

ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ВОЗДУХЕ ОБРАЗЦОВ ПОРОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ КЕРОГЕН, ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 450 ÷ 650 К

В. М. Гремячкин, В. А. Дудкин, В. Б. Рухин

Институт проблем механики РАН им. А. Ю. Ишлинского, 119526 Москва, grema@ipmnet.ru

Описаны эксперименты по исследованию химического взаимодействия образцов породы, содержащей кероген, с потоком атмосферного воздуха. Размельченная порода помещалась в проточный реактор с регулируемой температурой нагрева. Наличие взаимодействия породы с кислородом воздуха регистрировалось газоанализатором по изменению относительных концентраций молекул O_2 и CO_2 в газовом потоке на выходе из реактора. Измерения проводились в области температур 450 ÷ 650 К. Найдена нижняя граница температуры 480 К, при которой еще наблюдалось изменение состава газа. Проведена оценка изменения химической активности слоя породы в предположении реакции первого порядка по концентрации окислителя, получено значение энергии активации процесса 12 ккал/моль.

Ключевые слова: горючие ископаемые, кероген, окисление, реактор.

ВВЕДЕНИЕ

Термические методы воздействия на пласты породы с целью повышения нефтеотдачи [1–4], развивавшиеся в последние десятилетия, в настоящее время приобретают все большую актуальность в связи с задачами более полного извлечения горючих ископаемых из земных недр. Следует отметить, что натурные испытания данных методов зачастую требуют больших экономических затрат и не всегда дают положительные результаты [5]. В связи с этим особое значение приобретает лабораторное моделирование условий термического воздействия на образцы породы, добытые при бурении скважин на различных месторождениях.

В последнее время значительное внимание уделяется также породе, прилегающей к нефтесодержащим слоям и включающей, наряду с карбонатно-кремнисто-глинистой основой, твердое органическое вещество — кероген. В монографии [6] приведен большой объем материала по различным методам изучения и результатам анализа пород, содержащих кероген. В данной работе поставлена задача экспериментально смоделировать воздействие потока нагретого воздуха на слой такой породы, которая ранее испытала механическое разрушение, и исследовать реакцию породы при изотермических условиях в области температур 450 ÷ 650 К, когда подвод тепла приводит к разложению керогена с образованием газовой и жидкой фаз.

Ниже описан один из возможных вариантов исследования таких образцов породы, в котором используется предварительное измельчение среды для повышения ее аэродинамической проницаемости и последующий контролируемый ее нагрев в лабораторной печи. Регулированием теплового потока печи можно стабилизировать температуру реактора в нужной точке и изучать процесс, задавая и контролируя нужные изменения температуры посредством термопары, помещенной внутрь реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Конструктивная схема экспериментальной установки, которая по сути является обогреваемым проточным реактором, приведена

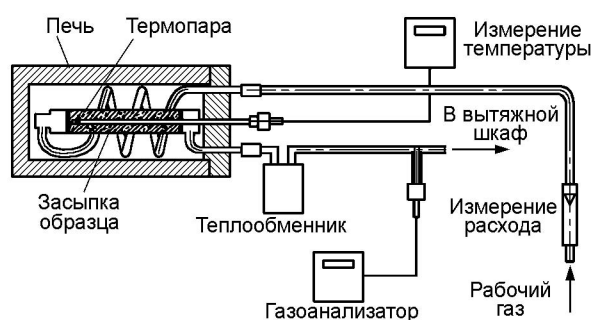


Рис. 1. Схема обогреваемого проточного реактора

на рис. 1. Размельченная порода засыпается внутрь цилиндрической трубы из нержавеющей стали (внутренний диаметр 2.8 см, длина 16.6 см), с торцами которой стыкуются заглушки, имеющие ряд отверстий небольшого диаметра (≈ 1 мм) для осуществления протока газа через реактор.

К торцевым фланцам реактора подведены трубопроводы входной и выходной магистралей, по которым проходит воздух от компрессора. В работе использовался компрессор, создающий начальное давление в ресивере до 8 атм. Посредством редуктора давление воздушного потока во входной магистрали реактора снижалось до величины, незначительно превышающей атмосферное давление. Массовая скорость потока воздуха измерялась стоящим во входной магистрали градуированным ротаметром с диапазоном измерения $0.05 \div 0.30$ г/с. В большинстве экспериментов массовая скорость потока составляла $0.07 \div 0.10$ г/с, что соответствовало его скорости перемещения по слою среды $16 \div 22$ см/с.

