

微波功率对油页岩热解的影响

折建梅, 宋永辉, 兰新哲, 赵西成, 付建平

(西安建筑科技大学 冶金工程学院 陕西省冶金工程技术研究中心 陕西 西安 710055)

摘要: 对甘肃油页岩进行了微波热解实验研究,考察了油页岩在微波场中的升温特性及功率对页岩油、半焦、干馏气产率和组成的影响。结果表明:在微波场中油页岩干馏终温可达 800 °C 以上;不同功率下干馏气组成不同,在 480 W 时干馏气中有效组分($H_2 + CH_4 + CO$) 达 55% 以上;随着功率的增大,半焦产率逐渐减小;页岩油产率随功率先增加后减小,在 480 W 时达到最大值 13.5%;而干馏气产率随功率逐渐增大,在 480 W 时可达 10%。

关键词: 油页岩;微波功率;升温特性;热解

中图分类号: TQ530.2; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0066-04

油页岩(又称油母页岩)是一种含可燃有机质的高灰分沉积岩,属非常规油气资源,可作为煤、石油和天然气等不可再生化石能源的替代资源。在国际油价日益上涨,油气资源紧缺的情况下,油页岩的综合利用引起了人们的普遍关注。

油页岩的利用主要是通过传统的加热方式,采用干馏技术制取页岩油,但这种方式存在耗时长、油产率低的缺陷。而微波加热是一种新型的加热方式,它是材料在电磁场中由于介质损耗而引起的体积加热,与常规加热方式相比,具有升温快、无温度梯度、受热均匀等优点。因此,国内外不少学者已积极致力于将该技术应用于煤、矿物、污泥、生物质和废塑料等热解领域^[1-5]。薛华庆等^[6]曾对窑街油页岩进行了 Fischer Assay 分析,研究表明:窑街油页岩油、气产率分别为 15.90% 和 1.78%。K. El. harfi 等^[7]进行了微波热解油页岩以制取燃料油的研究,结果表明微波热解可缩短热解时间,油产率接近于铝甑反应的产率,约为 6.1%,但气产率较铝甑反应高,为 10%;在 320~380 °C 时开始有油析出,且此温度随微波功率的增大而升高,但热解速率随功率的

增大而加快。M. Ben. Chanaa 等^[8]研究表明,Timahdit 油页岩微波热解的油产率随微波功率的增大而减小,实验条件下的油、气产率分别为 3.8% 和 4.0%,与非等温热解油产率(4.2%)接近,比铝甑实验油产率(8.4%)低,与其气产率(3.9%)相近,比直接浸出油产率(0.64%)高得多。王擎等^[9]研究认为,桦甸油页岩是一种微波弱吸收物质,900 s 后物料温度只能达到 270 °C,微波功率的增加可使页岩油和气体产率增加,半焦产率减小。

笔者结合甘肃油页岩在微波场中的升温特性,重点研究了微波功率对热解产物产率及产物组成的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料

实验原料为甘肃省窑街油页岩,原料经破碎、筛分后粒径为 5~12 mm。工业分析及元素分析结果见表 1。甘肃油页岩灰分为 64.73%,挥发分为 22.50%,是高灰分、高挥发分的沉积岩,适宜于采用微波热解工艺提取页岩油。

表 1 油页岩的工业分析及元素分析

%

工业分析				元素分析			
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{t,ad})$
0.84	64.73	22.50	11.93	23.88	2.26	0.54	0.89

收稿日期: 2011-05-15 责任编辑: 孙淑君

基金项目: 国家 973 预研项目(2009CB226114); 国家支撑计划项目(2009BAA20B01); 陕西省自然科学基金项目(2011JY004); 榆林市科技计划项目

作者简介: 折建梅(1984—),女,陕西榆林人,硕士研究生。通讯作者: 宋永辉。

1.2 实验方法

1.2.1 实验步骤

实验所用微波反应器由 G80F23CSL-A9 (SO) 型格兰仕微波炉改制而成,微波输出功率为 800 W,频率 2450 MHz。准确称取 50 g 油页岩样品置于 100 mL 石英玻璃反应器中,启动微波反应器,在调节功率不同的情况下,热解 30 min。固体焦经水冷后干燥、取样、称重,并利用化学分析法对其进行元素分析和工业分析。热解气经冷凝装置分离后得到页岩油和干馏气。干馏气成分采用武汉四方光电科技有限公司开发的 GasBoard-3100P 系列便携红外煤气分析仪测定。

