电磁加热协同纳米颗粒低成熟度陆相页岩油热解实验研究

胡蓝霄 1)，朴强 1)，冯司濠 1)，柯昱江 1)，李冲冲 1)，解馨慧 2, 3)
1) 成都理工大学能源学院，成都，610059；
2) 成都理工大学地球物理学院，成都，610059；
3) 成都理工大学博士后科研流动站，成都，610059

关键词：页岩油；低成熟度干酪根；电磁加热

我国中—低成熟度页岩油储量巨大，是缓解能源供需矛盾的重要非常规资源（郑瑞辉等，2023）。低成熟度页岩油在储层中以固态干酪根形式赋存，目前缺乏高效的开发技术手段。电磁加热不受页岩储层低孔、低渗的影响，能够作用于干酪根将其热解为油气。笔者等以低成熟度陆相页岩为对象并提取干酪根样品，系统开展电磁加热协同纳米催化干酪根热解实验研究，应用自研的电磁加热装置分别研究电磁加热时间、功率及纳米颗粒类型、浓度对干酪根热解特性及产物产率的影响规律，揭示低成熟度页岩油改质中有机碳在气液固三相中的迁移规律，为低成熟陆相页岩油的低碳高效开发提供新的思路。

1　实验方法

1.1　样品制备

本文所用干酪根提取自鄂尔多斯盆地南部三叠系上统延长组长 7 段的黑色页岩，样品区域位于富县地区。研究区构造上位于伊陕斜坡东南部，面积约为 350 km^2。长 7 段页岩形成于湖泊沉积环境中，广泛发育优质烃源岩，富含干酪根。

参照国家标准《沉积岩中干酪根分离方法(GB/T19144-2010）》及前人（高岗等，2023）的研究方法，从页岩中分离干酪根。选取 TOC 相对较高的页岩样品提取干酪根；提取干酪根的镜质组反射率 R_o 介于 0.57%~1.30%，处于中—低成熟度（R_o<2.0）阶段。

1.2　实验装置

电磁加热实验装置包括电源、控制系统、磁控管、波导及反应室。磁控管产生频率为 2.45 GHz 的电磁波，通过波导将产生的电磁波传输至反应室内。通过红外温度传感器，实时获取样品温度，传感器测温范围-50~650℃。

实验步骤如下：①对干酪根或纳米颗粒/干酪根样品，称重获取初始质量；②结合前人（罗万江等，2015）研究认识与前期开展的测试，电磁加热时间设置为 30 min，设定最高温度 600℃，当样品温度达到 600℃，通过调控电磁加热进行温控；③待电磁加热实验结束后，取出样品并称重，与原始重量比较确定气相产物质量；④将试验后的干酪根样品以三氯甲烷为溶剂在 60~70℃温度下抽提样品 48 h，得到固相产物质量。

开展电磁加热干酪根体系热解实验，首先，研究电磁加热功率、加热时间对干酪根热解特性的影响。其次，在干酪根中加入不同类型（碳基、金属基、合金基和页岩原生矿物）的纳米颗粒，优选对促进干酪根热解的纳米颗粒。最后，明确电磁加热协同纳米颗粒作用干酪根体系的失重率及气液固三相产物质量占比。

2　电磁加热干酪根热解特性

不同电磁功率下干酪根的升温特性曲线（图 1a），电磁加热功率 1 kW、1.5 kW 和 2 kW 下 30 min 后的终温分别为 272℃、343℃、392℃，平均升温速率分别为 8.4℃/min、10.8℃/min、12.4℃/min。

注：本文为四川省自然科学基金资助项目（编号：2023NSFSC0945）与国家自然科学基金资助项目（编号：52104023）的成果。
收稿日期：2023-12-10；改回日期：2024-01-15；责任编辑：周健。DOI：10.16509/j.georeview. 2024. s1. 134
作者简介：胡蓝霄，男，1989 年生，博士，副教授，主要从事非常规油气开发；Email：lanxiao_cdut@hotmail.com。

干酪根的升温过程可分为 4 个阶段：阶段 I（RT~100℃），由于干酪根孔隙中存在少量束缚水，水具有较高的介电常数（2.45 GHz 下为 78 左右），显著高于干酪根的介电值（2~3），故升温速率快；阶段 II（100~300℃），残余的水分汽化，干酪根样品介电值降低，升温速率有所降低；阶段 III（300~400℃），该阶段内干酪根中轻质组分挥发并开始热解，热解反应吸收热量，故升温速率进一步降低；阶段 IV（>400℃），此阶段干酪根温度缓慢上升，且随着温度升高干酪根介电值降低，升温速率低，温度曲线保持平缓。

