

ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Л.Ю.Джаббарова

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана

Приводятся результаты лабораторных исследований закономерностей образования газов при радиационно-термическом превращении битуминозной породы Кирмакинского месторождения Азербайджана. Изучено влияние температуры и поглощенной дозы на скорость образования и состав газообразных продуктов. Проведены оценки технико-экономических показателей процесса радиационно-химического производства газов из битуминозной породы.

В связи с ограниченностью запасов традиционных органических топлив (нефть и газ) ведутся поиски новых, богатых по запасам источников энергии и химического сырья. Среди этих источников одним из перспективных являются битуминозные породы (БП), запасы которых достигают 360 млрд. т. в пересчете на углеводородное сырье, и достаточны для покрытия дефицита нефти и газа на длительное время [1]. Битумсодержащие пески можно использовать при строительстве дорог в естественном виде, в качестве компонента асфальтобетонных смесей для покрытий и оснований. Битум - незаменимый гидроизоляционный материал, он находит применение в ядерной энергетике благодаря стойкости к радиационному воздействию, для захоронения радиоактивных материалов. Канада, США и др. страны ведут опытно-промышленные исследования по получению искусственной нефти из битуминозных пород [2-4]. Сотрудниками АзНИ-Пинефти и специального конструкторского бюро НАН Азербайджана разработан проект полупромышленной установки «Пилот» с производительностью 50 и 100 т/сут., и предусмотрено смонтировать ее на Кирмакинском песчаном нефтяном месторождении [5]. Новым направлением в переработке тяжелого нефтяного сырья (мазутов, гудронов, высоковязких нефтей, битуминозных пород) является широкое использование физических методов воздействия, например, электронно-лучевого, ультразвукового, лазерного. На основе этих процессов разрабатываются новые ресурсосберегающие технологии.

Нами исследовано радиационно-термическое (РТ) превращение битуминозной породы (БП) при воздействии γ -излучения в широком интервале температур, поглощенной дозы

и мощности дозы. В качестве ионизирующих излучений использованы источник γ -излучения Co^{60} типа МРХ- γ -30. В качестве исходного объекта использована битуминозная порода месторождения Кирмаку Азербайджана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В статических условиях под действием γ -излучения при изменении поглощенной дозы $D=0-80$ кГр исследованы закономерности образования газовых продуктов H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} при РТ превращении БП. Кинетика накопления газов при температуре 40^0C и мощности дозы $P=6,2 \times 10^{-15}$ эВ/г.с (1 Гр/с) приведена на рис.1. В интервале температур $40-200^0C$ наблюдается образование H_2 , CO , CH_4 . При 400^0C и мощности γ -излучения $P=1$ Гр/с состав образующихся газов изменяется: H_2 -(3,94-12,86%); CO -(24,92-47%); CH_4 -(58,92-29,3%); C_2H_4 -(1,06-0,64%); C_2H_6 -(5,29-4,9%); C_3H_8 -(3,51-3,2%); C_4H_{10} -(1,21-1%); C_5H_{12} -(0,52-0,54%); C_6H_{14} -(0,20-0,25%); C_7H_{16} -(0,37-0,02%). С ростом времени облучения, т.е. с повышением поглощенной дозы скорость образования газов уменьшается (рис.2).

Причины такого уменьшения скорости образования газов могут быть следующие:

1. После распада слабосвязанных кислородсодержащих групп скорость образования газов уменьшается из-за высокой стойкости атомов Н и С в составе полициклической и ароматической структуры органической массы.
2. После накопления газов в реакционной зоне могут протекать вторичные реакции их распада.

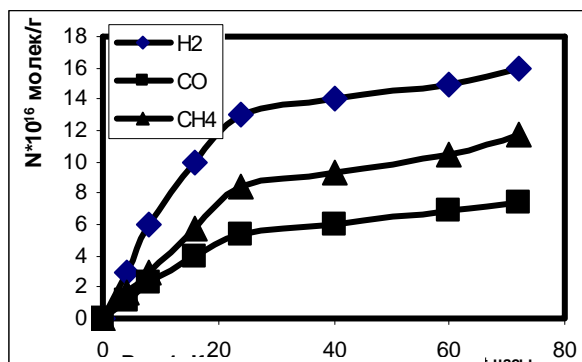


Рис. 1. Кинетические кривые образования газов в зависимости от поглощенной дозы. $T=40^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{Гр/с}$.

