

文章编号:1673-5005(2021)02-0149-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2021.02.018

桦甸油页岩有氧热解反应及其产物分布

孙友宏^{1,2,3,4}, 徐绍涛^{1,2}, 杨秦川^{1,2}, 赖 城¹, 郭明义^{1,3}

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林长春 130026; 2. 油页岩国家地方联合工程实验室, 吉林长春 130026;
3. 自然资源部复杂条件钻采技术重点实验室, 吉林长春 130026;
4. 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

摘要:利用 X 射线衍射、热重分析、红外光谱、元素分析、四组分和气相色谱等手段研究热解气氛和温度对固体残渣和页岩油气的产率及组成的影响。结果表明:有氧气氛中油页岩能够在较低的外部温度下发生热解,空气气氛中 350 ℃ 时的页岩油产率可达到 Fisher 含油率的 51%,为氮气气氛下的 3.5 倍,且提高了页岩油品质量;气氛和温度是油页岩热解的关键影响因素,有氧气氛在油页岩的开发利用中潜力巨大。

关键词:油页岩; 热解参数; 有氧热解; 产物分析

中图分类号:TE 624 **文献标志码:**A

引用格式:孙友宏,徐绍涛,杨秦川,等. 桦甸油页岩有氧热解反应及其产物分布[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(2):149-156.

SUN Youhong, XU Shaotao, YANG Qinchuan, et al. Oxidizing pyrolysis of Huadian oil shale and its product distribution [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2021,45(2):149-156.

Oxidizing pyrolysis of Huadian oil shale and its product distribution

SUN Youhong^{1,2,3,4}, XU Shaotao^{1,2}, YANG Qinchuan^{1,2}, LAI Cheng¹, GUO Mingyi^{1,3}

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China;
2. National-Local Joint Engineering Laboratory of In-situ Conversion, Drilling and Exploitation Technology for Oil Shale, Jilin University, Changchun 130026, China;
3. Key Laboratory of Ministry of Natural Resources for Drilling and Exploitation Technology in Complex Conditions, Jilin University, Changchun 130026, China;
4. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The influences of atmosphere and temperature on solid residue, shale oil and gas, as well as yields of shale oil and compositions of shale oil and gas were investigated by XRD, TG, FT-IR, elemental analysis, four components analysis and GC-MS. The results show that the pyrolysis of oil shale can occur at a lower external temperature in oxidative atmosphere. Shale oil yield can reach 51% of Fisher assay oil content at 350 ℃ in air, which is 3.5 times higher than that in nitrogen. And the quality of shale oil is improved. It is also found that atmosphere and temperature are the key factors affecting oil shale pyrolysis, and oxidative atmosphere has a great potential in the development and utilization of oil shale.

Keywords: oil shale; pyrolysis parameter; oxidizing pyrolysis; product characterization

油页岩是一种可燃、含有大量固态有机质、灰分较高的细粒沉积岩,被认为是石油的接替能源^[1-2]。中国的油页岩资源储量丰富,目前国内已探明深度

为 1 km 的油页岩资源达到 7 199×10⁸ t。油页岩的地下原位开采是未来油页岩资源开发的必经之路。地下原位开发的主要思路为:在地下原位对油页岩

收稿日期:2020-12-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51604123);国家重点研发计划课题(2019YFA0705502);吉林省科技发展计划项目(20200201221JC, 20190103138JH)

第一作者:孙友宏(1965-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为地质工程、科学钻探、油页岩等。E-mail: syh@jlu.edu.cn。

通信作者:郭明义(1982-),男,副教授,博士,博士生导师,研究方向为油页岩热解及地下原位开发。E-mail: guomingyi@jlu.edu.cn。

层进行加热,使有机质发生热裂解,产生的页岩油气通过生产井输送至地面。这种方法相对于传统的地面干馏,具有成本低、不破坏地层结构、无残渣堆积、对环境损害小且能开采更深层位油页岩等优势^[2-5]。近年来尝试的地下原位热解技术加热地下岩体消耗的外部能量巨大,加热时间往往要持续几年之久,效率较低,难以大规模商业化应用。受稠油及油砂地下开采方法的启发,在有氧气氛下依靠油页岩自身有机质或热解半焦原位氧化放热,有望降低热解能耗。近年来油页岩有氧热解逐渐成为国内外该领域的研究热点,并取得了阶段性进展。加拿大工程师 Taciuk 发明的回转炉颗粒页岩固体热载体干馏技术(ATP 技术),利于热解后的固体残渣燃烧放热供给后续油页岩热解,大大降低了外部能量输入;郭洪范等^[6-7]发展了一种低能量输入且无需高温热载体的有氧干馏技术,在干馏过程中引入一定量的含氧载气进而可以在低温下获得接近于 Fisher 含油率的油产率;孙友宏等^[8-10]提出一种低能耗投入热解油页岩的局部化学法油页岩原位干馏技术,通过油页岩与氧之间发生局部的化学反应,使油页岩在无外界能量输入的情况下完成裂解,在整个反应过程中通过控制气体的流速来保持反应峰面

