

高温蒸汽作用下催化剂对油页岩孔隙结构及力学特性演化规律研究

张 泉¹, 李利萍¹, 唐巨鹏^{1,2,3}, 余泓浩¹, 赵亚茹¹

(1. 辽宁工程技术大学 力学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 沈阳大学 环境学院, 辽宁 沈阳 110044;
3. 辽宁工程技术大学 新能源研究中心, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 高温蒸汽作用下催化剂是提高油页岩热解效率及改善渗流通道的有效途径, 是油页岩原位注热开采实现工业化的前提。采用试验研究方法, 以山东龙口油页岩为研究对象, 采用自主搭建的油页岩热解试验系统对经过催化剂浸泡后的油页岩开展高温蒸汽热解试验、低温氮气吸附试验、单轴压缩试验, 综合分析了微观孔隙结构参数以及油页岩损伤程度随催化剂浓度变化规律, 得到了吸附量、比表面积、孔体积、力学参数等随催化剂浓度的变化规律。主要结论如下: (1) MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩相较于未浸泡催化剂的油页岩质量损失率均有大幅度增加, 最大增加幅度分别为 6.9%、4.7%。(2) 随催化剂浓度升高, 油页岩内部孔隙发育主要以小介孔 (2~10 nm) 为主, Barret-Joyner-Halenda (BJH) 孔体积、比表面积均增大; 由于小介孔大量发育, 平均孔径呈现先增大后减小的趋势; 分形维数减小。(3) 经过催化热解的油页岩弹性模量均有不同程度的衰减, 且随着催化剂浓度增加, 衰减程度加剧, 弹性模量最大衰减为 2.43、3.35 GPa, 两者峰值弹性能均小于 0.12 MJ/m³。催化剂浓度越高, 油页岩热解程度越高, 油页岩的吸能、储能及释能性质减弱, 而耗能性质增强。

关 键 词: 油页岩; 催化剂; 孔隙结构; 损伤劣化

中图分类号: TU452

文献标识码: A

文章编号: 1000—7598 (2025) 12—3757—17

Evolution law of porous structure and mechanical properties of oil shale under catalyst action of high-temperature steam

ZHANG Xiao¹, LI Li-ping¹, TANG Ju-peng^{1,2,3}, YU Hong-hao¹, ZHAO Ya-ru¹

(1. School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China;
2. School of Environmental Science, Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044, China;
3. New Energy Research Center, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China)

Abstract: The use of catalysts under high-temperature steam conditions enhances oil shale pyrolysis efficiency and increases the permeability of flow channels, serving as a prerequisite for the industrialization of in-situ thermal extraction of oil shale. An experimental approach was used to investigate how catalysts affect microscopic pore-structure parameters and the extent of damage to oil shale during high-temperature steam pyrolysis. We independently constructed the oil shale pyrolysis experimental system, and results show that adsorption capacity, specific surface area, pore volume, and mechanical properties vary with catalyst concentration. The main conclusions are as follows: (1) The mass loss rate of oil shale treated with MnSO_4 and CrCl_3 solutions increases significantly relative to untreated shale, by up to 6.9% and 4.7%, respectively. As catalyst concentration increases, oil shale pores become predominantly small mesoporous (2–10 nm); the Barret–Joyner–Halenda (BJH) pore volume and specific surface area increase. Owing to the predominance of small mesopores, the average pore size initially increases and then decreases. The fractal dimension decreases. (3) Catalytic pyrolysis reduces the elastic modulus of oil shale to varying degrees, with greater deterioration at higher catalyst concentrations. The maximum decreases in elastic modulus are 2.43 GPa and 3.35 GPa, respectively, and the corresponding peak energy-storage densities are below 0.12 MJ/m³. Higher catalyst concentrations lead to more extensive pyrolysis, with weaker energy absorption, storage, and release, and greater energy consumption.

收稿日期: 2024-12-27

录用日期: 2025-03-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.52374122); 内蒙古科技重大专项 (No.2021ZD0034-2); 辽宁省兴辽英才计划项目 (No.XLYC1902106)。This work was supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (52374122), the Inner Mongolia Science and Technology Major Project (2021ZD0034-2) and the Liaoning Xingliao Talent Program Project (XLYC1902106).

第一作者简介: 张泉, 男, 1999 年生, 博士研究生, 主要从事新能源开发与利用方面的研究。E-mail: 18342852006@163.com

通讯作者: 李利萍, 女, 1983 年生, 博士, 教授, 主要从事深部岩体力学特性方面的研究。E-mail: liliping@lntu.edu.cn

Keywords: oil shale; catalyst; pore structure; damage deterioration

1 引言

油页岩是一类富含可燃性有机物且灰分含量较高的沉积岩。当油页岩在无氧条件下加热至特定温度（通常高于 400 °C），其内部的有机质会通过热解反应生成页岩油和混合烃气体以及部分工业原料^[1-3]。随着经济的迅猛增长与社会的持续进步，中国对原油的需求量呈现出不断攀升的趋势，而相应地，其供给量却在逐渐缩减，油页岩的开发利用成为弥补国内化石能源短缺的重要组成部分。油页岩的开发不仅有助于缓解国内化石能源紧缺问题，还能促进化工原料的供应^[4-6]。

太原理工大学赵阳升院士提出一种创新的油气开采技术，利用高温蒸汽对流加热油页岩的方法，简称为 MTI（Mining Technology Institute）技术^[7]。MTI 技术因其加热速率高、油气产品易产出、裂解气可循环使用等优势被国内外学者所认可^[8-9]。该技术以水力压裂的方式对油页岩层进行改造后通过高温水蒸汽为加热流体对油页岩储层进行加热。同时，流体会携带热解产物通过生产井采集到地表。由于该技术需要大量高温水蒸汽，耗能较大。并且，油页岩储层在加热过程中会在热破裂的作用下进一步改造储层的渗流通道^[10-12]，如图 1 所示。因此，借鉴地上催化剂辅助干馏油页岩的方法，在 MTI 技术中加入催化剂以提高油页岩的热解效率是必要的。研究催化剂作用下高温水蒸汽热解油页岩的孔隙结构^[13-16]演变规律是保证 MTI 技术顺利实施的关键。

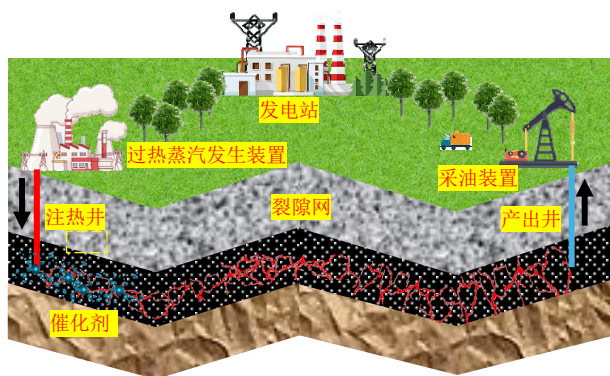


图 1 MTI 示意图

Fig.1 MTI diagram

现有研究表明，某些金属盐类催化剂对油页岩的热解过程展现出显著的促进效应。Jiang 等^[17]探究

了六水合氯化钴（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）对桦甸地区油页岩热解性能的增强作用，结果表明，在 520 °C 时出油率最高， $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 盐提高了原油的产收率。王泽等^[18]研究了 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 对油页岩热解产物产量、成分的影响，结果表明， CaO 对热解产物成分分布具有明显影响，半焦与页岩油的产出比例有所增加，而热解气的产出比例减少； Al_2O_3 对页岩油、热解气和热解水的产率提升具有明显的促进作用。Chang 等^[19]研究了 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 等过渡金属盐对桦甸油页岩热解的影响，结果表明， $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均能促进油页岩热解，热重质量损失大于原油页岩。所有金属盐均提高了热解气的产收率。上述研究表明，不同金属盐催化剂对页岩油、热解气和热解水的产率产生不同的促进作用。但是，这些研究都是基于地面干馏油页岩技术进行的，实际上，不同金属盐催化剂对页岩油、热解气的产率将产生不同的促进作用。同时，在原位热解油页岩过程中，催化热解也会影响油页岩储层的渗流通道通畅程度，因此研究催化剂作用下高温水蒸汽热解油页岩的孔隙结构及力学特性演变规律具有重要的实际应用价值。

考虑不同浓度（0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%）的 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩在高温水蒸汽作用下其孔隙结构及力学特性的演变规律。利用 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面及孔隙度分析仪分析了催化热解后油页岩孔径分布、比表面积、孔体积等孔隙结构相关参数，通过单轴压缩试验分析油页岩抗压强度及能量的演化规律。该研究成果可为原位热解油页岩过程中提升热解效率及储层改造提供参考。

2 试验方法

2.1 试件准备

为了清晰地观察到试验现象，试件均来源于山东龙口油页岩，该油页岩含油量高达 34.53%^[20]。为避免试件所带来的试验误差，选取大型整块油页岩，通过水钻取芯方式集中钻取 50 mm×100 mm 的标准圆柱样试件。各试验所需样品规格：①单轴压缩试验为 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 标准圆柱样试件；②低温氮气吸附试验采用 3 mm 以下的颗粒状样品；③电镜扫描试验块体样品直径 $\leq 1 \text{ cm}$ ，厚度 $< 1 \text{ cm}$ ，如图 2

所示。



(a) 圆柱样试件



(b) 颗粒状样品



(c) 块体样品

图 2 各试验油页岩样品

Fig.2 Oil shale samples for experiments

2.2 试验设备及方法

2.2.1 油页岩质量损失分析

高温蒸汽热解油页岩使用高温高压蒸汽对流加热系统，由纯水机、蒸汽发生器、反应釜、冷却器、温度传感器、数据记录仪组成，如图 3 所示。试验前配制浓度为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%（避



图 3 高温高压蒸汽对流加热系统

Fig.3 High temperature and high pressure steam convection heating system

免高浓度过饱和导致晶体析出，低浓度导致活性点位覆盖率不足）的 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液对试件进行为期 24 h 的浸泡处理，将浸泡后的试件放入电热恒温干燥箱中低温烘干 24 h，烘干后对试件称重并记录。之后以 400 °C 蒸汽热解试件 2 h，冷却后进行称重。

