

单颗粒油页岩热解产物影响因素试验研究

冯卫强¹, 白瑞祺², 冯玉鹏², 姚宣^{1,2}, 张 纆², 黄逸群², 杨海瑞²

(1.北京国电龙源环保工程有限公司,北京 100039;2.清华大学 能源与动力工程系 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室,北京 100084)

摘要:油页岩是我国重要的非常规油气资源,其开发利用对缓解我国能源短缺问题具有重大意义。油页岩灰分高,使油页岩热解过程中气相物质在颗粒内受到的传质阻力较大,影响热解产物的分布。搭建了单颗粒油页岩热解试验台,针对灰层传质阻力对单颗粒油页岩热解特性的影响进行试验研究,对油页岩热解过程提供更本质的理解,为热解模型搭建提供基础,重点探究颗粒粒径、热解温度等因素对热解产物分布的影响,得到不同气体流速、颗粒粒径和热解温度下单颗粒油页岩热解产物的分布。研究发现,气体流速对油页岩颗粒热解产物分布影响不大;随着颗粒粒径增加,热解一次产物在析出颗粒前,发生更多热解二次反应,通过复杂的热解二次反应使部分热解产物重新被固定于半焦中,导致产物中页岩油比例下降、气体比例增加。颗粒粒径越大,在高温热解温度下热解二次反应越明显,导致粗颗粒热解产物中页岩油比例随热解温度的升高,呈先升后降的趋势,而细颗粒热解产物中页岩油的比例随着热解温度的增加而增加。

关键词:单颗粒;油页岩;热解;产物分布

中图分类号:TE662

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)03-0123-06

Experimental research on pyrolysis products of single oil shale particle

FENG Weiqiang¹, BAI Ruiqi², FENG Yupeng², YAO Xuan^{1,2}, ZHANG Man², HUANG Yiqun², YANG Hairui²

(1.Beijing Guodian Longyuan Environmental Engineering Co., Ltd., Beijing 100039, China; 2.State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Oil shale is an important unconventional oil and gas resources in China. Its development and utilization is of great significance to alleviate the problem of energy shortage in China. Due to the high ash content of oil shale, the mass transfer resistance of gaseous matter against the intraparticle is quite high, which has significant effects on the distribution of pyrolysis products of oil shale. In this paper, a pyrolysis experimental system for single particle oil shale was built to study the influence of mass transfer resistance of ash layer on pyrolysis characteristics of single particle oil shale, which can provide a more essential understanding of the pyrolysis process of oil shale and provide a basis for the construction of pyrolysis model. The effects of particle size, pyrolysis temperature and other factors on the distribution of pyrolysis products were studied, and the distribution of pyrolysis products of single grain oil shale with different gas flow rates, particle sizes and pyrolysis temperatures was obtained. It is found that gas flow rate has little effect on the distribution of pyrolysis products of oil shale particles. With the particle size increasing, more secondary pyrolysis reactions happens before the primary pyrolysis products are separated out. Part of the pyrolysis products are fixed in the semi coke again through the complex secondary pyrolysis reaction, which leads to the decrease of shale oil proportion and the increase of gas proportion in the products. The larger the particle size is, the more obvious the secondary pyrolysis reaction is at higher temperatures. As a result, the proportion of shale oil in the pyrolysis products of coarse particles increases first and then decreases with the increase of pyrolysis temperature, while the proportion of shale oil in the pyrolysis products of fine particles increases with the increase of pyrolysis temperature.

Key words: single particle; oil shale; pyrolysis; products distribution

收稿日期:2021-01-27;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.SW21012701

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFE0102100);C9 高校科技合作项目(201903D421009)

作者简介:冯卫强(1973—),男,河北邯郸人,高级工程师,研究方向为热能动力工程。E-mail:12033865@chnenergy.com.cn。

通讯作者:杨海瑞,教授。E-mail:yhr@tsinghua.edu.cn

引用格式:冯卫强,白瑞祺,冯玉鹏,等.单颗粒油页岩热解产物影响因素试验研究[J].洁净煤技术,2021,27(3):123-128.

