

高压—工频电加热裂解油页岩技术室内试验及 氧的驱动效应分析

李家晟^{1,2,3}, 孙友宏^{1,2,3}, 郭 威^{1,2,3}, 李 强^{1,2,3}, 邓孙华^{1,2,3}

(1.油页岩地下原位转化与钻采技术国家地方联合工程实验室,吉林 长春 130026; 2.国土资源部复杂条件钻采技术重点实验室,吉林 长春 130026; 3.吉林大学建设工程学院,吉林 长春 130026)

摘要:高压—工频电加热原位裂解油页岩是吉林大学与俄罗斯托木斯克理工大学合作研究的具有占地面积小、污染小、工艺简单等优点的油页岩开采技术。先对油页岩使用高压电击穿,再使用电加热的二步法,可以达到快速裂解油页岩的效果。为了确定裂解油页岩的工艺参数,以及更好地掌握高压—工频电加热裂解油页岩技术,本文对油页岩在有、无氧气条件下的裂解过程进行了热分析试验。试验表明,在有氧与无氧加热条件下,都可完成油页岩的裂解,且裂解过程是相同的,都属于二段式裂解过程。氧在油页岩加热裂解时具有驱动作用,可以降低油页岩的裂解温度、节省能量、提高裂解速度。

关键词:油页岩;TG-DSC 热分析;高压-工频电加热;二段式裂解;氧的驱动

中图分类号:P634 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2018)05-0013-05

Laboratory Test of Oil Shale Pyrolysis by High Voltage-Power Frequency Electric Heating and the Analysis on Oxygen Driving Effect/LI Jia-sheng^{1,2,3}, SUN You-hong^{1,2,3}, GUO Wei^{1,2,3}, LI Qiang^{1,2,3}, DENG Sun-hua^{1,2,3} (1.National-Local Joint Engineering Laboratory of In-situ Conversion, Drilling and Exploitation Technology for Oil Shale, Changchun Jilin 130026, China; 2.Key Laboratory of Drilling and Exploitation Technology in Complex Condition, Ministry of Land and Resource, Changchun Jilin 130026, China; 3.College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China)

Abstract: A new technology of in-situ pyrolysis of oil shale by high voltage-power frequency heating is proposed by Jilin University and Tomsk Polytechnic University, Russia. It has the advantages of small footprint, less pollution and simple technology. The two-step method is to use high voltage electricity to break down oil shale, then by electric heating to realize rapid pyrolysis of oil shale. In order to determine the technical parameters of oil shale pyrolysis and master oil shale pyrolysis technology by high voltage-power frequency heating, the thermal analysis on the pyrolysis process of oil shale under the conditions of with or without oxygen are carried out. The test results show that the pyrolysis of oil shale can be completed under the aerobic and anaerobic heating conditions, and the pyrolysis processes are the same, all of which belong to two-step pyrolysis process. Oxygen plays a driving role in the pyrolysis of oil shale, which can reduce the pyrolysis temperature of oil shale, save energy and speed up the pyrolysis of oil shale.

Key words: oil shale; TG-DSC thermal analysis; high voltage-power frequency heating; two stage pyrolysis; the driving of oxygen

油页岩作为 21 世纪潜在的新型能源已经受到世界的广泛重视,许多发达国家都进行了相关的研究,并取得了一些突破性的进展。在油页岩的利用方面主要有 2 种主要形式,其一是将油页岩开采出

来,在地面再进行加热裂解获得页岩油;其二是目前油页岩的原位加热裂解获得页岩油,即所谓的 ICP 开采技术。我国在 20 世纪 50 年代末所开展的油页岩加热裂解生产页岩油,属于前一种方法。但由于

收稿日期:2018-04-09; 修回日期:2018-04-22

基金项目:吉林省科技厅项目“近临界水 法油页岩地下原位裂解先导试验关键技术与装备”(编号:20130302030sf);吉林省省校共建计划专项“油页岩地下原位开发利用示范工程”(编号:SF2017-5-1);吉林大学高层次科技创新团队建设项目“油页岩资源钻采与深部钻探技术创新团队”(编号:2017TD-13)