2.2.2 孔隙结构分析

热解后油页岩孔隙结构分析采用 Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面及孔隙度分析仪 (Brunauer-Emmett-Teller, 简称 BET) 及电子显微镜，如图 4 所示。设备的主要参数如下：比表面积为 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径为 $0.35 \sim 500 \text{ nm}$ ，压力范围为 $0 \sim 1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，极限真空达到 10^{-2} Pa 。将热解后油页岩进行低温氮气吸附，得到比表面积、孔体积、孔径分布等相关参数。



图 4 全自动比表面及孔隙度分析仪及电子显微镜

Fig.4 Automatic surface and porosity analyzer and electron microscope

2.2.3 力学特性分析

热解后油页岩力学特性测试采用电液伺服压力试验机，最大加载压力达到 2 000 kN，如图 5 所示。本试验采用位移控制加载，轴向以 0.04 mm/min 加载速率对试件施加载荷，直至试件破坏。依照此步骤，依次完成不同浓度 MnSO_4 、 CrCl_3 浸泡作用并热解后油页岩的单轴压缩试验。

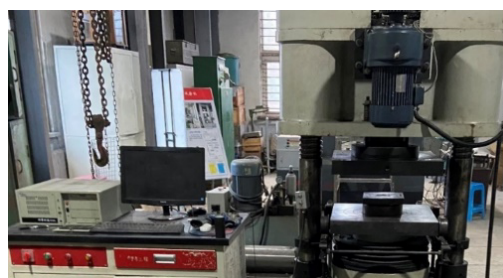


图 5 单轴压缩试验装置

Fig.5 Experimental setup for uniaxial compression

3 结果分析与讨论

3.1 质量损失演化规律

考虑油页岩催化热解前后的质量损失均为油页岩内部烃类物质汽化逸散所造成,忽略化学反应所带来物质变化导致的质量损失。

通过式(1)计算催化热解前后油页岩的质量损失率:

$$m_r = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_r 为质量损失率(%); m_1 为油页岩热解前质量(g); m_2 为油页岩热解后质量(g)。

催化剂浸泡后的油页岩试件经过 400 °C 高温水蒸汽热解后的质量损失率如图 6 所示。每种催化条件均准备 3 个油页岩样品进行试验, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩质量损失率的总体标准差范围为 0.48~0.88, CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩质量损失率的总体标准差范围为 0.37~0.68。图中数字表示相同浓度条件下,不同催化条件下油页岩质量损失率差值。经浓度为 0.5% 的 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩相较于未浸泡的油页岩质量损失率均有不同程度的提升,提升幅度分别为 4.1%、0.3%。这是由于热解温度为 400 °C 时,达到干酪根热解的阈值温度,此时,部分干酪根以气态形式释放低分子量挥发物,大部分则转化为不稳定的重质油中间体。催化剂一定程度上降低了干酪根热解的阈值温度,导致油页岩质量损失率增加,说明选用的两种催化剂在高温水蒸汽热解油页岩过程中均起到了促进作用。根据图 6 中两种催化剂处理后的油页岩质量损失率差值可以看出,随着催化剂浓度增加, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩的质量损失率增幅放缓,而 CrCl_3 溶液浸泡后油页岩的质量损失率增幅则快速

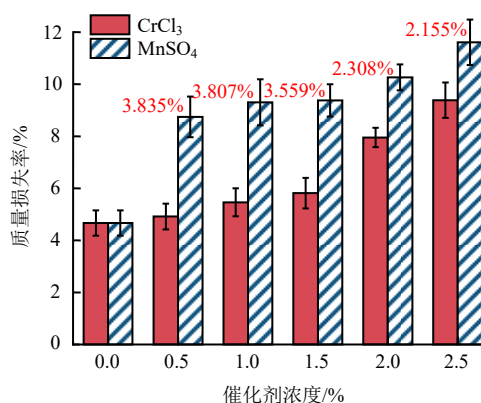


图6 不同催化条件下油页岩质量损失率
Fig.6 Oil shale mass loss rate under different catalytic conditions

增长。当催化剂浓度达到 2.5% 时, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩和 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩的质量损失率相较于未浸泡的油页岩质量损失率的提升幅度分别为 6.9%、4.7%。说明 CrCl_3 溶液对油页岩热解的催化效果过分依赖于其自身的浓度, CrCl_3 溶液浓度越高, 对油页岩热解的催化效果越好, 而 MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩热解的催化效果对 MnSO_4 溶液浓度依赖程度较低。原位开采条件下, 由于储层范围广, 开采过程中整个储层范围会存在温度梯度, 此时温度未达到有机质热解阈值的油页岩, 催化剂效率较低。随着热解时长的增加, 储层温度不断升高, 直至整个储层均达到预定温度, 此时催化剂效率达到最大。因此, 在进行油页岩原位开采时选用 MnSO_4 作为催化剂, 可以根据经济效益选定合适浓度的 MnSO_4 溶液并做好储层的压裂改造, 使储层温度快速升高, 提高催化剂效率。

3.2 孔隙结构演化规律

3.2.1 油页岩吸-脱附等温线特征分析

图 7、8 分别为未浸泡催化剂和浸泡 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液的油页岩热解后的吸脱附等温线。图中 P 为平衡压力 (Pa), P_0 为气体吸附的饱和压力 (Pa), A1、A2、A3、A4、A5 分别代表浓度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的 MnSO_4 溶液, B1、B2、B3、B4、B5 分别代表浓度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的 CrCl_3 溶液。各试样的吸附等温线形状大致相同, 呈现反 S 型, 属于 II 型吸附等温线, 未浸泡催化剂和经过两种不同浓度催化剂浸泡后的油页岩在高温蒸汽作用后, 不同样品的吸附量表现出显著的差异性。

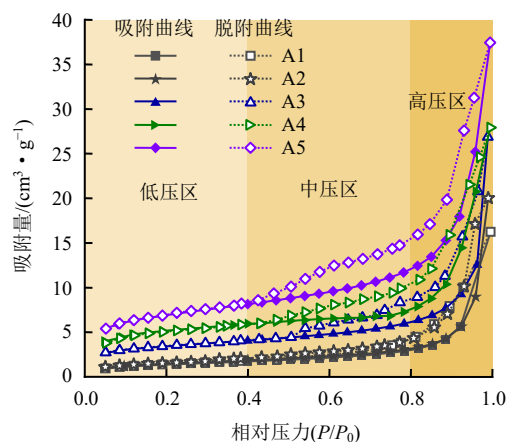


图7 吸脱附等温线 (MnSO_4)
Fig.7 Adsorption-desorption isotherms (MnSO_4)

从吸脱附等温线的变化趋势可以看出, 低压区 ($P/P_0 = 0 \sim 0.4$) 的吸附曲线增长缓慢, 这一阶段

标志着从单分子层吸附向多分子层吸附的逐步转变过程。当 MnSO_4 溶液浓度为 0.5% 时, 该阶段吸附量为 $2.68 \text{ cm}^3/\text{g}$; MnSO_4 溶液浓度为 1.0%~1.5% 时, 该阶段的吸附量快速增大, 分别为 $3.98 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $4.00 \text{ cm}^3/\text{g}$; MnSO_4 溶液浓度为 2.0%~2.5% 时, 该阶段吸附量进一步增加, 分别为 $5.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $5.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。说明当 MnSO_4 溶液浓度达到 1.0% 和 2.0% 时, 介孔开始大量发育。当 CrCl_3 溶液浓度为 0.5%~1.0% 时, 该阶段的吸附量相对稳定, 分别为 $0.91 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$; 当 CrCl_3 溶液浓度为 1.5%~2.0% 时, 该阶段的吸附量迅速增加, 分别为 $2.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $2.53 \text{ cm}^3/\text{g}$; 当 CrCl_3 溶液浓度为 2.5% 时, 吸附量进一步增加, 达到 $3.79 \text{ cm}^3/\text{g}$, 这是介孔发育的特征, 说明当 CrCl_3 溶液浓度达到 1.5% 和 2.5% 时, 介孔开始大量发育。

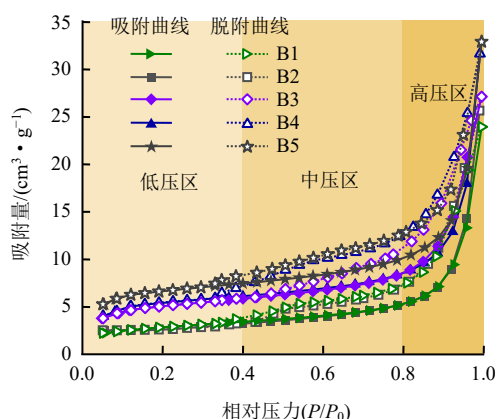


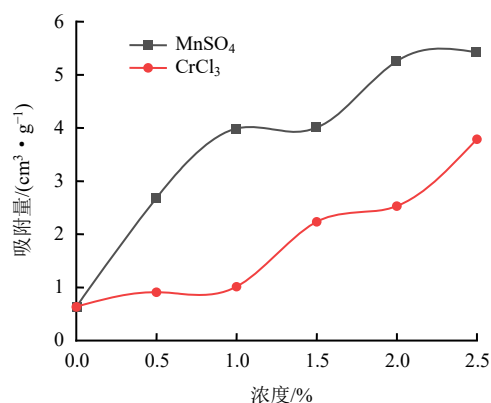
图 8 吸脱附等温线 (CrCl_3)

Fig.8 Adsorption-desorption isotherms (CrCl_3)

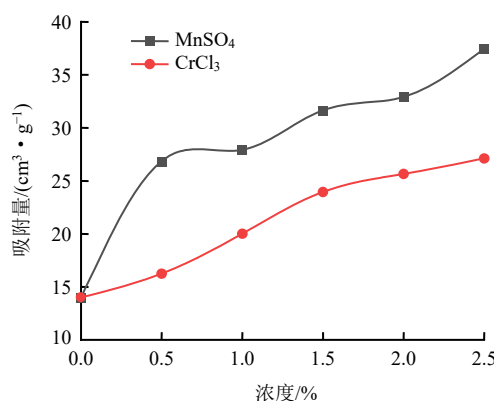
在中压段 ($P/P_0 = 0.4 \sim 0.8$), 不同催化剂浓度下试样的吸附等温线均表现为缓慢的上升, 曲线形态大致相同, 该阶段为典型的多分子层吸附阶段。在高压区域 ($P/P_0 = 0.8 \sim 1.0$), 随着相对压力的逐渐提升, 不同催化剂浓度下的样品均展现出吸附等温线急剧上升的趋势, 并没有因为吸附平衡而产生水平平台, 相对压力微小的变化就会导致吸附量的显著增高, 呈不饱和状态, 为较大孔隙的毛细孔凝聚现象, 随着催化剂浓度的增加, 吸附量显著增大。