的稳定传播,是一种依靠局部化学反应触发的化学热强化处理过程;吉林省众诚油页岩投资开发有限公司提出的原位压裂化学干馏提取油页岩油气法,通过在油页岩层中建立燃烧室,点燃通入的可燃气体实现对油页岩的加热干馏,之后通入氧化剂与干馏剩余的沥青质和固定碳发生氧化反应,产生热能供给后续干馏过程。研究中引入氧化气氛以降低油页岩热解所需的外部热量,但由于氧化气氛下油页岩中有机质及热解产生的页岩油气等也可能发生氧化反应,从而影响页岩油气产率。笔者针对油页岩氧化气氛下热解进行研究,考察热解参数对页岩油气产率和成分的影响规律。

1 试验与材料

1.1 试验样品

试验所用油页岩样品为吉林省桦甸矿区的块状油页岩,其(空干基)工业分析(GB/T 212-2008)、元素分析(GB/T 476-2001)和 Fisher 分析(SH/T 0508-92)结果见表 1。油页岩原样经粉碎后过筛网得到粒径为 0.50~2.0 mm 的油页岩颗粒,在 80 ℃烘箱中干燥 10 h 备用。

表 1 油页岩(空干基)的工业分析、元素分析和 Fisher 分析结果

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and Fisher assay of oil shale (air dry)

工业分析	$w(\text{挥发分})/\%$	$w(\text{固定碳})/\%$	$w(\text{灰分})/\%$	$w(\text{水分})/\%$	发热量/(MJ·kg ⁻¹)
	43.24	1.38	54.26	1.12	12.02
元素分析	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{S})/\%$	
	28.86	4.02	0.64	2.12	
Fisher 分析	$w(\text{页岩油})/\%$	$w(\text{页岩气})/\%$	$w(\text{水})/\%$	$w(\text{残渣})/\%$	
	18.31	10.51	3.79	67.39	

1.2 试验设备

试验所用设备见图 1。

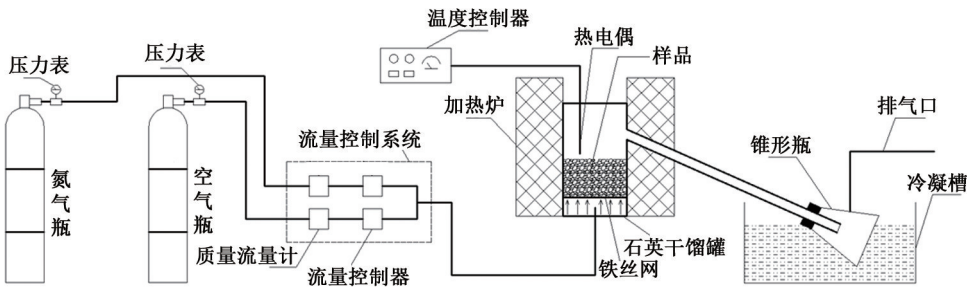


图 1 油页岩热解装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.3 热解试验

称取粒径为 0.50~2.0 mm 的油页岩样品 20 g, 设置 10 ℃/min 的升温速率,起始温度为 20 ℃,分别加热至 250、350、400、450 和 520 ℃,并保持 2 h 使油页岩热解,收集页岩油、页岩气和残渣 3 种产物,同时计算页岩油和残渣的产率 η 。热解同时向装置内通入流量为 400 mL/min 的空气或 50 mL/min 的氮气 (N₂),前期试验表明当空气流量为 400 mL/min 时,油气产率最高。

1.4 表征方法

对热解试验中获得的残渣和页岩油气分别进行元素分析、热重 (TG) 分析、傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱、X-射线衍射 (XRD)、四组分和气相色谱质谱 (GC-MS) 等测试。