作者简介:李家晟,男,汉族,1987 年生,地质工程专业,硕士,从事油页岩方面的研究工作,吉林省长春市西民主大街 938 号,343337665@qq.com。

在地面进行油页岩加热裂解时的转化率低、占地面积大、环境污染严重及经济性差等问题而受到限制。随着人们对环境保护意识的增强及经济性的要求,油页岩的原位开采技术日益受到重视,世界一些大的石油公司都在大力开发油页岩原位开采技术。我国也在“十二五”经济发展规划中将油页岩原位开采与利用列入国家发展战略之中,国内许多科研单位都开展了这项研究工作,提出了许多油页岩原位开采新技术与研究成果。在油页岩原位裂解开采过程中如何进一步提高能量利用率,还需要进行不断的研究与探索,以获得油页岩原位裂解科学的开采工艺方法及最优的开采工艺参数^[1-2]。

1 油页岩原位裂解开采简介

油页岩是非常规油气资源的一种,作为替代能源,油页岩具有资源丰富、可开发利用性高等优点,其最主要的有机质成分为油母,也称之为干酪根。干酪根是沉积有机质的主体,约占总有机质的80%~90%。干酪根是一种结构复杂的高分子聚合物,没有固定的结构模型和分子式,化学成分主要是由C、H、O与少量S、N组成。由于其生成的条件与环境的不同,主要分为腐泥型、腐植型及介于两者之间的腐泥-腐植混合型3种。干酪根中多为直链饱和烃、饱和环烃及少量的不饱和脂肪烃,在常温下其性质稳定。从众多的研究结果表明,干酪根在400~500℃开始发生分解,生成分子量相对较小的有机质,冷却后生成页岩油^[3-10]。

油页岩原位裂解就是在地表的一定区域内布置一定间距和数量的钻孔,其中多数为加热钻孔,在加热钻孔的中间布置生产钻孔。加热钻孔所产生的热能对储层内的油页岩进行加热使干酪根分解,分解后的有机质经生产井导出地表,再经冷却后生成页岩油。根据在油页岩中产热与传热的形式不同,而分为电加热、空气加热及超临界水加热等方法^[11]。

2 高压-工频电加热原位裂解油页岩技术原理

为避免油页岩原位裂解过程中的环境污染,提高开采效率,降低开采成本,吉林大学与俄罗斯托木斯克理工大学合作研究出一项新技术——高压-工频电加热原位裂解油页岩^[12]。

高压-工频电加热原位裂解油页岩技术的基本原理如图1所示。它是在地表按一定间距布置2个

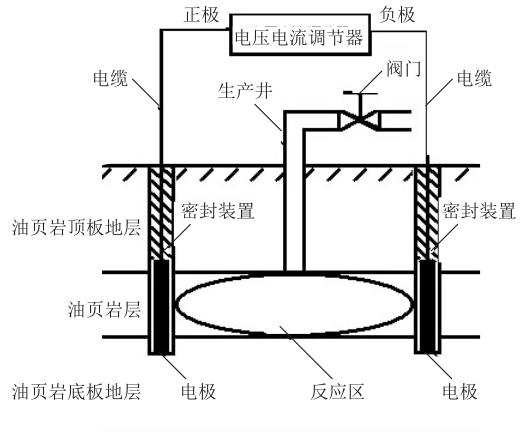


图1 高压-工频电加热原位裂解油页岩技术原理图

电加热钻孔,在中间布置一个生产钻孔。油页岩原位裂解过程中分2步进行。首先,使用1000V及以上的电压、50Hz的交流电对原位的油页岩进行一定的电击穿,使油页岩样本内部发生碰撞游离,油页岩阻抗降低,为电加热提供必要的传热条件。岩层的击穿程度可由专门仪器进行监测控制。当不能发生电击穿时,可以通过电压电流调节器对电压和电流进行调节。然后换成电流可调的220V 50Hz的交流电对油页岩进行加热并实现热击穿,使油页岩样本内部阻值进一步降低,在油页岩内部产生热量并使热量迅速增加,温度升高,实现油页岩中干酪根的分解,以气体的形式从空隙中溢出,最终汇集于生产井之中。在有氧环境下,可先进行热击穿,使油页岩的阻抗逐渐降低,电能在油页岩内部转化为热能,使干酪根进行分解。在无氧环境下,油页岩一直处于吸热状态,无法满足热击穿的形成条件,此时油页岩相当于一个阻值固定的电阻,将电能转化为内能,也可达到温度升高、干酪根分解的目的。在电击穿、热击穿的反应过程中可能还伴随着部分电化击穿,这都将大大提高干酪根的分解速度。

