

辽宁抚顺与吉林罗子沟油页岩在抚顺式干馏系统的应用浅析

何红梅 孙 峰¹

(抚顺矿业集团页岩炼油厂, 抚顺 113115; 辽宁石油化工大学职业技术学院¹, 抚顺 113001)

摘 要 通过对抚顺与吉林罗子沟油页岩成岩的地质年代简介, 及对两家油页岩理化性质的分析, 说明了因油页岩性质差异导致页岩干馏产品的性质、产品用途、生产操作条件等等的不同, 为油页岩生产实践和开发利用提供指导作用。

关键词 抚顺油页岩 吉林罗子沟油页岩 油页岩性质的差异 生产操作条件差异

中图法分类号 TE662.5; **文献标志码** B

1 辽宁抚顺与吉林罗子沟油页岩矿区简介

辽宁抚顺与吉林罗子沟分别是我国油页岩的主要矿区, 在20世纪50年代都有过油页岩的工业开采历史, 而今两地又都是具有一定规模的生产页岩油的厂家。抚顺现有11套页岩干馏装置, 设计年产页岩油为35万吨。吉林罗子沟镇早在1958年就曾进行过油页岩的综合开发, 由于当时工艺及设备均比较落后, 于1960年停产。而由龙腾能源有限公司投资兴建的罗子沟炼油厂于2006年8月建成投产, 工程设计建成三套页岩干馏装置, 目前已建成两套干馏装置, 设计年产页岩油能力为6万吨。

油页岩的性质与其形成时所受的地理构造、沉积环境、气候等因素有关, 下面是两个矿区油页岩生成的地质条件及矿区情况^[1]。

1.1 抚顺油页岩矿区

抚顺已有70多年的工业开采历史了, 矿区位于辽宁省东部的抚顺矿区, 东西长达18 km, 南北宽(2~3) km, 抚顺矿区油页岩属于新生代第三纪, 赋存于含煤地层中。含煤地层上覆第四纪地层, 下伏白垩纪地层, 白垩系之下为花岗片麻岩层, 构成了煤

田的基底。油页岩直接覆盖在煤层之上, 而油页岩上层为绿页岩。油页岩矿层的厚度变化很大, 为(48~190) m不等, 平均95 m, 矿层倾向北, 平均倾角30°左右, 矿区油页岩的含油率为2%~10%, 平均为5.5%左右。油页岩属中等品位矿石, 富矿平均含油率6.71%, 贫矿平均含油率为2.94%。全矿区油页岩储量, 按含油率4.7%以上(4.7%以上为富矿)计算, 现有油页岩总储量36亿吨。

抚顺油页岩属于新生代第三纪陆相湖泊沉积, 成因类型为腐泥型, 抚顺沉积盆地先后经历了从沼泽过渡到湖泊两个沉积阶段, 属于腐泥型页岩。在油页岩中发现有大量的淡水藻类、龟、鲤鱼和树木等化石, 还有大量的植物叶片、花粉、孢子等化石。

抚顺矿区油页岩与煤共生, 埋藏量大, 覆盖层薄, 矿层倾斜较缓。虽然油页岩含油率不高, 但矿区西部的油页岩覆盖在厚煤层的上部, 是露天采煤时必须预先剥离的剥离层, 开采成本低。

1.2 罗子沟油页岩矿区

罗子沟油页岩矿区位于吉林省汪青县罗子沟镇西侧3 km处, 汪青县城东北40°的方位, 罗子沟盆地处长白山北段老爷岭东麓, 矿区位于罗子沟盆地的中北部, 属丘陵地形。罗子沟盆地油页岩赋存于白统大砬子组二段, 埋藏较浅, 地层倾角较缓为4°~6°, 富矿呈东西带状分布, 矿区最大厚度可达20 m,

最小厚度 5 m,平均厚度 12.5 m,含油率为 3.51% ~ 14.37%,平均 6.04%。油页岩储量范围为 60 平方公里,远景储量 4.5 亿吨,已探明储量 1.5 亿吨^[2]。

该地油页岩具有典型内陆湖泊成因特点,其成因类型为腐泥型(Ⅰ型)和腐植腐泥型(Ⅱ型)。普遍含有丰富的植物碎屑及动物化石。大砬子组为一个完整的三级层序,主要油页岩层形成在水进体系域和高水位体系域,含油率高,赋存稳定。从平面上,油页岩富矿中心呈东西向带状分布;在纵向上,共见有 29 层油页岩,其中有 7 层为可采油页岩层,2 层和 3 层油页岩呈层状产出,连续、稳定、含油率高,具有巨大的经济开发价值。