固体残渣元素分析采用德国 Elementar 公司的 vario MICRO cube 元素分析仪,页岩油的元素分析采用荷兰 FLASH EA-1112 Series 元素分析仪,热重分析采用德国耐驰公司的 STA449F3 同步热分析仪 (载气为空气),FT-IR 采用美国 Thermo Scientific 公司的 Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪,XRD 采用德国布鲁克 AXS 公司的 D2 PHASER 桌面型多晶 X-射线衍射仪,页岩油四组分分析采用 SY/T 5119-2008《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》标准通过 IATROSCAN MK-5 型 TLC/FID 棒色谱仪和 IATROCODER TC-21 型数据处理仪测定,GC-MS 采用上海莱瑞公司的 Agilent 7820A 气相色谱仪检测。

2 结果分析

2.1 页岩油和残渣产率

不同温度下油页岩样品分别在氮气或空气气氛中热解后收集得到页岩油和残渣产率见图 2、3。由图 2 可知,在 350 ℃ 时,空气气氛中页岩油的产率相比氮气有大幅提高,达到了 9.33%,是氮气中产率的 3.5 倍,达到了含油率的 51%。随着温度的升高,同温度下空气中页岩油的产率相比氮气有所降低。说明在温度较低时,有氧气氛可以促进油页岩热解,使油产率提高;而在温度较高时,氧气与页岩油气发生反应,部分页岩油气被消耗,造成页岩油产率的下降。

残渣是油页岩在热解过程中热解缩合有机物 (半焦) 和无机灰分的总和。由图 3 可知,氮气和空气气氛中油页岩热解产生的残渣产率都随温度的增加不断降低。在 350 ℃ 时,空气气氛中残渣

的产率相比氮气有大幅降低,降低幅度达到了 25.97%,已小于氮气气氛中 520 ℃ 时的残渣产率。说明在空气气氛中 350 ℃ 时,油页岩中的有机质已经大量分解,即有氧气氛可以促进有机质在较低的外部环境温度下大量裂解,使残渣的产率大幅降低。

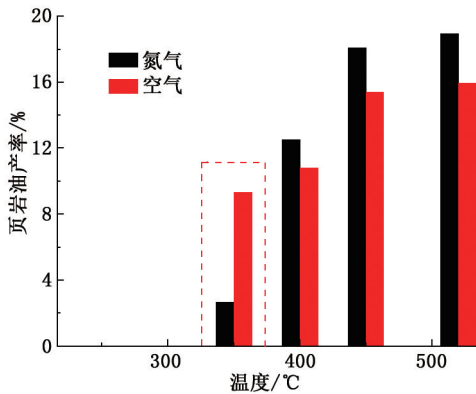


图 2 不同温度下氮气或空气中油页岩热解产生的页岩油产率
Fig. 2 Shale oil yield at different temperatures under N₂ or air

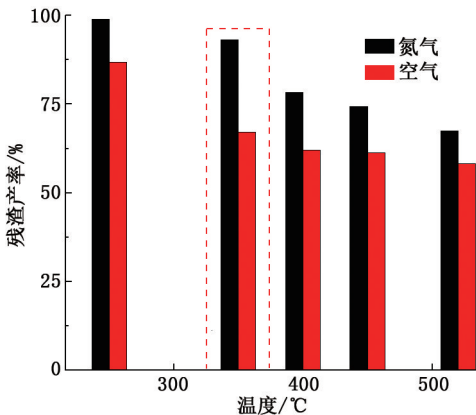


图 3 不同温度下氮气或空气中油页岩热解产生的残渣产率
Fig. 3 Solid residue yield at different temperatures under N₂ or air

2.2 页岩油气组分

氮气或空气中油页岩在不同温度下热解产生的页岩油的气相色谱如图 4 所示。

由图 4 可知,油页岩中的有机质在 350 ℃ 时即开始大量裂解。在 350~450 ℃ 时,空气中获得的页岩油相比于氮气气氛,有机物质的种类明显增多,在保留时间为 10~17 min 内有机物质的种类明显增多,350 ℃ 时 C₁₀ 烃类已明显出现。在氮气中获得的页岩油在保留时间为 17~27 min 内的有机物质比例最多。