我国规定1000V以上的电压为“高压”,我国内地以50Hz作为工业与民用电气设备的额定频率,故称为“高压-工频”。高压-工频电加热原位裂解油页岩技术将凭借着其适应能力强、工艺简单、污染低、占地面积小等优势,受到更多的关注与发展。

3 油页岩裂解过程的TG-DSC热分析试验

为更好地掌握高压-工频电加热裂解油页岩技术,确定裂解油页岩的工艺参数,有必要对油页岩的裂解过程和裂解条件进行试验研究,为此对油页岩

在有无氧气条件下的裂解过程进行了热分析试验。

3.1 测试仪器与材料

3.1.1 测试仪器

本次试验选用了德国耐驰公司生产的 STA449F3 型号同步 TG-DSC 热分析仪。同步热分析是指将热重分析法与示差扫描量热法结合在一起,在一次试验中能同时对样品进行热重分析与热差分析,有助于辨别热效应所对应的物化过程。仪器的主要技术参数为:温度范围是 $-150\sim 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$;称重范围不大于 35000 mg ;解析度为 $0.1\text{ }\mu\text{g}$ 。

3.1.2 试验材料

试验选用了桦甸油页岩作为试验样品(见图 2a)。

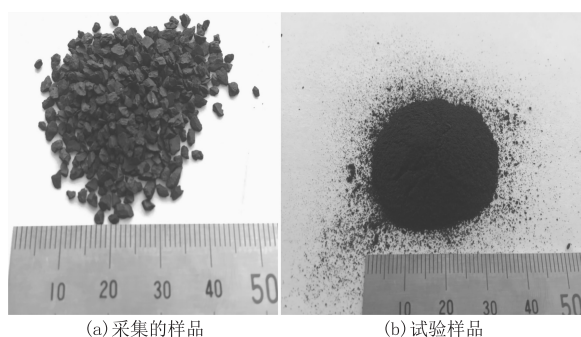


图 2 桦甸油页岩样品

3.2 试验方法

将油页岩样品研磨至粒径 0.2 mm 的颗粒(见图 2b)装入样品室中,分析试验设定的温度限度为 $0\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,净化气体流量 60 mL/min ,保护气体流量 20 mL/min ,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,待试验结束后,便得到热失重与热扫描曲线^[13]。

3.3 有氧环境下油页岩热重试验与分析

在有氧环境下油页岩的 TG-DSC 热分析试验数据如图 3 所示。图中 TG 为样品裂解过程中的热失重变化曲线,可以看作是干酪根裂解变化线。而 DSC 为样品裂解过程中的热量变化曲线,可看作为裂解过程中提供的能量变化曲线。为便于综合分析油页岩随温度变化时的物化变化与变化的区间,将

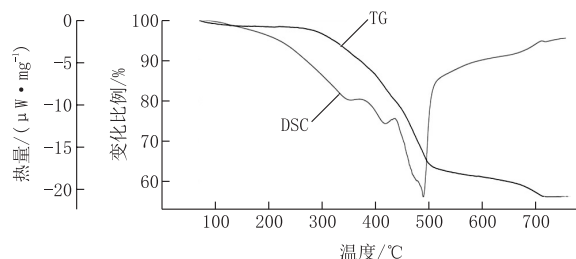


图 3 有氧环境下油页岩 TG-DSC 变化曲线

2 个曲线叠制在同一个图上^[14-16]。

由图 3 中的 TG 变化曲线可以将油页岩裂解过程的质量变化分为 4 个阶段。

(1) $40\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥脱水阶段。质量减少 1.5% ,净化气流将油页岩中因温度升高而蒸发的水带走。

(2) $120\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吸热阶段。质量基本不变,油页岩内有机质的物化性质稳定。

(3) $260\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解阶段。失重达 34.4% ,基本接近了油页岩中有机质的理论含量。在 $260\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油页岩中的有机物被氧化开始裂解,并有少量的气体生成;当达到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时裂解速度加快,并有大量的气体生成,失重速度也比较快;到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解基本结束,失重速度随之减小。