1.2.2 产率计算方法

半焦、页岩油和热解气产率分别按式(1)、(2)、(3)计算。

$$Y_{\text{semi-coke}} = \frac{W_{\text{semi-coke}}}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{\text{oil}} = \frac{W_{\text{oil}}}{W_0} \times 100\% - (M_{\text{ad},\rho} - M_{\text{ad},\lambda}) \quad (2)$$

$$Y_{\text{gas}} = \frac{W_0 - W_{\text{semi-coke}} - W_{\text{oil}}}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $W_{\text{semi-coke}}$ 为热解后页岩半焦的质量,g; W_0 为油页岩原料质量,g; W_{oil} 为页岩油质量(含热解水),g; $M_{\text{ad},\rho}$ 、 $M_{\text{ad},\lambda}$ 分别为油页岩热解前后的分析水分,%。

2 结果与讨论

2.1 油页岩的升温特性

微波功率为 480、640 和 800 W 时油页岩温度随时间的变化如图 1 所示。

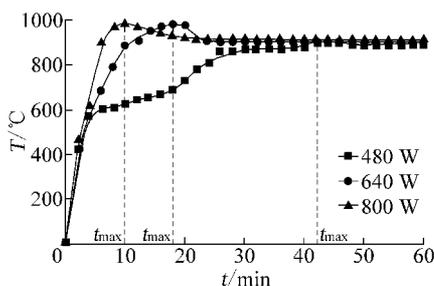


图 1 不同功率下油页岩温度与热解时间的关系

从图 1 中可以看出,随热解时间的延长,油页岩温度逐渐升高,开始时升温较快,当达到最大值以后,温度不再发生明显变化,即达到了一种热平衡状态。反应初始,油页岩吸收微波,将微波能转化为热能,此时由于只有极少量的水分逸出,因此热

量聚集较快,温度急剧上升,当温度上升至最大值以后,由于大量挥发分的析出将带走大量热量,因此温度不再发生明显变化。

另外,3 种功率下油页岩的最大温度均可达到 800 °C 以上,且功率越大,物料达到最高温度点所需时间 t_{max} 越短。当微波功率为 480 W 时, t_{max} 为 42 min,640 W 时为 18 min,800 W 时为 10 min。根据金钦汉^[10]的研究,介质在微波场中具有如下升温速率公式:

$$T = T_0 + \frac{P}{MC_p}t \quad (4)$$

式中, T_0 和 T 分别为加热前后介质的温度,K; P 为微波加热过程中耗散的功率,W; t 为微波加热时间,min; C_p 为介质的比热容,J/(g·K); M 为介质的质量,g。

由式(4)可知,当微波功率不变时,油页岩的温度随热解时间的增加逐渐增大,功率越大,达到特定温度所需时间越小,这和图 1 结论相符。当温度达到最大值以后,此时挥发分大量析出,根据热量平衡,不考虑环境的热损失,此时物料温度的上升速率维持在极低水平。

2.2 产物产率

不同微波功率对热解产物产率的影响如图 2 所示。

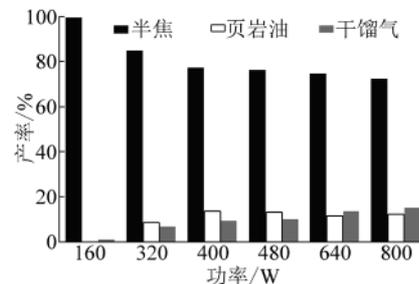


图 2 不同功率下热解产物的产率

由图 2 可见,半焦产率随功率增大逐渐降低,而气体产率逐渐增加,油产率先增加后降低。160 W 时,半焦产率约为 99%,这主要是由于低的微波功率下,温度升高需要较长的辐射时间,此时物料温度还未达到油页岩热解所需温度。微波功率的增大,使得反应时间内物料的温度上升较快,挥发分的逸出加快,使得半焦产率逐渐降低,而热解气产率逐渐增加。另外,随着功率的增加,物料达到最高温度的时间缩短,导致析出的页岩油在高温区发生二次裂解的可能性增加,因而油产率会出现先增

