

На правах рукописи



Мартемьянов Сергей Михайлович

Моделирование подземного нагрева горючих сланцев

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
профессор Лопатин Владимир Васильевич

Официальные оппоненты: Смирнов Серафим Всеволодович
доктор технических наук, Томский
государственный университет систем
управления и радиоэлектроники,
профессор кафедры физической
электроники

Беспалько Анатолий Алексеевич
кандидат физико-математических наук,
Томский политехнический университет,
ведущий научный сотрудник проблемной
научно-исследовательской лаборатории
электроники, диэлектриков и
полупроводников

Ведущая организация: Институт углеродной и химического
материаловедения СО РАН

Защита состоится «24» июня 2013г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: Россия, 634028, г. Томск, пр. Усова 7, корпус 8 ТПУ, к. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г.Томск, ул.Белинского, 55.

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.269.02

д.ф.-м.н., с.н.с.



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Запасы горючих сланцев огромны и по некоторым оценкам превышают запасы всех остальных ископаемых топлив, вместе взятых. Однако вследствие высокого содержания минеральной части в объеме породы (высокой зольности) они нерентабельны для шахтной и часто даже карьерной добычи. Большое количество отходов переработки сланцев создает также экологическую проблему, связанную с утилизацией шлака.

Переработка горючих сланцев в горючий газ непосредственно на месте залегания пласта способна решить эти проблемы. По этой причине подземная газификация горючих сланцев видится перспективным направлением. Различные технологии подземной газификации твердых топлив в горючий газ предлагаются еще с конца XIX века, однако практически все они имеют различные технологические или экологические ограничения.

В настоящее время энергию горючих сланцев в промышленных масштабах используют только в США (компании Chesapeake Energy, ExxonMobil, Shell и др.), применяя внутрипластовые гидроразрывы и сбор метана газоносных сланцевых пластов. Однако этот способ приводит в негодность твердую составляющую породы, пропитывая ее большим количеством используемого для гидроразрывов раствора. Не считая экологических проблем, из-за которых европейские страны отказались от этого метода, его основным недостатком можно считать крайне низкую степень использования органической массы породы (3-5%).

Задачу подземной газификации твердых топлив можно решить более эффективным способом, например, пиролизической конверсией. Основная техническая задача в этом случае заключается в нагреве подземного пласта до температуры термохимических превращений (300-500°C). Электрофизический нагрев может быть наиболее универсальным и перспективным, поскольку современный уровень развития электронной компонентной базы и электротехнического оборудования позволяет создавать широкий спектр регулируемых преобразователей тока и напряжения большой мощности.

Объектом исследования в работе является электрофизический нагрев подземных пластов горючих сланцев.

Идея работы: использовать стартовый диэлектрический и резистивный нагрев, переходящий в нагрев плазменным каналом электротеплового пробоя для подземной газификации горючих сланцев.

Цель диссертационной работы: исследовать возможность использования электрофизических методов нагрева подземных пластов горючих сланцев до температуры термохимического разложения.

Основными **методами исследования** были выбраны математическое и физическое моделирование подземного нагрева. Математическое моделирование включало разработку феноменологической модели и программного обеспечения, описывающего динамику распределения теплового поля меж- и околоэлектродной части пласта при нагреве электромагнитным полем в зависимости от режимов введения энергии и измеренных температурных зависимостей диэлектрических и теплофизических свойств. Физическое моделирование осуществлялось с помощью спроектированной и изготовленной экспериментальной установки, содержащей герметичную камеру, в которой для образца горючих сланцев создавались условия, близкие к условиям подземного пласта, и набор электротехнического оборудования для исследования разных режимов нагрева.

Для достижения поставленной цели в соответствии с выбранными методами исследований решались следующие **основные задачи**:

1. Исследовать температурно-частотные (RF- и LF-диапазон) зависимости диэлектрических свойств горючих сланцев и измерить изменения теплоемкости и теплопроводности при температурах 30-300°C.
2. Провести расчетное моделирование динамики распределения температуры при нагреве горючих сланцев электромагнитным полем.
3. Разработать методику и установку для физического моделирования подземного нагрева горючих сланцев.
4. Провести физическое моделирование подземного нагрева в лабораторных условиях с получением горючего газа и сланцевой смолы.
5. Определить требования к оборудованию для подземной газификации горючих сланцев.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Получены температурно-частотные зависимости диэлектрических и температурные зависимости теплофизических свойств горючих сланцев.
2. Получены результаты компьютерного моделирования динамики нагрева подземных пластов горючих сланцев с учетом теплоотвода, доказывающие возможность их нагрева до температуры пиролиза.

3. Предложено использовать явление триинга и карбонизации сланцев для их электронагрева и конверсии.
4. Получены результаты исследований нагрева подземных пластов горючих сланцев электромагнитным полем, джоулевым теплом в плазменном канале электротеплового пробоя и окружающей его области карбонизации с образованием сланцевых газа и нефти.
5. По результатам исследований состава полученных газов оценена энергетическая эффективность пиролиза.

Практическая значимость работы:

1. Полученные температурные зависимости $tg\delta(f)$, $\varepsilon(f)$, $\sigma(f)$, удельной теплоемкости C и коэффициента теплопроводности λ горючих сланцев могут быть использованы для их паспортизации и расчета нагрева подземного пласта.
2. Установлены режимы нагрева горючих сланцев электромагнитным полем и джоулевым теплом в плазменном канале электротеплового пробоя и образующейся области карбонизации вокруг него для разработки способа подземного нагрева.
3. Разработана методика и оборудование для физического моделирования подземного нагрева горючих сланцев.
4. Предложен проект оборудования для подземной конверсии месторождения горючих сланцев.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Рассчитанная динамика распределения температуры в пласте горючих сланцев, доказавшая возможность технической реализации его нагрева диэлектрическими и резистивными потерями высокочастотного электромагнитного поля.
2. Механизм нагрева сланцев для их пиролитической конверсии в горючие газы и смолу, заключающийся в последовательности процессов формирования частичных разрядов, триинга, электротеплового пробоя, плазменного канала и окружающей его области карбонизации.
3. Способы нагрева подземных пластов горючих сланцев диэлектрическими и резистивными потерями электромагнитного поля, джоулевым теплом в плазменном канале и окружающей его области карбонизации.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке задач и их реализации, проведении экспериментальных и компьютерных исследований. Автором лично предложена методика экспериментальных исследований характеристик триинга, электротеплового пробоя и плазменного ка-

нала в сланцах, проведен анализ и интерпретация экспериментальных данных и сделан вывод о возможности технической реализации подземного нагрева горючих сланцев плазменным каналом, сформулированы технические требования, предложена концепция и разработан проект опытной установки для полевых испытаний этого способа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и осуждались на XIII международном симпозиуме Materials, Methods and Technologies (г.Несебр (Болгария), 2011), XVI Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г.Томск, 2012), XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г.Томск, 2012), XV Международной конференции по радиационной физике и химии конденсированного состояния (г.Томск, 2012), II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (г.Томск, 2013).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК. Получен патент РФ на изобретение №2 477 788.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Ее содержание изложено на 95 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 5 таблиц. Библиографический справочник содержит 71 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, приведено описание содержания работы и выносимых на защиту основных положений, отражена научная новизна полученных результатов и их практическая значимость.