(4) $500\sim 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 裂解衰减阶段。在此阶段中有少量的气体生成,并伴随有样品中碳酸盐分解。此阶段的失重比较小,约占总质量的 8% 。

由图 3 中的 DSC 曲线可以看出反应时热量的变化也分为 4 个阶段,其变化与 TG 曲线的变化相吻合。

(1) $40\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$,油页岩持续吸热,一部分热量是水分蒸发所需,其余热量被油页岩吸收,缓慢累积。并在 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到有机质裂解的临界值。

(2) $230\sim 490\text{ }^{\circ}\text{C}$,油页岩大量放热,表现为系统供热的大幅度下降。在此阶段油页岩内部有机质开始氧化裂解。其中出现了 2 个较小的吸热峰。 $340\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$,有机质吸热生成裂解沥青,出现第一个吸热峰。 $420\sim 440\text{ }^{\circ}\text{C}$,裂解沥青持续吸热,生成页岩油、水、焦炭等物质,出现第二个吸热峰。证明了油页岩内部高分子有机化合物的裂解过程是二段式裂解过程。DSC 的曲线变化准确地表征了高分子有机化合物(干酪根)的裂解过程。

(3) $490\sim 710\text{ }^{\circ}\text{C}$,油页岩吸热的速度快速上升,在 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始变缓,体系进入另一个热量累积阶段,为油页岩中分子量更大、稳定性更高的有机质的裂解创造了条件。

(4) $710\sim 720\text{ }^{\circ}\text{C}$,出现小型吸热峰,证明了油页岩中碳酸盐出现了分解。

3.4 无氧环境下油页岩热重试验与分析

为验证不同环境对油页岩裂解过程的影响,试验测试了油页岩在无氧环境下的裂解过程。整个试验过程是在样品室中通入氮气的条件下进行的,其

它试验参数与空气中的试验设置条件相同。在氮气保护条件下油页岩的 TG-DSC 热分析试验数据如图 4 所示。

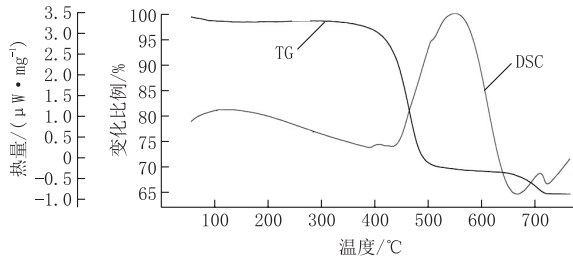


图 4 无氧环境(氮气)下油页岩 TG-DSC 变化曲线

由图 4 可以看出,油页岩样本失重的 TG 曲线变化与在有氧环境下油页岩失重的趋势大体相同,但油页岩中的有机质的热解温度有较大幅度提高。整个 TG 变化曲线也分为 4 个阶段。

(1)30~100 °C 干燥脱水阶段所导致的油页岩热失重是相同的,也是油页岩质量的 1.5%。

(2)100~360 °C 蓄能阶段温度有较大的提高,临界温度提高到了 360 °C。

(3)360~520 °C 裂解阶段所引起热失重有所减少,为油页岩质量的 28.7%。

(4)520~720 °C 裂解衰减阶段因少量有机质的裂解与碳酸盐受热分解引起的热失重有所减少,为油页岩质量的 5.3%。

图 4 中的 DSC 曲线与图 2 中的 DSC 曲线相对比,可以看出油页岩在无氧环境下与在有氧环境下的热效应截然不同。油页岩在无氧环境下裂解时,全程都在吸热,但吸热的幅度相差是比较大的,主要有 3 个吸热峰。

(1)30~120 °C 出现第一个较为平缓的吸热峰,这个吸热峰是油页岩内部水分蒸发吸热造成的。

(2)360~660 °C 随着在油页岩中热能的蓄积,其吸热稍有下降。在裂解的加速阶段的 440 °C 开始产生了幅度很大的第二个吸热峰。随着高分子有机物裂解的完成,在 580 °C 出现一个速度很快的放热区段,证明油页岩中的有机质裂解完成。