从两地的油页岩的成因来看,虽都属于湖泊,内含大量的动植物化石,但成岩的地质年代不同,相差较远,抚顺为新生代第三纪(距今已有 67 百万年),

而罗子沟为古生代的二叠纪(距今 285 百万年)和中生代的三叠纪(距今已有 230 百万年)。因此,罗子沟油页岩成岩年代决定了其油页岩的碳化程度要高于抚顺,在元素分析中,罗子沟油页岩的碳元素含量高于抚顺也证实了这一点,碳氢比也高于抚顺油页岩。

通过以上地质条件的简略分析,汇同下面的油页岩的性质,期望能起到指导油页岩的生产实践和综合利用的作用。

2 油页岩理化指标对照情况

2.1 物理性质

见表 1。

表 1 油页岩物理性质

项目	单位	抚顺指标	罗子沟指标	抚、罗对照说明
外观		外观多呈泥岩状,其中的矿物质常与有机质均匀细密地混合,而含有大量粘土矿物的油页岩,往往形成有明显的片理。颜色多为浅褐色-深褐色,条痕为褐色,颜色越深含油率越高。投入炉火中使之燃烧,发出黄色浓烟及沥青臭味。	外观为黑色、灰黑色,条痕为深褐色,块状构造,少成片状,具油腻感,坚韧而不易破碎,有的页岩含有明显的分布不均的类似沥青的物质。用明火即可点燃,冒浓烟并伴有浓烈沥青味。	罗子沟的油页岩具有更低的燃点和含有更多的有机质。
堆比重	t/m ³	1.9~2.46,平均为 2.18	1.72~2.29,平均为 2.01	罗比重较小
比热	kcal/kg℃	0.26~0.27	0.26	0.01↓
熔点	变形、软化、流动温度℃	1 320、1 355、1 370	1 020、1 140、1 240	变形 300↑、软化 215↑、流动 130↑说明抚顺油页岩的热强度
热强度	550℃ >25mm,%	82.5	66.2	较差,受热易碎。
	900℃ >25mm,%	79.7	59.7	
		41.7	51.1	
硬度	肖氏硬度	顺层向 28,逆层向 34.7	罗没有数据,但实际生产表明硬度大于抚顺的油页岩,与成岩年代古老相符合。	

2.2 工业分析(分析基)

见表 2。

表 2 油页岩成份

矿区	水份/ %	挥发分/ %	灰份/ %	固定碳/ %	热值 MJ/Kg
辽宁抚顺	3.5	17.64	75.61	3.25	5.6~6.3
吉林罗子沟	1.21	27.62	67.70	3.47	9.6~12.5
抚、罗对照情况	2.29↑	9.98↓	7.91↑	0.22↓	4.0~6.2↓

2.3 元素分析(分析基)

见表 3。

表 3 油页岩元素分析

矿区	C ^f / %	H ^f / %	O ^f / %	N ^f / %	S ^f / %	C/H
辽宁抚顺	12.80	2.17	6.01	0.60	0.55	5.90
吉林罗子沟	21.50	2.44	6.20	0.77	0.55	8.81
抚、罗对照情况	8.7↓	0.27↓	0.19↓	0.17↓	0	2.91↓

从工业分析和元素分析的对照情况可知:罗子沟油页岩的挥发分、碳、氢、氧、氮的含量明显高于抚顺油页岩,由于挥发分指标是高温下主要有机物分解的结果,因此可判断出罗子沟油页岩有机质含量较高,其含油率也相应较高。

3 油页岩干馏产品

由于罗子沟炼油厂采用的干馏工艺与抚顺页岩炼油厂完全相同,但由于页岩理化性质的差异,其干馏产品的性质与抚顺又不完全相同。表4是两地页岩油产品、副产品瓦斯、采油效率、工艺页岩炼率等生产指标对照表。

3.1 页岩油产量等生产指标对照表

见表4。

表4 生产指标

矿区	水份 /%	含油率 /%	工艺炼 率t页岩/t油	页岩处 理量 (t·d ⁻¹)	单部 产量 (t·d ⁻¹)	采油效 率/%	下部供 热比例 /%
抚顺	6.10	7.00	22.1	2 120	96	63.91	63.23
罗子沟	4.50	7.10	19.7	1 994	101	71.35	69.97
抚与罗 对照	1.60↑	0.01↓	2.4↑	126↑	5↓	7.44↓	6.74↓

从表4可看出:由于抚顺页岩的含水量较大,虽然含油率不算低,页岩处理量也较高,但由于罗子沟炼油厂下部供热比例较大,供给干馏所需热量充足、合理,使得炼率较低、干馏效率较高,因此,页岩油产量则会有所增加。

