

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

**Дадашев М.Н., Филенко Д.Г., Бабаев С.Н., Мурсалов Р.Р., Джафаров Р.Ф.**

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина*

*jnus@mail.ru, denfile@yandex.ru, viost@list.ru, sicovich95.ru@mail.ru, dag1649@yandex.ru*

*Аннотация: Исследован процесс сверхкритической экстракции органического вещества из сланцев в широком диапазоне параметров состояния. Получены зависимости выхода жидких продуктов от температуры при давлениях 3 - 20 МПа. Значительное влияние на общую степень конверсии органического вещества и выход жидких продуктов оказывает давление процесса.*

**Ключевые слова:** критическая точка, сверхкритический флюид, термодинамические параметры, экстракция, горючие сланцы, органическое вещество

## Введение

Интенсивное потребление нефти и газа при их ограниченных ресурсах обуславливают расширение масштабов использования твердых горючих ископаемых [1]. По запасам горючих сланцев Россия занимает одно из первых мест в мире. Вместе с тем, существующие технологии переработки горючих сланцев малоэффективны, характеризуются низкой степенью конверсии органического вещества в жидкие продукты, что обуславливает поиск новых, высокоэффективных методов их переработки [2].

К числу таких перспективных направлений можно отнести сверхкритическую флюидную технологию. За счёт уникальных свойств растворителей при сверхкритических условиях можно регулировать и интенсифицировать процесс растворения органических соединений, находящихся в порах твердых горючих ископаемых [3].

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей превращения органического вещества горючих сланцев различных типов на основе сверхкритической флюидной технологии.

## 1 Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили на установке кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, которая позволяет исследовать и моделировать процессы извлечения углеводородного сырья из различных твердых и квазитвердых пористых сред в широком диапазоне параметров состояния, включая и критическую область.

Объектами исследований являлись образцы горючих сланцев Ленинградского, Самарского, Дмитриевского и Кашпирского месторождений.

Исследования проводили в диапазоне температур 100 - 550 °С и давлений 3 - 20 МПа.

В качестве растворителя в работе использован бензол как относительно термически стабильное и химически инертное вещество, что позволяет обеспечивать протекание процесса сверхкритической флюидной экстракции при минимальном химическом взаимодействии растворителя и исследуемого образца. Кроме того, бензол обладает тем преимуществом, что у него относительно низкие критические параметры ( $T_{кр} = 290$  °С,  $P_{кр} = 4,92$  МПа,  $\rho_{кр} = 0,300$  г/см<sup>3</sup>).

## 2 Обсуждение результатов

В соответствии с полученными результатами (рис. 1 - 3), с увеличением давления уменьшается количество газообразных и легкокипящих веществ, при этом общая степень конверсии и суммарный выход жидких продуктов увеличиваются. Наибольшее увеличение общей степени конверсии получено для Дмитриевского горючего сланца (от 53 до 82 % в пересчете на органическое вещество), в то время как образцы Самарского, Кашпирского и Ленинградского горючих сланцев не обеспечивают максимального значения конверсии, которая составляет 73, 76 и 48 % соответственно в пересчете на органическое вещество.

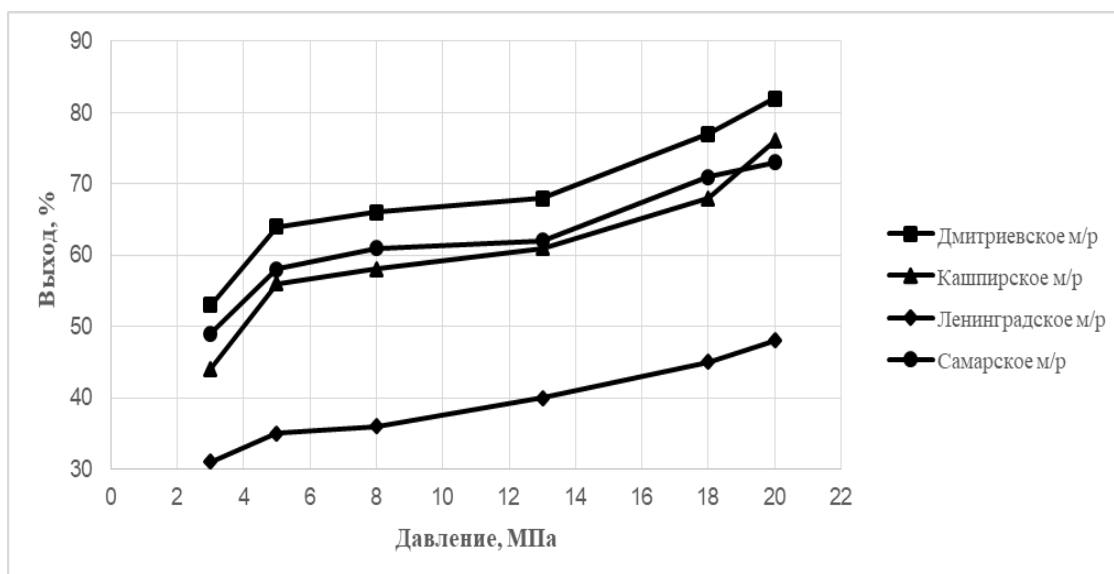


Рис. 1. Графики изменения общей степени конверсии органического вещества от давления процесса при сверхкритической экстракции горючих сланцев