(3)680~720 °C 之间出现一个幅度较小的吸热峰,是碳酸盐的分解吸热。

图 4 中在 390~430 °C 与 510~520 °C 时 DSC 变化曲线出现了 2 个小的吸热峰,同样也证明了油页岩内部高分子有机物的二段式裂解过程。

4 油页岩热重试验结果讨论

从图 3 和图 4 可以看出,在有氧与无氧条件下,2 个试验所获得的 TG 曲线的变化趋势是相同的,证明油页岩在加热裂解的整个过程是相同的,都属于二段式裂解过程。但从 2 个试验所获得的 DSC 变化曲线,也就是在对油页岩进行加热时所提供的能量来说差别比较大的。在有氧条件下,从油页岩开始裂解到裂解完成的温度均比无氧条件下要低得多,裂解所引起的热失重也较多。在有氧条件下的热失重为 43.9%,而在无氧条件下则为 35.5%。另外,从裂解的能量变化上,可以看出在有氧条件下也要比无氧条件下要少,表现在有氧条件下有明显的放热阶段。而在无氧条件下,在整个裂解过程中油页岩主要表现为吸热,说明裂解所需要的能量也远大于有氧条件下的裂解。造成这种变化的原因可能有以下几个方面。

(1)油页岩中主要的有机质是干酪根,其主要化学组成是 C、H、O 和少量的 S、N 所生成的直链饱和烃、饱和环烃和芳香烃及少量的不饱和脂肪烃,由这些烃类所构成的结构复杂且稳定的具有体型结构的高分子化合物^[4-5]。干酪根在裂解时首先发生在含有杂原子(如含 O、S 和 N)的部分上,由于它们的电负性要比碳原子远大得多,在加热及相应的条件下容易使高分子链断裂。在含有芳香烃、饱和直链与环烃及分子量更大的成分产生断裂就要困难得多。若要使它们裂解,在大多数的情况下都是因为氧化所造成的,所以油页岩的裂解表现出明显的二段式裂解过程。

(2)在有氧条件下进行油页岩加热裂解时,随着温度的升高,氧气就会生成活泼性极大的原子氧,因原子氧的存在将大大降低油页岩中干酪根裂解所需要的活化能,不但可以降低裂解的温度(有氧条件下,油页岩在 260 °C 开始裂解。在无氧的氮气条件下,油页岩则在 360 °C 才开始裂解),也将加快裂解的速度,造成因氧化反应引起的系统放热,并增加裂解的产物,据此认为氧在油页岩裂解过程中具有驱动作用。

(3)在氧的驱动作用下,能使油页岩中难于裂解的高分子化合物产生裂解,即裂解的程度更完全。同时,在温度高于 520 °C 时,可能会引起油页岩中有机质的过度氧化并增加碳酸盐的分解,造成页岩油后期处理上的难度。

(4)在无氧的氮气保护下,由于氮气的保护作用,在油页岩的裂解过程中可以防止有机物的过度氧化,但由于缺少氧的驱动作用,提高了裂解的起始温度,降低了能量利用率。

5 结论

(1)高压-工频电加热裂解油页岩技术先对油页岩使用高压电击穿,再使用电加热的二步法,使油页岩自身改变成为发热电阻,将电能直接转化为热能,避免了其他形式能量转化过程的损耗,能够快速裂解油页岩,是一种具有发展前途的新技术。

(2)试验证明了在有氧与无氧加热条件下,都可完成油页岩的裂解,且裂解过程是相同的。

(3)试验证明氧在油页岩加热裂解时具有驱动作用,不仅可以降低油页岩的裂解温度,节省能量,而且还能提高裂解速度。但在高温条件下应注意对有机物的过度氧化及碳酸盐的分解问题。

本文仅运用热重分析对油页岩裂解过程中氧的作用进行解析,还需更多方面的实验分析来多方位考量该技术的实施方法。

参考文献:

- [1] 沈国栋,路露,王阳.中国能源发展趋势浅析[J].科技论坛,2010,(23):25.
- [2] 周庆凡,朱又红.从世界能源统计数据看中国能源现状[J].中

