

油页岩的太赫兹光谱表征与评价

刘学聪¹, 赵昆²

(1. 中国石油大学(北京)自动化系, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)材料科学与工程系, 北京 102249)

摘要: 油页岩作为富含有机质干酪根(生油母质)的细粒沉积岩, 经过干馏热解可得到页岩油、裂解气, 是国家战略储备资源和补充能源。油页岩的开发利用对优化我国能源结构、保障我国能源安全具有重要意义。由于油页岩中主要成分的多样性以及有机质和矿物赋存关系的复杂性, 目前对油页岩的生油潜力和有机质热解动力学过程认识不清, 导致对其开发技术水平较为落后。本文基于自主研发的油气资源太赫兹时域波谱分析仪, 实现了油页岩中有机物分布和含量的表征。通过热解油页岩的太赫兹吸波特性, 阐明了干酪根热解的动力学过程, 确定了干酪根在太赫兹波段的特征频率, 提出了油页岩作为功能材料的新思路。

1、基于油页岩的太赫兹光学参数实现了油页岩中有机质分布和含量的直接表征。油页岩的各向异性程度与有机质含量呈正相关关系。对油页岩施加外加电场, 可以提升太赫兹时域光谱的产油量测试精度。THz 光谱技术有效避免了传统检测中的环境污染问题, 实现了油页岩含油率精确检测和油页岩有机质分布的可视化成像;

2、阐明了油页岩有机质的热解动力学过程。本文构建了“油页岩-热处理-太赫兹”分析模式, 开发了油页岩热太赫兹分析技术, 以非接触方式将油页岩的热解过程分为四个阶段, 确定了干酪根的热解过程, 建立了干酪根的热解模型, 实现了基于太赫兹参数的油页岩热解过程及温度的精确控制, 为油页岩绿色高效开发利用中热解工艺的优化提供了重要参数;

3、明确了干酪根的赋存形态, 得到了油页岩各组分的 THz 特征频率。干酪根以片状、雪花状或絮状嵌入矿物中, 在原子尺度上连续分布, 整体无矿物晶格。研究发现, 干酪根的特征峰出现在 1.28、1.36 和 1.51 THz 处。这些结果为干酪根在微观、纳米尺度上的研究提供了新的见解, 这对干酪根的研究和利用至关重要;

4、发现了热解油页岩的太赫兹吸波特性。油页岩在加热到 600°C 后, 其太赫兹吸收系数显著增加。在 1000°C 下热解的油页岩太赫兹反射率最低, 0.5 THz 波段的吸收系数是未热解油页岩的 5.5 倍。成分与结构测试表明, 黄铁矿在热解过程中逐渐生成了磁黄铁矿和单质铁, 促进了太赫兹辐射的吸收。

关键词: 油页岩; 干酪根; 太赫兹; 热解; 指纹谱; 吸波

Terahertz spectral characterization and evaluation of oil shale

Liu Xuecong¹, Zhao Kun^{1,2}

(1.College of Automation, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2.Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Hydrocarbons in oil shale are significant for the output of fossil fuels and petrochemical materials; thus, the oil yield characterization is of great significance for efficient utilization and commercial exploitation of these resources. Despite kerogen's importance as organic matter produced from oil shale, its pyrolytic degradation mechanism remains unexplored. As the potential demand for oil shale utilization increases, identifying the physical relationship between pyrolysis degradation and temperature for kerogen becomes all the more important. And properties of kerogen at both the atomic and micron scales remain unexplored under non-destructive conditions. In this work, based on the self-developed terahertz (THz) time-domain wave analyzer, we realize the characterization of the distribution and content of organic matter in oil shale. In this paper, the kinetic process of kerogen pyrolysis was elucidated, the characteristic frequency of kerogen in terahertz band was determined, and a new idea of oil shale as a functional material was proposed.