Температура среды в реакторе регистрировалась хромель-алюмелевой термопарой, которая находилась внутри реактора вблизи торца на входе. Сигнал от термопары подавался на микровольтметр В2-15.

Реактор вместе с трубопроводами перед началом эксперимента помещали внутри печи SNOL-7, которая была снабжена термопарой, регистрирующей температуру воздуха внутри объема печи, и релейным устройством для стабилизации температуры нагрева вблизи заданной точки. Для того чтобы температура входящего в реактор потока воздуха не отличалась от температуры печи, специально была увеличена длина магистрали подачи воздуха внутри печи.

В выходной магистрали реактора сразу за выходом из печи имелся отвод для подачи части газового потока на вход газоанализатора «Комета-М», который использовался для определения содержания четырех компонентов газовой смеси, выходящей из реактора: кислорода, оксида углерода, углекислого газа и углеводородов в целом. В наших экспериментах основное внимание уделялось определению концентраций кислорода и углекислого газа CO_2 на выходе при различных температурах реактора, что служило источником информации о наличии химического взаимодействия между слоем породы и кислородом, содержащимся в

потоке воздуха.

Перед засыпкой в реактор измельченная порода не подвергалась сепарации по размеру частиц. Поэтому можно говорить лишь о среднем размере частиц порядка 1 мм, хотя в навеске встречались кусочки с линейными размерами в 2–3 раза больше и меньше среднего значения. Общая масса засыпаемой в реактор навески составляла в различных опытах $110 \div 140$ г. При учете плотности среды ≈ 2.2 г/см³ это соответствовало коэффициенту заполнения реактора измельченной средой $50 \div 60$ %. Использовались образцы породы из кернов скважин Галяновского и Средне-Назымского месторождений, добытых с глубин $\approx 2600 \div 3100$ м и содержащих, помимо основной матрицы, кероген, относительное содержание и горючесть которого в образцах были исследованы нами ранее [7].

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Порядок проведения работы был следующим. Помещенный в печь реактор нагревался до нужной температуры, что контролировалось термопарой внутри реактора. Затем в реактор подавался поток воздуха в течение $30 \div 40$ с, до установления стационарных показаний газоанализатора, после чего подача воздуха прекращалась и менялся режим работы печи для достижения другой (обычно более высокой) температуры реактора. Перепад температур при изменении режима составлял $20 \div 40^\circ$. За время нагрева ($5 \div 10$ мин) через отключенный от реактора газоанализатор продувался атмосферный воздух. После установления новой температуры в реакторе подавалась следующая порция воздуха и фиксировались новые показания газоанализатора. Такая методика экспериментов выбрана нами с целью сократить время взаимодействия среды с потоком воздуха при заданной температуре для того, чтобы степень выгорания керогена была много меньше его содержания в породе. Рост реакционной способности образцов при нагреве и незначительная убыль массы образца после всей совокупности продувок ($5 \div 6$ %) свидетельствуют о небольшой роли выгорания.

Оценка перепада давления в потоке воздуха на входе и выходе из реактора показала, что его величина менее 0.1 атм мала по сравнению с давлением воздушного потока в реакторе (1 атм). Изменение скорости потока воздуха при температурах $290 \div 480$ К никак

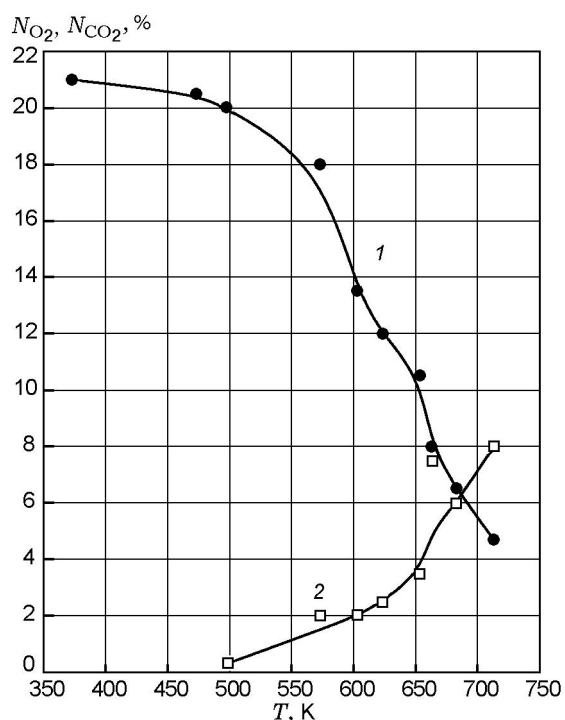


Рис. 2. Изменение относительных концентраций молекул O₂ (1) и CO₂ (2) в потоке газовой смеси, выходящей из реактора при различных его температурах