干酪根在 1 kW、1.5 kW 和 2 kW 加热功率下加热 30 min 后的失重率分别是 4.6%、17.3%和 25.6%，失重的大幅度增加与加热所达到的终温直接相关（图 1b）。干酪根在 320℃所有开始热解（秦艳等，2004），1 kW 下加热 30 min 时达到的终温未达到干酪根大量热解所需的温度，失重率的变化主要体现在束缚水的蒸发和少量烃类气体的析出，而 1.5 kW、2 kW 功率下加热 30 min 后的终温均超过了 320℃，干酪根开始大量热解，失重率显著增大。

增加电磁加热功率，气相和液相产物质量占比逐渐增大，固相产物占比减小（图 1c）。功率为 1 kW 时，加热终温为 272℃，液相产物产率为零。随着功率增加（1.5 kW、2 kW），反应室中电磁波的能量密度增加，干酪根分子在交变电场下运动变得剧烈，产生的热量增加，升温速率和终温提升，热解反应加剧，固相产物质量占比减小，气液两相产物质量占比进一步增加。

3 纳米颗粒对干酪根热解特性影响

分别研究碳基、金属基和合金基纳米颗粒和页岩原生黏土矿物共 12 种材料对干酪根热解特性的影响，以 II_2 型干酪根为例，在纳米颗粒浓度 2.4%、功率 2 kW、电磁加热 30 min 下开展电磁加热热解实验。

不同类型纳米颗粒/干酪根体系的电磁加热结果（图 2a）表明随着纳米颗粒的加入，干酪根样品的升温速率与终温均增大。混合 AC 和 CNT 后，干酪根分别在 6 min 和 11 min 达到 600℃；其次为合金基 MoS_2 与金属基 Fe_3O_4，加热 30 min 后终温分别为 511℃和 452℃，添加其他材料后的加热终温介于 397~452℃之间。加入 AC、MoS_2 和 Fe_3O_4 纳米颗粒后，终温分别增加了 53.1%、15.3%和 30.44%，平均升温速率分别提升了 695.2%、17.8%和 33.1%。

不同类型纳米颗粒加入干酪根后的失重率（图 2b），加入碳基 AC 和 CNT 后，均达到 600℃，失重率较大，分别为 58.2%和 57.9%；其次为 MoS_2 和 Fe_3O_4，分别为 55.7%和 46.9%。加入黄铁矿和 NiO 后，对干酪根的失重率提升并不明显，失重率分别增加了 2.0%和 1.6%。基于升温特性提升效果和失重率的变化，在碳基、金属基和合金基纳米颗粒中分别选取 AC、Fe_3O_4、MoS_2 为代表，研究不同浓度下各类型纳米颗粒对干酪根热解产物分布的影响规律。

随着 AC 纳米颗粒浓度的增加，固相产物占比先减小后增加，气相产物占比逐渐增加，液相产物占比则呈现逐渐减小的趋势。AC 浓度增加，干酪根温度及升温速率均提高，热解程度增大，高温下生成的液相产物进一步热解为气相或汽化，故气相产物占比逐渐增大，而液相产物逐渐降低。在气液两相产物一增一减的作用下，固相产物表现为先减小后增大的趋势。随着金属与合金基纳米颗粒浓度的增加，电磁加热下样品温度升高，干酪根热解加剧，固相产物占比逐渐减小，液相和气相产物占比逐渐增大。前人研究表明 MoS_2 纳米颗粒在常规热解实验中能够提高干酪根热解液相产物产率（李亢等，2023）。对比不同类型纳米颗粒在相同浓度下的产物分布（图 2c），添加 AC 后的气相产物占比最大（约 40%）；添加 MoS_2 后液相产物的占比最大（约 18%）。