Keywords: Oil shale; Kerogen; Terahertz; Pyrolysis; Fingerprint; Absorption coefficient

1 研究背景

非常规油气资源已在全球异军突起，形成了化石能源领域的新亮点^[1]，加快非常规油气资源的勘探与开发，已成为世界主要非常规油气资源国家的共同选择^[2]。油页岩是一种富含有机质干酪根（生油母质）的细粒沉积岩，可以通过干馏热解获得工业可用的液态烃^[3]。由于油页岩中主要成分的多样性以及有机质和矿物赋存关系的复杂性，目前对油页岩整个热解过程及反应机理的研究存在不足，有报道^[4]认为：“尽管干酪根十分重要，但目前对其结构和性质的认识仍然不完整，其裂解产生油气的过程尚存在诸多问题未解决。”因此，作为常规能源的补充，发展新理论、新方法，高效开发利用油页岩资源，有利于满足我国石油需求、降低对进口石油的依存度，具有重要的战略意义。

太赫兹（THz）光谱检测技术的光谱带位于远红外和毫米波之间，响应与大分子中有机键的振动和旋转频率有关，可以实现对样品的无损、快速、非接触检测。干酪根是以石墨形式存在的碳原子，油页岩中大分子的旋转和振动频率发生在 THz 波段，因此油页岩的 THz 光学参数能够反映干酪根的物理性质。与常规检测技术相比，THz 光谱技术可以检测到样品分子间、晶格和骨架振动，这使得 THz 光谱在复杂系统检测

中具有突出的优势。

本文中，我们将 THz 光谱检测技术运用于油页岩的表征与评价过程中，对油页岩的含油率、热解动力学过程进行了检测表征^[5-14]。针对干酪根的形态、原子和纳米尺度上的热解机制不明确问题，利用 THz 响应参数提出了干酪根的热解模型，得到了干酪根的特征指纹谱。研究表明，THz 光谱和成像方法不仅对油页岩中的有机物分布、含油率评价和热解过程表征有效的，而且提高了我们对油页岩中干酪根性质和分布的理解，这将有助于促进油页岩的有效开发和应用。

2 研究内容

2.1 油页岩含油率的无损检测

油页岩中的干酪根（生油母质）在高温干馏下，干酪根中共价键断裂、自由基聚合，最终生成液态有机化合物、半焦、干馏气等。干酪根的含量决定油页岩的生油潜力和经济效益，因此快速判断油页岩的含油特征对开发、利用油页岩有重要意义。目前，油页岩的含油特征主要依据油页岩干馏后得到的生油量表征，但高温干馏存在功耗高、环境污染严重等问题。THz 光谱法对油页岩进行直接表征的优势在于不需要加热样品，不会对油页岩本身的结构及成分产生破坏，是一种快速无损的检测方法。

由于沉积过程中矿物颗粒、微裂纹的择优取向，油页岩具有明显的层理结构，使其在力学、声学、电学等性质上展现出一定程度的各向异性。通常情况下有机质质地更软，其形状和分布往往展现出沿平行层理方向伸长，因此，有机质也是油页岩中各向异性的重要来源之一。