не влияло на показания газоанализатора, который при нагреве реактора ниже 480 К (точки не показаны) фиксировал концентрацию O₂ 21 % и отсутствие оксидов углерода. На рис. 2 для образца из скважины Средне-Назымского месторождения приведены относительные концентрации молекул O₂ и CO₂ в газовой смеси на выходе из реактора и их изменение при различных температурах реактора. Наблюдавшаяся концентрация молекул CO и суммарная концентрация углеводородов не показаны, поскольку обычно не превышали 1 %. Видно, что до $T \approx 480$ К порода в реакторе ведет себя как инертная среда, молекулы CO₂ в выходном потоке практически отсутствуют, а относительная концентрация O₂ равна 21 %. При повышении температуры реактора до 500 К газоанализатор регистрирует изменение концентрации O₂ и появление CO₂ в пределах 1 %, далее с повышением температуры концентрация O₂ уменьшается, а концентрация CO₂ растет, а их сумма не превышает начальной концентрации кислорода. Это означает, что часть кислорода уходит по каналам химического взаимодействия со средой реактора, не связанным

с образованием CO₂. В нашей работе другие каналы расходования кислорода не исследовались. Следует отметить, что протекающие в реакторе процессы взаимодействия керогена с кислородом являются экзотермическими и вызывают выделение тепла в реакторе, однако в диапазоне температур 450 ÷ 630 К тепловыделение невелико и не приводит к изменению температуры за время продувки воздуха. При температуре реактора выше 630 К и времени протекания воздуха через него 1 ÷ 2 мин температура среды возрастает на 5 ÷ 10°, так что в этих условиях уже нельзя считать процесс изотермическим. Не исключено появление очагов воспламенения. В работе [7] наблюдалось воспламенение отдельных малых образцов при температуре ≈ 700 К в потоке воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отсутствие точных данных о химической структуре керогена и о его фазовом составе после теплового воздействия препятствует исчерпывающему описанию химического взаимодействия между потоком воздуха и образцом. Полученные изменения концентрации O₂ на выходе из реактора при различных температурах позволяют оценить повышение реакционной способности керогена путем введения осредненной по ансамблю его частиц энергии активации E , входящей в аррениусовскую формулу $k \sim \exp(-E/kT)$, которой обычно описывают температурные изменения скоростей химических реакций. Будем считать, что химическое взаимодействие между образцом и потоком воздуха при продувке описывается реакцией первого порядка по концентрации молекул кислорода, а реакционная способность образца однородна и не меняется вдоль его слоя. Считаем, что изменение реакционной способности связано только с изменением температуры реактора. При стационарном режиме протекания воздуха по реактору с толщиной слоя породы, равной b , концентрация молекул кислорода $N_{O_2}(x)$ убывает вдоль координаты движения потока x в одномерном приближении в соответствии с уравнением

$$dN_{O_2}(x) = -CN_{O_2}(x)k(T)Fdx, \quad (1)$$

где F — средняя плотность породы, множитель C , вообще говоря, зависит от структуры искусственно созданной пористой среды и возможных ее изменений при протекании воздуха. В

нашей модели при малых скоростях потока и небольшом выгорании этим можно пренебрегать. Интегрирование уравнения (1) от 0 до b позволяет найти функциональную зависимость концентрации O_2 на выходе из реактора $N_{O_2}(b)$ от температуры реактора:

$$\ln[N_{O_2}(0)/N_{O_2}(b)] = ACk_3(T)Fb. \quad (2)$$

Путем измерения концентраций кислорода на входе и выходе из реактора при различных его температурах и вычисления значения $q(T_i) = \ln[N_{O_2}(0)/N_{O_2}(b)]$ можно с точностью до постоянного множителя установить значения $k_3(T_i)$ при исследованных температурах и, считая эту зависимость аррениусовской, найти энергию активации процесса. Для этого обычно используют графическое представление, в котором по оси абсцисс откладывают величины, пропорциональные $1/T$ (в нашем случае $1000/T$), а по оси ординат (в логарифмическом масштабе) — значения $q_i = \ln[N_{O_2}(0)/N_{O_2}(b)]_i$, полученные в экспериментах при различных температурах T_i . При использовании данных переменных аррениусовская зависимость предстает в виде прямой линии, по наклону которой можно определить энергию активации. На рис. 3 приведены вычисленные по экспериментальным данным значения $q(T)$ (в логарифмическом масштабе) и методом наименьших квадратов построена прямая, соответствующая этим данным. По тангенсу угла наклона прямой уста-

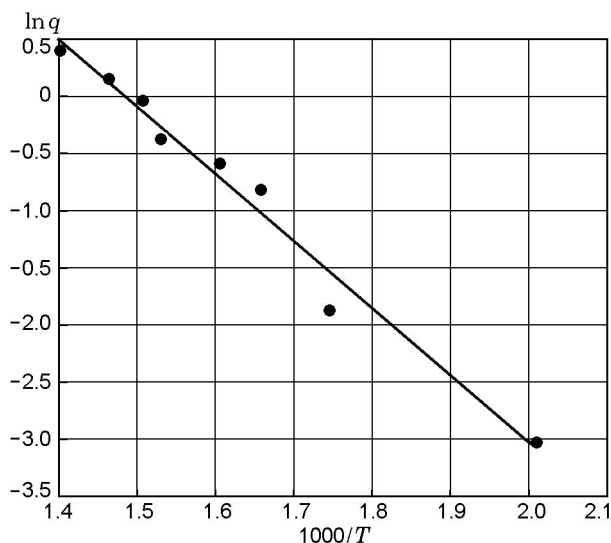


Рис. 3. Вычисленные по экспериментальным данным значения $q(T)$ и построенная по ним зависимость (прямая линия)

новлено, что в исследованном нами температурном интервале $450 \div 650$ К энергия активации процесса изменения химической активности породы в потоке воздуха составляет $E = 12$ ккал/моль.

Для контроля также были проведены вычисления энергии активации для другого — дробного — порядка реакции по концентрации окислителя: $n = 1/2$. В обоих случаях результаты вычисления дали близкие энергии активации E , что, по всей видимости, связано с сильной зависимостью $k_3(T)$, в то время как зависимости убывания содержания кислорода вдоль реактора оказались менее существенными. Поскольку в исследованном интервале температур в породе происходит разделение керогена на различные фазовые составляющие и наибольшее содержание имеет газовая фаза [7], можно полагать, что энергия активации связана с процессом газификации органических молекул, которые затем вступают в реакцию с кислородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что содержащая кероген порода в исследованном интервале температур $450 \div 650$ К существенно меняет свою реакционную способность по отношению к кислороду воздуха. При температурах ниже 500 К химические процессы отсутствуют, а при 650 К тепловыделение в ходе реакции может приводить к разогреву породы. Ранее были получены данные [7], свидетельствующие о том, что образцы породы, взятые с различных глубин одной скважины ($5 \div 10$ м), могут существенно отличаться по таким свойствам. Исследование процессов взаимодействия кислорода с размельченной породой в реакторе позволит дополнить и уточнить имеющиеся данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Оганов К. А.** Основы теплового воздействия на нефтяной пласт. — М.: Недра, 1967.
2. **Шейнман А. Б., Малофеев Г. Е., Сергеев А. И.** Воздействие на пласт теплом при добыче нефти. — М.: Недра, 1969.
3. **Амелин И. Д.** Внутрипластовое горение. — М.: Недра, 1980.
4. **Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М.** Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. — М.: Недра, 1988.

5. Байбаков Н. К., Гарушев А. Р. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. — М.: Недра, 1988.
6. Богородская Л. И., Конторович А. Э., Ларичев А. И. Кероген: методы изучения, геохимическая интерпретация. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005.
7. Дудкин В. А., Рухин В. Б., Гремячкин В. М., Власов С. А. Экспериментальные исследования теплового воздействия на образцы керогена «баженовской свиты». — М., 2008. — (Препр. / РАН. ИПМех; № 881).

*Поступила в редакцию 7/VII 2010 г.,
в окончательном варианте — 15/II 2011 г.*