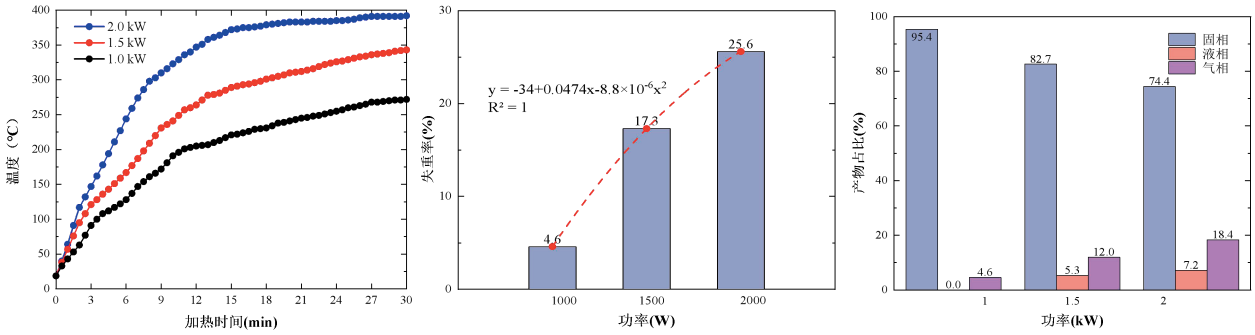
4 结论

笔者等系统开展了电磁加热干酪根/纳米颗粒体系热解实验，从升温特性、失重率和气液固三相产物占比 3 个方面分析了干酪根的热解特性，取得的主要认识如下：

（1）基于升温曲线的变化规律，电磁加热下干酪根体系的升温可分为 4 个阶段： RT~100℃，100~300℃，300~400℃，>400℃。

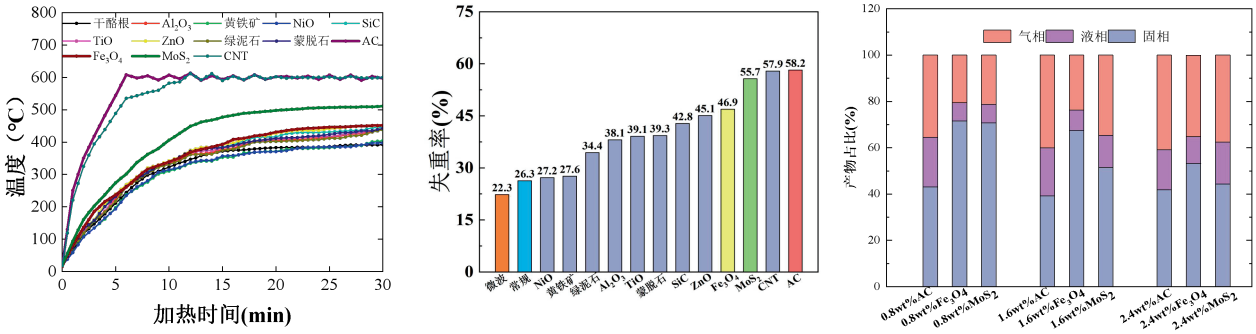
（2）纳米颗粒能够显著提升电磁加热下干酪根样品的升温速率及终温；添加纳米颗粒后干酪根失重率由大到小分别为：碳基 AC>合金基 MoS_2>金属基 Fe_3O_4。

（3）气液固三相产物占比结果表明添加 AC 纳米颗粒能大幅提高气相产物占比，增幅为 117.4% ；添加 MoS_2 显著提高液相产物占比，增幅为 150%。



（a） （b） （c）

图 1 不同电磁加热功率下：（a）升温曲线；（b）失重率；（c）气液固三相产物占比



（a） （b） （c）

图 2 电磁加热协同不同类型纳米颗粒下：（a）升温曲线；（b）失重率；（c）气液固三相产物占比

参 考 文 献 / References

高岗, 刘诗局, 靳军, 张紫恒, 柳广弟, 向宝力, 黄志龙, 康积伦, 刚文哲. 2023. 原油物性演化规律新发现及其对页岩油勘探的启示. 地质学报, 97 (5): 1561~1575.

李亢, 卢鸿, 马宏良, 赵忠峰, 黄华梅, 彭平安. 2023. MoS_2 在低熟有机质热演化生烃中的催化作用.石油与天然气地质, 44(1): 186~194.

罗万江, 兰新哲, 宋永. 2015. 油页岩微波热解气态产物析出特性. 化工进展, 34 (3): 689~694.

秦艳, 彭平安, 于赤灵, 刘金钟. 2004. 硫在干酪根裂解生烃中的作用. 科学通报, (S1): 9~16.

郑瑞辉, 李志鹏, 曾文人, 余麒麟, 满凯旋, 肖伟, 张枝焕. 2023. 鄂尔多斯盆地长 7 段页岩生烃活化能分布及其对页岩原位转化的启发. 地质学报, 97 (1): 197~209.

HU Lanxiao，PIAO Qiang，FENG Sihao, KE Yujiang, LI Chongchong, XIE Xinhui： Experimental investigation of the co-pyrolysis effects of electromagnetic heating and nanoparticles on the low maturity continental shale oil

Keyword: shale oil; low-maturity kerogen; electromagnetic heating