В первой главе приведен обзор и анализ основных сведений о пиролитической конверсии горючих сланцев. Описаны происхождение, физические свойства и химических состав сланцев. Приведены основные химические процессы, происходящие при термодеструкции породы. Показано, что термохимическое разложение в диапазоне температур 350-550°C является эффективным методом конверсии горючих сланцев в газообразные и жидкие продукты и может быть осуществлено без участия внешних реагентов.

Выполнен анализ существующих способов нагрева подземных пластов твердых ископаемых топлив для термохимической конверсии. Показано, что основной технической задачей подобных технологий является нагрев породы до температуры деструкции органической массы и конверсии керогена в горючие газы и сланцевую смолу. На основании проведенного анализа сделан вывод, что все существующие способы имеют технические или экологические проблемы, препятствующие их безопасному внедрению. Предложен новый электрофизический способ нагрева подземных пластов (рис. 1).

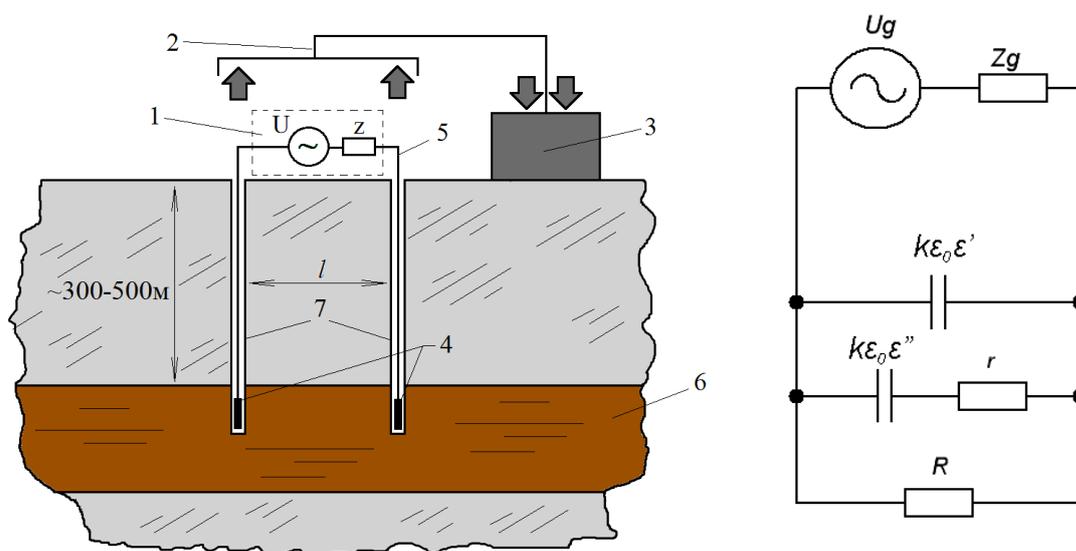


Рис.1 Электромагнитный способ нагрева подземных пластов: 1- высоковольтный ВЧ-генератор, 2, 3- система отбора газа, 4- электроды, 5- высокочастотные кабели, 6- пласт горючих сланцев, 7- скважины

Мощность тепловой энергии, выделяемой при таком нагреве в подземном пласте, определяется как сумма резистивных и диэлектрических потерь:

$$P = \sigma(T) \cdot E_{av}^2(f, T) + k \cdot E_{av}^2(f, T) S^2 \varepsilon_0 \cdot \varepsilon(f, T) \cdot f \cdot \operatorname{tg} \delta(f, T), \quad (1)$$

где $E_{av}(f, T)$ – средняя напряженность поля, S – расстояние между электродами, f – частота, $\operatorname{tg} \delta(f, T)$ – тангенс угла потерь, $\varepsilon(f, T)$ – относительная диэлектрическая проницаемость, $\sigma(T)$ – удельная проводимость, k – геометрический коэффициент, определяющий емкость межэлектродного пространства $k \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon$. Первое слагаемое представляет собой мощность потерь проводимости σ породы (выделяется на компоненте R эквивалентной схемы (рис.1)). Второе слагаемое – мощность потерь, возникающих благодаря неупругой дипольной и миграционной поляризации ε'' макроскопических

элементов породы (выделяется на компоненте r). Часть выделяемой энергии будет отводиться в окружающее пространство, вдоль пласта и в окружающие его породы за счет теплопроводности и излучения при температурах выше 150°C .

Сформулированы цели и задачи исследования, заключающиеся в теоретическом и экспериментальном исследовании нагрева горючих сланцев электрофизическим воздействием.

Во второй главе приведены результаты исследований диэлектрических и теплофизических свойств горючих сланцев, влияющих на их нагрев электрофизическим воздействием. В качестве образцов использованы сланцы Цилиньского месторождения (КНР). Измерены и проанализированы температурно-частотные зависимости тангенса угла потерь $\text{tg}\delta(f, T)$, относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(f, T)$ и электрической проводимости $\sigma(T)$ горючих сланцев. Измерены температурные зависимости теплофизических свойств породы – теплоемкости $C(T)$ и теплопроводности $\lambda(T)$. Поскольку горючие сланцы благодаря слоистому строению представляют собой аксиально текстурированный материал, следует ожидать анизотропии свойств, связанных с направлением воздействия. В связи с этим диэлектрические свойства измерены как вдоль слоев, так и перпендикулярно слоям.

Полученные характеристики $\sigma(T)$, $\text{tg}\delta(f, T)$, $\varepsilon(f, T)$ (рис.2-4) свидетельствуют о том, что при температурах $30\div 600^{\circ}\text{C}$ горючие сланцы являются полупроводящим материалом. Температура перехода от примесной проводимости $\sigma_{\text{пр}}$ к собственной проводимости $\sigma_{\text{с}}$ составляет $\sim 460-490^{\circ}\text{C}$. Энергия активации носителей заряда примесной проводимости $\Delta E = (0,6-0,7)\text{эВ}$, собственной проводимости $\Delta E = (7,8-8)\text{эВ}$.

Высокие значения диэлектрических потерь и поведение $\text{tg}\delta(f, T)$ на частотах 10^2-10^4Гц (рис.3) свидетельствуют о преобладании миграционной поляризации и широком спектре размеров релаксаторов в материале. Измеренные зависимости использованы для математического моделирования распределения температуры в горючих сланцах при нагреве электромагнитным полем.