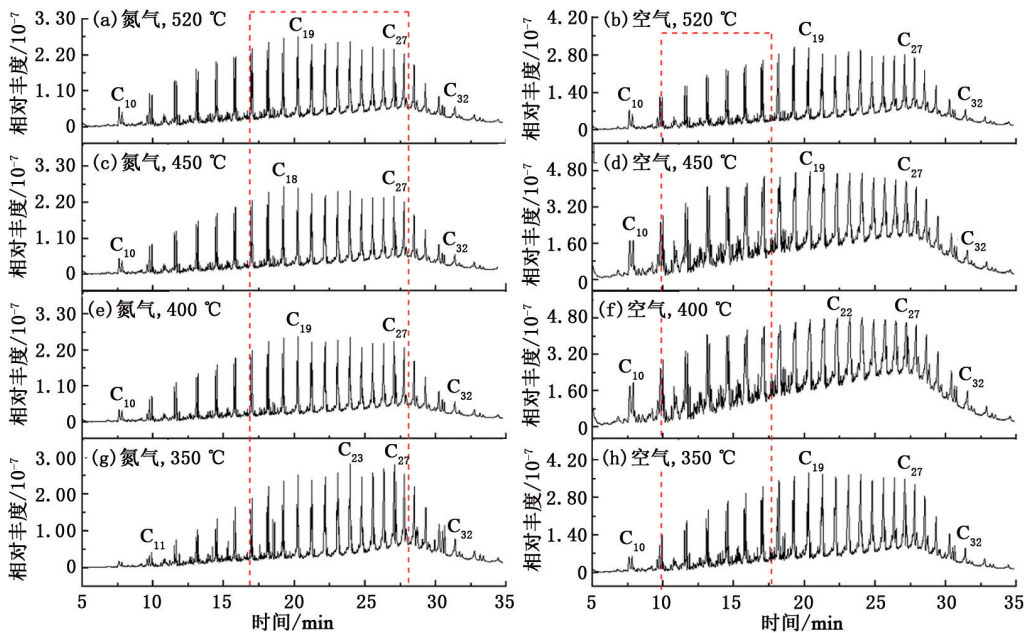


图 4 不同温度下页岩在不同气氛中热解产生的页岩油气相色谱图

Fig. 4 Analysis chromatograms of shale oil obtained at different temperatures

页岩油中的主要物质为脂肪族化合物,包括正烷烃和烯烃两类,通过峰面积归一化法估算了各组分对应的质量分数^[10](图 5)。由图 5 可知,在氮气中热解获得的页岩油中烷烃和烯烃的总质量分数约为 75%,而空气气氛中则约为 65%,相比氮气降低了约 10%。空气中 350 °C 热解获得的页岩油中脂肪烃的比例处于相对较高的水平,低于 C₂₀ 的烷烃和烯烃总量相比氮气提高了 3.33%。

能被氧化促使页岩油中非烃和沥青质的质量分数增多,饱和烃和芳烃的组分降低。

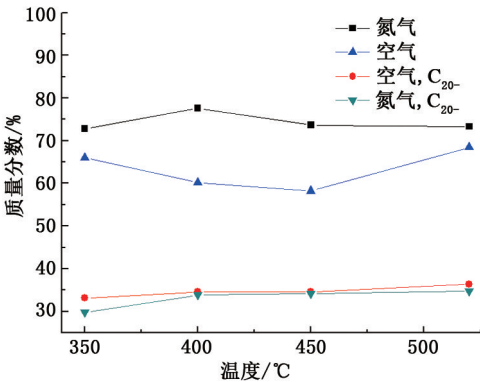


图 5 页岩油产物中正烷烃和烯烃总量变化

Fig. 5 Total amounts of *n*-alkanes and olefins in shale oil under different atmosphere

图 6 为页岩油中脂肪烃、芳烃、非烃和沥青质四组分的质量分数。从图 6 看出,在空气气氛中热解获得的页岩油中的饱和烃和芳烃的组分都有所降低,而沥青质的质量分数有一定的提高。在空气气氛中 350 °C 获得的页岩油中,非烃的组分也有提高。说明在有机质裂解过程中,部分烷烃和芳烃产物可