- 国能源,2005,(11):40-42.
- [3] 柏静儒,王擎.茂名油页岩的热解特性[J].东北电力大学学报,2006,26(2):73-78.
- [4] 迟姚玲,李术元.龙口油页岩热解特性及动力学研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(4):112-115.
- [5] 苏天明,晏长根.南京地区土体热导率性质测试与分析[J].工程地质报,2006,14(2):212-215.
- [6] 陈颢,黄庭芳.岩石物理学[M].北京:北京大学出版社,2001.
- [7] 柳江琳,白武明.高温高压下岩石的电性研究[J].地震学报,1999,21(1):89-95.
- [8] 王擎,徐峰,柏静儒,等.桦甸油页岩基础物化特性研究[J].吉林大学学报(地球科学版),2006,(6):1006-1011.
- [9] 刘长山,陈季英,林民.我国油页岩的主要性质[J].石油学报(石油加工),1992,(6):103-107.
- [10] 王秋雯.吉林桦甸油页岩热物理和电物理性质实验研究[D].吉林长春:吉林大学,2011.
- [11] 陈晨,孙友宏.油页岩开采模式[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2010,37(10):26-29.
- [12] 杨阳,孙友宏,李强.高压-工频电加热原位裂解油页岩的试验研究[C]//中国地质学会探矿工程专业委员会.第十七届全国探矿工程(岩土钻掘工程)学术交流年会论文集,2013:244-246.
- [13] 于海龙,姜秀民.颗粒粒度对油页岩燃烧特性的影响[J].动力工程,2007,27(4):640-644.
- [14] 白奉田,孙友宏,刘玉民,等.桦甸油页岩物理化学特性研究[C]//中国地质学会探矿工程专业委员会.第十七届全国探矿工程(岩土钻掘工程)学术交流年会论文集,2013:239-243.
- [15] 白奉田.局部化学法热解油页岩的理论与室内试验研究[D].吉林长春:吉林大学,2015.
- [16] 杨阳.高压-工频电加热原位裂解油页岩理论与试验研究[D].吉林长春:吉林大学,2014.

(上接第 7 页)

高压高能液动潜孔锤以清水为冲洗介质,相较于气动潜孔锤无粉尘颗粒的污染,适宜在煤矿井下狭小的空间施工,而且适合复杂的井下气体环境,与传统回转钻进相比效率高出数倍,因此在煤矿井下钻进中有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 许延春,古文哲,曹旭初,等.赵固一矿底板灰岩含水层采动影响研究[J].煤炭工程,2016,48(6):91-94.
- [2] 王四一.煤矿隐蔽致灾地质因素井下探查用随钻测量系统测试研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2016,43(6):68-71.
- [3] 石智军,李泉新,姚克,等.煤矿井下 1800m 水平定向钻进技术与装备[J].煤炭科学技术,2015,43(2):109-113.
- [4] 殷琨,王茂森,彭视明,等.冲击回转钻进[M].北京:地质出版社,2010.
- [5] 吴有强.车载空气潜孔锤钻进技术在煤层气井施工中的应用[J].中国煤炭地质,2013,25(7):59-61.

- [6] 吴东宇.高能射流式液动锤冲击系统理论研究及关键结构优化分析[D].吉林长春:吉林大学,2017.
- [7] 赵固一矿底板灰岩岩石试验成果表[R].陕西罗克岩土工程检测有限公司,2017.
- [8] 赵统武.冲击凿入效率的波动理论研究[J].金属学报,1980,16(3):263-276.
- [9] 孙强,杨冬冬,彭视明,等.高能射流式液动锤在花岗岩中的钻进研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2016,43(8):39-43.
- [10] 许延春,古文哲,曹旭初,等.赵固一矿底板灰岩含水层采动影响研究[J].煤炭工程,2016,48(6):91-94.
- [11] 彭视明,殷其雷,赵志强,等.低速射流元件控制的高能液动锤研究[J].石油机械,2010,38(3):1-4.
- [12] 苏长寿,谢文卫,杨泽英,等.系列高效液动锤的研究与应用[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2010,37(3):27-31.
- [13] 黄雪琴,孟庆昆,郑晓峰.液动冲击器发展现状及在油气钻井应用探讨[J].石油矿场机械,2016,45(9):62-66.
- [14] 王人杰,蒋荣庆.液动冲击回转钻进技术[M].北京:地质出版社,1988:97-104.
- [15] 彭视明.射流式液动锤增设蓄能装置的数值分析与实验研究[D].吉林长春:吉林大学,2004:4-7.