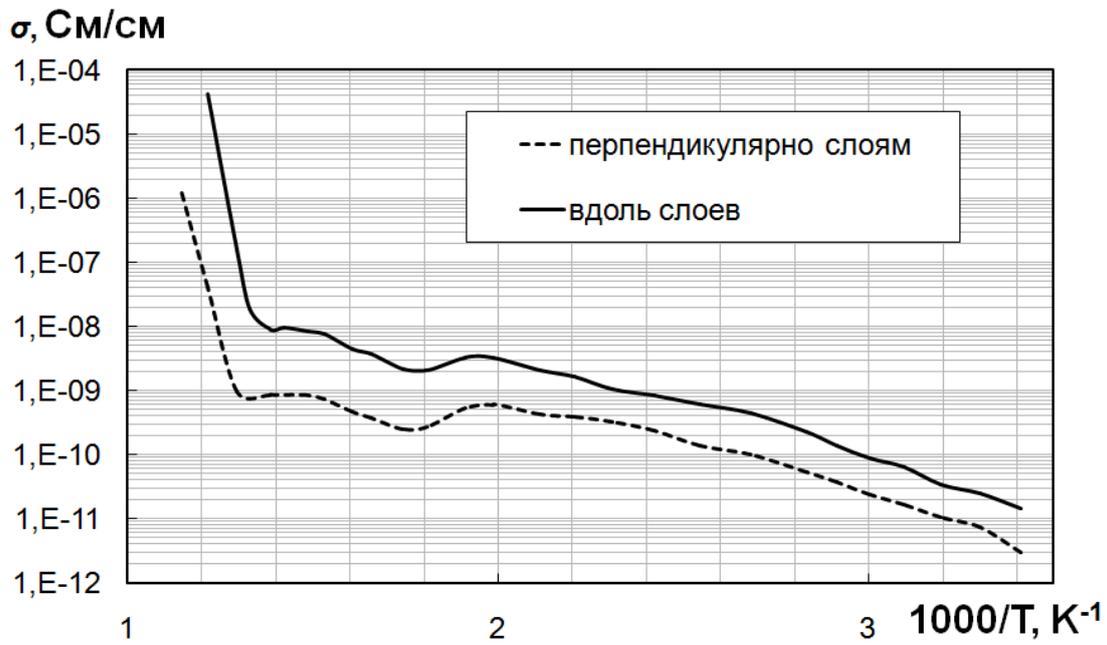


Рис.2 Типичные температурные зависимости электропроводности сланцев

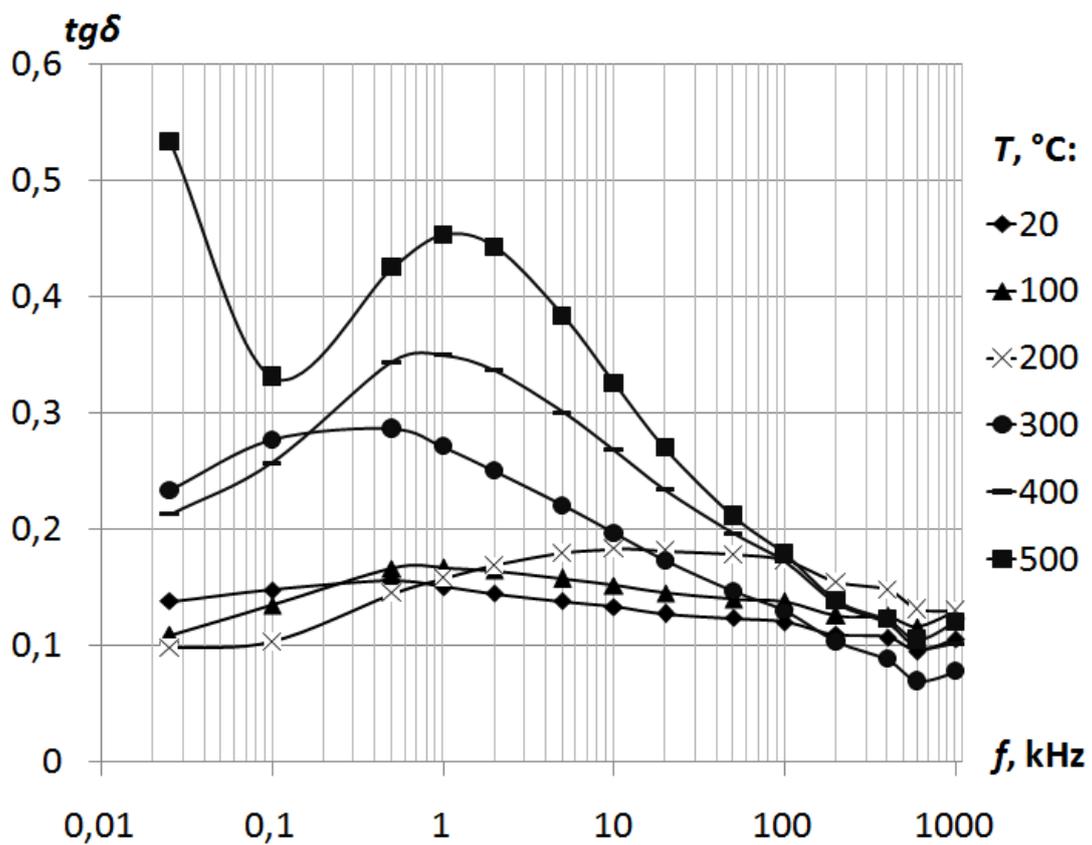


Рис.3 Тангенс угла потерь вдоль слоев при температурах от 20 до 500°C

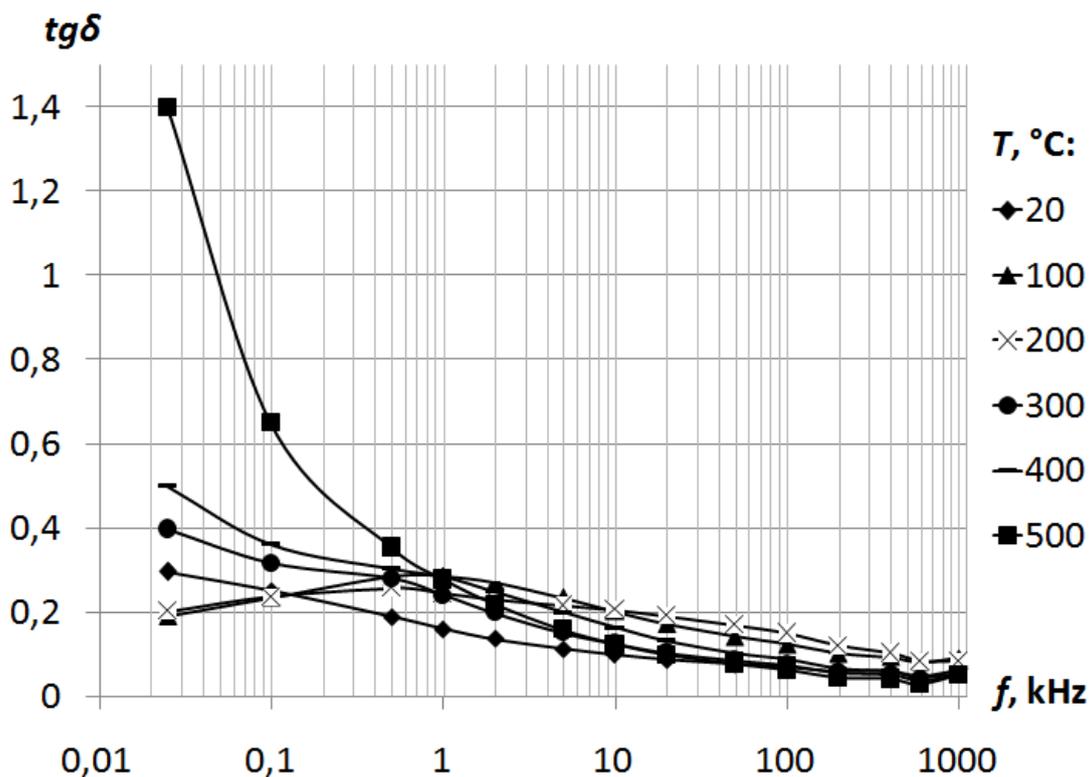


Рис.4 Тангенс угла потерь перпендикулярно слоям

Разработана экспериментальная установка для физического моделирования подземного нагрева, в которой по давлению и теплоотводу создаются условия, близкие к условиям подземного пласта. Камера разработанной установки (рис.5) имеет рабочий объем 60л и давление до 3кгс/см². Изоляция вводов камеры выдерживает напряжение до 20кВ.