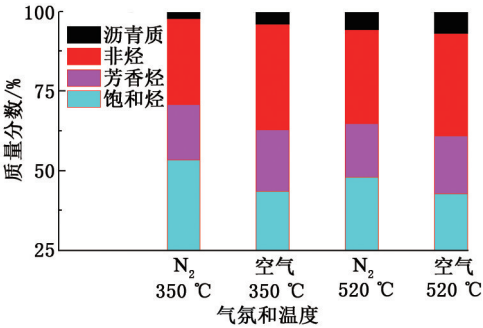


图 6 页岩油产物中四组分质量分数

Fig. 6 Mass fraction of four components in shale oil products

图 7 为页岩油中元素 C、H、O、N 和 S 的质量分

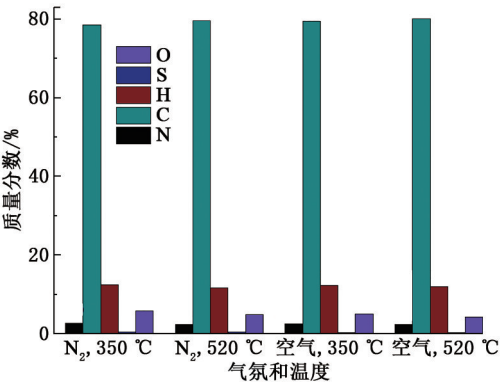


图 7 页岩油产物有机元素质量分数

Fig. 7 Mass fraction of organic elements in shale oil products

数。从图中看出,在相同温度下,空气气氛中热解获得的页岩油产物的 S 和 O 质量分数相比于氮气环境有所降低,而 C 质量分数有小幅升高,H 和 N 在不同气氛中随温度升高都表现出降低的趋势。空气气氛中 350 ℃ 下获得的页岩油中 N、S 和 O 质量分数较

低,而 C、H 质量分数较高,表现出较好的油品质量。
由油页岩在空气中 350、400 和 450 ℃ 下热解初期产生的气相产物的色谱图(图 8)可知,空气中不同温度下热解产生的气相产物类型与比例基本相同,主要为所含碳原子数少于 5 的烷烃和烯烃。

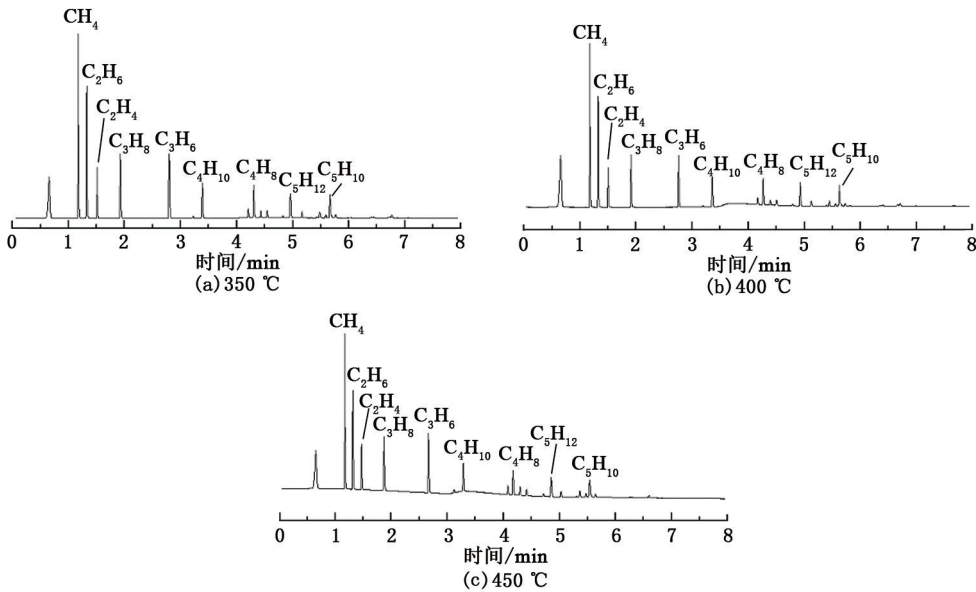


图 8 空气气氛中油页岩在不同温度下热解初期的气相产物色谱图

Fig. 8 Gas chromatograms of shale gas products in initial period at different temperature under air