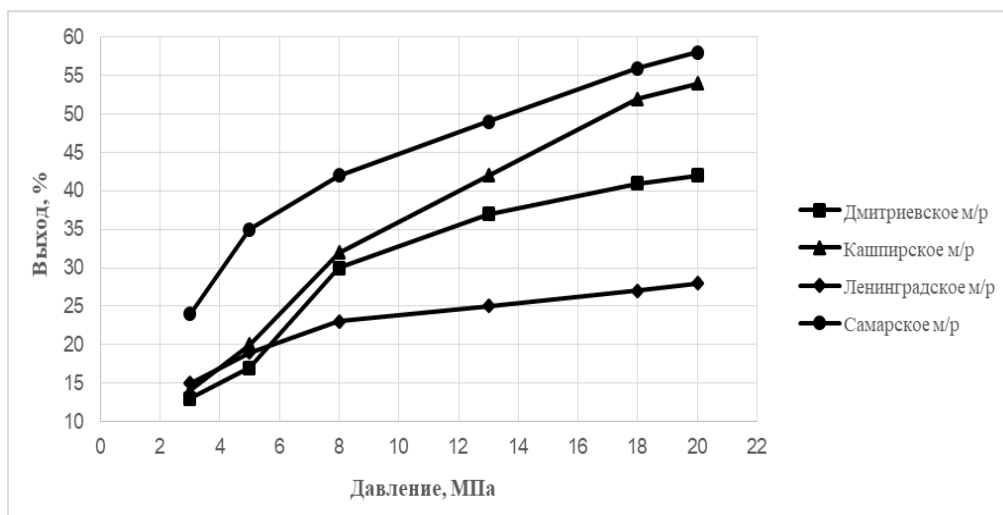


Рис. 2. Графики изменения суммарного выхода жидких продуктов от давления процесса при сверхкритической экстракции горючих сланцев

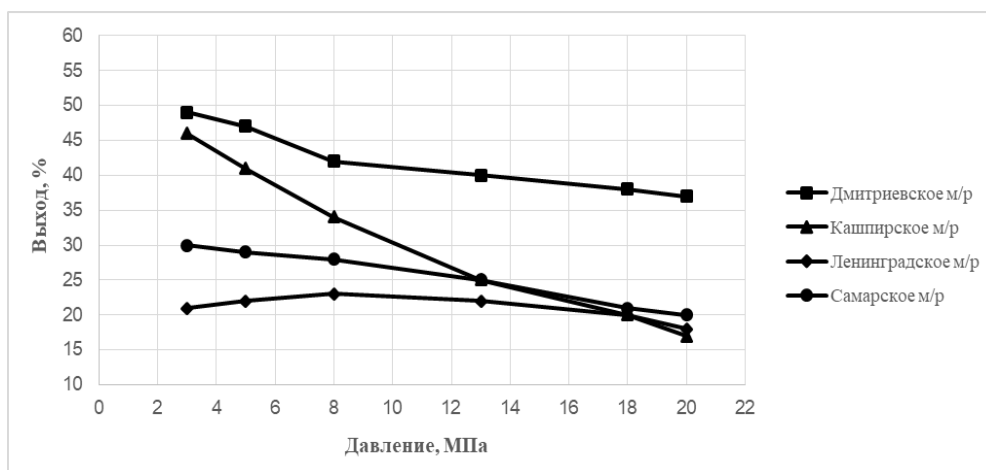


Рис. 3. Графики изменения суммарного выхода газообразных продуктов от давления процесса при сверхкритической экстракции горючих сланцев

На рис. 4-6 приведены графики зависимостей выхода жидких продуктов от температуры в интервале давлений процесса 3 - 20 МПа.