图 9(a)、9(b)分别为低压区和高压区气体吸附量随催化剂浓度的变化曲线。图中 0% 表示未经催化剂浸泡处理的油页岩试样, 取点均在相对压力大小一致处。从图中可以看出, 经过催化剂浸泡后的油页岩试样, 在低压区和高压区的吸附量均有不同程度的上涨, 表明催化剂浸泡后的油页岩内部孔隙相较于未浸泡催化剂的油页岩在热解过程中发育程

度更好, 说明催化剂在油页岩热解过程中起到了促进作用。当催化剂浓度相同时, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩气体吸附量明显高于 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩, 说明 MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩内部孔隙发育良好, 热解温度为 400°C 时, MnSO_4 溶液在高温蒸汽热解油页岩的过程中的促进作用大于 CrCl_3 溶液。



(a) 低压区



(b) 高压区

图 9 吸附量随催化剂浓度变化曲线图

Fig.9 Variation of adsorption with catalyst concentration

在相对压力为 $0.5 \sim 1.0$ 区间, 油页岩样品在不同催化剂浓度下均有 H3 型回滞环, 此现象揭示了样品中存在较大孔隙, 发生了吸附-凝聚过程。催化剂作用下, 同一种样品的回滞环产生规律性变化, 表明催化剂以及催化剂浓度影响了油页岩的孔隙结构。由于在高压段 ($P/P_0 = 0.8 \sim 1.0$) 的吸附曲线和脱附曲线十分陡峭, 说明孔隙类型为一段封闭的狭缝型孔。

3.2.2 油页岩孔径分布分析

本文统一采用国际纯粹和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称 IUPAC) 的定义^[21], 根据多孔固体材料孔径 D 的大小把多孔材料分为 3 种类型: 微孔材料 ($D <$

2 nm), 介孔材料 ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) 和大孔材料 ($D > 50 \text{ nm}$)。通过图 10 可以看出, 催化剂热解后的油页岩内新生成的孔多为介孔, 但在孔径大小为 10 nm 处明显分界, 因此定义 2~10 nm 的介孔为小介孔, 10~50 nm 的介孔为大介孔。

图 10(a)、10(b) 分别为通过低温氮吸附 (low temperature N_2 adsorption, 简称 LTNA) 试验数据所确定的未经催化剂浸泡和经过不同浓度 MnSO_4 溶液、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩试样的孔径分布图。图中 V 为孔体积 (cm^3/g), D 为孔径 (nm), W 表示未经过催化剂浸泡的油页岩试件。从图中可以发现, 经过催化剂浸泡的油页岩孔径分布曲线的峰值均高于未经过催化剂浸泡的油页岩, 表明催化剂浸泡后的油页岩在高温蒸汽热解作用下孔隙发育程度明显优于未经过催化剂浸泡的油页岩, 这是由于催化剂在油页岩热解过程中起到了降低活化能的作用,

因为催化剂在油页岩内部有机质热解过程中参与了过渡态的生成, 稳定了反应物产生的过渡态。过渡态能量越高, 越难以形成, 也越不稳定, 而催化剂可以影响化学键的断裂与生成, 该过程促使反应途径经过一个能量更低的中间状态, 从而有效减小了所需的活化能, 加快了反应速率。

随着 MnSO_4 溶液以及 CrCl_3 溶液浓度的升高, 孔径分布的曲线形态以及峰值均有较大变化, 说明催化剂以及催化剂浓度对油页岩的介孔特征具有较强的影响。经 MnSO_4 溶液浸泡过的油页岩的曲线整体呈现递减趋势, 曲线峰值多集中于 3~5 nm, 并且随着催化剂浓度的升高, 曲线峰值也在不断升高。说明随着催化剂浓度的增加, 油页岩内的小介孔得到较大的发育, 并且测量范围内大介孔的发育程度也随催化剂浓度的增加而增加, 且孔径分布的差异较小, 表明孔径的均匀性得到了显著的改善。

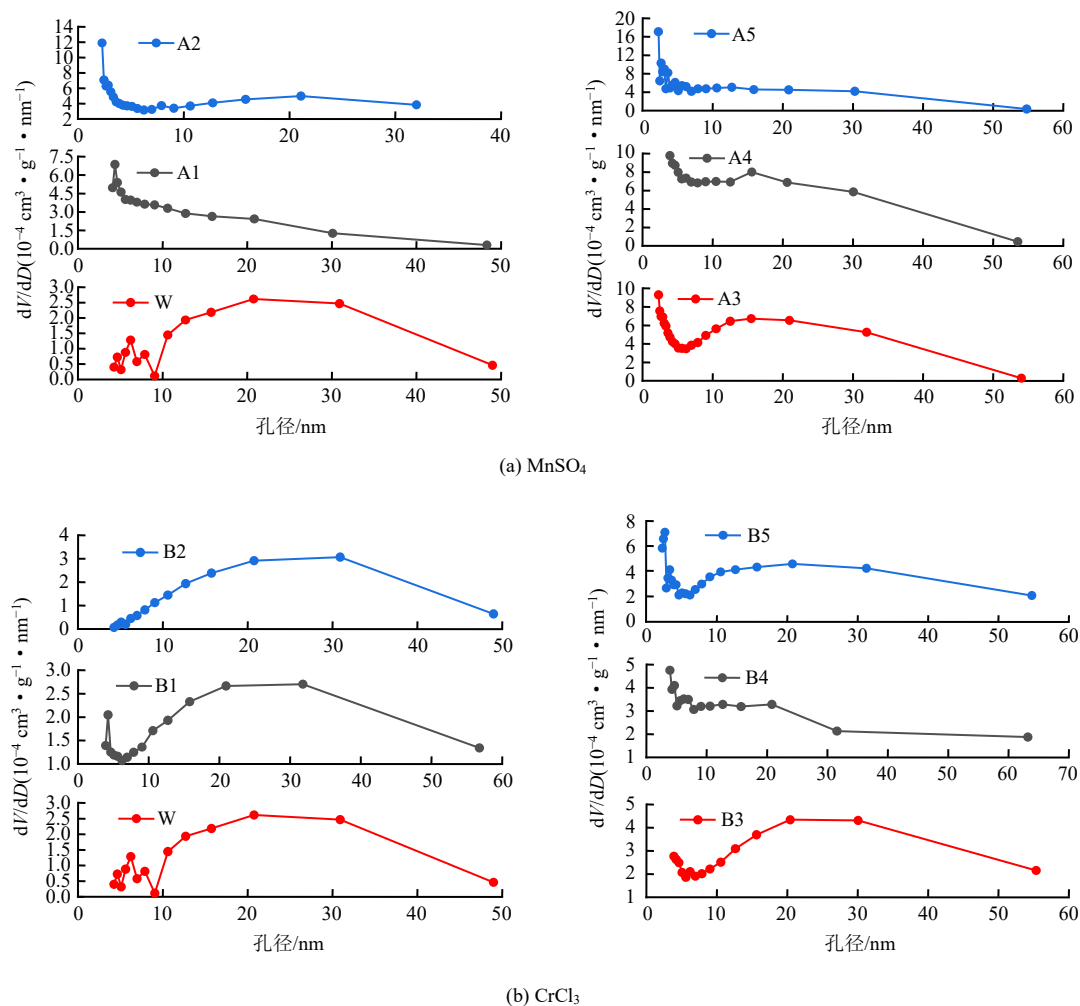


图 10 油页岩孔径分布曲线

Fig.10 Pore size distribution curves of oil shale

从图 10(b) 中可以看出, 随着 CrCl_3 溶液浓度增加, 孔径分布曲线的形态发生极大变化, 表明 CrCl_3

溶液对油页岩热解过程中介孔的形成具有明显影响。当 CrCl_3 溶液浓度为 0.5%~1.5% 时, 孔径分布

曲线呈现开口较大的倒 U 型, 曲线的峰值并未发生显著变动, 而在 4~6 nm 范围内的孔径发育程度处于整个测试区间的最低点, 这表明在该浓度区间内, 孔隙特征保持相对稳定, 且孔隙的发育程度相对较低, 孔径分布均匀性较差。当 CrCl_3 溶液浓度达到 2.0%~2.5% 时, 孔径分布曲线形态有显著变化, 测试范围内的各孔径的孔隙均有不同程度的发育, 且各孔径分布值之间相差较小, 反映了孔径分布的均匀性有所改善。在实际油页岩开采作业中, 首先会对油页岩储层进行水力压裂处理, 大量微裂缝生成贯通。此时, 通过催化热解方式对油页岩进行热解, 大量介孔的形成会进一步连通孔隙及裂缝, 形成更为复杂的裂隙网, 注热井及产出井之间的渗流通道得到改善, 有利于高温流体的注入及热解产物的流出。

图 11(a)、11(b) 为油页岩内小介孔、大介孔的分布占比。其中, 部分试件存在大孔, 但占比不到 1%, 统一归为大介孔范围。从图中可以看出, 未经过催化剂浸泡的油页岩热解后内部孔隙主要以大介孔为

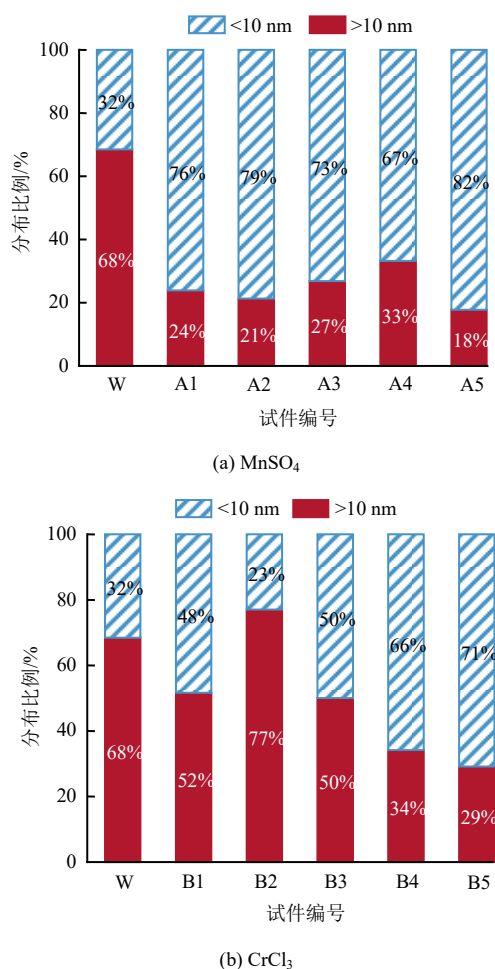


图 11 油页岩内小介孔、大介孔分布比例

Fig.11 Distribution proportion of small mesoporous and large mesoporous in oil shale