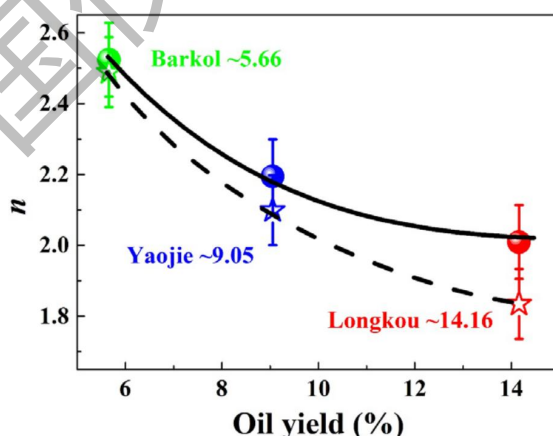


图1 垂直（黑色实线）、平行（黑色虚线）层理面方向油页岩的折射率随含油率的变化

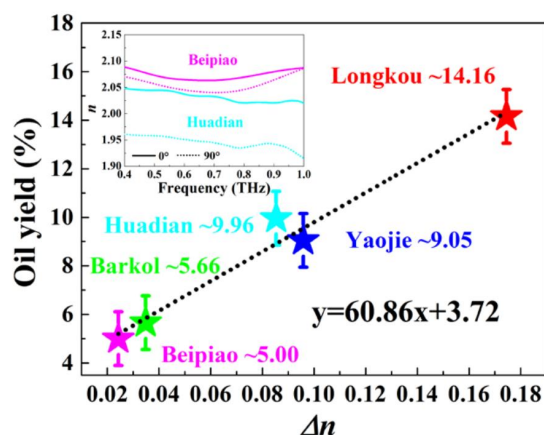


图2 利用油页岩的各向异性程度表征其含油率

如图1所示,油页岩中垂直、平行层理面方向的折射率随有机质含量的增加而降低,但垂直层理面方向的下降幅度小于平行层理面方向。将垂直层理面方向样本的平均折射率 n_{90} 与平行层理面方向样本的平均折射率 n_0 做差值得到各向异性度 Δn 。如图2所示, Δn 与油页岩含油率之间呈线性关系,其线性相关系数达到 0.9866。随样品的含油率增加,其各向异性程度也随之增加。对于干酪根富集层和矿物层交替结构的油页岩,其折射率主要由有机质含量决定,这就导致了有机质含量越多,干酪根富集层与矿物层间的折射率相差越大,折射率的各向异性程度越大。因此,可以通过 THz 光谱技术实现油页岩含油率的快速测定。

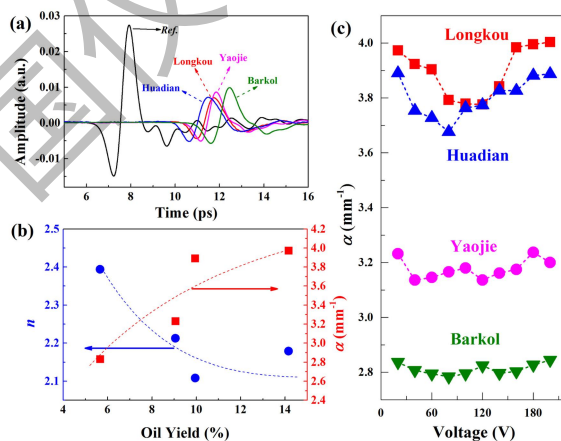


图3 (a) 油页岩的 THz 时域光谱; (b) 折射率、衰减系数和含油率的关系; (c) 油页岩衰减系数与偏压的依赖关系。

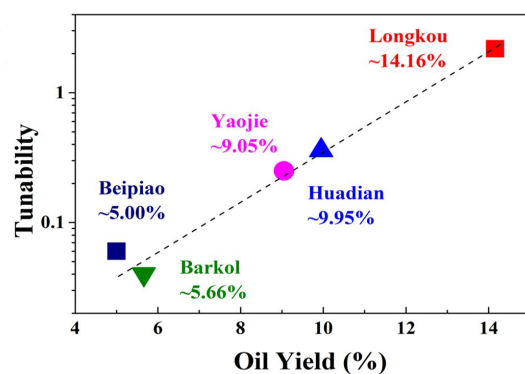


图4 可调性和油页岩含油率之间的对数垂直标度关系

由于油页岩成分结构复杂，样品之间的差异会影响评估精度。干酪根分子的偶极弛豫在电场作用下会发生变化，导致 THz 波吸收的增大。本文通过对测试样品施加电场，提高了 THz 光谱的检测精度。油页岩主要由电阻率低的绝缘矿物和导电矿物（如黄铁矿粘土和高度成熟的干酪根）组成。一般来说，油页岩的电导率与含油量呈正相关。如图 3（b）所示，油页岩的含油率与衰减系数（ α ）呈正相关，与有效折射率（ n ）呈负相关。图 3（c）显示了 α 随偏压的变化趋势，其中 α 的变化符合电阻率的变化。以龙口油页岩为例，在外电场为 20 V 和 200 V 时， α 达到最大值 4 mm^{-1} 。随后提取 α 相对于电阻率的斜率（Tunability）与油页岩含油率作图发现，在对数坐标下，Tunability（可调性）和油页岩含油率间呈 e 指数关系（图 4）。因此，将电测试和 THz 波检测相结合，可以有效实现油页岩含油率的表征与评价。

