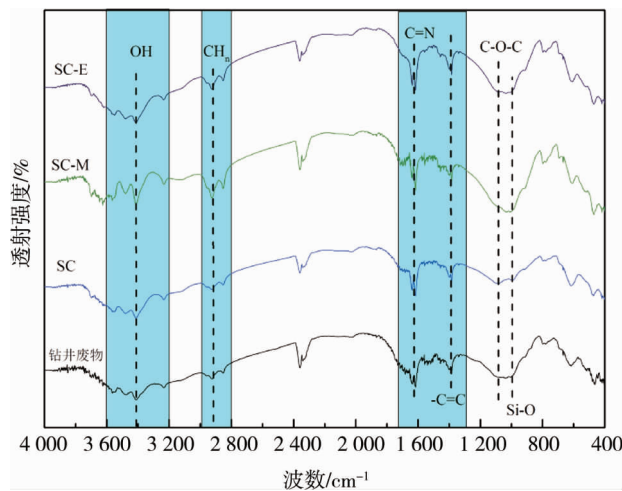


图 3 钻井废物与固体残渣 FTIR 对比

2.3 SEM 微观形貌分析

超临界 CO₂ 萃取前后微观形貌对比如图 4 所示,由图 4 可以看出:钻井废物微观形貌并不均匀,粒径大小不一,粒径范围在 5~40 μm,相比较原始钻井废物,经过超临界 CO₂ 萃取后的固体产物显得更加均匀,乙醇作为夹带剂的加入更加促进了萃取过程中钻井废物的孔径和均匀化程度.其粒径已降低至 5~10 μm,这就使得钻井废物颗粒之间作用力均衡,颗粒之间容易形成更多的空隙,在超临界 CO₂ 进入钻井废物时,流体与钻井废物颗粒之间发生碰撞,形成了粒径更小的颗粒,增大了含油组分与超临界 CO₂ 流体

之间的接触面积,进而增强了超临界 CO_2 向钻井废物表面渗透扩散的能力,形成更多细小的固体通道,含油组分更易通过这些通道随着 CO_2 渗出.

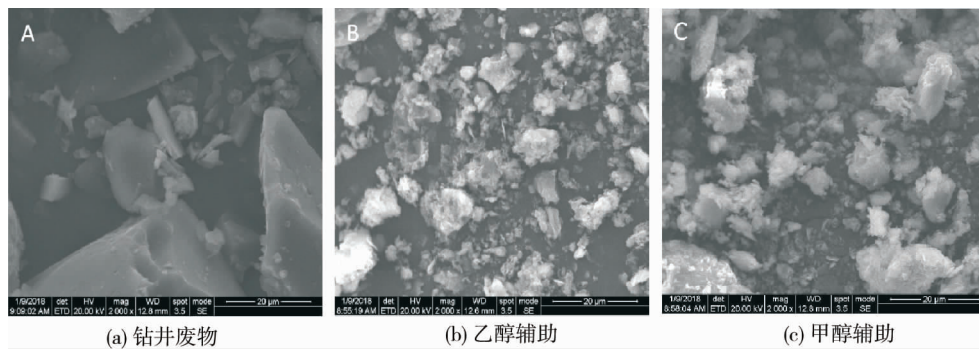


图4 超临界 CO_2 萃取前后微观形貌对比

2.4 XRD 分析

钻井废物及其超临界 CO_2 萃取后的产物的 XRD 图谱如图 5 所示,由图 5 可知:超临界 CO_2 萃取对钻井废物主要矿物成分影响也不大.钻井废物和萃取后的固态产物的主要矿物成分均为 SiO_2 , BaSO_4 和 CaCO_3 .在超临界 CO_2 萃取钻井废物的过程中,当一部分含油组分进入到超临界 CO_2 流体之后,固体颗粒之间作用力降低,钻井废物颗粒由块状转为松散,而这 3 种成分在超临界 CO_2 萃取温度范围内能稳定保留下来,进而形成了各通道之间的骨架结构.新结构的形成又会增加含油组分与超临界 CO_2 流体的接触面积,使得更多的含油组分得到萃取,直至达到稳定状态.