主, 达到了 68%。而经过 MnSO_4 溶液浸泡过的油页岩热解后内部孔隙以小介孔为主, 且占比均在 75% 左右, 经过 CrCl_3 溶液浸泡过的油页岩热解后内部孔隙分布占比并不相同, 浓度越高, 小介孔占比越大, 但相较于未浸泡催化剂的油页岩, 小介孔均有所发育。说明催化剂对油页岩热解的促进作用表现在小介孔的大量发育。通过与前人研究的对比验证, 发现油页岩热解过程中小介孔大量发育的结果与前人研究结果相吻合^[7]。

3.2.3 油页岩孔隙特征参数的 LTNA 表征

基于 BET 理论计算样品的比表面积:

$$V_n = \frac{V_m C P_1}{(P_0 - P_1)[1 + (C - 1)P_1/P_0]} \quad (2)$$

式中: V_n 为吸附体积 (cm^3/g); V_m 为单分子层吸附量 (cm^3/g); P_1 为绝对压力 (Pa); C 为吸附热常数。

(1) BJH 孔体积

图 12 为 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 孔体积随催化剂浓度的变化曲线。当 MnSO_4 溶液浓度为 0.5%~1.0% 时, BJH 孔体积小幅增长; MnSO_4 溶液浓度为 1.0%~2.5% 时, 孔体积大幅增长, 呈线性增长趋势。催化剂浓度的增大, 进一步降低油页岩热解过程中化学反应所需的活化能, 导致干酪根催化热解反应速率加快, 引起孔隙发育。

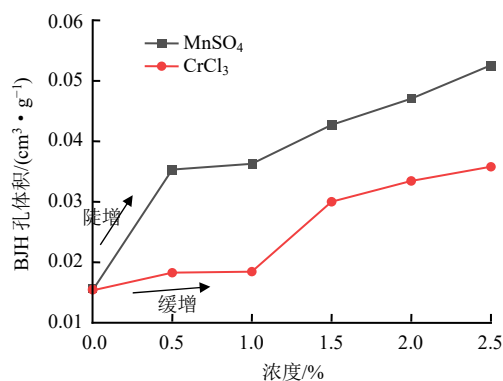


图 12 催化剂浓度与 BJH 孔体积变化关系

Fig.12 Variation of catalyst concentration with BJH pore volume

当 CrCl_3 溶液浓度为 0.5%~1.0% 时, 孔体积出现小幅波动, 并不明显; 在 CrCl_3 溶液浓度为 1.0%~1.5% 时, 孔体积增长幅度迅速增大, 通过孔径分布曲线可以看出, 此浓度区间, 油页岩内小介孔及大介孔的峰值均有较大的升高, 从而导致孔体积增大; CrCl_3 溶液浓度为 1.5%~2.5% 时, 催化热解后的油页岩产生的孔隙多为小介孔, 孔隙体积增加, 但增幅放缓。

(2) 比表面积

图 13 为比表面积随催化剂浓度的变化曲线。

MnSO_4 溶液浓度为 0.5%~1.0% 时, 孔隙比表面积迅速增长, 此阶段虽然孔体积无明显增长, 但由于孔径分布的均匀性得到改善, 导致小介孔比例增加, 进而引起孔隙比表面积增大。对比孔径分布曲线, 催化剂浓度升高, 曲线峰值升高, 小介孔大量发育, 导致比表面积增加。 CrCl_3 溶液浓度为 0.5%~1.0% 时, 比表面积小幅度增长; 浓度为 1.0%~2.5% 时, 比表面积增幅变大。此变化趋势符合孔径分布图所反映的特征, 由于催化剂浓度的增加, 导致小介孔和大介孔不同程度的发育, 引起孔隙比表面积的增长。

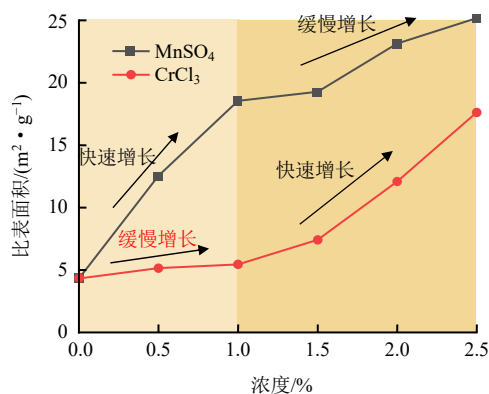


图 13 催化剂浓度与比表面积变化关系

Fig.13 Variation of catalyst concentration with specific surface area

(3) 平均孔径

图 14 为平均孔径随催化剂浓度的变化曲线。

当 MnSO_4 溶液浓度为 0.5%~2.0% 时, 观察到平均孔径呈现逐渐增大的趋势, 依据孔径分布曲线进行分析, 此阶段内小介孔 (2~10 nm) 及大介孔所占比例的细微变动导致平均孔径的增大, 这一变化可归因于热应力效应下结构发生的微小调整。 MnSO_4 溶液浓度达到 2.5%, 平均孔径显著减小, 并维持在中等水平。这一现象归因于孔径分布趋向均匀, 致使小介孔的体积占比得到提升, 小介孔在数量上占据了显著优势, 从而促使平均孔径下降并稳定维持在中等水平。当 CrCl_3 溶液浓度为 0.5%~1.5% 时, 平均孔径随催化剂浓度的升高而增大, 通过孔径分布曲线可以看出, 该阶段小介孔数量减少, 大介孔数量增高并且峰值增大, 导致平均孔径增大。 CrCl_3 溶液浓度为 1.5%~2.5% 时, 平均孔径先出现大幅降低后平缓的趋势, 可以发现此区间的孔径分布曲线已出现明显的形态变化, 小介孔数量增多并且峰值

维持在一个较高的水平, 相比较之下, 大介孔数量较少并且维持在一个较低的水平, 导致平均孔径降低。

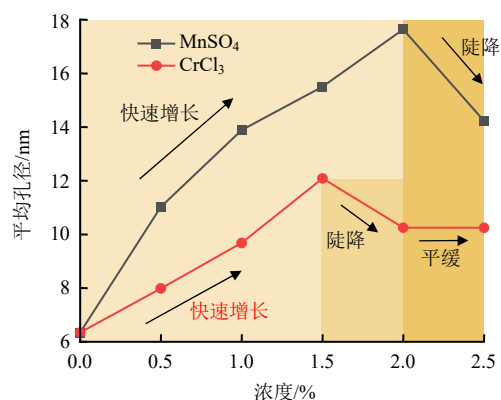


图 14 催化剂浓度与平均孔径的变化关系

Fig.14 Variation of catalyst concentration with average pore size

3.2.4 油页岩孔隙结构的分形表征

油页岩的分形维数可采用下式计算:

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = C + A \left[\ln\left(\ln\frac{P_0}{P}\right) \right] \quad (3)$$

式中: V 为平衡压力 P 下的气体吸附量 (cm^3/g); A 为 $\ln V - \ln(\ln P_0/P)$ 双对数曲线斜率, 受分形维数 D_{FHH} 和吸附机制控制。

对于分形维数的具体计算, 根据气体的吸附机制不同, 有两种常用的算法:

$$D_{\text{FHH}} = 3A + 3 \quad (4)$$

$$D_{\text{FHH}} = A + 3 \quad (5)$$

本文实际计算中, 采用 Ismail 等^[22]引入的参数 δ 进行判别:

$$\delta = 3(1 + A) - 2 \quad (6)$$

$\delta < 0$ 时毛细凝聚作用影响较大; $\delta > 0$ 时表面张力影响较大^[23]。

基于经过催化热解后的油页岩试样的低温氮吸附试验数据, 得到图 15(a)、15(b), 图中呈现线性拟合公式和相关性系数。通过图 10 (孔径分布曲线) 可以发现, 样品内部所涉及的孔径大小均在 2~50 nm, 属于介孔范围, 仅存在部分样品含有极少量的大孔, 符合弗伦克尔-哈尔西-希尔模型 (Frenkel-Halsey-Hill, 简称 FHH 模型) 的适用范围, 因此选用 FHH 模型进行计算。由于样品内部