2.3 热解残渣表征

2.3.1 XRD 分析

由氮气或空气中油页岩在不同温度下热解的残渣产物的 X-射线衍射谱图(图 9)可知,在空气或氮

气中,随着热解温度的增加,不同的残渣样品显示出相似的特征峰,表明原始油页岩及热解残渣中包含黏土矿物、碳酸盐矿物和石英等无机矿物^[11]。

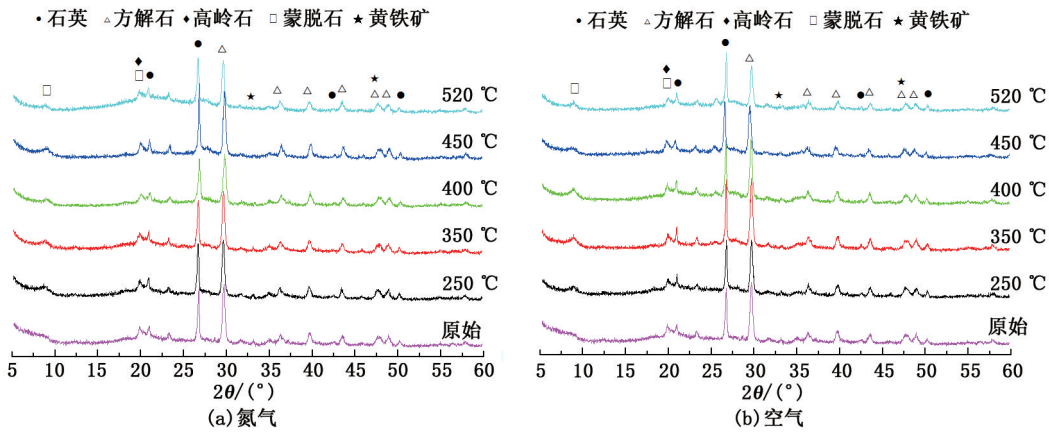


图 9 不同温度下热解残渣产物的 X 射线衍射谱图

Fig. 9 X-ray diffraction spectra of semi-coke products at different temperature

2.3.2 热重分析

油页岩在不同温度下空气或氮气中热解残渣产物的失重(TG)曲线和热重(DTG)曲线如图 10 所示。将油页岩热解曲线划分为 3 个阶段^[10],分析整理得到热解各阶段参数如表 2 所示。

通常认为,油页岩热重曲线上的第 2 阶段对应

有机质的分解^[10]。由图 10 及表 2 可知,油页岩原矿中的有机质总量为 36.40%,在氮气气氛中 350 ℃ 时残渣的第二阶段热失重为 32.58%,即已发生热解的有机质为 3.82%;而空气气氛中,350 ℃ 时残渣第二阶段的热失重为 9.41%,即已发生热解的有机质为 26.99%,为氮气气氛中的 7.96 倍。在同温度

下空气气氛中第 2 阶段的最大热失重速率 $T_{\max}$ 全部高于氮气,且超出幅度不断增大。结合残渣的元素分析结果可知,氮气气氛中有机质裂解可能生成大

量残余碳等物质,而有氧气氛可以通过消耗残余碳提供热量促使有机质在更低的环境温度下大量裂解,提高油气产率。

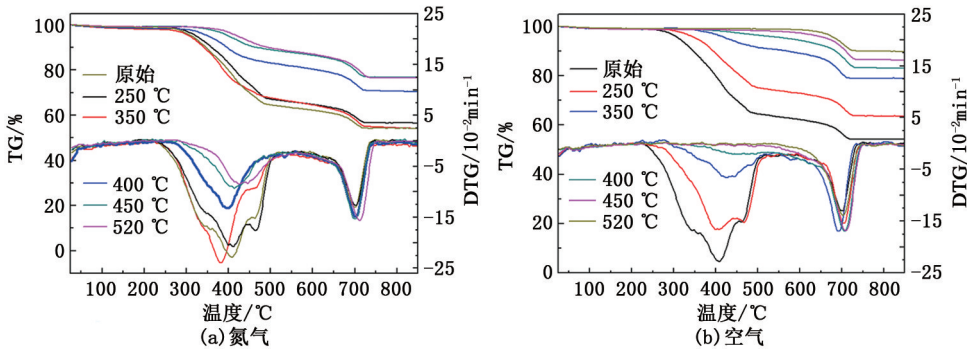


图 10 不同温度下热解得到的残渣产物的 TG/DTG 曲线

Fig. 10 TG/DTG of semi-coke products obtained at different temperature

表 2 不同温度下热解得到的残渣产物的热解各阶段参数

Table 2 Pyrolysis parameters of semi-coke products obtained at different temperature

样品	处理温度	第 1 阶段		第 2 阶段			第 3 阶段			总失重/%
		温度区间/°C	TG/%	温度区间/°C	最大热失重速率 $T_{\max}$ /°C	TG/%	温度区间/°C	最大热失重速率 $T_{\max}$ /°C	TG/%	
原始		<220	1.06	220~584	406	36.40	584~851	700	8.38	45.84
	250	<220	1.07	220~584	406	25.75	584~851	703	9.65	36.47
	350	<220	1.00	220~584	424	9.41	584~851	692	10.69	21.10
空气	400	<220	1.23	220~584	448	3.96	584~851	707	11.75	16.94
	450	<220	1.23	220~584	488	1.21	584~851	708	11.23	13.67
	520	<220	0.86	220~584	492	0.39	584~851	702	8.96	10.21
	250	<220	0.81	220~584	380	34.06	584~851	702	8.58	43.45
氮气	350	<220	0.16	220~584	382	32.58	584~851	700	8.26	41.01
	400	<220	1.63	220~584	394	17.52	584~851	701	10.52	29.67
	450	<220	0.81	220~584	413	12.28	584~851	701	10.21	23.30
	520	<220	0.91	220~584	425	11.63	584~851	711	10.97	23.51