FENG Weiqiang, BAI Ruiqi, FENG Yupeng, et al. Experimental research on pyrolysis products of single oil shale particle [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 123-128.



移动阅读

0 引言

为缓解我国日益严重的能源供给压力,应大力发展传统化石能源的清洁高效利用技术,以及非常规替代能源,尤其是非常规油气资源。油页岩是我国资源量最大的非常规油气资源,油页岩的高效开发与利用是我国发展非常规油气资源至关重要的部分,对缓解我国能源短缺问题具有重大意义^[1]。

油页岩除了直接燃烧放热外,在 450~550 °C 下干馏生成页岩油。目前油页岩干馏热解研究成果主要有油页岩热解反应机理^[2-4]、热解影响因素^[5-7]、热解反应模型等^[8-11],得到不同的热解终温、升温速率、热解气氛下,油页岩热解产物分布的规律。热解终温在 500~520 °C 时,热解温度不足以使干酪根及沥青完全分解,此时随着热解终温升高,热解产物中页岩油和气体的比例增大;热解终温高于 520 °C 时,随着热解终温增大,页岩油分子发生更多的裂解和结焦,提高了产物中气体与半焦的占比,页岩油产率下降^[5]。研究发现,适宜的升温速率有助于提高热解反应的效率和热效率,改善热解产物组成。在一定范围内,提高升温速率,可减少二次反应,增加产油率;但升温速率过高,油页岩外部空间温度升高,使析出的页岩油在高温下裂解,降低了页岩油产率^[12]。水蒸气热解油页岩可提高产油率,主要是因为抑制了页岩油分子在颗粒内与残碳的聚合、结焦^[7]。但关于颗粒粒径对油页岩热解产物分布的影响规律仍存在争议,Nazzal^[13]和 Ahmad^[14]等研究发现,油页岩颗粒粒径增大,可提高产油率。Guffey^[15]和 Wallman^[16]等研究发现,粒径增加导致产油率下降,不同学者的研究结果相矛盾。上述关于颗粒粒径影响研究是在油页岩颗粒样品堆积于反应器内的条件下进行,颗粒料层的影响较复杂,单颗粒的热解过程受颗粒内外传热和颗粒热解机理 2 方面因素的共同影响。页岩油分子在热解过程中可能进一步发生裂解反应生成气体、发生结焦反应附着于颗粒内部,这对最终热解产物分布影响较大。

为探究颗粒粒径对油页岩热解反应的影响,本文针对干馏炉中油页岩颗粒粒径较粗且分布范围较大的特点,通过搭建单颗粒油页岩热解试验台,采用单颗粒试验贴近热解过程的本质,探究颗粒粒径、热解温度等因素对热解产物分布的影响。

1 试验方法及试验系统

1.1 试验装置

单颗粒油页岩热解试验台如图 1 所示。主体反

应段为内径 80 mm 的石英玻璃管,石英玻璃管置于电加热炉中,电加热炉加热区长度为 440 mm,通过 PID 调节控制温度,测温元件为 N 型热电偶,控温精度为 ± 1 °C。石英玻璃管下部为填充石英玻璃块的预热段,中部设有一个石英玻璃烧结板,以支撑载有样品颗粒的石英样品托盘,同时可保证气流通过。石英玻璃管下部与进气管道连接,进气管道的来气源自氩气气瓶,并通过管道上的质量流量计进行控制。石英玻璃管上部通过磨口与石英玻璃水冷冷凝器连接,石英玻璃水冷冷凝器内部为圆柱状通道,圆柱状通道与外壁中间为水冷仓,水冷仓通过进出水口与电动水泵连接。试验过程中,热解产物中的页岩油主要在石英玻璃水冷冷凝器内壁上冷凝,少部分被收集在丙酮吸收瓶内。试验中保证丙酮检测瓶不变色,即无可挥发的油分进入检测瓶中,页岩油全部被收集。