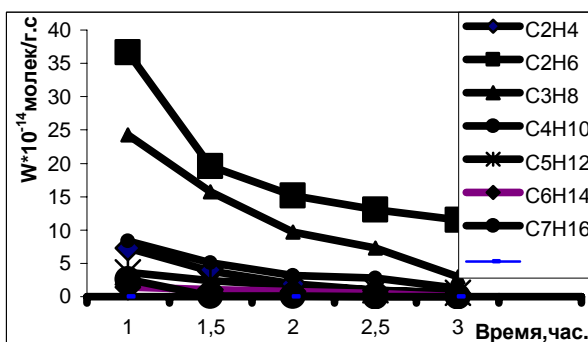


Рис. 2. Влияние времени облучения на скорость образования газов ($W \cdot 10^{-14}$ молек/г.с) $P=1\text{Гр/с}$

Из рисунка 3 видно, что выход газов при температуре 400°C в несколько тысяч раз больше, чем при комнатной температуре. При этом энергия активации образования газов составляет (в кДж/моль): $\text{H}_2=21$, $\text{CO}=29$, $\text{CH}_4=115$, $\text{C}_2\text{H}_4=64$, $\text{C}_2\text{H}_6=96$, $\text{C}_3\text{H}_8=115$, $\text{C}_4\text{H}_{10}=135$, $\text{C}_5\text{H}_{12}=135$, $\text{C}_6\text{H}_{14}=113$, $\text{C}_7\text{H}_{16}=31$. *В связи с ростом температуры и времени облучения скорость

образования газов возрастает. Значения $\alpha_{\text{газ}}$ (степень конверсии БП в газы) и $\alpha_{\text{жид}}$ зависят от условий эксперимента, т.е. до 400°C . $\alpha_{\text{жид}}$ гораздо больше, чем $\alpha_{\text{газ}}$. Обычно $\alpha_{\text{ж}}=16-18\%$, а $\alpha_{\text{газ}}=1-3,2\%$. При повышении температуры выше 400°C постепенно $\alpha_{\text{ж}}$ уменьшается, а $\alpha_{\text{газ}}$ резко увеличивается.

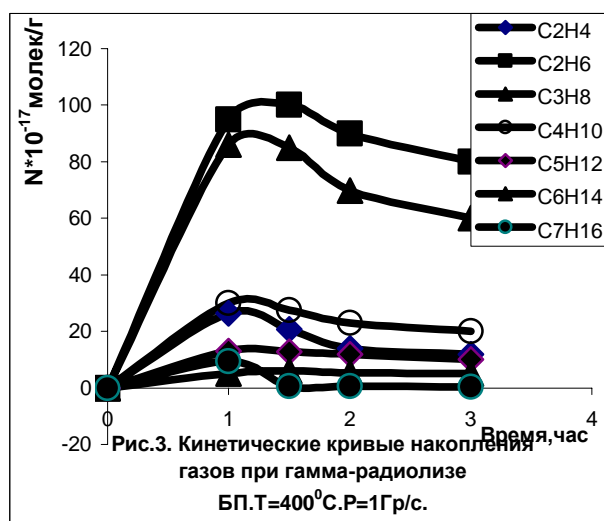


Рис.3. Кинетические кривые накопления газов при гамма-радиоллизе БП. $T=400^{\circ}\text{C}$. $P=1\text{Гр/с}$.

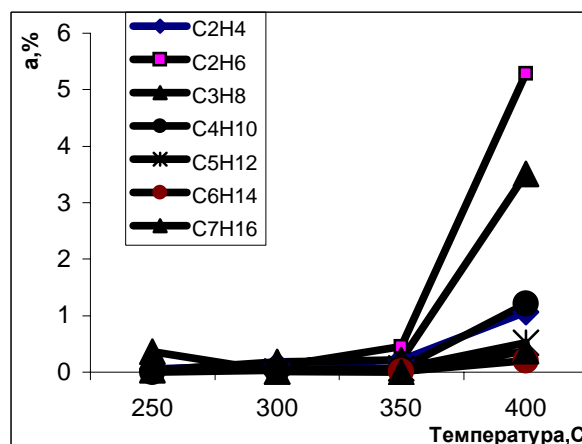


Рис.4. Влияние температуры на состав газовых продуктов ($a, \%$) $P=1\text{Гр/с}$.

Продукты парожидкостной фазы не успевают покинуть реакционную зону, разлагаются на газообразные продукты. Дальнейшее увеличение температуры до 500°C ведет к чисто термическому разложению продукта. Содержание газов с изменением температуры меняется значительно. Так, выход CO , составляя 70-80% газов при $200-300^{\circ}\text{C}$, при 400°C уменьшается до 15-20%. При этом, содержание H_2 уменьшается от 60% до 4-5%, а CH_4 – растет до 60% при $P=1\text{Гр/с}$. Суммарное содержание таких тяжелых углеводородов (C_2-C_5) не пре-

вышает 15-20%. Это свидетельствует о том, что при относительно низких температурах преимущественно протекают радиационно-стимулированные процессы дегидрирования. При более высоких температурах начинаются деструктивные реакции образования тяжелых углеводородов (рис.4). Видно, что с изменением температуры соотношение концентрации газов значительно изменяется, так, если при 250°C газовые продукты составляют 0,1-0,5%, то при 400°C состав газов таков: $\text{C}_2\text{H}_4-1,06\%$, $\text{C}_3\text{H}_8-3,51\%$, $\text{C}_2\text{H}_6-5,29\%$, $\text{C}_4\text{H}_{10}-1,21\%$, $\text{C}_5\text{H}_{12}-$