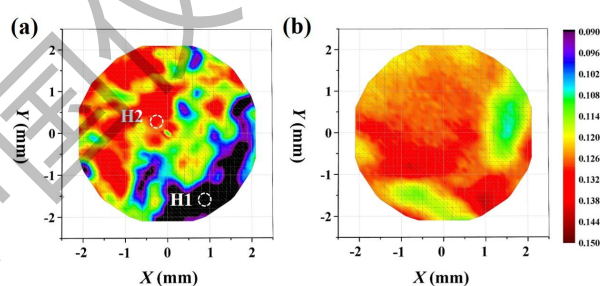


图5 （a）桦甸和（b）北票地区油页岩的 THz 光谱成像结果。色条表示振幅强度的水平。

由于 THz 辐射对有机大分子和矿物的组成和结构变化具有敏感响应特性，通过 THz 光谱有望实现油页岩中有机物分布的非接触、无损成像。图 5 的 THz 空间分布图揭示了油页岩成分和分布的大量信息。界面处的反射率取决于介质 n 的比值，而 n 的变化与油页岩组分的变化有关，因此油页岩的介电特性可以反映油页岩的组成成分。与红色区域相比，黑色和紫色区域代表较低的 THz 反射率，表明有机物的局部浓度较高。因此，在 THz 成像图中红色对应于浅干酪根贫瘠区域，而从绿色到黑色对应于深干酪根富集区域。

2.2 油页岩热解动力学过程研究

工业应用中，油页岩孔隙内部油气资源的获取离不开热解过程。油页岩的热解过程涉及大量的物理和

化学反应，例如氧、氮、硫等化学元素以及羧基和酯的转化，同时，大分子的分子链也随之断裂。因此，检测油页岩在不同温度下有机质的变化对于油页岩的发育至关重要。本文提出了将热解技术与 THz 技术相结合的热太赫兹分析（TTA）方法，有望实现对油页岩中有机质热解过程的全面监测。如图 6 所示，油页岩的整个热解过程可以分为四个阶段：（1）室温 - 200℃。油页岩内的水分损失；（2）200 - 300℃。油页岩的整理结构不变，油页岩中的结合水损失；（3）300 - 500℃。油页岩内一些有机大分子链断裂，释放出大量低分子量烃；（4）500 - 650℃。矿物基质等无机物质的分解以及炭的燃烧。

由于干酪根具有复杂的化学结构，其中存在不同类型的杂原子，如氧、氮、硫，以及如酮、羧基、酯的基团，所以到目前为止，干酪根的热解机制还在探索。随着油页岩应用需求的增加，确定干酪根热解与温度之间的物理关系变得更加重要。本文通过 THz 光谱确定了干酪根的热解变化规律。如图 6（i）所示，在 200 - 410℃ 范围内，由于干酪根的解聚作用，THz 参数迅速减小。干酪根在这个温度范围内首先解聚为沥青单体，随后随着温度的升高，沥青单体分解成页岩油和页岩气，有机质含量逐渐降低，直至油页岩中仅剩未被分解的无机矿物骨架，从而导致 410 - 500℃ 范围内 THz 光谱参数增大。

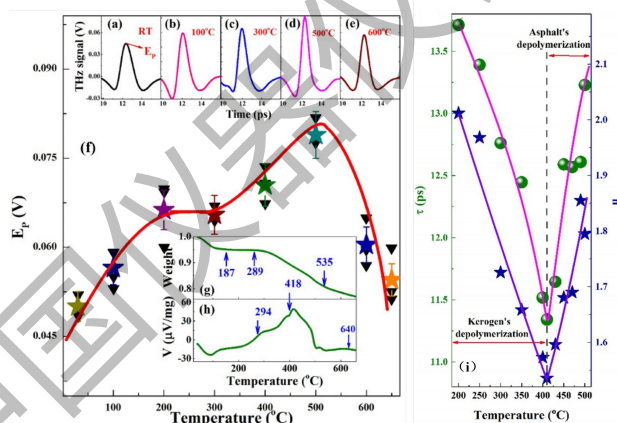


图 6 （a-e）不同热解温度下油页岩的 THz 时域光谱；（f）THz 信号最大峰值 E_p 与热解温度的关系；油页岩的（g）热重分析曲线和（h）差热分析曲线；（i）不同热解温度下各产物的时间延迟和折射率。