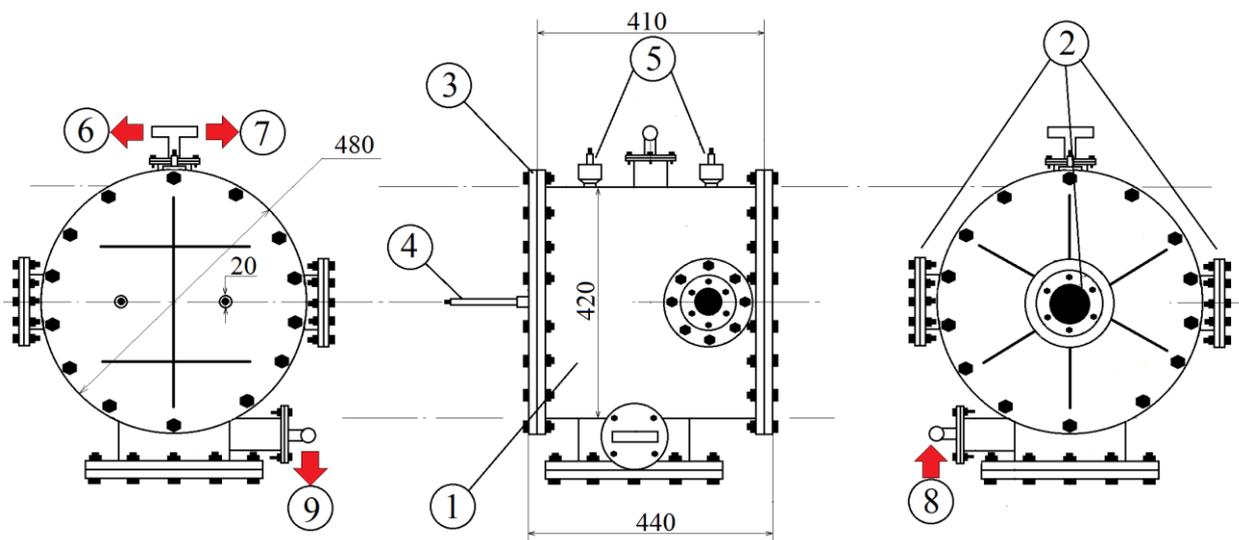


Рис.5 Экспериментальная камера: 1- корпус камеры, 2- фланцы, 3- торцевые крышки, 4, 5- электрические вводы, 6, 7, 8, 9- патрубки.

Уменьшение теплоотвода излучением с поверхности разогретого образца в камере осуществляется инфракрасным экраном из нержавеющей

стали, размещенным на внутренней поверхности камеры. Экран имеет цилиндрическую форму и расположен на расстоянии 10мм от стенок камеры. Образец с установленными электродами размещается внутри камеры на диэлектрической подставке. Необходимое давление в камере создается напуском азота из баллона через редуктор. Предусмотрен отбор газа и предохранительные механический и разрывной клапаны. Таким образом, камера позволяет моделировать условия подземного пласта по давлению и теплоотводу на глубине ~30м.

В третьей главе описываются теоретические исследования нагрева подземного пласта горючих сланцев электромагнитным полем. Исследования проводились методом численного моделирования. Составлена феноменологическая модель нагрева горючих сланцев за счет диэлектрических и резистивных потерь. Мощность диэлектрических и резистивных потерь в породе определяется в соответствии с формулой (1). Для разработки математической модели рассмотрен плоский слой породы, считая процессы в других слоях идентичными, а тепловые потоки между слоями – взаимно компенсирующимися. В этом случае модель нагрева сводится к двумерной, в которой для расчетов требуются свойства породы только вдоль слоев. Достаточность 2D-моделирования обусловлена значительно большими значениями σ , ϵ , $tg\delta$ и λ вдоль слоев по сравнению со значениями перпендикулярно слоям.

Численные данные измерений диэлектрических и теплофизических свойств сланцев для интеграции в модель аппроксимировались методом наименьших квадратов. Для разных зависимостей подбирались наиболее близкие функции. Например, зависимости коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$ и теплоемкости $C(T)$ от температуры и зависимости тангенса угла потерь $tg\delta(f)$ и относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$ от частоты хорошо описываются полиномами третьей-пятой степени.

Рассматриваемая плоскость сланцевого пласта имеет четыре электрода, расположенных на одинаковом расстоянии L (рис.6).

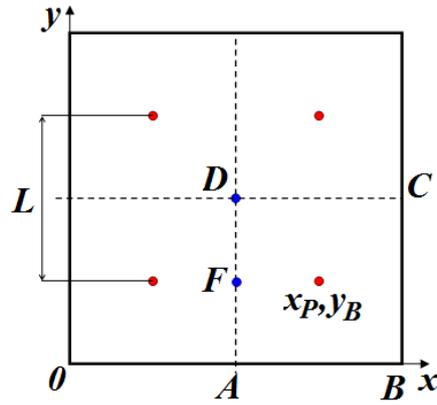


Рис.6 Расчетная область

Распределение тепла описывается двумерным уравнением теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + W(T, E)$$

с граничными условиями

$$x = \pm L_x : \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_c^4) + \alpha_e (T - T_c);$$

$$y = \pm L_y : \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial y} = \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_c^4) + \alpha_e (T - T_c).$$

Начальные условия для расчета:

$$t = 0 : T = T_0$$

Здесь t - время, x, y - пространственные координаты; T_c - температура окружающей среды; T_0 - начальная температура, σ_0 - постоянная Стефана-Больцмана, ε_{Π} - показатель черноты, α_e - эффективный коэффициент теплоотдачи, $W(T, E)$ - суммарный источник тепла, связанный с внешним нагревом соотношением:

$$W = P + q_H,$$

где q_H - потери тепла в окружающее пространство, P - теплота диэлектрических и резистивных потерь, определяемая по (1). Напряженность электромагнитного поля в 2D-приближении будет представлять собой геометрическую сумму компонент $E^2 = E_x^2 + E_y^2$, определяемых потенциалом в данной точке:

$$E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad E_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

Для их определения решалось уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = 0$$

Потери тепла в окружающие слои вещества описывались законом Ньютона

$$q_H = -2\alpha(T - T_c)$$

где α - эффективный коэффициент теплопередачи.