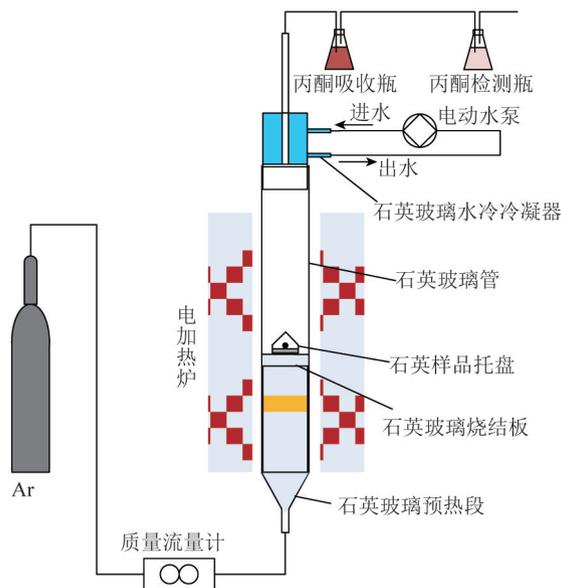


图 1 单颗粒油页岩热解试验台示意

Fig.1 Pyrolysis test rig of single particle oil shale

石英样品托盘直径为 35 mm(图 2),表面中心安装 3 根直径 1 mm、高 10 mm 的石英支柱,样品颗粒放置于 3 根石英支柱上,此时样品颗粒与石英支

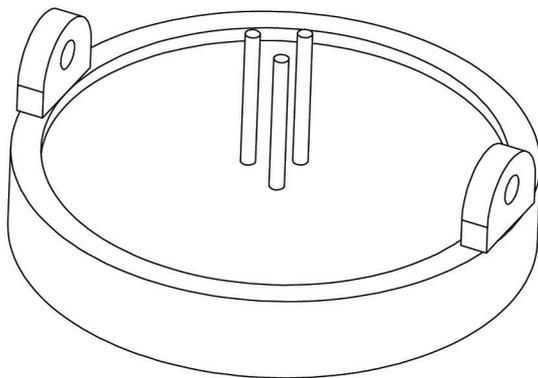


图 2 石英样品托盘示意

Fig.2 Quartz sample tray

柱接触面积较小,可与周围气流充分传热传质,接近理想情况下的单颗粒热解环境。

1.2 样品

试验样品为桦甸油页岩,其元素分析及工业分

表1 桦甸油页岩元素分析及工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the Huadian oil shale

工业分析/%				$Q_{\text{net,ar}} / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	元素分析/%			
M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}		C_{ar}	H_{ar}	N_{ar}	S_{ar}
1.11	77.73	12.98	8.18	4 767.2	13.55	0.31	0.22	1.12

1.3 试验方法

采用单颗粒油页岩热解试验台测量各工况下油页岩热解产物分布规律,热解产物分为残碳、页岩油、轻质气体等3部分。具体试验步骤如下:

1) 打开电加热炉,按照适宜的升温速率加热至设定温度;

2) 打开氩气气瓶阀门,按照设定的流率通入到石英玻璃管中,热解反应前保证氩气通入时间不少于1 h,确保石英玻璃管中空气完全排出,处于惰性气氛中;

3) 打开电动水泵,使石英玻璃水冷冷凝器内的冷却水处于持续流动状态;

4) 待电加热炉升温至设定温度,且保持30 min以上,将载有质量为 m_s 样品的石英样品托盘快速放入到石英玻璃管中;

5) 迅速将石英玻璃水冷冷凝器安装于石英玻璃管上部,确保磨口连接紧密;

6) 将石英样品托盘放入石英玻璃管后,样品颗粒将发生热解反应,待反应时间达到30 min后,关闭电加热炉电源,取出石英玻璃水冷冷凝器放置于空气中冷却;

7) 待电加热炉温度降低至室温后,取出石英样品托盘,关闭氩气;