结合 THz 光谱数据，我们认为干酪根的热解过程发生在 300℃ 以上，干酪根大分子链在这时断裂为分子量较小的烃类，并且一些极性官能团在热解过程中转移到页岩油中并随之扩散到样品外。因此太赫兹信号强度发生了明显的变化。干酪根热解过程的确定为地下油页岩开发利用提供了进一步的理论依据。

2.3 干酪根的赋存形态和特征指纹谱

虽然油页岩中的干酪根是影响油页岩含油率的重要因素，但人们目前对它结构和性质还不明确。THz 光谱信息反映的是油页岩样品的成分和结构的综合特性。因此，明确油页岩中干酪根的赋存形态、尺寸，获取干酪根的 THz 指纹谱信息，对推进油页岩的开发应用极其重要。

本文利用机械剥离法和减薄法制备微量油页岩，并以微量油页岩的基本物性数据为基础，测得干酪根的 THz 特征指纹谱。如图 7 所示，干酪根以片状，雪花状和絮状的形态存在。在微米尺度上，干酪根呈黑色块状，是不规则的连续结构，同时在微量油页岩的内部会有少许小颗粒矿物包裹在其中。对油页岩局部区域放大，在纳米尺度下观察，可以看到油页岩中无机矿物的晶格。在对剥离出的干酪根进行 THz 光谱测试后，我们发现干酪根的吸收峰出现在 1.28、1.36 和 1.51 THz。这些结果为干酪根在微观、纳米尺度上的研究提供了新的见解。

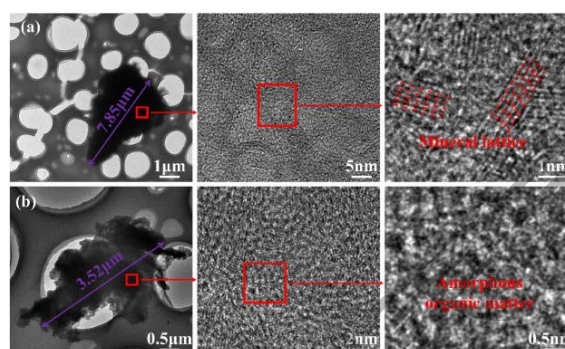


图 7 通过机械剥离获得干酪根的形态和矿物晶格

2.4 油页岩的 THz 吸波性能

在 2.2 的研究过程中，我们发现不同热解温度下的油页岩其 THz 信号峰值（EP）不同，为积极推进实现“双碳”目标，聚焦化石能源的综合利用，我们对热解油页岩的 THz 吸波特性进行研究，推进油页岩的功能化应用。研究发现 1000℃ 下热解的油页岩样品 EP 的衰减程度远远大于未热解的样品，表明热解样品对 THz 波的强烈吸收。如图 8 所示，未经热解油页岩的 EP 值比 1000℃ 热解的样品大 23 倍，尤其在 0.5 - 1.0 THz 范围内热解油页岩表现出强烈的吸收。

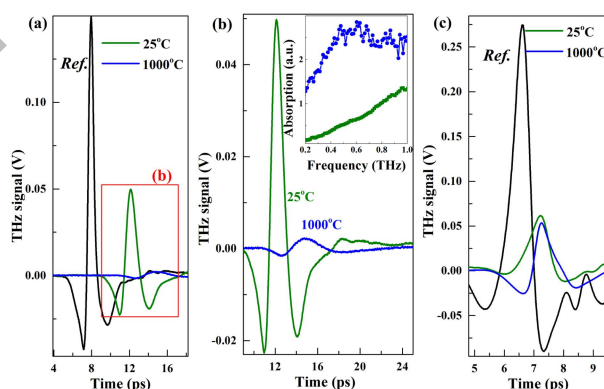


图 8 未经热解（25℃）和 1000℃热解的油页岩样品的 THz 光谱分析

油页岩热解样品的电磁吸收效应与黄铁矿密切相关，黄铁矿在热解过程中逐渐生成磁黄铁矿和单质铁，从而大大促进了 THz 辐射的吸收。因此，油页岩不仅可以用作生产石油、天然气和石化产品的资源，而且