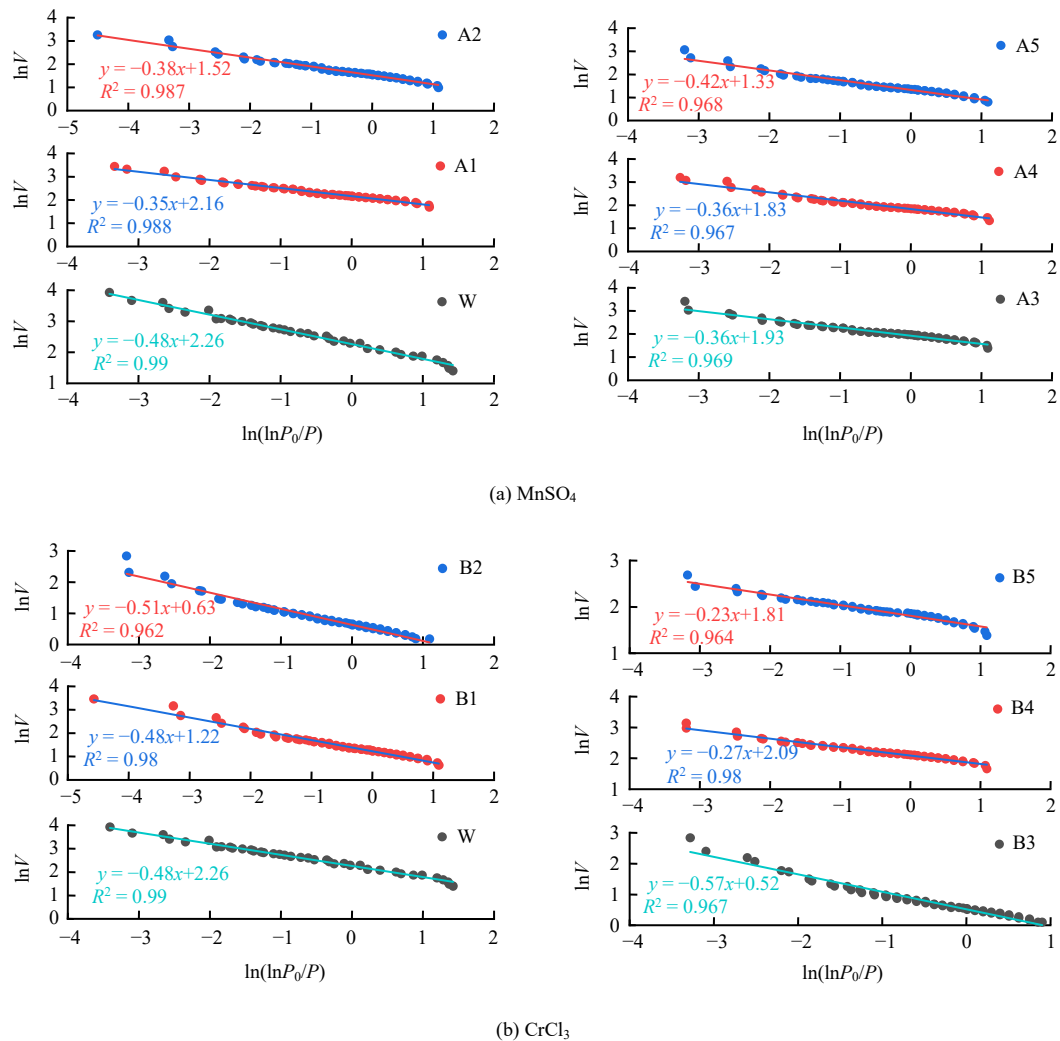


图 15 低温氮吸附体积与相对压力的双对数曲线

Fig.15 Double logarithmic plots of low temperature nitrogen adsorption volume as a function of relative pressure

孔以介孔为主，且吸附数据在宽压力范围内呈现良好线性，因此直接应用 FHH 模型并未进行分段拟合。

基于 δ 参数判别法对氮气吸附过程中作用力的类型进行判断，计算分形维数 D_{FHH} ，如表 1、2 所示，当 MnSO_4 溶液浓度为 0.5%~2.5%、 CrCl_3 溶液浓度为 0.5%~1.5%时，表面张力在吸附过程中起控制作用，当 CrCl_3 溶液浓度为 1.5%~2.5%时，范德华力在吸附过程中起控制作用。

表 1 基于参数 δ 判别法的分形维数计算 (MnSO_4)
Table 1 Fractal dimension calculation based on parametric δ discriminant method (MnSO_4)

浓度/%	斜率 A	参数 δ	D_{FHH} 计算公式	D_{FHH} 计算值
0.5	-0.35	-0.05	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.65
1.0	-0.38	-0.14	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.62
1.5	-0.36	-0.08	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.64
2.0	-0.36	-0.08	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.64
2.5	-0.42	-0.26	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.58

表 2 基于参数 δ 判别法的分形维数计算 (CrCl_3)
Table 2 Fractal dimension calculation based on parametric δ discriminant method (CrCl_3)

浓度/%	斜率 A	参数 δ	D_{FHH} 计算公式	D_{FHH} 计算值
0.5	-0.48	-0.44	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.52
1.0	-0.51	-0.53	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.49
1.5	-0.57	-0.71	$D_{\text{FHH}} = A+3$	2.43
2.0	-0.27	0.19	$D_{\text{FHH}} = 3A+3$	2.19
2.5	-0.23	0.31	$D_{\text{FHH}} = 3A+3$	2.31

图 16 为分形维数随催化剂浓度的变化曲线。从图中可以看出，经 MnSO_4 溶液浸泡的油页岩试样，随着催化剂浓度的升高， D_{FHH} 整体呈现线性降低趋势，结合低温氮吸附的孔径分布曲线可以看出，随着浓度的升高，孔径分布逐渐均匀化，空间结构趋于简单，导致 D_{FHH} 值减小。经 CrCl_3 溶液浸泡的油页岩试样，浓度为 0.5%~1.5%时， D_{FHH} 快速降低；浓度为 1.5%~2.0%时， D_{FHH} 降幅进一步增大，在此浓度区间，孔径分布曲线形态发生明显变化，

小介孔发育程度高,孔径分布均匀化得到改善,致使 D_{FHH} 降幅增大,浓度为 2.0%~2.5% 时, D_{FHH} 值增大,由于催化剂浓度的升高,孔径分布虽然较为均匀,但由于吸附量增加,导致空间结构复杂化。此结果与前人研究结果相吻合^[7]。

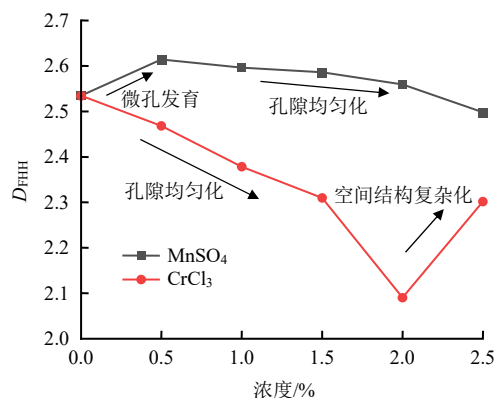


图 16 分形维数随催化剂浓度变化曲线

Fig.16 Variation curves of fractal dimension with catalyst concentration

3.2.5 基于 SEM 的油页岩微观结构特征

图 17 为催化热解后油页岩的电子显微镜扫描图像,放大倍数为 500 倍。

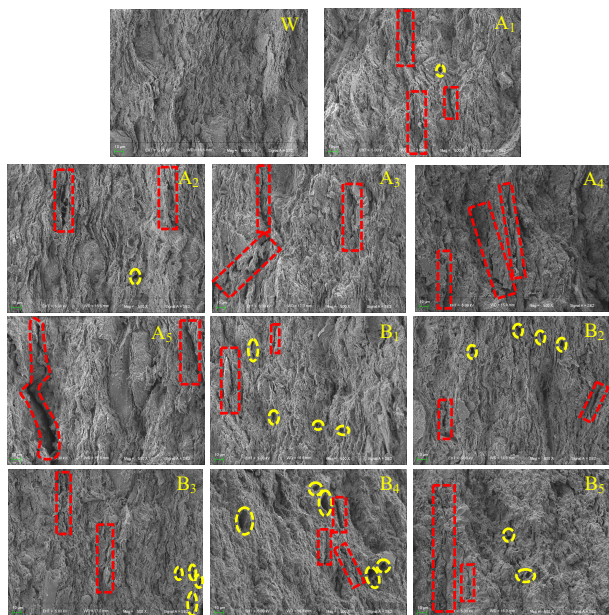


图 17 催化热解后油页岩试样 SEM 图像

Fig.17 SEM images of oil shale samples after catalytic pyrolysis

①MnSO₄ 溶液浓度为 0.5% 时,存在数条沿层理方向发育的裂隙(图中 A₁ 红色框所示)以及大小不一的孔洞(图中 A₁ 黄色框表示),裂隙张开度较

小,长度较短。此时仅小部分有机质热解形成油和氣,体积膨胀作用较小,不足以产生较多的、张开度较大的裂隙。②浓度为 1.0% 时,裂隙张开度增加,孔洞增大。催化剂浓度升高,有机质热解所需活化能降低,产生更多的油气,体积膨胀作用增大,裂隙张开度增加。③浓度为 1.5% 时,存在数条长度较长,张开度较大的裂隙。图像左侧两条裂隙有相连接的趋势,孔洞数量明显减少。孔径较大的孔洞相连接,形成许多细小的微裂缝。④浓度为 2.0% 时,呈现出多条长度更大、深度更深的裂隙。⑤浓度为 2.5% 时,形成贯穿图像范围的裂隙,此裂隙张开度最大,深度最深,裂隙形态呈弯曲状。高浓度催化剂导致热解反应所需活化能大量降低,大量矿物受热分解。由于矿物之间的受热膨胀存在差异性,在高温的作用下,不均匀的膨胀导致热应力集中,油页岩内部发生热破裂,形成贯穿图像范围的裂隙。

①CrCl₃ 溶液浓度为 0.5% 时,经过催化热解后油页岩内部生成了大量孔隙(图 B₁ 黄色框所示)和少量狭小裂隙。②浓度为 1.0% 时,孔隙大小有小幅增长,裂隙张开度增加。③浓度为 1.5% 时,裂隙长度明显增长,孔隙有相连接形成微裂缝的趋势。④浓度为 2.0% 时,存在多个孔径极大的孔隙以及多条具有连通趋势的裂隙。⑤浓度为 2.5% 时,存在多条大小不一的裂隙,图像左端已形成贯穿图像的裂隙。催化剂会降低油页岩内部有机质热解所需的活化能,可以加速油页岩内部孔裂隙发育,催化剂浓度越高,孔裂隙发育越好,油页岩内部渗流通道得到改善,高温蒸汽以及有机质热解产生的油和氣转移速度加快,进而提升油页岩原位注热开采效率。

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, 简称 SEM)图像可见黏土矿物,在固体基质上有少许分散的孔径较小的小孔,形态呈现气泡状或椭圆状等,部分小孔是原生孔隙,来源于成藏和热演化过程中,部分是在热解作用下新生成的。在块状有机质体之间及矿物质和有机质的交界处产生了一些微米级的微裂缝,它将之前形成的介孔和大孔相连接贯通,形成了狭长的微米级的微裂缝通道。油页岩的表面形貌特征随着催化剂浓度改变发生显著变化。在原位开采准备阶段,可结合油页岩内部微观结构特征,采用最佳正交分解(proper orthogonal decomposition, 简称 POD)快速预测方法^[24],对开采区域油页岩进行模拟,预测不同注热参数下油页岩热解产物的分布规律,并结合一体化流场评价方法^[25]优化加热工艺,以实现高效低损耗的油页岩原位开采。