2.3.3 FT-IR 分析

油页岩在不同温度下不同气氛中热解的残渣产物的红外光谱图如图 11 所示。2920 和 2852 cm^{-1} 处的特征峰归因于脂肪族 C—H 键的振动吸收峰^[10-11]。在氮气气氛中油页岩内的干酪根在

400 °C 时大量分解,450 °C 时已基本热解完全;而在空气气氛中,250 °C 时即开始分解,350~400 °C 已基本分解完全。因此可推断,有氧气氛可以促进油页岩热解,使油页岩中有机质分解所需的环境温度降低。这与 TG 分析的结果一致。

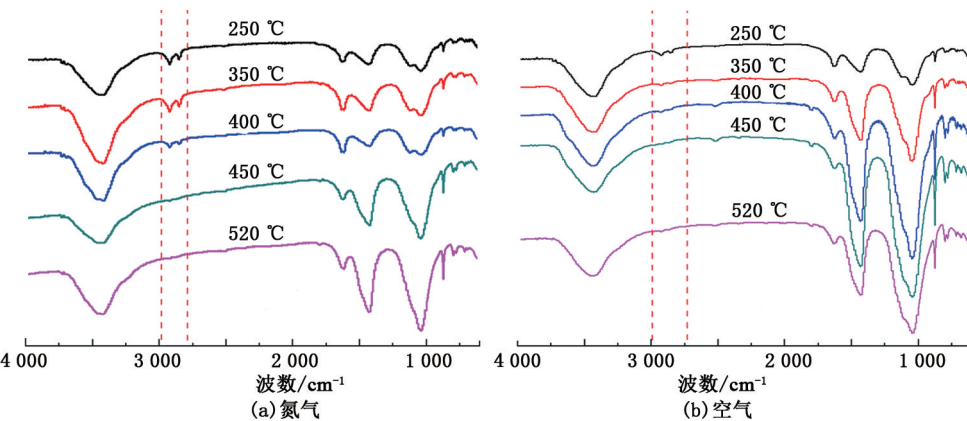


图 11 不同温度下热解残渣产物的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of semi-coke at different temperature

2.3.4 元素分析

油页岩在氮气和空气气氛中热解得到的残渣产物中的 C、N 和 S 元素质量分数如图 12 所示。由图 12 可知,随着热解温度的提高,残渣中的碳质量分数降低,在空气中热解后残渣中的残余碳质量分数随温度的降低幅度远大于在氮气中热解的残渣。在氮气气氛中,350 ℃ 的残渣中的碳质量分数相比油

页岩原矿降低了 1.11%,520 ℃ 的残渣中的碳质量分数则降低了 13.03%;而在空气气氛中,350 ℃ 的残渣中的碳相比原样降低了 16.48%,而 520℃ 的残渣中的碳则降低了 24.77%。结合 TG 结果,可推断油页岩在有氧气氛中热解时,油页岩热解残渣中碳与氧气发生了反应被消耗,从而为油页岩热解提供热量,且随温度的升高反应程度增强。

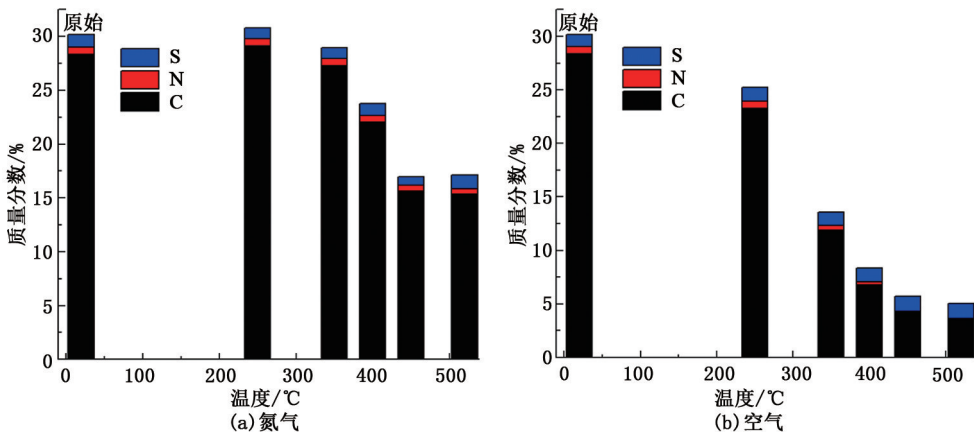


图 12 不同温度下的残渣产物中的 C、N 和 S 元素质量分数

Fig. 12 Mass fraction of C, N and S elements in semi-coke products at different temperature