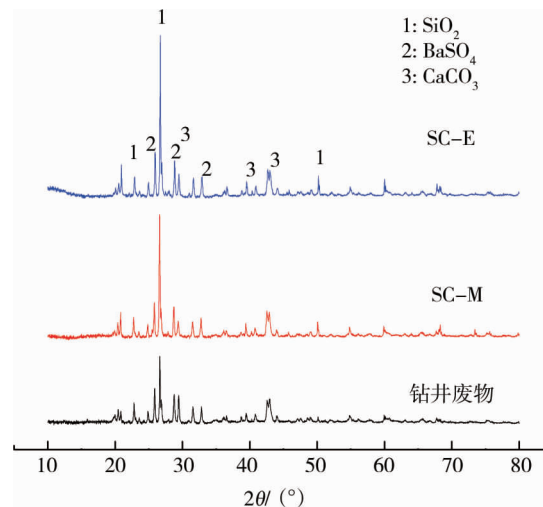


图5 XRD 分析图谱

2.5 GC-MS 分析

钻井废物经夹带剂辅助超临界 CO_2 萃取后固体产物中的有机物成分如表 2 所示.2 种夹带剂都对超临界 CO_2 萃取起到了促进作用,萃取后的液体中主要含有二十一烷、十八烷和十七烷,根据峰面积百分比可知:在残留油中碳原子数小于 18 的烷烃类物质都有不同程度的降低,二十一烷的相对含量较高,以甲醇为夹带剂萃取后残留油中 $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ 峰面积占到了 22.75%,以乙醇为夹带剂萃取后残留油中其面积占到了 20.14%.这一方面说明了甲醇与乙醇极性较强,夹带剂的加入对 C 原子为 18 以下的烷烃类物质在超临界 CO_2 中的溶解能力有所提高,另一方面也说明了烃类物质在极性溶剂中的溶解度与分子结构大小有关,随着分子上侧链的增多以及烃类碳原子数的增大,在催化剂辅助下超临界 CO_2 中的溶解度降低.此外,夹带剂中含有 $-\text{OH}$ 官能团,可在超临界 CO_2 流体中形成氢键的分子结构,而氢键之间的分子作用力较强,因此可以有效地增大酸、醇、酚及酯类溶质在超临界 CO_2 萃取过程中的溶解度,并且促进 C 原子数更高的烷烃

类溶解能力,更能影响溶质在超临界 CO₂ 中的溶解度^[24].由此可见:特殊的分子结构、分子极性、分子质量以及分子体积对超临界 CO₂ 萃取率的影响很大,采用乙醇作为夹带剂对超临界 CO₂ 萃取能力提升效果更佳.

表2 二氯甲烷萃取钻井废物(夹带剂)GC-MS结果

序号	名称	分子式	峰面积/%	
			甲醇	乙醇
1	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	0.42	0.41
2	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	4.12	3.77
3	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	12.27	9.73
4	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	4.17	3.86
5	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	12.95	10.54
6	正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	1.98	1.36
7	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	22.75	20.14
8	硅烷	SiH ₄	0.41	0.32

2.6 萃取机理

在夹带剂的辅助下,CO₂ 流体与夹带剂混合溶解,夹带剂挥发性介于钻井废物与超临界 CO₂ 组分之间,因此可以提升其对钻井废物中含油组分的选择性和溶解度,同时提高超临界 CO₂ 对挥发性油、烃、酯和醚等表现出较强的溶解性^[25].夹带剂辅助超临界 CO₂ 萃取钻井废物含油组分路径如图6所示,由图6可以看出:夹带剂的加入,增强了钻井废物中含油组分在气相中的溶解度,提高了超临界 CO₂ 向钻井废物表面渗透扩散的能力.在有机组分从固相转移至外界的过程中,超临界 CO₂ 流体的密度可因环境萃取条件的调节而增强,同时提升溶质与夹带剂分子间的相互作用,因此含高碳链有机物质的溶解度得到加强^[26].夹带剂的加入,影响了溶质特定的分子间作用力,如氢键、弱络合以及其他各种作用力^[27],使得钻井废物颗粒之间形成了更多细小的固体通道,因此能提升超临界 CO₂ 的萃取率.由 SEM, XRD, GC-MS 分析结果可知:在超临界流体中,夹带剂的加入一方面改变的是溶剂的溶解度和选择性;另一方面溶质可与夹带剂分子发生作用,增加萃取作用面积来提升对钻井废物中含油物质的萃取率;夹带剂的加入同时也改变了混合溶剂的临界温度,可以降低能耗.综合萃取率以及形态表征结果来看,乙醇作为夹带剂的萃取效果要优于甲醇,这由于一方面钻井废物中含油组分分子量大,为非极性,另一方面乙醇的分子量要高于甲醇,且极性要低于甲醇,可进一步提升钻井废物中含油物质在超临界 CO₂ 的溶解度,能够将更多的含油物质萃取出来.

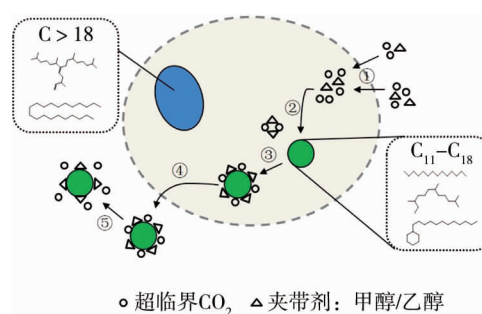


图6 夹带剂辅助超临界 CO₂ 萃取钻井废物含油组分路径

3 结论

1) 夹带剂的添加可以显著地提升超临界 CO₂ 的萃取率,乙醇作为夹带剂效果更优.在浓度为 10% 乙醇,萃取温度为 50 °C,停留时间为 80 min,CO₂ 流速为 30 L/h,压强为 20 MPa 的条件下,萃取率可达到 92.2%,残油率为 0.9%.