3.3 力学性能演变规律

3.3.1 应力-应变曲线分析

图 18 为热解后油页岩的应力-应变曲线。从图中可以看出, 未经过催化剂浸泡处理的油页岩与经过催化剂 (MnSO_4 、 CrCl_3) 浸泡后的油页岩在应力-应变曲线上呈现出不同的特征。不同催化剂及催化剂浓度下油页岩应力-应变曲线均包含压密阶段、弹性变形阶段、塑性屈服阶段及破坏阶段, 具有脆性岩石变形的破坏特征。其中压密阶段和塑性屈服阶段的曲线为非线性曲线, 弹性变形阶段的曲线为线性曲线, 当油页岩抗压强度达到峰值后, 进入峰后破坏阶段, 曲线几乎垂直下降。相较于未浸泡催化剂的油页岩试样, 经过不同浓度的 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡的油页岩试样轴向压密过程有所增加。并且, 随着催化剂浓度的升高, 压密过程也随之增加。这是由于催化剂在油页岩的热解过程中起到了降低反应活化能的作用, 导致油页岩内部有机质的热解阈值温度降低。同样热解时长的条件下, 催化剂浓度越高, 有机质热解越充分, 导致岩体内部损伤程度增加。在压力的作用下, 岩体内部原有的孔隙裂隙会被压密闭合, 试件内部的损伤程度越大, 压密

阶段越长。

油页岩应力-应变曲线受催化剂、催化剂浓度影响明显。相同热解时长下, 催化剂浓度越高时, 油页岩热解程度越深, 油页岩在较短时间由脆性向塑性转变。主要原因是油页岩中干酪根受到不同程度热解后, 由压实固体有机质状态向软化甚至分解转变, 沿层理方向产生裂隙, 对油页岩试件产生不可逆劣化损伤, 油页岩强度降低。

高热解程度下应力-应变曲线峰后阶段由脆性断裂变为高延展性。催化剂浓度越高, 热解所需的反应活化能越低, 更多的干酪根由固态向液态转变, 部分干酪根由液态变为气态分解溢出, 油页岩成为多孔介质结构, 在应力-应变曲线上表现为压密阶段占比增加且峰值强度大幅降低。

不同催化剂浓度浸泡后的油页岩热解过程中, 造成其内部损伤主要有两方面因素: 其一, 干酪根相态由固态、软化液态最终向气态分解转变, 孔隙裂缝结构伴随干酪根相态转变发生不可逆动态损伤; 其二, 无机矿物晶体在高温作用下受热膨胀或在尖端产生热应力集中现象导致矿物周边产生裂隙。油页岩热解过程中的不可逆动态损伤, 岩体损伤软化, 延展性加强。油页岩热解过程中, 岩石内部损伤程度越大, 表明油页岩内部有机质热解越充分。高温流体注入压力不变的情况下, 岩石强度越低, 高孔隙压力越易对岩体造成破坏, 形成更多孔隙裂隙, 渗流通道会进一步改善。同时, 当使用催化热解的方式开采油页岩, 也可适当降低注入压力, 达到与常规原位开采相同的效果, 可以有效节约开采成本。

岩体单轴压缩力学测试结果如表 3 所示, 可以看出催化剂浸泡前后岩体的力学参数差异较大。未浸泡催化剂的油页岩试样单轴抗压强度为 26.57 MPa; 经过不同浓度 MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩单轴抗压强度为 15.34~23.97 MPa, 与未浸泡催化剂的油页岩相比, 单轴抗压强度减小幅度为 9.78%~42.27%; 经过不同浓度 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩单轴抗压强度为 21.3~25.35 MPa, 与未浸泡催化剂的油页岩相比, 单轴抗压强度减小幅度为 4.59%~19.83%。说明催化剂会促进油页岩热解, 导致整体结构发生劣化, 单轴抗压强度降低。同一种催化剂浓度越高, 油页岩单轴抗压强度越低。通过对比两种催化剂浸泡后油页岩的抗压强度, 发现相同浓度情况下, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩单轴抗压强度小于 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩, 说明经 MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩结构劣化程度更高, 有更多的热

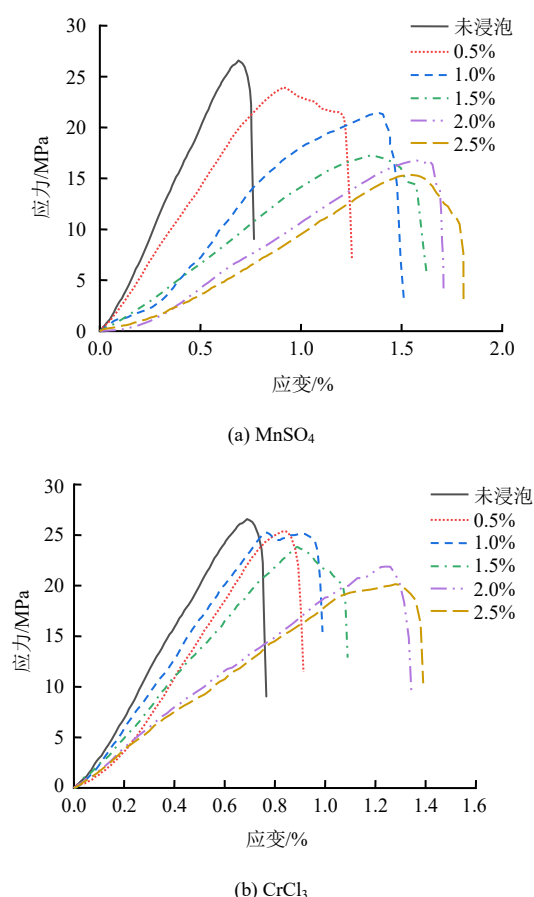


图 18 催化热解前后油页岩应力-应变曲线

Fig.18 Stress-strain curves of oil shale before and after catalytic pyrolysis

解产物生成,表明在 400 °C热解温度下, MnSO_4 对油页岩热解的催化效果要强于 CrCl_3 。这与上文质量损失率的变化规律一致。

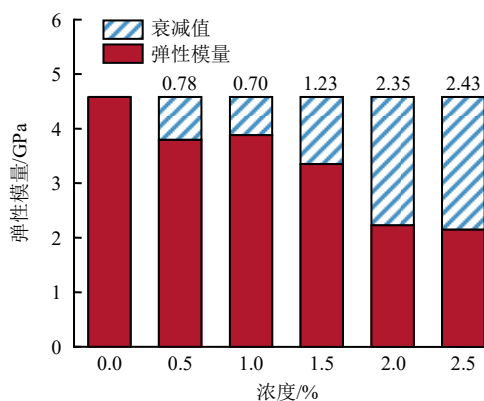
表 3 油页岩基本力学参数

Table 3 Basic mechanical parameters of oil shale

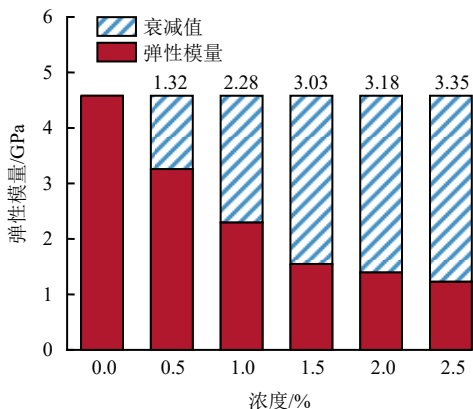
催化剂	浓度/%	抗压强度/MPa	弹性模量/GPa
未浸泡	—	26.57	4.58
MnSO_4	0.5	23.97	3.26
	1.0	21.39	2.30
	1.5	17.28	1.55
	2.0	16.78	1.40
	2.5	15.34	1.23
CrCl_3	0.5	25.35	3.80
	1.0	25.12	3.88
	1.5	23.86	3.35
	2.0	22.27	2.23
	2.5	21.30	2.15

3.3.2 弹性模量分析

图 19(a)、19(b)为各油页岩试件的弹性模量, 未经过催化剂浸泡的油页岩试件弹性模量为 4.58 GPa, 经过不同浓度 MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩弹性模量为 1.23~3.26 GPa, 经过不同浓度 CrCl_3



(a) MnSO_4



(b) CrCl_3

图 19 油页岩弹性模量

Fig.19 Elasticity modulus of oil shale

溶液浸泡后的油页岩弹性模量为 2.15~3.88 GPa。经过催化剂浸泡后的油页岩弹性模量相较于未浸泡催化剂的油页岩有着不同幅度的下降。其中, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩弹性模量下降幅度大于 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩。说明催化剂对油页岩的力学性能产生了负面影响, MnSO_4 所带来的负面影响大于 CrCl_3 。通过结合前文质量损失率可以发现, 浸泡 MnSO_4 溶液的油页岩相较于 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩在热解完成后有更多的质量损失, 更多的干酪根受到高温蒸汽作用热解成油和气, 导致油页岩内部结构改变, 力学性能降低幅度更大。

引入损伤因子对油页岩损伤情况进行定量分析, 该指标能够反映岩体的损伤程度。

损伤因子表达式为

$$D_c = 1 - \frac{E_1}{E} \quad (7)$$

式中: D_c 为损伤因子; E_1 为经过催化剂浸泡后油页岩的弹性模量 (GPa); E 为未经过催化剂浸泡油页岩的弹性模量 (GPa)。

图 20 为浸泡催化剂后油页岩的损伤因子变化曲线。经过浓度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩试件损伤因子分别为 0.288、0.498、0.662、0.694、0.731。经过浓度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩试件损伤因子分别为 0.17、0.153、0.269、0.513、0.531。随着催化剂浓度的增加, 油页岩的损伤因子逐渐增大, 说明催化剂浓度越高, 在油页岩热解过程起到的催化效果越好, 油页岩试件损伤越严重。相同浓度的情况下, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩损伤因子均大于 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩损伤情况更严重。说明在 400 °C热解温度下, MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩

