

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физики прочности и материаловедения»
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

МАСЛОВ Алексей Леонидович

Моделирование подземной газификации сланцев

01.04.17 Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Князева Анна Георгиевна

Томск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. СЛАНЦЫ И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	11
1.1. Химические свойства и механизмы деструкции сланцев.....	11
1.2. Теплофизические свойства сланцев.....	22
1.3. Электрофизические свойства сланцев.....	25
1.4. Промышленные способы извлечения сланцевого газа.....	27
2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НАГРЕВА СЛАНЦЕВ.....	32
2.1. Постановка двумерной задачи (задача 1)	32
2.2. Алгоритм численного решения.....	36
2.3. Результаты численного моделирования.....	39
2.4. Трехмерная модель (задача 2)	42
2.5. Результаты численного моделирования.....	44
2.6. Выводы.....	46
3. НАГРЕВ ПЛАСТИНЫ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА.....	48
3.1. Постановка задачи (задача 3)	48
3.2. Алгоритм численного решения.....	49
3.3. Результаты численного моделирования.....	51
3.4. Выводы.....	55
4. ДВУХТЕМПЕРАТУРНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАНЦЕВОГО ПЛАСТА.....	56
4.1. Постановка задачи (задача 4)	56
4.1.1. Уравнения для твердой фазы.....	57
4.1.2. Уравнения для газовой фазы.....	58
4.2. Алгоритм численного решения.....	60
4.3. Результаты численного исследования.....	65
4.3.1. Нагрев без учета концентрационного расширения и тепловыделения	

от химических реакций.....	65
4.3.2. Роль концентрационного расширения.....	75
4.3.3. Роль тепловых эффектов химических реакций.....	78
4.4. Выводы.....	87
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	87
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	89
Список литературы.....	92
Приложение 1. Список публикаций автора по тематике диссертации.....	100

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. О мировых запасах традиционных энергоносителей в литературе имеются различные сведения. Так или иначе, растущие энергетические потребности предполагают поиск альтернативных источников энергии.

К последним можно отнести как возобновляемые источники энергии: геотермальные, энергию Солнца, ветра, приливов и т.д.; так и невозобновляемые энергоносители: торф, природные битумы, горючие сланцы. Горючие сланцы – слоистые горные породы осадочного происхождения, содержащие до 75% органического вещества (ОВ) сапропелитовой природы. При нагреве горючих сланцев ОВ разлагается с образованием смол, близких по составу к нефти, и газов, главным образом, метана.

Как оказалось, непосредственное сжигание сланцев в промышленных масштабах связано с целым рядом трудностей, вызванных, в основном, их высокой зольностью (порой, превышающей 85%). Более перспективным представляется использование в качестве энергоносителя не непосредственно самих сланцев, а горючих продуктов термического разложения их ОВ [1, 2].

Методы получения таких продуктов можно разделить на две группы: поверхностные (surface retorting, наружный ретортинг) и внутрипластовые (in-situ).

В подземных методах переработки (in-situ) нагреваются непосредственно сами сланцевые пласты. Нагрев может осуществляться погруженными электрическими нагревателями, горячим газом и т.д. Добыча продуктов осуществляется через специальные добывающие скважины.

Такие методы позволяют получать нужные продукты не прибегая к энергозатратным и дорогостоящим операциям измельчения и подъема породы на поверхность. В то же время, внутрипластовая переработка сланцев сопряжена с рядом сложностей. Так, процесс может перейти в

неконтролируемый режим, образующиеся полезные продукты при сильном нагреве разлагаются. Важно исследовать закономерности процессов термического разложения горючих сланцев, оценить влияние различных параметров, выделить характерные стадии и режимы.

Так как натурные испытания в случае подземной переработки дороги, а экспериментальное исследование процессов, проходящих в толще пласта, затруднительно, важную роль в их изучении имеет математическое моделирование.

Степень разработанности темы исследования

Существует большое количество работ, посвященных моделированию процессов термического разложения сланцев. В большей части из них задача рассматривается исключительно в рамках химической кинетики.

Так, Браун и Ротман [3] моделировали кинетику разложения керогена двумя последовательными реакциями. Ших и Сон [4] предложили свою схему из трех реакций. Кроме того, Ших и Сон включили в модель разложение минеральной части сланца и учли тепловые эффекты реакций. Браун [5] предложил большую и обстоятельную модель, включающую целый ряд реакций: разложение керогена в ряде параллельных реакций с образованием жидких и газообразных продуктов и битума, разложение минеральной части сланца и жидких продуктов, образование водорода, реакции горения органических соединений и т.д. Подробно учтены тепловые эффекты реакций и испарение содержащийся в сланце воды. Скала с соавторами описал [6, 7] несколько моделей с разным количеством реакций: простую одностадийную модель разложения керогена вида «реагент – продукты»; модель, включающую две последовательные реакции; наконец, многостадийную модель с шестью последовательными и параллельными реакциями. Никакие тепловые эффекты реакций они не учитывали.

Существует еще ряд менее цитируемых работ, в основном, использующих различные модификации перечисленных подходов. Распределение температуры в значительной части работ считается заданным.