后减的趋势,并在 480 W 时达到最大值 13.5%。

2.3 半焦成分分析

不同功率下页岩半焦的工业分析和元素分析结果见表 2。由工业分析结果可以看出,随微波功率的增大,半焦中灰分逐渐增加,挥发分逐渐减小。这主要是因为挥发分的析出主要集中在 400~600 °C 的温度范围内,功率较小时,在实验操作时间内物

料温度较低,挥发分的析出量较小,大功率下物料温度在短时间内就可以迅速上升,使得油页岩热解程度加深,挥发分大量析出。热解过程中灰分最终富集在固体焦中,因此灰分逐渐增加。元素分析结果表明,半焦中 C、H、N、S 等元素含量与油页岩相比均大幅度减小,微波功率的变化对其影响并不是很大。

表 2 不同功率页岩半焦的工业分析及元素分析

功率/W	工业分析/%				元素分析/%			
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{t,ad})$
160	0.40	60.60	26.00	13.00	17.40	0.50	0.29	0.74
320	0.52	76.03	9.38	14.07	17.72	0.80	0.34	0.74
400	0.56	79.69	5.10	14.65	19.13	0.66	0.34	0.75
480	0.53	81.07	1.38	17.02	18.20	0.82	0.42	1.03
640	0.52	82.46	0.14	16.88	27.80	1.86	0.57	0.92
800	0.21	80.91	0.14	18.74	19.80	0.24	0.23	0.65

2.4 热解气成分分析

不同功率下气体成分检测结果见表 3。由表 3 可看出,当微波功率为 160 W 时干馏气中各组分浓度相对其它功率低,这主要是由于物料达不到热解所需的温度,热解不充分所致。当微波功率在 160 W 以上时,随着功率的增大,热解气中 CO、H₂ 体积分数逐渐增大,而 CO₂、CH₄ 体积分数逐渐降低,C_nH_m 体积分数变化不明显。此外,CO、H₂ 和 CH₄ 总含量随功率增大而逐渐增大,这有利于热解气的进一步综合利用。

表 3 热解气各组分体积分数

功率/ W	体积分数/%					
	CO ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	H ₂	H ₂ +CH ₄ +CO
160	3.73	0.23	1.39	1.64	0.25	1.87
320	31.94	4.08	17.34	4.82	17.62	39.04
400	33.35	8.94	15.18	4.70	22.93	47.05
480	27.09	10.79	16.84	3.70	28.08	55.71
640	26.41	15.26	14.15	4.35	27.74	57.15
800	24.40	16.33	13.96	3.93	28.88	59.17

热解气成分变化的原因分析如下:

油页岩中干酪根含有较多的 COOH,其在 200 °C 时就开始热降解产生 CO₂^[11],同时无机成分 NaHCO₃ 受热分解也会产生较多的 CO₂。H₂ 主要是热解后期缩聚反应生成的,环数较小的芳环变成环数较大的芳环,其结果伴随着 H₂ 的释放。CH₄ 主要是由大分子结构的降解,烷基基团的分解,半焦的缩聚以及自由基生成和挥发分的加氢反应生成,因此其

浓度变化规律应该是随功率的增大而增大的,而本研究 CH₄ 的体积分数下降可能是由于 H₂ 生成速度过快,热解气体积增长很快导致 CH₄ 体积分数相对降低。而 CO 主要来源于油页岩中羰基和醚键的断裂分解,其中羰基在 400 °C 就开始裂解,而醚键的脱除一般需要 700 °C 以上的高温^[11],因此大约从 2 min 开始,CO 便开始分解生成并始终增加。

3 结 论

(1) 油页岩微波热解过程中,随着微波功率的增加,达到最高温度所需时间逐渐缩短,但热解终温均可达到 800 °C 以上;

(2) 页岩半焦产率随着微波功率的增大逐渐减小,而页岩油产率先增加后减小,最大值为 13.5%,干馏气产率不断增大;

(3) 微波功率为 480 W 时,油页岩热解气中 H₂+CH₄+CO 总体积分数达到 55% 以上,而 H₂ 为 28.08%,这有利于热解气的进一步加工利用。

参考文献:

- [1] 兰新哲,裴建军,宋永辉,等.一种低变质煤微波热解过程分析[J].煤炭转化,2010,33(3):15-18.
- [2] 彭金辉,刘纯鹏.微波场中矿物及其化合物的升温特性[J].中国有色金属学报,1997,7(3):50-51.
- [3] J. A. Menendez, A. Dominguez, M. Inguanzo, et al. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2):657-667.