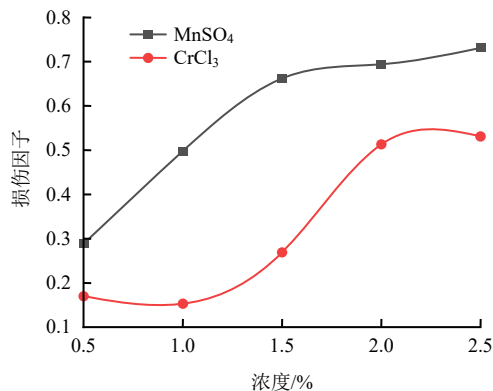
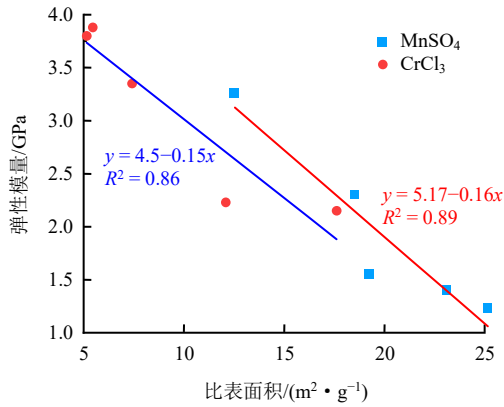


图 20 损伤因子

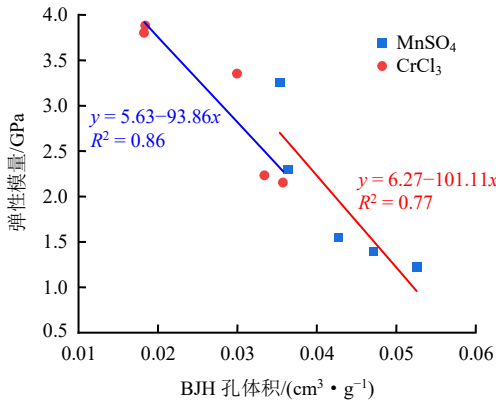
Fig.20 Damage factors

在热解过程中有更多的热解产物生成，导致油页岩内部出现更多的孔裂隙，损伤程度加剧， MnSO_4 对油页岩热解的催化效果要优于 CrCl_3 。

图 21 为弹性模量与比表面积、BJH 孔体积的定量关系，通过氮气吸附法测量催化热解后油页岩比表面积，结合单轴压缩试验，发现比表面积、BJH 孔体积与弹性模量呈线性衰减关系。高比表面积、BJH 孔体积（小介孔发育）导致岩石内部应力集中效应增强，显著降低抗压强度，导致弹性模量的降低。



(a) 比表面积



(b) BJH 孔体积

图 21 弹性模量与比表面积、BJH 孔体积关系

Fig.21 Relation of elasticity modulus with specific surface area and BJH pore volume

3.3.3 能量演化曲线分析

在外力作用下，岩体单元的变形是一个能量耗散和释放的过程^[26]。假设物理过程与外部环境之间不存在热交换。根据热力学第一定律，岩石在外力作用下产生的总输入能量可表示为^[27]

$$U = U_e + U_d \quad (8)$$

式中： U 为岩石的总应变能量密度 (MJ/m^3)； U_e

为可逆弹性储能 (MJ/m^3)； U_d 为不可逆耗散能（含裂纹扩展能、摩擦热等）(MJ/m^3)。图 22 为单位体积中的能量耗散 U_i^d 和可释放应变能 U_i^e 的量值关系，图中 σ_i 、 ε_i 分别为单元体应力、应变； E_i 为单元损害后的卸载弹性模量^[28]， $E_i = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_i}$ ； $i = 1, 2, \dots, n$ ， n 为单元体个数。

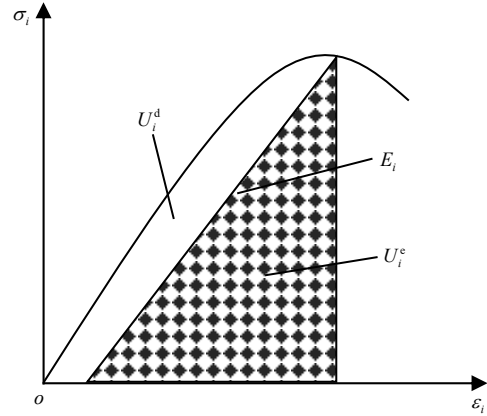


图 22 单位体积中的能量耗散 U_i^d 和可释放应变能 U_i^e 的量值关系^[27]

Fig.22 Quantitative relationship between the dissipated energy per unit volume (U_i^d) and the releasable strain energy (U_i^e)^[27]

岩体各部分元素在主应力空间的能量可表示为^[29]

$$U = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon_1 + \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon_2 + \int_0^{\varepsilon_3} \sigma_3 d\varepsilon_3 \quad (9)$$

$$U_e = \frac{1}{2} \sigma_1 \varepsilon_1^e + \frac{1}{2} \sigma_2 \varepsilon_2^e + \frac{1}{2} \sigma_3 \varepsilon_3^e \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1^e &= \frac{1}{E_1} [\sigma_1 - \nu_1 (\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2^e &= \frac{1}{E_2} [\sigma_2 - \nu_2 (\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3^e &= \frac{1}{E_3} [\sigma_3 - \nu_3 (\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

式中： σ_1 、 σ_2 、 σ_3 分别为第一、二、三主方向的应力； ε_1 、 ε_2 、 ε_3 为 3 个主应力方向的应变； ε_1^e 、 ε_2^e 、 ε_3^e 为 3 个主应力方向上的总弹性应变； E_1 、 E_2 、 E_3 为对应方向的弹性模量； ν_1 、 ν_2 、 ν_3 为对应的泊松比。对于单轴压缩试验^[30]，式 (9) ~ (11) 可表示如下：

$$U = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma_1 d\varepsilon_1 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (\varepsilon_{li+1} - \varepsilon_{li}) (\varepsilon_{li} + \varepsilon_{li+1}) \quad (12)$$

其中耗散能包含裂纹扩展能及摩擦热耗散：

裂纹扩展能：在塑性阶段，耗散能主要转化为裂纹扩展的表面能（Griffith 能量释放率理论）及塑性变形功。

摩擦热耗散：压密阶段，原有裂隙闭合时，粗糙面间的摩擦产生局部热耗散；塑性阶段，裂纹扩展伴随剪切滑移，滑移面间的摩擦功转化为热能。

图 23 为油页岩能量演化曲线。从图中可以看出随应变增加总应变能逐渐增加，与峰前应力变化

规律相似。在压密阶段 3 种能量值均处于较低水平，其中伴随部分孔隙结构闭合，耗散能增加。在线弹性阶段，3 种能量增长率明显增加，由于油页岩受到不同程度热解，内部存在分布不均匀孔隙和裂缝，耗散能始终处于增加状态。在储能阶段，吸收的总能量大部分以弹性能的形式储存下来，两者的非线性增加趋势近乎一致。随热解程度增加，弹性能增长率降低，表明油页岩能量吸收率降低^[31]。