0,52%, C_6H_{14} -0,20%, C_7H_{16} -0,37%. Это свидетельствует об изменении характера протекающих реакций. Поскольку энергия активации чисто термического процесса значительно больше, чем радиационного, то с повышением температуры происходит быстрый рост термического процесса. При использовании ускоренных электронов с высокой мощностью дозы во всем исследованном интервале времени скорость радиационно-термического процесса в 70-75 раз больше, чем термического. Конечно, при γ -распаде эта разница не превышает 2-х раз при температурах выше 400С. В разработанном нами процессе нефть, газ, уголь и природный газ выводятся из сферы топливного использования. Другое преимущество электронно-лучевой обработки состоит в существенном энергосбережении. Процесс также дает положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды.

Проведены оценки следующих технико-экономических показателей радиационно-термической переработки битуминозных пород, рассчитаны удельные радиационные энергозатраты.

1) *Эффективность преобразований* различных видов энергий - потенциальная энергия органического топлива, ионизирующего излучения и тепла в потенциальную энергию горючих продуктов составляет 51,3 %.

2) *Производительность процесса* при различных мощностях источника ионизирующего излучения. Удельный радиационный энергозатрат для производства горючих газов составляет $E_0 = 0,54 \text{ м}^3/\text{кВт.час}$, что соответствует годовому производству 1728000 м^3 .

3) *Условная экономическая эффективность*, т.е. разница в стоимостях радиационного энергозатрата и дополнительной продукции, полученной в надтепловых реакциях. Если принимать стоимость газового продукта радиационно-термического процесса равной мировой стоимости природного газа т.е. 250 долларов/1000 м^3 , а стоимость энергии ускоренных электронов 10 цент/кВт.ч, то получаем: $\Delta^0_{\phi} = 0,062\$$.

При производстве 0,54 м^3 газа и радиационном энергопотреблении 1 кВт/час условная экономическая эффективность составляет 0,062 \$. Если ускоритель электронов мощностью $P=500$ кВт будет работать в течение года (около =8000 часов) для производства газа из битуминозной породы, экономическая эффективность будет составлять : $\Delta_{\phi} = 248 \text{ 000}$ долларов США при производстве 2,16 млн. м^3 газа стоимостью 648 000 долларов США.

В качестве энергоисточника предусмотрено использовать излучение и тепло ускорителя электронов или ионизирующего излучения, что позволяет значительно сэкономить органическое топливо, снизить температуру процесса и тем самым добиться высокой эффективности терморadiационных процессов переработки БП с получением углеводородных газов. Электронные ускорители уже применяются в промышленном масштабе для очистки сточных вод и в др. процессах химической технологии [6-8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Нефтебитумнозные породы. Перспективы использования» (Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию НБП). Алма-Ата. 1982.
2. Tsai Chi Hsing, Deo Milind D. // Fuel Sci. and Technol Int.1993.11. №3-4. С.475.
3. Пат. 5902554 США.
4. Erdol- Erdgas Kohle. Переработка некондиционной нефти на подходе. Nichtkonventionelles Erdol ist im Kommen // 1998. 114 №12. С.588.
5. Абдинов В.Ю. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2001. № 9-10. С. 84.
6. Ауслендер В. М., Салимов Р.А. Промышленные ускорители электронов для радиационных технологий. Новосибирск. ИЯФ.1992. С.20.
7. Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. №3. С. 163.
8. Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. №3. С. 175.

RADIASIYA-TERMİKİ TƏSİR ALTINDA BİTUMLU SÜXURLARIN ÇEVİRİLMƏLƏRİ

L. Y.Cabbarova

Azərbaycanın Kirmaku yataqından götürülmüş bitumlu süxurların radiasiya-termiki parçalanmasında qazların yaranması qanunauyğunluqları verilmişdir. Qaz məhsullarının yaranma sürətinə və tərkibinə temperaturun və dozanın təsiri öyrənilmişdir. Bitumlu süxurlardan qazların radiasiya -kimyəvi üsulla alınmasının texniki-iqtisadi göstəriciləri qiymətləndirilmişdir.

RADIATION-THERMAL TRANSFORMATION PROCESSES OF BITUMINOUS ROCKS***L. Y. Jabbarova***

Results of study into gas formation at the radiation-thermal transformation of bituminous rocks of Kirmaku fields of Azerbaijan have been adduced. Influence of temperature and adsorbed dose to the gas formation rate and content of products established. Technical-economical indices of radiation-chemical production of gas from bituminous rocks has been estimated.