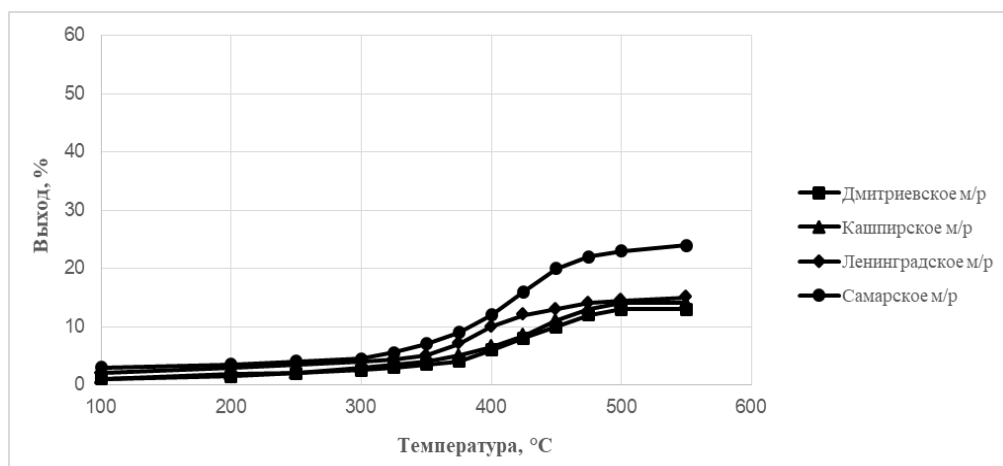


Рис. 4. Графики зависимости выхода жидких продуктов от температуры процесса сверхкритической флюидной экстракции горючих сланцев Дмитриевского, Кашпирского, Ленинградского и Самарского месторождений при давлении процесса 3 МПа

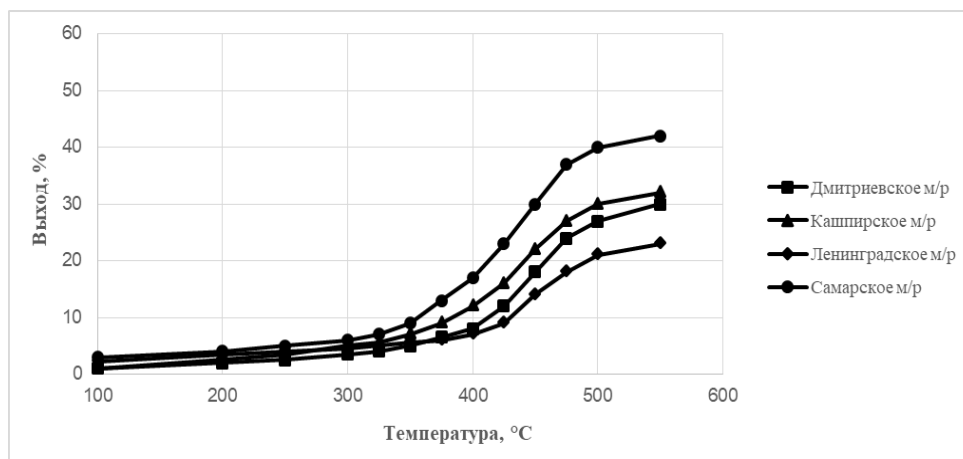


Рис. 5. Графики зависимости выхода жидких продуктов от температуры процесса сверхкритической флюидной экстракции горючих сланцев Дмитриевского, Кашпирского, Ленинградского и Самарского месторождений при давлении процесса 8 МПа

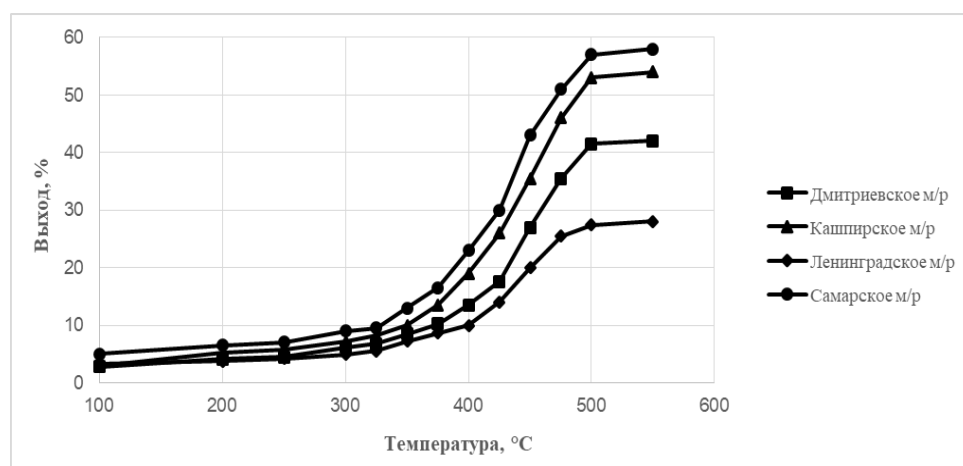


Рис. 6. Графики зависимости выхода жидких продуктов от температуры процесса сверхкритической флюидной экстракции горючих сланцев Дмитриевского, Кашпирского, Ленинградского и Самарского месторождений при давлении процесса 20 МПа