По полученным математическим соотношениям разработано программное обеспечение, осуществляющее их расчет. Программа написана на языке Fortran в среде Compac Visual Fortran. Программа осуществляет численное решение системы дифференциальных уравнений, включающей в себя двумерные уравнения теплопроводности, используя неявную схему расщепления и покоординатную прогонку. Решение выводится в виде набора файлов DAT. Программа работает в консольном режиме, величина шагов и значения параметров задаются путем их записи в отдельном текстовом файле. Для визуализации использовались программы Surfer и Origin.

Приведены изображения, иллюстрирующие распределение температуры в горючих сланцах при нагреве радиочастотным электромагнитным воздействием. Результат эволюции поля температуры во времени в 4-электродной системе для $f = 120\text{кГц}$ и $E = 25\text{кВ/м}$ показан на рис.7.

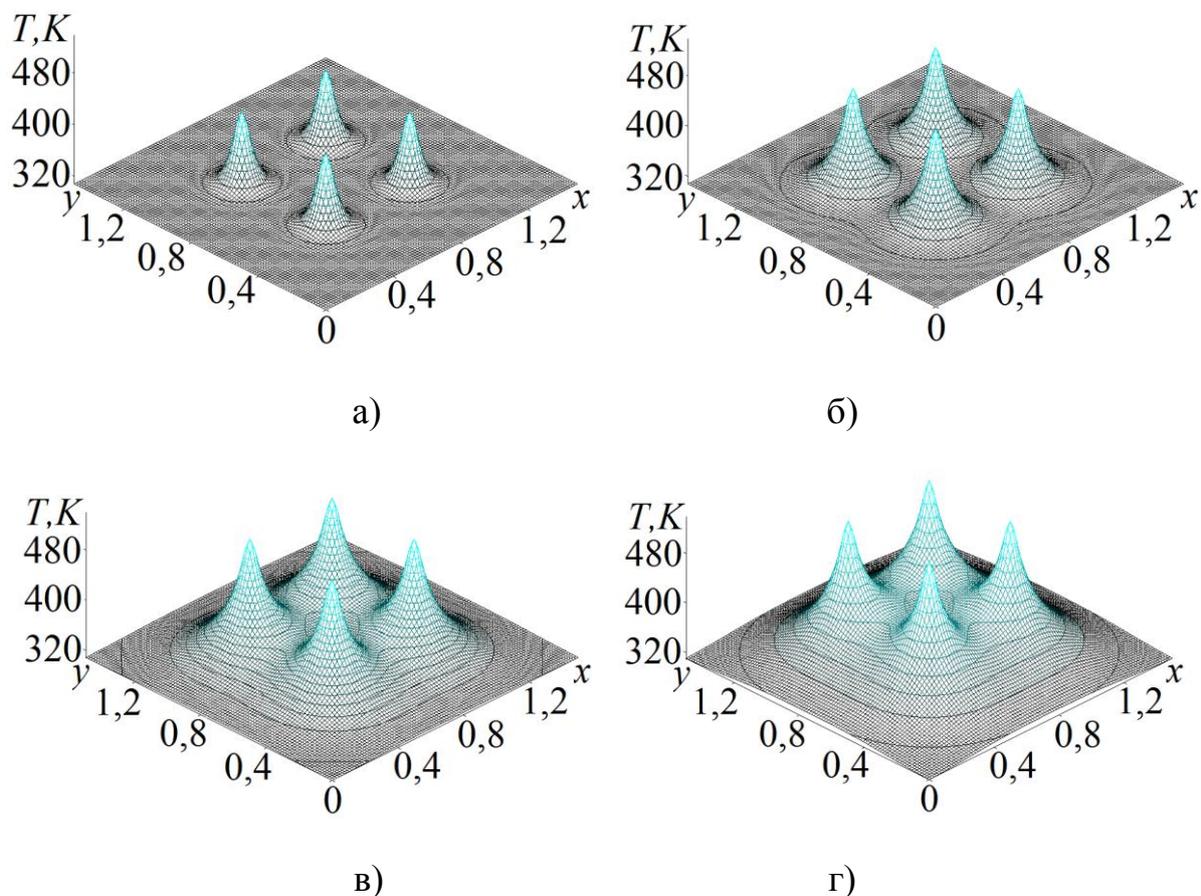


Рис.7 Эволюция теплового поля во времени t , сек: а) $0,2 \cdot 10^5$, б) $1,25 \cdot 10^5$, в) $2,25 \cdot 10^5$, г) $4 \cdot 10^5$.

Зависимость температуры от времени в выделенных на рис.6 точках при разных значениях напряженности показана на рис.8.

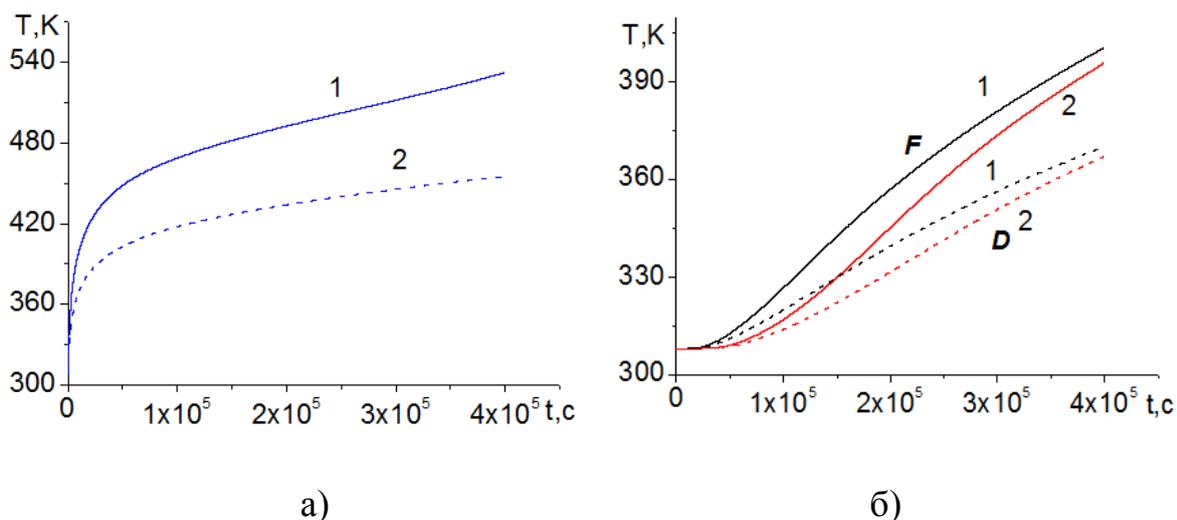


Рис.8 Динамика температуры при $f = 120$ кГц: 1: $E = 25$ кВ/м; 2: $E = 20$ кВ/м:
а) в окрестности электродов, б) в точках F и D

Теоретические исследования показывают, что при напряженности электромагнитного поля 25кВ/м частотой 120кГц нагрев породы до температуры термодеструкции возможен за время 10^5 - 10^6 с. Структура теплового поля в межэлектродной и окрестных областях существенно зависит от скорости нагрева, поскольку тепловая энергия распространяется медленно вследствие низкой теплопроводности горючих сланцев. Однако благодаря этому потери тепла на рассеивание в окружающее пространство невелики.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований нагрева образцов горючих сланцев электрофизическим воздействием.