8) 取下石英玻璃水冷冷凝器与电动水泵的连接水管,将石英玻璃水冷冷凝器中的水排净,用橡胶塞堵住石英玻璃水冷冷凝器进、出水口,称量此时内壁带有冷凝下来的页岩油的石英玻璃水冷冷凝器总质量 m_1 ;

9) 利用丙酮清洗石英玻璃水冷冷凝器内壁,去除冷凝的页岩油,称量此时石英玻璃水冷冷凝器总质量 m_2 ;同时用干燥箱蒸干丙酮吸收瓶中的丙酮,得到收集的质量 m'_{oil} ,则试验中冷凝的页岩油质量 $m_{\text{oil}} = m_1 - m_2 + m'_{\text{oil}}$;

10) 称量反应结束并冷却后的样品颗粒质量,即为残碳质量 m_c ,产生的气体质量 $m_{\text{gas}} = m_s - m_c - m_{\text{oil}}$ 。

析结果见表1。试验前将油页岩块敲碎成颗粒,选取适宜的颗粒利用电动砂轮进行粗磨,再利用锉刀手工细磨,制备成球形颗粒,其球形度较好,同尺寸颗粒外观形貌一致性较高,满足试验需求。

2 试验结果与分析

选取试验工况参数时,参考实际工业应用状况,热解温度设为450~600℃,颗粒粒径设为6~16 mm。为更好地突出粒径的影响,试验采用粒径为120 μm的油页岩细颗粒。本文重点关注颗粒粒径和温度对单颗粒油页岩热解产物分布的影响。

2.1 气体流速

试验给定的氩气流量决定了单颗粒油页岩热解时周围气体流速,油页岩颗粒周围气体流速对单颗粒油页岩热解过程中的传热传质可能有一定影响。在粒径8 mm、热解温度450、600℃条件下得到的热解产物分布如图3所示。可见,氩气流量在0.5~2.0 L/min对单颗粒油页岩热解产物分布的影响较小。这是由于该氩气流量对应的氩气在反应器内的平均流速为0.008 8~0.035 2 m/s,根据气体流过单个圆球的对流换热系数、对流传质系数经验公式(式(1)、(2))计算得到在氩气流量范围内的对流换热系数与对流传质系数相对偏差均小于20%(表2)。故在后续试验中,采用的氩气流量为1 L/min。

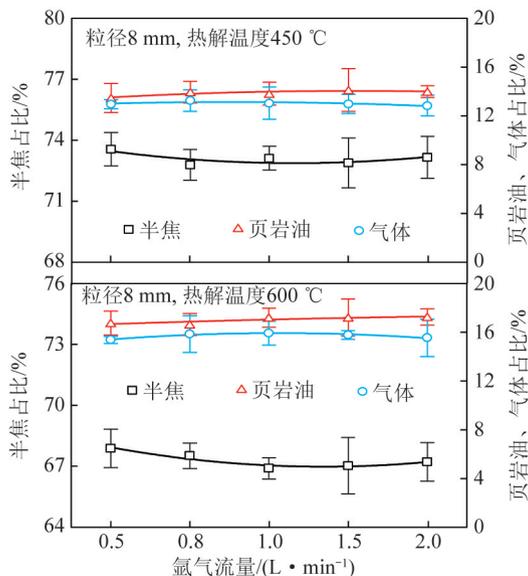


图3 氩气流量对热解产物分布的影响

Fig.3 Effect of gas flow rate on pyrolysis product distribution

表2 氩气流量对换热、传质系数的影响

Table 2 Effect of gas flow rate on heat and mass transfer coefficient

氩气流量/(L·min ⁻¹)	热解温度 450 °C		热解温度 600 °C	
	$h/(W \cdot m^{-2})$	$k/(m \cdot s^{-1})$	$h/(W \cdot m^{-2})$	$k/(m \cdot s^{-1})$
0.5	10.90	0.029 7	12.28	0.040 8
2.0	13.08	0.035 6	14.61	0.048 3
相对偏差/%	20.00	19.87	18.97	18.38