3.2 页岩油分析化验数据

见表5。

表5 页岩成份分析

分析项目	标准指标	抚顺	罗子沟	抚罗对照
水份/%	≤2.0	0.12	0.27	0.15↓
灰份/%	≤0.3	0.075	0.087 5	0.013↓
闪点/℃开口	≥110	139	120.1	18.9↑
凝点/℃	≤39	33	24.5	8.5↑
机械杂质/%	≤2.0	0.694	0.378	0.316↑
运动粘度(V ₅₀ 厘沱)	≤15	10.80	21.86	11.06↓
密度(D ₄ ²⁰)	—	0.895 4	0.928 6	0.033 2↓

从表5可看出:抚顺页岩油的凝点要比罗子沟高出8.5℃,但运动黏度低了11.06 mm²/S,密度也低于罗子沟,充分说明了罗子沟页岩油轻质馏分较多,重质馏分相对较少。因此,目前抚顺页岩油在利用方向上主要是以船用燃料为主,而针对罗子沟的页岩油凝点低的特点,可以考虑与价格低廉的重质焦油等进行调合后出售,以获得高利润值。当页岩油产量达到一定规模后,应该考虑油品的深加工利用,抚顺重柴油馏分含有大量石蜡,经硫酸-白土精制或加氢精制后,生产出商品石蜡。而罗子沟页岩油馏分中因含轻柴油馏分较多,其十六烷值较高,经过精制后可用作高速柴油机燃料。

3.3 副产品瓦斯化验数据

见表6。

表6 页岩副产品分析

矿区	CO ₂ /%	CnHm /%	O ₂ /%	CO /%	H ₂ /%	CH ₄ /%	N ₂ /%	热值 kJ/(N·m ³)
抚顺	16.8	1.2	2.2	3.0	7.1	4.0	65.7	3 323.85
罗子沟	22.4	1.0	0.8	3.6	11.7	4.4	56.1	3 908.84

从表6的瓦斯分析数据可看出:抚顺的二氧化碳、氢含量均明显低于罗子沟,而氧、氮含量均高于罗子沟。在干馏炉气化段中,主要发生氧化反应、其次是还原反应,因罗子沟油页岩固定碳含量较高,在氧化反应过程中需要较多的空气,使半焦中的固定碳能充分燃烧生成二氧化碳,放出大量的热量来供给页岩干馏所需的热量。这从二氧化碳值超过20%、氢气超过10%,氧气低于1.0%来看,说明了干馏炉下部气化段的氧化层反应比较充分、完全。在还原反应过程中,氧化产生的大量的二氧化碳与炽热的碳发生还原反应,产生了一氧化碳和氢气,增加了瓦斯中的可燃成份,这也是罗子沟页岩热值比抚顺瓦斯热值高出很多的原因。

反之,抚顺油页岩中由于固定碳含量较低,使得气化段中氧化层的反应不是很充分,氧气并没有完全耗尽,因此,二氧化碳的生成量也相对较低,由于放出的反应热相对较少,导致还原层的气化反应也不是较充分,这是抚顺瓦斯中二氧化碳、氢气含量较低的主要原因。

3.4 生产操作配量

在两家干馏装置页岩处理量(见表7)相同的情况下,抚顺剩余瓦斯量(10 000 ~ 11 000) N · m³/h,而罗子沟剩余瓦斯量则为(11 500 ~ 12 500) N · m³/h,分析原因:罗子沟炼油厂充分利用了页岩中较多固定碳的有利条件,干馏炉供热主要采取以下部气化段供热为主的方式,且供热量达到总供热的70%,因而干馏段供热即循环瓦斯供热则仅占30%,因此减少了循环瓦斯用量,剩余瓦斯量增多。而抚顺则因固定碳含量较低,使得干馏炉气化段供热占总供热的60% ~ 65%,因此,必须增加干馏段上部供热即循环瓦斯供热,这是抚顺页岩炼油厂剩余瓦斯量较少的原因。

表7 两家炼油厂单部干馏系统主要生产配量情况

矿 区	主风量 /(m ³ · h ⁻¹)	循环瓦斯量 /(m ³ · h ⁻¹)	剩余瓦斯量 /(m ³ · h ⁻¹)
抚顺	16 000 ~ 18 000	48 000 ~ 52 000	10 000 ~ 11 000
罗子沟	15 000 ~ 17 000	42 000 ~ 44 000	11 500 ~ 12 500