Описаны исследования динамики пиролитического разложения породы в зависимости от температуры, проведенные с помощью дифференциального термогравиметрического анализа. Он заключается в регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры. Для анализа использовалась навеска 20мг породы, перемолотой в порошок. Измерение массы навески проводилось в диапазоне температур 30-650°C при увеличении температуры со скоростью 10°C/мин при атмосферном давлении. Измерения производились в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона. Продукты разложения анализировались на масс-спектрометре, что дает некоторое представление о характере происходящих термохимических процессов.

Сплошной линией на графике термоанализа (рис.9) показано изменение относительной массы навески m/m_0 , [%]. Штриховой линией показана производная относительной массы Δm , [%/°C]. Пунктирной линией показана мощность теплового потока P , [мВт], исходящая от образца. При отрицательном его значении на нагрев навески расходуется внешняя энергия. Когда тепловой поток положителен, образец выделяет энергию.

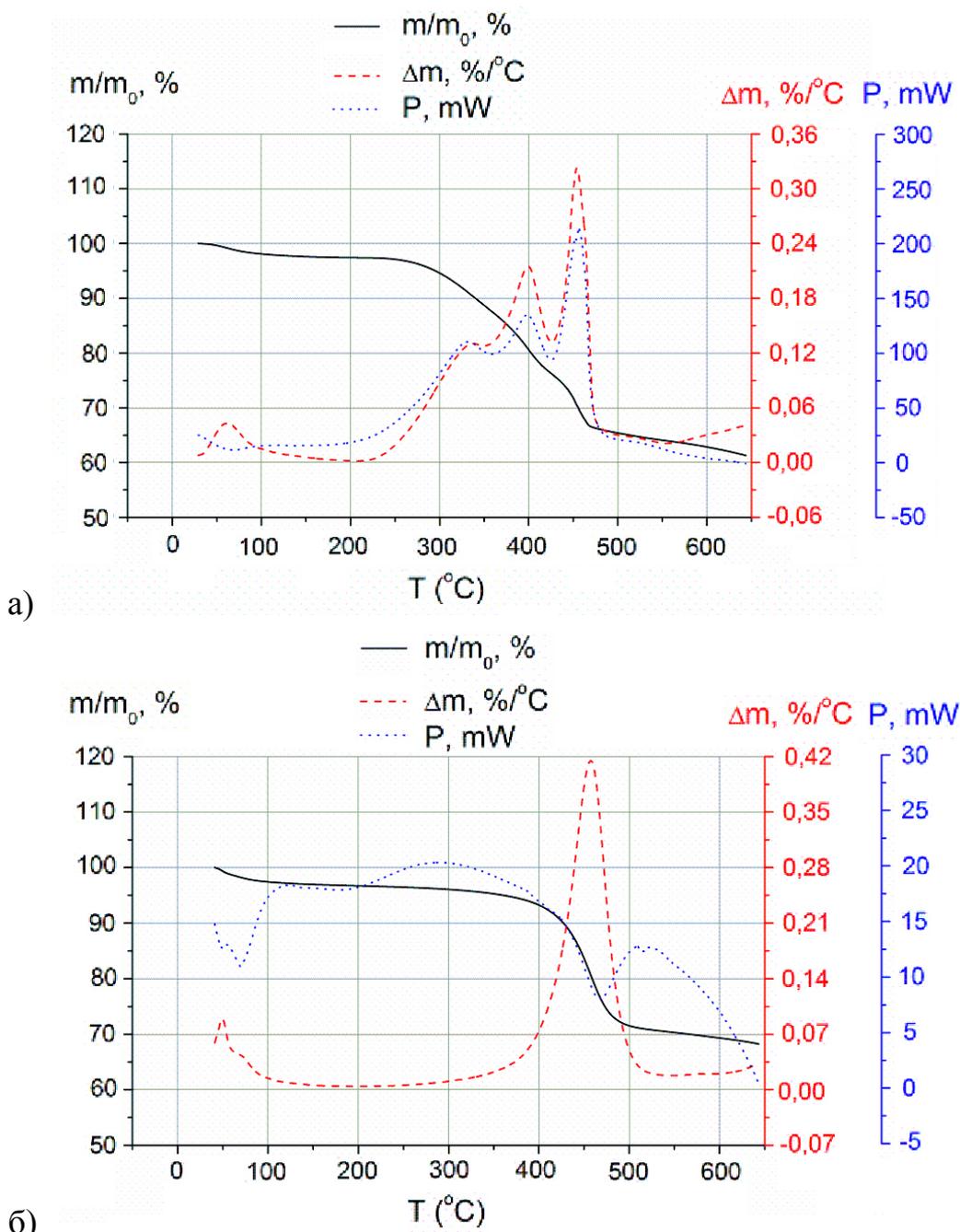


Рис.9 Термогравиметрический анализ в воздухе (а) и аргоне (б)

В диапазоне температур от 30 до 120°C как на воздухе, так и в аргоне происходит незначительная потеря массы, связанная с выходом внешней и гигроскопической влаги. Скорость потери массы в этом диапазоне температур максимальна при 50-60°C. Потеря массы на этом участке составляет

~3%, что говорит о соответствующем количестве свободной и сорбированной влаги в породе. Выше 120°C следует участок нагрева без существенного изменения массы. При прогреве образцов в воздухе интенсивное окисление начинается при температуре ~300°C. Максимальной скорости, судя по потере массы навески, окисление достигает при 460-480°C. Этот температурный диапазон сопровождается выделением значительного количества тепловой энергии, график которой коррелирует с графиком производной массы. Выделение энергии здесь обусловлено реакциями окисления углерода керогена с выделением CO₂ и CO. Переход при этом углерода керогена в газовую фазу сопровождается уменьшением массы навески. При нагревании выше 480°C продолжается уменьшение массы навески, однако со значительно меньшей интенсивностью, связанное с разложением более тяжелых компонентов керогена. При достижении 650°C в газ переходит ~38% исходной массы навески.

При прогреве навески в инертной атмосфере после выхода влаги на термограмме также присутствует пологий участок 100-400°C, не сопровождающийся значительным уменьшением массы (рис.9). Наибольшая потеря массы приходится на диапазон 400-500°C. На этом участке в результате разложения углеводородных соединений керогена происходит интенсивное газообразование. Пик термохимических превращений, судя по графику производной массы на термограмме (рис.9б), приходится на 450-460°C. При температурах выше 500°C так же, как и на воздухе, продолжается уменьшение массы с незначительной интенсивностью, связанное с разложением тяжелых углеводородных соединений, имеющих более прочные молекулярные связи. В инертной атмосфере при 650°C в газ переходит ~32% исходной массы навески, что на 6% меньше, чем в воздухе, поскольку часть углерода керогена остается в этом случае в твердой фазе в виде кокса.

Термогравиметрический анализ показал, что интенсивное термохимическое разложение керогена при пиролизе происходит в диапазоне температур 400-500°C, наибольшей интенсивности процесс достигает при ~450°C. В присутствии окислителей термодеструкция начинается при ~250°C и достигает максимальной интенсивности в диапазоне 360-480°C. К сожалению, стандартные физико-химические методы не позволяют прогнозировать, как пиролитические процессы будут происходить не на образцах сланцев, а в подземном пласте, где давление зависит от глубины месторождения может составлять около 200кгс/см² на глубине 2000м, размеры трещин много меньше, а содержание H₂O, являющегося основным поставщиком окислителя, непредсказуемо.