注: h, k 分别为对流换热系数和对流传质系数。

$$Nu = 2 + 0.6Re^{1/2}Pr^{1/3}, \quad (1)$$

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad (2)$$

式中, Nu 为努塞尔数; Re 为雷诺数; Pr 为普朗特数; Sh 为舍伍德数; Sc 为施密特数。

2.2 颗粒粒径

随着颗粒粒径的变化,油页岩热解过程中的颗粒内部传热传质过程都会发生相应变化,可能对最终的热解产物有重要影响。不同热解温度、不同粒径(0.12~16.00 mm)的单颗粒油页岩热解产物分布如图4所示。

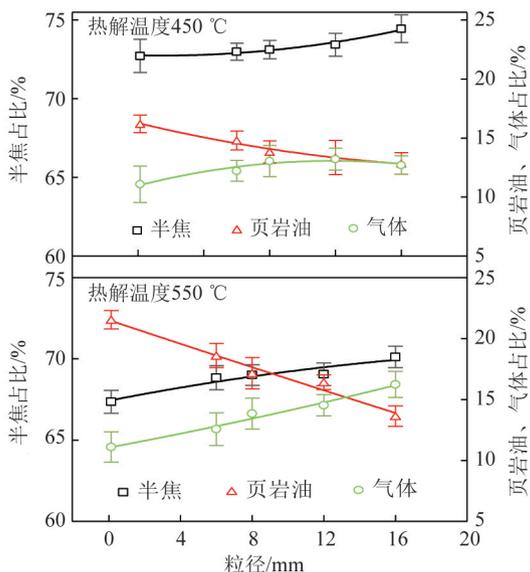


图4 不同颗粒粒径下的油页岩热解产物分布

Fig.4 Pyrolysis product distribution of oil shale under different particle sizes

在相同的热解温度下,随着颗粒粒径增加,总体热解失重率略微下降,半焦在产物中的比例增加,但增幅有限;热解产物中页岩油比例降低、气体比例增加,且页岩油与气体比例的变化幅度随热解温度的升高而增大。

Weitkamp 等^[17]认为,油页岩颗粒的热解过程受颗粒内部传热传质过程控制,颗粒粒径增大时,热解反应产生的初始产物在颗粒内部的停留时间延长,最终产物中页岩油比例降低可能是因为热解二次反应的程度加强,页岩油分子发生更多结焦、裂

解。由于油页岩干酪根是大分子碳氢化合物(Lille 等^[18]提出干酪根经验分子式为 $C_{421}H_{638}O_{44}S_4NCl$),因此在热解结束后得到的油页岩半焦中氢元素含量明显下降,以质量比例计算的 H/C 也明显下降。为验证颗粒粒径增大是否会使更多的页岩油分子发生热解二次反应,包括结焦(重新结合于半焦中)和裂解(产生气体等小分子),利用元素分析对比了热解后所得半焦的 H/C 变化,如图5所示。可见,在各热解温度下,粒径越大的颗粒,热解后所得半焦中的 H/C 越大,说明热解完成后半焦中含有的未析出至颗粒外的有机质越多。结合图4可知,颗粒粒径增大导致半焦在最终热解产物中的占比增加,可推测颗粒粒径的增大会使热解一次产物在析出颗粒前,发生更多的热解二次反应,通过复杂的热解二次反应使部分热解产物重新被固定于半焦中,导致最终热解失重率略下降、产物中页岩油占比降低。

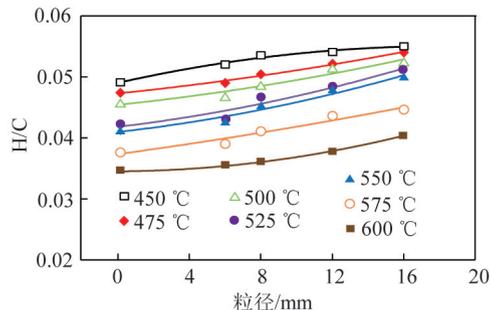


图5 热解后所得半焦中的 H/C

Fig.5 H/C in the semicoke obtained after pyrolysis

2.3 热解温度

针对温度对热解产物分布的影响规律研究,研究对象大多为堆积的多颗粒。因此,需通过试验探究热解温度对单颗粒油页岩热解的影响,试验结果如图6所示。

从热解后所得的半焦比例来看,在各粒径下随着热解温度的升高,产物中半焦占比均呈下降趋势,即热解失重率呈上升趋势,说明热解程度增加。这是因为,热解温度升高,使干酪根中键能越高的键发生断裂,更多的有机质发生分解并析出至颗粒外。