- [4] Appleton T. J. ,Colder R. I. ,Kingman S. W. ,et al. Microwave technology for energy-efficient processing of waste [J]. Applied Energy 2005 81(1) : 85-113.
- [5] Zahid Hussain ,Khalid Mohammed Khan ,Khadim Hussain. Microwave-metal interaction pyrolysis of polystyrene [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ,2010 ,89 (1) : 39-43.
- [6] 薛华庆 ,李术元 ,齐永丽 ,等. 窑街油页岩热解动力学研究 [J]. 内蒙古石油化工 2009(2) : 98-100.
- [7] K. El harfi ,A. Mokhlisse ,M. B. Chanaa. Pyrolysis of Moroccan(Tarfaya) oil shales under microwave irradiation [J]. Fuel 2000 79(7) : 733-742.
- [8] M. Ben Chanaa ,M. Lallemand ,A. Mokhlisse. Pyrolysis of Timahdit ,Morocco oil shales under microwave field [J]. Fuel ,1994 73(10) : 1643-1649.
- [9] 王擎 桓现坤 ,刘洪鹏 ,等. 桦甸油页岩的微波干馏特性 [J]. 化工学报 2008 59(5) : 1288-1293.
- [10] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社 ,1999: 13.
- [11] Hayashi J ,Mizuta H ,Kusakabe K ,et al. Flash Copyrolysis of Coal and Polyolefin [J]. Energy and Fuels ,1994 ,8 (6) : 1353-1359.

Influence of microwave power on pyrolysis of oil shale

SHE Jian-mei ,SONG Yong-hui ,LAN Xin-zhe ,ZHAO Xi-cheng ,Fu Jian-ping

(Shaanxi Province Metallurgical Engineering and Technology Research Centre ,School of Metallurgical Engineering ,Xi'an University of Architecture and Technology ,Xi'an 710055 ,China)

Abstract: The pyrolysis of Gansu oil shale under the microwave irradiation was investigated. The warming feature of oil shale and the influence of microwave power on the yield and components of shale oil ,semi-coke ,pyrolysis gas were studied. The results show that the final temperature of oil shale is above 800 °C ,the components of pyrolysis gas are different under different microwave power ,the effective components ($H_2 + CH_4 + CO$) is up to 55% at 480 W ,the yield of semi-coke decrease by increasing microwave power and oil shale yield increase at the beginning then decrease ,which is up to the maximum of 13. 5% at 480 W. While the yield of pyrolysis gas increase by increasing microwave power and accumulate to 10% at 480 W.

Key words: oil shale; microwave power; temperature rise feature; pyrolysis

(上接第 30 页)

Effect of low-temperature oxidation decaking on characteristic of underground coal gasification pyrolysis

JIAO Zi-yang ,LIU Li-li ,LI Dong-yang ,LIANG Jie

(School of Chemical and Environmental Engineering ,China University of Mining and Technology(Beijing) ,Beijing 100083 ,China)

Abstract: Underground gasification of caking bituminous coal may block the gasification channel ,so the gas flow distribution is disrupted ,it destroys the gasification reaction condition even ceases the reaction. Caking characteristic in pyrolysis process is performed well. The effect of oxidation decaking at low temperature on characteristics of underground coal gasification pyrolysis is studied. The results show that as oxidation time increasing ,the maximum weight loss rate decreases , H_2 and CH_4 volume fraction ,heat value is lower than those of raw coal in some part range of the pyrolysis temperature. So this method makes the inertia of underground coal gasification pyrolysis increase.

Key words: underground coal gasification; low-temperature oxidation; dacaking; pyrolysis