Приведены результаты аналитического исследования состава сланцевого газа и сланцевой смолы, полученных при нагреве образца горючих сланцев электромагнитным воздействием в экспериментальной камере. Анализ состава газа проводился с помощью хроматографа Кристалл-5000.2 с тремя колонками: насадочная МЗм×3мм, адсорбент NaX 60/80, детектор по теплопроводности; насадочная МЗм×2мм, адсорбент Hayesep-R 80/100, детектор по теплопроводности; насадочная МЗм×2мм, адсорбент Hayesep-R 80/100, пламенно-ионизационный детектор. Газ-носитель – гелий. Методика хроматографии соответствует ГОСТ 23781-87. Полученный при давлении 1кгс/см² газ имеет следующий состав:

Табл.1 Компонентный состав газа

Компонент	Содержание, %	Теплотворная способность, МДж/м ³
H ₂	55,7	10,79
CO	30,0	12,64
CH ₄	7,5	35,88
CO ₂	3,3	0
N ₂	2,0	0
C ₂ H ₆	0,8	64,36
C ₃ H ₈	0,6	93,18
Σ	100	13,6

Образцы полученной сланцевой смолы были проанализированы на качественный состав с помощью трех видов анализа – хроматомасспектрометрии (хроматограф Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C), ИК-спектрометрии (спектрометр Spectrum BXII PerkinElmer), ЯМР-спектрометрии (Bruker AC-300). Сланцевая смола представляет собой нефтеподобную смесь высших алифатических и ароматических углеводородных соединений. Интегральное соотношение H_{Ar} к H_{Alk} составляет 1:10. В примесном количестве присутствуют спирты, фенолы, производные карбоновых кислот (окисленные формы углеводородов).

На разработанной установке проведены исследования нагрева образцов с характерным размером до 0,2м высокочастотным электромагнитным полем. Для создания воздействующего поля использовался высоковольтный генератор синусоидального сигнала с частотой 75кГц и регулируемой амплитудой выходного напряжения 0,1÷5кВ.

На рис.10 приведена характеристика нагрева одного из образцов. Были использованы два электрода диаметром 6мм, углубленные на 30мм и

расположенные на расстоянии 100мм. Температура измерялась термопарой в центре межэлектродного расстояния.

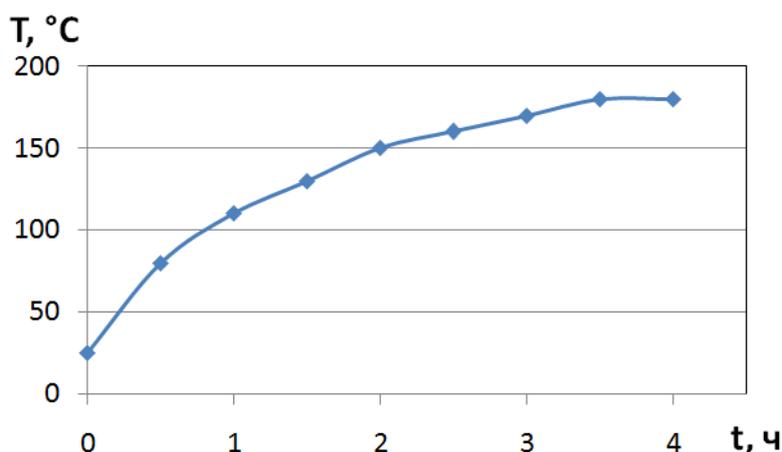


Рис.10 Временная характеристика нагрева образца

Полученные временные характеристики нагрева горючих сланцев высокочастотным электромагнитным полем подтверждают результаты математического моделирования.

Исследован эффект возникновения частичных разрядов (ЧР) в микро- и макроскопических трещинах в горючих сланцах и возможность их использования для подземного нагрева. Обнаружено, что в горючих сланцах ЧР появляются уже при средней напряженности $E_{ср}$ около 100В/см при межэлектродных расстояниях 10÷20см. Исследованы параметры ЧР в горючих сланцах при воздействии напряжения 50Гц – кажущийся заряд $q_{ч.р.}$ и частота следования $n_{ч.р.}$.

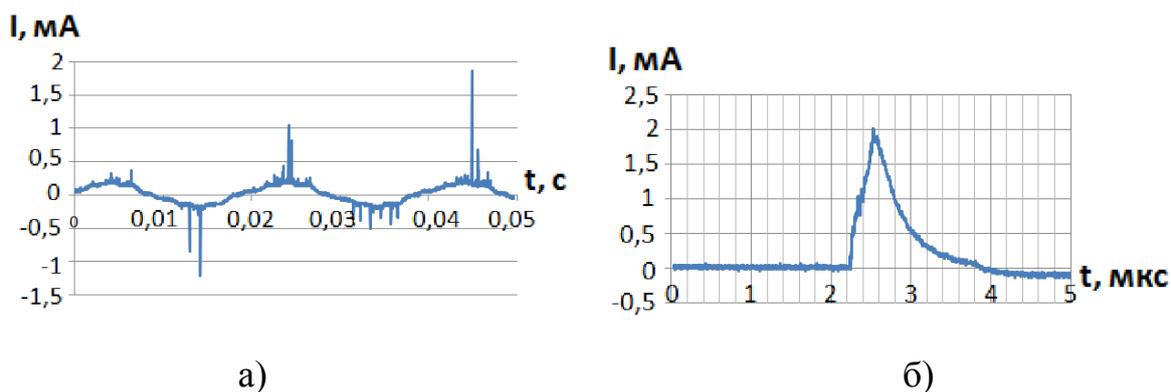


Рис.11 Осциллограмма тока: а) через образец б) частичного разряда

В результате продолжительного действия частичных разрядов происходит триинг – развитие древовидных разрядных структур (дендритов), растущих от электрода вглубь породы в направлении электрода противоположной полярности. Обнаружено, что скорость роста дендритов V_d в горючих сланцах может достигать нескольких сантиметров в минуту уже

при средней напряженности $\sim 100-300\text{В/см}$ на образцах $10-50\text{см}$, что не характерно для других видов диэлектриков.

Плазма разряда в дендритах уже на стадии триинга, имея высокую температуру, вызывает термохимические превращения в веществе породы. Разрыв связей углеводородных соединений способствует преобразованию керогена в жидкие и газообразные производные. Соотношение Н:С в них выше, чем в твердых органических соединениях. Твердая фаза вещества вокруг разрядного канала, таким образом, обогащается углеродом (карбонизируется) благодаря тепловому действию развивающихся плазменных каналов. Возникает участок карбонизации, который имеет низкое омическое сопротивление по сравнению с исходным веществом. Так в горючих сланцах вследствие действия ЧР и триинга возникают низкоомные разрядные каналы. Сопротивление карбонизированной породы составляет $1-100\text{м}\cdot\text{см}$. Замыкание дендритом межэлектродного промежутка приводит к возникновению электротеплового пробоя и образованию сквозного плазменного канала между электродами с проводимостью плазмы $\sigma = 10\div 1000\text{См/см}$, который является дуговым газовым разрядом, горящим в продуктах конверсии сланцев.