从热解产物中的页岩油、气体占比看,热解温度

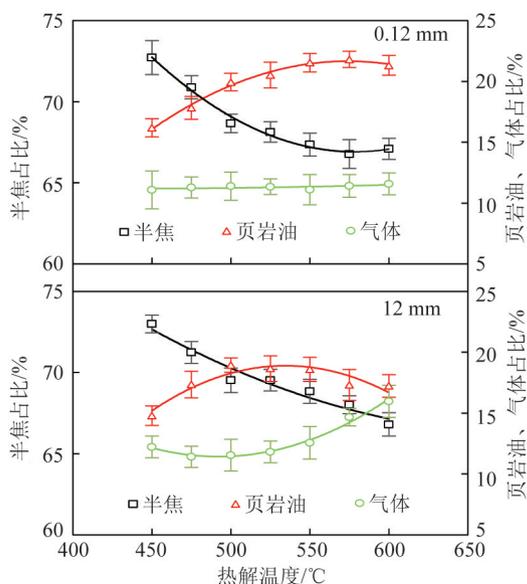


图6 热解温度对热解产物分布的影响

Fig.6 Effect of pyrolysis temperature on pyrolysis product distribution

的影响规律相对复杂。对于粒径 0.12 mm 的油页岩细颗粒,热解温度升高使产物中页岩油的比例增加,而气体占比相对变化不大。考虑到半焦比例呈下降趋势,因此热解温度升高使干酪根热解更倾向于产生较多的页岩油。由于颗粒粒径仅为 0.12 mm,可忽略热解过程中颗粒内传热传质造成的影响。因此,发生热解时的颗粒温度接近环境温度(设定的电加热炉加热段温度),同时可将该组试验发生的热解反应理解为主要受热解一次反应的影响。可见,热解一次反应的产物中页岩油占比随热解温度的升高而增加,550 °C 后页岩油比例基本稳定,而气体比例相对变化不大。

对于粒径 12 mm 的油页岩颗粒,页岩油在产物中的占比随热解温度的升高呈先升后降的趋势,在热解温度 525 °C 时最大。产物中气体比例在热解温度低于 525 °C 时变化幅度相对不大,高于 525 °C 后出现明显的上升趋势。

热解温度高于 525 °C 时,与粒径 0.12 mm 油页岩细颗粒相比,12 mm 油页岩颗粒的产物中页岩油比例明显降低,说明可能在较高温下,较粗的油页岩颗粒热解产物在颗粒内发生了热解二次反应,因此改变了页岩油比例随热解温度的升高而增加的趋势。一方面,热解温度升高,热解一次产物中页岩油比例增加;另一方面,热解温度升高,热解二次反应的程度愈加强烈,使页岩油向气体、半焦转化,造成页岩油比例降低。在二者共同作用下,使页岩油比例呈先增后降趋势。

但热解温度升高,也会使单颗粒油页岩热解时

对应的颗粒升温速率发生变化,升温速率对热解产物的分布有一定影响。因此,仍需要进一步分析升温速率、颗粒内温度的分布情况,以探究热解温度对热解产物分布的影响机制。

3 结 论

1) 氩气流量从 0.5 L/min 升至 2.0 L/min 时,热解产物分布变化不大,原因在于流量变化对对流换热、对流传质系数的影响小于 20%,进而对单颗粒油页岩热解过程的影响较小。

2) 颗粒粒径是热解产物中页岩油与气体的比例构成的主要影响因素。随着颗粒粒径增加,热解一次产物在颗粒内部发生二次反应的程度加强,产物中页岩油比例下降、气体比例上升。