2) 在超临界 CO₂ 萃取的过程中,乙醇作为夹带剂的加入更加促进了萃取过程中钻井废物的孔径和破碎程度,增强了超临界 CO₂ 向钻井废物表面渗透扩散的能力,形成了更多细小的固体通道.

3) 在夹带剂辅助下,超临界 CO₂ 对碳原子数在 11~17 的物质的溶解度得到增强,通过超临界 CO₂ 萃取出的含油组分中碳原子数小于 18 的物质含量相对较高.

参考文献:

- [1] 李晓歌,任宏洋.油基泥浆钻井废弃物处理技术研究进展[J].环境与发展,2018,30(3):91-92.
- [2] 王冲敏,齐从温,刘晓瑜.废弃钻井液处理技术研究进展[J].内蒙古石油化工,2014,40(22):102-106.
- [3] Chang Y, Wang X, Han Y, et al. The removal of crude Oil in waste drilling muds by a constructed microbial consortium [J]. Lecture Notes in Electrical Engineering, 2014, 250:1245-1257.
- [4] 蔡利山.石油钻井废弃物环境污染特征的分析与评价[J].西部探矿工程,2003,15(2):54-57.
- [5] Robinson J, Kingman S, Snape C E, et al. Microwave treatment of oil-contaminated drill cuttings at pilot scale [J]. Spe Drilling & Completion, 2009, 24(3): 430-435.
- [6] 赵俊,肖科,杨开良,等.破胶固化工艺处理钻井废物的应用研究[J].油气田环境保护,2013,23(5):72-74.
- [7] 李相国,杨海涛,蹇守卫,等.钻井废弃物固化路基材料性能的研究[J].武汉理工大学学报,2012,34(12):61-65.
- [8] Chang Y, Wang X, Han Y, et al. The removal of crude oil in waste drilling muds by a constructed microbial consortium [C]// 2012 International Conference on Applied Biotechnology. Tianjin, 2012.
- [9] 曾玉彬,黄锋,刘世海,等.钻井废弃物的生物处理技术研究进展[J].精细石油化工进展,2008,9(2):42-45.
- [10] 李秀云,何海龙,汪文英.浅议钻井固体废物处理[J].科技与企业,2013(17):133-134.
- [11] 刘宇程,田丰.基于响应面法优化废弃油基钻井液的萃取方法[J].环境工程学报,2016,10(5):2621-2626.
- [12] 易绍金,康群.钻井废弃物的毒性、危害及其处理处置方法[J].环境科学与技术,2001,24(s1):48-50.
- [13] Sovová H, Komers R, Kučera J, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(15): 2499-2505.
- [14] Blanchard L A, Brennecke J F. Recovery of organic products from ionic liquids using supercritical carbon dioxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(11): 287-292.
- [15] Miller D J, Hawthorne S B. Determination of solubilities of organic solutes in supercritical CO₂ by online flame ionization detection [J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(2): 273-279.
- [16] Khanpour R, Sheikhi-Kouhsar M R, Esmailzadeh F, et al. Removal of contaminants from polluted drilling mud using supercritical carbon dioxide extraction [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 88(4): 1-7.
- [17] Rajaei H, Golchereh A A, Hezave A Z, et al. Regeneration of catalyst clay soils (Tonsil CO 610 G) by supercritical carbon dioxide [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(4): 842-851.
- [18] Cooper A. Clean polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(2): 207-234.
- [19] 彭绍洪,梁莎,赵向阳,等.超临界二氧化碳萃取分离塑料溶液中多溴联苯醚的研究[J].现代化工,2012,32(10):50-53.
- [20] Francioso O, Rodriguez-Estrada M T, Montecchio D, et al. Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1): 740-746.
- [21] Jin Z, Chang F, Meng F, et al. Sustainable pyrolytic sludge-char preparation on improvement of closed-loop sewage sludge treatment: Characterization and combined in-situ application [J]. Chemosphere, 2017, 184:1043-1053.
- [22] Jie C, Meng L, Yang Y, et al. A Novel AM/AMPS/VP terpolymer as an anti-calcium contamination fluid-loss additive for water-based drilling fluids [J]. Energy & Fuels, 2017,31(11):11963-11970.
- [23] Kosynkin D V, Ceriotti G, Wilson K C, et al. Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(1): 222-227.
- [24] Yu J J, Chiu K H. Cleanup of disperse dye contaminated water by supercritical carbon dioxide extraction [C]// ACS Symposium Series, 2003:157-171.
- [25] Choi Y H, Chin Y W, Kim J, et al. Strategies for supercritical fluid extraction of hyoscyamine and scopolamine salts using basified modifiers [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 863(1): 47-55.
- [26] 金君素,李群生,张泽廷,等.含夹带剂的超临界流体中固体溶解度的研究[J].石油化工,2004,33(5):441-446.
- [27] 刘晓庚,陈梅梅,谢亚桐.夹带剂及其对超临界 CO₂ 萃取效能的影响[J].食品科学,2004,25(11):353-357.