Исследована возможность электротеплового пробоя горючих сланцев для образования плазменного канала воздействием высокого напряжения промышленной частоты и радиочастоты. Получены пробивные характеристики для частот 75кГц и 50Гц . Измеренные в разных диапазонах токов вольтамперные характеристики плазмы и области карбонизации являются базой для выбора режима нагрева и параметров электротехнического оборудования.

Проведены экспериментальные исследования по нагреву образцов горючих сланцев джоулевым теплом в плазменном канале теплового пробоя и области карбонизации. Нагрев образца в условиях, близких к пластовым, показал техническую реализуемость этого способа подземного нагрева сланцев. Экспериментальная установка включала высоковольтный источник для электротеплового пробоя, в качестве которого использовался повышающий трансформатор, и регулируемый низковольтный источник для поддержания плазменного разряда в образце (рис.12).

Для оценки энергетической эффективности конверсии затраты оценивались как энергия, необходимая для нагрева породы до температуры термодеструкции. Производимая энергия оценивалась как теплота сгорания полученного газа. Экспериментальные данные показывают, что получаемая энергия более чем в 50 раз превышает затрачиваемую на нагрев.

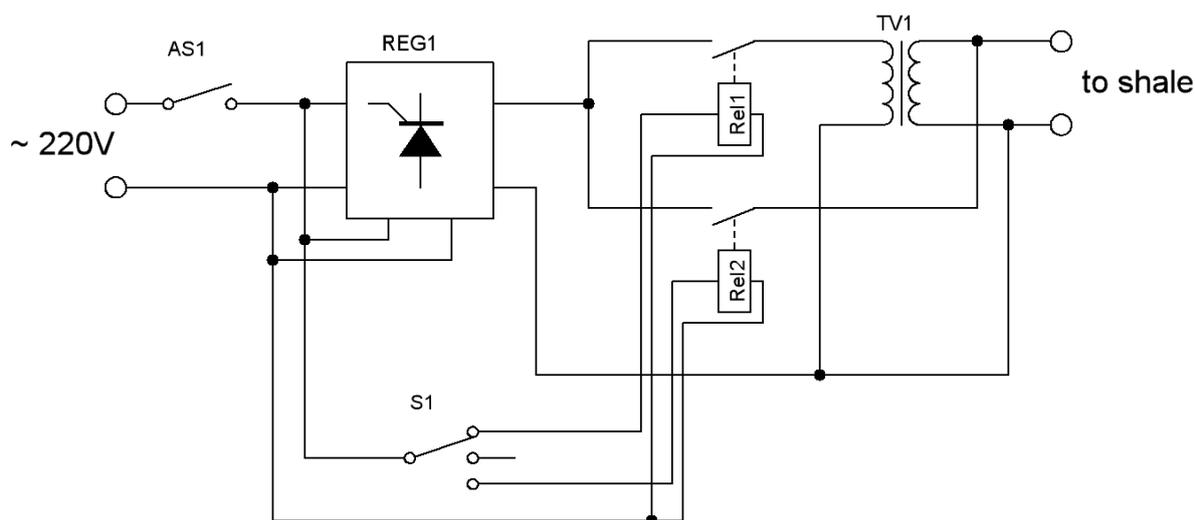


Рис.12 Экспериментальная установка для плазменного нагрева

На основании экспериментальных данных разработано техническое предложение на создание опытной установки для полевых испытаний способа подземной газификации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Полученные температурно-частотные зависимости диэлектрических свойств горючих сланцев свидетельствуют о том, что горючие сланцы являются полупроводящим материалом с высокой величиной тангенса угла потерь $tg\delta = (0,15-0,2)$ и широким спектром размеров релаксаторов в диапазоне 10^2-10^4 Гц.
2. Проведенные компьютерные исследования динамики распределения температуры при нагреве пласта горючих сланцев диэлектрическими и резистивными потерями показали возможность технической реализации нагрева подземного пласта до температуры теромодеструкции.
3. Разработана экспериментальная установка для физического моделирования подземного нагрева сланцев, имитирующая пластовые условия по давлению и теплоотводу.
4. Физическое моделирование показало адекватность проведенных компьютерных исследований распределения температуры во времени при нагреве пласта горючих сланцев.
5. Определены условия возникновения и характеристики частичных разрядов, триинга и окружающей область карбонизации плазменного канала в горючих сланцах.

6. Частичные разряды и триинг в горючих сланцах приводят к росту низкоомных дендритов и электротепловому пробоя при аномально низкой средней напряженности.
7. Доказана возможность использования триинга, низкоомного канала электротеплового пробоя и окружающей его области карбонизации для резистивного нагрева горючих сланцев.
8. Сформулированы технические требования к оборудованию для нагрева подземных пластов горючих сланцев резистивными потерями в плазменном канале и области карбонизации и разработан проект установки для полевых испытаний способа.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ

1. Князева А.Г., Лопатин В.В., Мартемьянов С.М., Маслов А.Л., Хан Вэй. Моделирование подземного нагрева сланцев в электромагнитном поле // Известия вузов. Физика, 2011 – Том 54, - №11/3. – С. 5-11.
2. Лопатин В.В., Мартемьянов С.М. Исследование диэлектрических свойств горючих сланцев // Известия вузов. Физика, 2012 – Том 55, - №5 – С.35-39
3. V. V. Lopatin, S. M. Martemyanov. Investigation of the dielectric properties of oil shale // Russian Physics Journal, 2012, Volume: 55, Issue 5, P.511-515
4. Князева А.Г., Лопатин В.В., Мартемьянов С.М., Демидов В.Н., Y.Sun Распределение температуры при подземном нагреве горючих сланцев электромагнитным полем // Известия вузов. Физика, 2012 – Том 55- № 6/2 - С.195-199
5. Martemjyanov S. M. , Lopatin V. V. Investigation of Pyrolytic Decomposition of Oil Shale by Plasma Channel // Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 11/3. - С. 105-107

Патенты

6. Лопатин В.В., Мартемьянов С.М., Солдатов А.И. Способ подземной газификации. Патент РФ №2 477 788, опубл. 20.03.2013г.

Статьи в других изданиях

7. Sergey M. Martemyanov. Investigation of dielectric properties of shale // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies, 2011 - Volume 5, Part 3 - S.93-101

8. Мартемьянов С.М. Метод нагрева подземных пластов горючих сланцев // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири «Проблемы геологии и освоения недр». Том I, С.233-235
9. Мартемьянов С.М., Маслов А.Л., Аверьянов С.В. Оценка возможности подземной газификации горючих сланцев // Труды XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии», том 3, С.209-210
10. Аверьянов С.В., Мартемьянов С.М. Установка для экспериментального моделирования нагрева подземных пластов горючих сланцев электрофизическим способом // Труды XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии», том 3, С.5-6
11. Бухаркин А.А., Мартемьянов С.М., Коряшов И.А. Исследование электротеплового триинга в бурых углях и горючих сланцах // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». - Томск, Т.1. - 2013. – С.19-23.