3) 升高热解温度,热解一次产物中页岩油比例增加;但对于粒径较大的粗颗粒,较高热解温度下热解二次反应的影响显著,导致最终产物中页岩油比例先升后降,气体比例在高于 525 °C 后显著提高。

综上,油页岩颗粒热解过程中,气体产物在颗粒内部扩散并发生二次反应,且该过程受到颗粒粒径的影响。因此在搭建油页岩颗粒热解模型时应考虑颗粒内部的扩散与二次反应。

参考文献 (References):

- [1] 陈磊,宋昭峰,蒋庆哲,等. 中国非常规油气资源潜力及政策建议[J]. 现代化工,2009,29(10):9-13.
CHEN Lei, SONG Zhaozheng, Jiang Qingzhe, et al. Potentials and proposed strategies of the development of China's unconventional oil and gas resources [J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29 (10):9-13.
- [2] BURNHAM A K, HAPPE J A. On the mechanism of kerogen pyrolysis[J]. Fuel, 1984, 63(10):1353-1356.
- [3] BRAUN R L, ROTHMAN A J. Oil-shale pyrolysis: Kinetics and mechanism of oil production [J]. Fuel, 1975, 54(2):129-131.
- [4] WILSON M A, DALE E L, PHILIP J C. Chemical transformations during pyrolysis of Rundle oil shale [J]. Fuel, 1985, 64(12):1647-1654.
- [5] JIANG H, SONG L, CHENG Z, et al. Influence of pyrolysis condition and transition metal salt on the product yield and characterization via Huadian oil shale pyrolysis [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 112:230-236.
- [6] WILLIAMS P T, AHMAD N. Influence of process conditions on the pyrolysis of Pakistani oil shale [J]. Fuel, 1999, 78(6):653-662.
- [7] NAZZAL J M, WILLIAMS P T. Influence of temperature and steam on the products from the flash pyrolysis of Jordan oil shale [J]. International Journal of Energy Research, 2002, 26(14):1207-1219.
- [8] GRANOFF B, NUTTALL Jr H E. Pyrolysis kinetics for oil-shale

- particles[J]. *Fuel*, 1977, 56(3):234-240.
- [9] CAMPBELL J H, KOSKINAS G H, Stout N D. Kinetics of oil generation from Colorado oil shale[J]. *Fuel*, 1978, 57(6):372-376.
- [10] Robert L B, Albert J R. Oil-shale pyrolysis; Kinetics and mechanism of oil production[J]. *Fuel*, 1975, 54(2):129-131.
- [11] SKALA D, KOPSCH H, SOKIC M, et al. Kinetics and modelling of oil shale pyrolysis[J]. *Fuel*, 1990, 69(4):490-496.
- [12] NAZZAL J M. Influence of heating rate on the pyrolysis of Jordan oil shale[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2002, 62(2):225-238.
- [13] NAZZAL J M. The influence of grain size on the products yield and shale oil composition from the Pyrolysis of Sultani oil shale [J]. *Energy Conversion & Management*, 2008, 49(11):3278-3286.
- [14] AHMAD N, WILLIAMS P T. Influence of particle grain size on the yield and composition of products from the pyrolysis of oil shales[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 1998, 46(1):31-49.
- [15] GUFFEY F D, MCLENDON T R. Evaluation of oil yield losses during the retorting of oil shale at low void fraction. Part 1. The effects of particle size and resource grade[J]. *Liquid Fuels Technology*, 1984, 2(4):439-461.
- [16] WALLMAN P H, TAMM P W, SPARS B G. Oil shale retorting kinetics [J]. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. (United States)*, 1980, 25:93-113.
- [17] WEITKAMP A W, GUTBERLET L C. Application of a microretort to problems in shale pyrolysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1970, 9(3):386-395.
- [18] LILLE Ü, HEINMAA I, PEHK T. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra [J]. *Fuel*, 2003, 82(7):799-804.