加工后获得的材料还可以用于制作 THz 吸波材料。油页岩材料作为将入射电磁辐射转化为热能或其他形式能量的手段,将在许多工程和技术应用中提供了巨大的前景。

3 结论

THz 光谱检测技术具有直接表征的优势,油页岩在测试之前不需要进行热解处理,不会对油页岩本身的结构及成分产生破坏,是一种快速无损的检测方法。本文研究表明,THz 时域光谱、电阻率太赫兹分析和 THz 成像技术可以实现油页岩含油率和热解过程的无损检测。干酪根对 THz 波具有比较高的吸收系数,THz 吸收系数与油页岩含油率正相关性,电学检测的加入能够显著提升 THz 光谱检测的精确性。油页岩的整个热解过程可以分为四部分,其中有机质的热解由两部分组成。当热解温度为 1000℃时,油页岩对 THz 波的吸收最强,这时的油页岩热解产物可以作为 THz 吸材料。此外,研究发现干酪根在 THz 范围内具有特征吸收峰。

本文研究表明,太赫兹光谱可以实现含油状况表征、油页岩热解过程检测等环节的快速、非接触检测,对优化油页岩加工工艺、提升油页岩的利用效率提供了新思路,有望成为油页岩现场测量的新方法,具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] KERR A, Natural gas from shale bursts onto the scene [J]. Science, 2010, 328(5986): 1624-1626.
- [2] YANG J, HATCHERIAN J, HACKLEY P C, et al. Nanoscale geochemical and geomechanical characterization of organic matter in shale [J]. Nature Communications, 2017, 8: 2179.
- [3] TORRES M, CASTIGLIONI J, YERMAN L, et al. Assessment of uruguayan oil shales: physicochemical, thermal and morphological characterization [J]. Fuel, 2018, 234(15): 347-357.
- [4] BOUSIGE C, GHIMBEU C M, VIX GUTERL C, et al. Realistic molecular model of kerogen's nanostructure [J]. Nature Materials, 2016, 15: 576-582.
- [5] MIAO X Y, ZHAN H L, ZHAO K, et al. Application of THz technology in oil and gas optics [J]. Science China Physics Mechanics & Astronomy, 2017, 60(2): 024231.
- [6] BAO R M, LI Y Z, ZHAN H L, et al. Probing the oil content in oil shale with terahertz spectroscopy [J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2015, 58(11): 1-2.
- [7] MIAO X Y, ZHAN H L, ZHAO K, et al. Oil yield characterization by anisotropy in optical parameters of the oil shale [J]. Energy & Fuels, 2016, 30: 10365-10370.

- [8] MIAO X Y, CHEN M X, ZHAN H L, et al. Evaluating the hydrocarbon yield of oil shale using electrically tunable terahertz wave [J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2021, 143: 013004.
- [9] MIAO X Y, CHEN M X, LI Y Z, et al. Simultaneous determination of organic distribution and content in oil shale by terahertz imaging [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 1664-1668.
- [10] LI Y Z, WU S X, YU X L, et al. Optimization of pyrolysis efficiency based on optical property of semicoke in terahertz region [J]. *Energy*, 2017, 126(1): 202-207.
- [11] ZHAN H L, CHEN M X, ZHANG Y, et al. Utilization of oil shale as an electromagnetic wave absorbing material in the terahertz range [J]. *IEEE Access*, 2020, 8: 46975-46801.
- [12] ZHAN H L, WANG Y, CHEN M X, et al. An optical mechanism for detecting the whole pyrolysis process of oil shale [J]. *Energy*, 2020, 190: 1163431.
- [13] ZHAN H L, QIN F K, CHEN S T, et al. Two-step pyrolysis degradation mechanism of oil shale through comprehensive analysis of pyrolysis semi-cokes and pyrolytic gases [J]. *Energy*, 2022, 241: 122871.
- [14] ZHAN H L, YANG Q, QIN F K, et al. Comprehensive preparation and multiscale characterization of kerogen in oil shale [J]. *Energy*, 2022, 252: 124005.