Из анализа графиков 4-6 видно, что кривые имеют идентичный характер, соответствующий неизотермическому процессу. Процесс растворения органического вещества горючих сланцев в исследованном интервале температур можно разделить на несколько стадий. В интервале температур 100 - 250 °C происходит докритическая экстракция, где термическое разложение органического вещества незначительно и происходит преимущественно извлечение бензолрастворимых веществ. В интервале температур 250 - 350 °C, с переходом растворителя в сверхкритическое состояние происходит термическое разложение органического вещества исследуемых образцов. В интервале температур 350 - 450 °C происходит более интенсивное разложение органического вещества, а интервал 450 - 550 °C можно отметить, как завершение процесса растворения органического вещества в исследуемых образцах сланцев, при этом образуется коксовый остаток и выделяется газ.

Как следует из графиков на рис. 1 - 6, при давлении процесса 5 МПа (граница до- и сверхкритической области) суммарный выход жидких продуктов для сланцев не превышает 35 %, что практически соответствует количеству смолы пиролиза образцов исследования в инертной атмосфере. Таким образом, предположительно, растворитель в данных пограничных условиях еще не обладает свойствами сверхкритического флюида, находится в состоянии перегретого пара и по своим физико-химическим свойствам близок к инертному газу. Высокой степенью конверсии органического вещества и максимальным выходом газообразных продуктов при этом обладает образец Дмитриевского горючего сланца – до 64 % и до 47 % соответственно.

С повышением давления процесса с 5 до 8 МПа (переход в сверхкритическую область) выход жидких продуктов увеличивается в 1,2 - 1,8 раза (рис. 2, 5, 6). Степень конверсии органического вещества всех исследуемых образцов сланцев повышается на 3 - 5 %. Наблюдаемое увеличение

общей степени конверсии органического вещества исследуемых образцов сланцев и выхода жидких продуктов с ростом давления могут быть объяснены высокой растворимостью первичных продуктов термодеструкции в сверхкритическом флюиде и быстрым их удалением из пористой структуры образца, что существенно снижает вклад вторичных процессов газо- и коксообразования. В этой связи, можно предположить, что относительно низкая степень конверсии органического вещества при давлении 5 МПа обусловлена низкой растворимостью первичных продуктов термодеструкции в данных условиях, их вторичным разложением в газообразные, жидкие и твердые продукты.

Увеличение доли нерастворимого углеродного остатка сопровождается снижением экспериментально наблюдаемой конверсии органического вещества в жидкие продукты. По мере увеличения давления все большая часть первичных продуктов термодеструкции удаляется из реакционной зоны в виде раствора, в связи с чем вероятность протекания вторичных реакций образования из них нерастворимого углеродного остатка снижается и, соответственно, степень конверсии возрастает [4].

Таким образом, с помощью варьирования давления при сверхкритической флюидной экстракции можно управлять соотношением процессов деструкции и синтеза, что определяет, в конечном счете, результаты любого термохимического процесса переработки твердых горючих ископаемых.

### **Заключение**

В результате проведенных исследований установлено, что значительное влияние на общую степень конверсии органического вещества из твердых горючих сланцев и выход жидких продуктов оказывает давление процесса. С увеличением давления возрастает глубина проникновения и растворяющая способность растворителя (бензола) в сверхкритическом состоянии, что способствует более полному извлечению из пористой структуры образцов твердых горючих сланцев целевых компонентов органического вещества.

Таким образом, можно сказать, что варьированием термодинамических параметров процесса сверхкритической флюидной экстракции можно повысить степень конверсии органического вещества и выход целевых продуктов из твердых горючих ископаемых.

### **Литература**

1. *Стрижакова Ю.А., Липидус А.Л.* Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии // Вестник РАН. 2004. Т. 74. №9. С. 823–829.
2. *Дадашев М.Н., Кобелев К.В., Винокуров В.А., Филенко Д.Г., Магомедов З.Б., Джафаров Р.Ф., Мурсалов Р.Р.* Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в различных отраслях промышленности // Мониторинг. Наука и технологии. 2017. №1. С. 74–83.
3. *Патраков Ю.Ф., Павлуша Е.С., Федорова Н.И., Стрижакова Ю.А.* Термическое растворение Кашпирского сланца бензолом под давлением при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. 2008. № 1. С. 14–18.
4. *Федорова Н.И., Павлуша Е.С.* Термогравиметрическое исследование керогена горючего сланца и богхеда Оленёкского района Ленского бассейна // Вестник КузГТУ. 2009. № 2. С. 178-181.