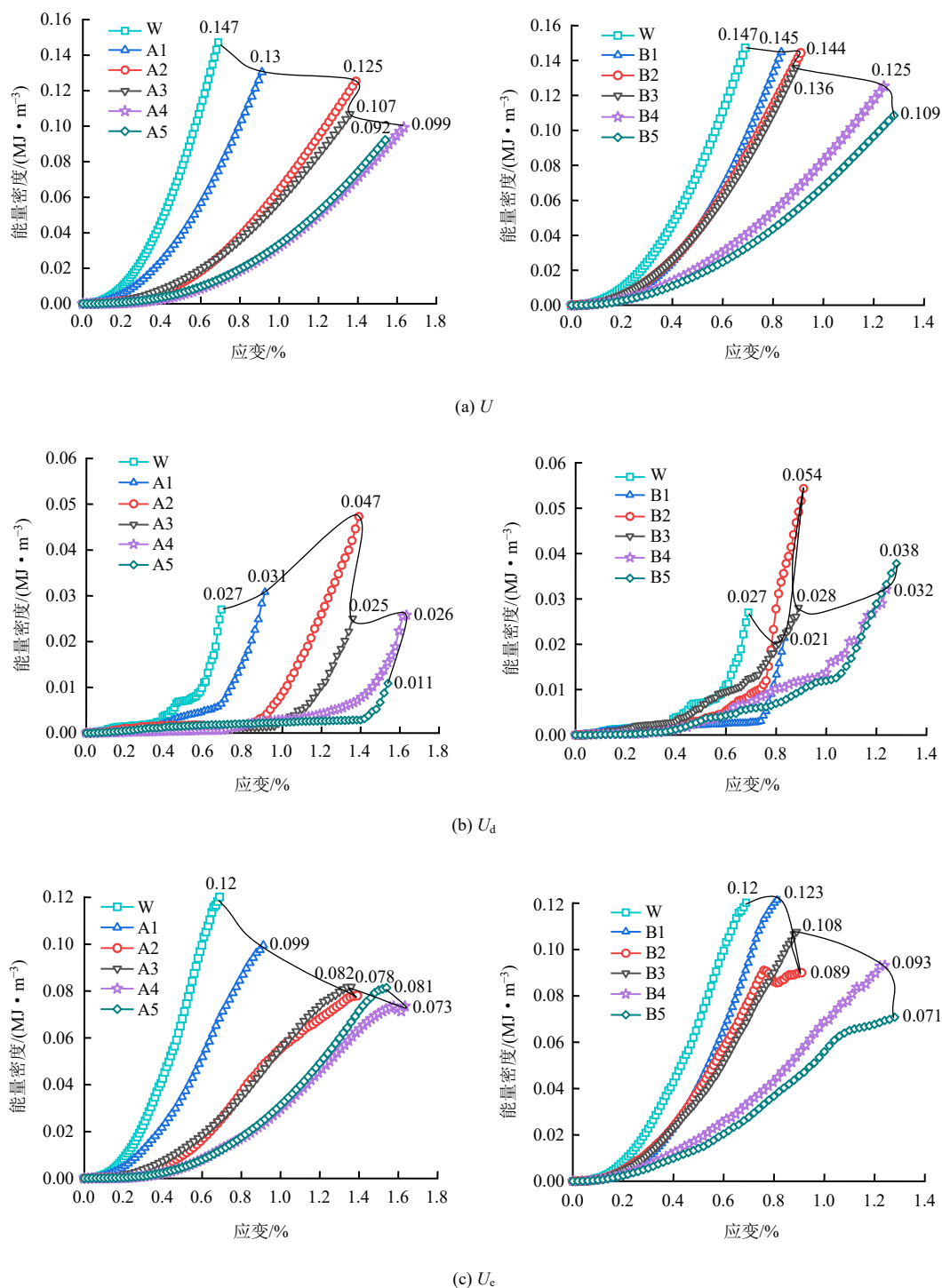


图 23 能量演化曲线
Fig.23 Energy evolution curves

图 23(a)中总应变能随着催化剂浓度的升高随之降低, 与未浸泡的油页岩相比, 总应变能的最大降幅分别为 26.26% (CrCl_3)、37.36% (MnSO_4)。 CrCl_3 浸泡后的油页岩弹性能随着催化剂浓度的增加呈现下降趋势, 耗散能呈现增长趋势, 高浓度催化剂导致油页岩干酪根形成油气大量溢出, 内部结构劣化损伤严重, 使油页岩吸收能量能力降低。其中, 当 CrCl_3 浓度为 0.1% 时, 弹性能和耗散能发生了明显的变化, 通过单轴压缩曲线可以发现, 轴向应力在应变值为 0.75% 处出现了破坏趋势, 能量进行了释放, 但轴向应力又随之稳定, 并且进一步升高, 在应变 0.9% 处达到峰值。因此, 弹性能发生了陡降, 耗散能增加。 MnSO_4 浸泡后的油页岩弹性能表现为先降低后稳定, 耗散能曲线表现为先增长后降低, MnSO_4 浓度为 1% 时为能量峰值曲线的转折点, 说明 1.0%~2.5% 浓度 MnSO_4 浸泡后的油页岩吸收能量的能力大致相同。催化剂浓度的不同导致油页岩的热解程度不同, 而热解程度直接影响着油页岩的能量演化特征, 主要表现为热解程度增高, 试样的吸能、储能及释能性质减弱, 而耗能性质增强。岩体变形破坏实质上是能量耗散与能量释放的综合结果, 耗散能随应变增加始终处于高增长率阶段, 能量耗散主要用于诱发岩体损伤, 导致油页岩性质劣化和强度丧失。

4 结 论

本文通过研究 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩在 400 °C 高温蒸汽热解下的孔隙结构及力学特性的演化规律, 分析了催化剂作用下油页岩在热解过程中有机质热解与孔隙结构和力学损伤的关系, 得到的主要结论如下:

(1) 热解温度为 400 °C 时, 氯化铬浸泡后油页岩质量损失率小于硫酸锰浸泡后油页岩。催化剂浓度越高, 油页岩质量损失率越大, CrCl_3 溶液对油页岩热解的催化效果过分依赖于其自身的浓度, CrCl_3 溶液浓度越高, 对油页岩热解的催化效果越好, 而 MnSO_4 溶液浸泡后的油页岩热解的催化效果对 MnSO_4 溶液浓度依赖程度较低。

(2) 油页岩吸附量随着催化剂浓度的增加而增加。催化剂浓度越高, 油页岩 BJH 孔体积、比表面积越大, 平均孔径先增高后降低。相同浓度条件下, 硫酸锰浸泡过后的油页岩 BJH 孔体积、比表面积、平均孔径均大于氯化铬浸泡后的油页岩, 孔隙发育程度更好。

(3) 催化剂浓度越高, 单轴抗压强度和弹性模量越小, 损伤因子越大。经过不同浓度 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩单轴抗压强度与未浸泡催化剂的油页岩相比, 单轴抗压强度减小幅度分别为 9.78%~42.27%, 4.59%~19.83%。 MnSO_4 、 CrCl_3 溶液浸泡后的油页岩峰值耗散能分别小于 0.048、0.055 MJ/m³。油页岩热解程度增高, 试样的吸能、储能及释能性质减弱, 而耗能性质增强。

参 考 文 献

- [1] 孙友宏, 郭威, 邓孙华. 油页岩地下原位转化与钻采技术现状及发展趋势[J]. 钻探工程, 2021, 48(1): 57-67.
SUN You-hong, GUO Wei, DENG Sun-hua. The status and development trend of in-situ conversion and drilling exploitation technology for oil shale[J]. **Drilling Engineering**, 2021, 48(1): 57-67.
- [2] 赵阳升, 梁卫国, 冯子军, 等. 原位改性流体化采矿导论[M]. 北京: 科学出版社, 2019.
ZHAO Yang-sheng, LIANG Wei-guo, FENG Zi-jun, et al. Introduction to in-situ modification mining by fluidization[M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [3] FAISAL H M N, KATTI K S, KATTI D R. An insight into quartz mineral interactions with kerogen in Green River oil shale[J]. **International Journal of Coal Geology**, 2021, 238: 103729.
- [4] 孙友宏, 郭威, 李强, 等. 中国油页岩原位转化技术现状与展望[J]. 石油科学通报, 2023, 8(4): 475-490.
SUN You-hong, GUO Wei, LI Qiang, et al. Current status and prospects of oil shale in-situ conversion technology in China[J]. **Petroleum Science Bulletin**, 2023, 8(4): 475-490.
- [5] SUN Y, LIU Z, LI Q, et al. Controlling groundwater infiltration by gas flooding for oil shale in situ pyrolysis exploitation[J]. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2019, 179(1): 444-454.
- [6] BANSAL V R, KUMAR R, SASTRY M I S, et al. Direct estimation of shale oil potential by the structural insight of Indian origin kerogen[J]. **Fuel**, 2019, 241(1): 410-416.
- [7] TANG J P, YU H H, ZHANG X, et al. Experimental study on the effect of thermal recovery distance on the pore structure of oil shale under superheated steam[J]. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 2025, 161: 108488.
- [8] KANG Z Q, ZHAO Y S, YANG D. Review of oil shale in-situ conversion technology[J]. **Applied Energy**, 2020, 269: 115121.

- [9] ZHAO X S, ZHANG X L, LIU Z Y, et al. Organic matter in Yilan Oil Shale: characterization and pyrolysis with or without inorganic minerals[J]. **Energy & Fuels**, 2017, 31(4): 3784-3792.
- [10] 康志勤, 李翔, 杨涛, 等. 基于传导、对流不同加热模式的油页岩孔隙结构变化的对比研究[J]. **岩石力学与工程学报**, 2018, 37(11): 2565-2575.
- KANG Zhi-qin, LI Xiang, YANG Tao, et al. Comparisons of pore structures of oil shale upon conduction and convection heating[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2018, 37(11): 2565-2575.
- [11] WANG L, ZHAO Y S, YANG D, et al. Effect of pyrolysis on oil shale using superheated steam: a case study on the Fushun oil shale, China[J]. **Fuel**, 2019, 253: 1490-1498.
- [12] 王磊, 赵阳升, 杨栋. 注水蒸汽原位热解油页岩微观特征研究[J]. **岩石力学与工程学报**, 2020, 39(8): 1634-1647.
- WANG Lei, ZHAO Yang-sheng, YANG Dong. Investigation on meso-characteristics of in-situ pyrolysis of oil shale by injecting steam[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2020, 39(8): 1634-1647.
- [13] 赵静, 冯增朝, 杨栋, 等. 基于三维 CT 图像的油页岩热解及内部结构变化特征分析[J]. **岩石力学与工程学报**, 2014, 33(1): 112-117.
- ZHAO Jing, FENG Zeng-chao, YANG Dong, et al. Study of pyrolysis and internal structural variation of oil shale based on 3D CT images[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2014, 33(1): 112-117.
- [14] 耿毅德, 梁卫国, 刘剑, 等. 不同温压条件下油页岩孔隙结构演化试验研究[J]. **岩石力学与工程学报**, 2018, 37(11): 2510-2519.
- GENG Yi-de, LIANG Wei-guo, LIU Jian, et al. Experimental study on the variation of pore and fracture structure of oil shale under different temperatures and pressures[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2018, 37(11): 2510-2519.
- [15] 王国营, 杨栋, 康志勤. 高温三轴应力作用下油页岩的渗透特征各向异性演化规律实验研究[J]. **岩石力学与工程学报**, 2020, 39(6): 1129-1141.
- WANG Guo-ying, YANG Dong, KANG Zhi-qin. Experimental study on anisotropic permeability of oil shale under high temperature and triaxial stress[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2020, 39(6): 1129-1141.
- [16] 赵静, 刘增琪, 康志勤, 等. 原位开采状态下油页岩渗透特性演化规律研究[J]. **岩石力学与工程学报**, 2021, 40(5): 892-901.
- ZHAO Jing, LIU Zeng-qi, KANG Zhi-qin, et al. Study on evolution of permeability characteristics of oil shale under in-situ exploitation[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2021, 40(5): 892-901.
- [17] JIANG H F, SONG L H, CHENG Z Q, 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(1): 230-236.
- [18] 王泽, 史婉君, 宋文立, 等. 金属氧化物对油页岩热解产物收率及组成分布的影响[J]. **化工学报**, 2017(10): 1-9.
- WANG Ze, SHI Wan-jun, SONG Wen-li, et al. Effects of metal oxides on yields and compositions of products from pyrolysis of oil shale[J]. **CIESC Journal**, 2017(10): 1-9.
- [19] CHANG Z, CHU M, ZHANG C, et al. Investigation of the effect of selected transition metal salts on the pyrolysis of huadian oil shale, China[J]. **Oil Shale**, 2017, 34(4): 354-367.
- [20] 薛敏, 刘招君, 孙平昌, 等. 抚顺、桦甸、龙口含矿区始新统高品质油页岩特征及地质意义[J]. **中国煤炭地质**, 2018, 30(6): 41-46, 74.
- XUE Min, LIU Zhao-jun, SUN Ping-chang, et al. Eocene high quality oil shale features and geological significance in Fushun, Huadian and Longkou Ore-bearing Areas[J]. **Coal Geology of China**, 2018, 30(6): 41-46, 74.
- [21] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. **Pure and Applied Chemistry**, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [22] ISMAIL I M K, PFEIFER P. Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks[J]. **Langmuir**, 1994, 10(5): 1532-1538.
- [23] 刘志军. 温度作用下油页岩孔隙结构及渗透特征演化规律研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- LIU Zhi-jun. Temperature dependence of evolution of pore structure and permeability characteristics of oil shale[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [24] 孙宪航, 徐明海, 巩亮, 等. 预测水驱油藏中油、水流动问题的快速方法[J]. **应用数学和力学**, 2015, 36(12): 1228-1237.
- SUN Xian-hang, XU Ming-hai, GONG Liang, et al. A fast POD-based method for predicting oil and water flow in water-drive reservoir[J]. **Applied Mathematics and Mechanics**, 2015, 36(12): 1228-1237.