4 结 论

(1) 通过抚顺与罗子沟油页岩的地质生成条件、理化性质的对照,简述了页岩油产品及两家炼油厂生产条件的不同,进而使得主要生产指标如页岩油产量、工艺炼率及页岩油、瓦斯性质等的不同。建议若为类似性质的油页岩做干馏炼油装置设计时,要根据油页岩的理化性质等指标,应考虑适当加大页岩油回收系统的能力。

(2) 罗子沟油页岩的熔点比抚顺油页岩的熔点低,特别是变形温度和软化温度分别低了300℃、215℃,因此,利用罗子沟页岩进行干馏生产时要特别注意气化段温度的控制,绝对不能照搬抚顺的生

产操作经验,否则可能会造成干馏炉气化段的炼炉事故,这与在抚顺干馏生产操作中干馏段易发生炼炉而气化段不易发生炼炉有着较大的区别。

(3) 罗子沟页岩油的凝点较低,仅为(17 ~ 25)℃,该种页岩油更适合于提炼其中的轻柴组分,以获得更大的经济效益。而抚顺页岩油因其含有较多的重质馏分,在页岩油产品具备规模后,更适合先提炼轻柴,再对重质馏分进行工艺处理,生产商品石蜡等。

(4) 在罗子沟油页岩元素分析中,由于碳氢比值较高,工业分析中挥发分也较高,说明其油页岩含油率即页岩品位也较高,页岩干馏后的半焦中固定碳含量较高,因此,应充分利用干馏炉下部即气化段供热,减少上部干馏段的循环瓦斯供热,以增加剩余瓦斯量,因此,在考虑剩余瓦斯用作锅炉或发电机组燃料时,应根据剩余瓦斯量确定合适的发电机组台数,达到充分利用能源和减少环境污染目地。

(5) 从油页岩的热强度指标对照情况可看出:抚顺油页岩入炉后的热稳定性没有罗子沟油页岩好,表现在生产中为炉底主风压力、循环瓦斯压力均相对较大,因此,特别是在页岩品位稍低时或有风化现象页岩入炉进行干馏生产时,干馏炉会因主风压力和循环压力加大而使主风量和循环瓦斯量给定困难。而在罗子沟炼油厂则较少出现类似的生产问题。建议抚顺应尽量加大尾矿量筛出,以确保入炉工艺页岩的粒度,从而保证生产各种配量的给定稳定。

参 考 文 献

1 侯祥麟,中国页岩油工业,北京:石油工业出版社,1960
2 张海龙,刘招君,史冀忠,等,罗子沟盆地下白垩统大砬子组油页岩成矿规律分析. 中国地质,2007;34(1):86—91

Pilot Study on Oil Shale of Fushun, Liaoning and Luozigou, Jilin Processed by Fushun Retorting System

HE Hong-mei, SUN Feng¹

(Fushun Mining Group Shale Oil Plant Production Technology Department, Fushun 113115, P. R. China;

Liaoning Shihua University, School of Vocational Technology¹, Fushun 113001, P. R. China)

[Abstract] Different properties is illustrated, used and produced and operated conditions of oil shale retorting products resulted from different shale oil nature by brief introduction of oil shale diagenesis geological age and analysis of physical and chemical properties of Fushun oil shale and Luozigou oil shale, which functions as the guide for oil shale productive practice, development and utilization.

[Key words] Fushun oil shale Jilin Luozigou oil shale difference in the nature of oil shale difference in producing and operating conditions.

(上接第 1232 页)

参 考 文 献

- 1 刘庆旺,范振中,王德金. 弱凝胶调驱技术. 北京:石油工业出版社,2003
- 2 宋万超. 高含水期油田开发技术和方法. 北京:地质出版社,2003
- 3 唐孝芬,刘戈辉,李良雄,等. 堵水调剖用暂堵剂 DZJ-98 的研制与性能评价. 油田化学,1999;19(2):30—33
- 4 刘志明,段雅峰,陈 军. 化学凝胶封堵技术研究. 化学与生物工程,2004;4:51—52

Performance and Evaluation of a New Type of Selective Blocking Agent

TONG Zhi-neng, LIU Qing-wang¹, XU-lin^{1*}, FAN Zhen-zhong¹

(Oil Chemistry Department, China Oilfield Services Limited, Yanchiao 065201, P. R. China;

Department of Petroleum Engineering, Daqing Petroleum Institute¹, Daqing 163318, P. R. China)

[Abstract] The selective shut-off capabilities of polyacrylamide/phenolic resin were studied through a series of core simulation experiments. The experiments showed that the block rate of water could reach over 90%. On the other hand, the block rate of oil was less 30%, which demonstrated excellent plugging ability. At the same time blocking remover with better effect was prepared.

[Key words] polymer system selective blocking agent plugging rate blockage removal rate