3 结 论

(1)有氧气氛能够降低油页岩中有机质分解所需的输入能量,即热解所需的外部环境温度。在环境温度较低时,有氧热解相比干馏能够获得更高的油收率;而在环境温度较高时,氧与页岩油发生反应被少量消耗,造成页岩油产率的下降。温度是有氧热解的关键参数之一。

(2)在高温下氧气参与有机质的裂解,使得有机质的热解路线发生变化。部分烷烃或烯烃产物被氧化促使页岩油中产物的种类增多,脂肪烃质量分数降低;并且氧气能够促使有机质在较低环境温度下裂解更充分,使页岩油中低碳烃类质量分数增加。空气气氛中热解获得的页岩油产物的 S 和 O 元素的质量分数相比于氮气环境有所降低,而 C 质量分数有小幅升高,H 和 N 元素在不同气氛中随温度升高而降低。

(3)在空气气氛中,油页岩中的有机质在 350 ℃ 下即可大量裂解,获得的页岩油中 N、S 和 O 质量分数较低,C、H 质量分数较高,脂肪烃占比较高,低碳烃类较多,表现出较好的油品质。

参考文献:

[1] 陈晨,孙友宏. 油页岩开采模式[J]. 钻探工程,2010,

37(10):26-29.

CHEN Chen, SUN Youhong. Mining mode for oil shale [J]. Drilling Engineering,2010,37(10):26-29.

[2] ZOU Caineng, YANG Zhi, CUI Jingwei, et al. Formation mechanism, geological characteristics and development strategy of nonmarine shale oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013,40(1):15-27.

[3] EL-HASAN T, SZCZERBA W, BUZANICHET G, et al. Cr(VI)/Cr(III) and As(V)/As(III) ratio assessments in Jordanian spent oil shale produced by aerobic combustion and anaerobic pyrolysis[J]. Environment Science & Technology, 2011,45(22):9799-9805.

[4] BRANDT A R. Converting oil shale to liquid fuels with the Alberta Taciuk processor: energy inputs and greenhouse gas emissions[J]. Energy Fuels, 2009,23(12):6253-6258.

[5] BAUMAN J H, DEO M. Simulation of a conceptualized combined pyrolysis, in situ combustion, and CO₂ storage strategy for fuel production from Green River oil shale [J]. Energy & Fuels, 2012,26(3):1731-1739.

[6] GUO Hongfan, PENG Siyuan, LIN Jiadong, et al. Retorting oil shale by a self-heating route[J]. Energy & Fuels, 2013,27(5):2445-2451.

[7] GUO Hongfan, PENG Siyuan, WANG Kuikui, et al. Identifying the reaction mechanism of oil-shale self-heating retorting by thermal analysis techniques[J]. Fuel, 2015,

160:255-264.

[8] SUN Youhong, BAI Fengtian, LÜ Xiaoshu, et al. A novel energy-efficient pyrolysis process: self-pyrolysis of oil shale triggered by topochemical heat in a horizontal fixed bed[J]. Scientific Reports, 2015,5:82-90.

[9] SUN Youhong, BAI Fengtian, LIU Baochang, et al. Characterization of the oil shale products derived via topochemical reaction method [J]. Fuel, 2014, 115: 338-346.

[10] 白奉田. 局部化学法热解油页岩的理论与室内试验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.

BAI Fengtian. Theoretical and experimental research of oil shale pyrolysis triggered by topochemical heat[D]. Changchun: Jilin University, 2015.

[11] 柏静儒, 王擎, 魏艳珍, 等. 桦甸油页岩的酸洗脱灰 [J]. 中国石油大学学报 (自然科学版), 2010, 34 (2):150-153.

BAI Jingru, WANG Qing, WEI Yanzhen, et al. Acid treatment de-ashing of Huadian oil shale[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010, 34 (2):150-153.

(编辑 刘为清)