В меньшем числе исследований значения температуры находятся из уравнения теплопроводности, обычно учитывающем различные симметрии. Некоторые авторы учитывают движение образующихся газообразных продуктов например, на основе закона Дарси и в одномерной постановке.

Разные авторы исследовали скорость образования продуктов в зависимости от интенсивности нагрева, различные характерные времена добычи (время до начала интенсивного образования продуктов, время до истощения месторождения и т.д.), различные способы нагрева сланцев как в пласте, так и в реторте и т.д.

Цель работы – построение и численная реализация модели термического разложения горючих сланцев, учитывающей химические превращения и тепловые эффекты химических реакций, способ нагрева, явления тепло- и массопереноса в пласте и различные сопутствующие процессы.

С ее помощью предполагается исследовать разложение сланцев путем их нагрева переменным электромагнитным полем, создаваемым электродами, влияние на процессы разложения различных параметров нагрева (таких как число и расположение электродов, разности потенциалов между ними и т.д.). Кроме того, химический состав сланцев сильно варьирует от одного месторождения к другому. Поэтому актуальна задача исследования влияния различных кинетических параметров сланцев, таких как пористость скелета сланца, вязкость образующихся продуктов, тепловые эффекты реакций.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие **задачи**:

1. Сформулировать математическую модель термического разложения горючих сланцев. Модель должна учитывать движение образующихся продуктов в порах сланцевого скелета, различия в их теплофизических свойствах, явления межфазного тепло- и массообмена, влияние концентрационного расширения.

2. Разработать алгоритмы численной реализации модели и ее частных вариантов.

3. Исследовать влияние на ход процесса разложения варьирования различных параметров, таких как: расстояние между электродами, разность потенциалов между ними, взаимное расположение электродов, пористость сланца, коэффициенты межфазного тепло- и массообмена и др.

4. Проанализировать влияние перечисленных параметров на скорость образования полезного продукта.

5. Выделить различные режимы разложения.

Научная новизна:

1. Впервые сформулирована математическая модель термического разложения горючих сланцев, учитывающая как многофазный характер образующихся продуктов, различие в температуре образующихся фаз, так и движение образующихся продуктов и явление концентрационного расширения.

2. На основе результатов численного моделирования впервые показано, что существуют критические условия перехода процесса подземного разложения сланца в режим теплового взрыва.

Теоретическая и практическая значимость работы

Представленные в работе теоретические исследования могут иметь практическое значение для разработки и оптимизации технологий внутрипластовой переработки сланцев. Модель позволяет сделать выводы о количестве и скорости образования полезных продуктов, о преобладании тех или иных процессов и режиме протекания разложения.

Методология и методы исследования

Численное решение краевых задач осуществлялось методом конечных разностей с применением неявной схемы второго порядка аппроксимации и метода покоординатного расщепления. Конвективные слагаемые были аппроксимированы разностями против потока. Полученные системы

разностных уравнений решались методом прогонки. Численное решение каждой конкретной задачи описано в соответствующем разделе.

На защиту выносятся:

1. Математическая модель термического разложения горючих сланцев, учитывающая стадийность химических реакций в твердой фазе и в пористом пространстве, тепловое и концентрационное расширения продуктов разложения

2. Результаты численного исследования частных вариантов модели, показывающие, что:

а) динамика температуры и концентраций продуктов и реагентов в значительной степени зависит от частоты, разности потенциалов, расстояния между электродами;

б) средняя по площади концентрация полезного продукта при различных условиях разложения немонотонно изменяется во времени благодаря наличию конкурирующих процессов;

в) вид уравнения состояния оказывает существенное влияние на поля скоростей продуктов разложения;

3. Результаты определения формально-кинетических параметров реакций по данным кинетических экспериментов.

4. Результаты, показывающие, что существуют критические условия, разделяющие различные режимы процесса разложения (медленное протекание реакции и тепловой взрыв). Критические условия зависят от скорости нагрева и свойств сланцев, соответствующих различным месторождениям.

Степень достоверности и апробация результатов работы.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных представлений о кинетике процессов термического разложения сланцев, физический обоснованной постановкой задач тепло- и массопереноса, тестированием реализованного численного алгоритма, качественным согласием результатов с экспериментальными данными.

Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных семинарах и конференциях:

1. Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (5–9 сентября 2011 г., Томск)
2. XX Всероссийская школа-конференция молодых ученых и студентов Математическое моделирование в естественных науках (5–8 октября 2011 г., Пермь)
3. 7th International Seminar on Flame Structure (July 11–15, 2011 Novosibirsk)
4. Всероссийская конференция «XXXI Сибирский теплофизический семинар» (17–19 ноября 2014 г, Новосибирск)
5. Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (21–25 сентября 2015 г., Томск)
6. XIV Всероссийский семинар «Динамика Многофазных Сред» (2–5 ноября 2015 г., Новосибирск).
7. IX Всероссийская конференция с международным участием Горение топлива: теория, эксперимент, приложения (16–18 ноября 2015 г., Новосибирск)
8. Всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики (21–25 сентября 2016 г., Томск)
9. Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (19–23 сентября 2016 г., Томск)
10. Всероссийская школа-конференция «Химия и физика горения и дисперсных систем» (19–20 сентября 2016 г., Новосибирск)
11. Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодых ученых XXXIII Сибирский теплофизический семинар (6–8 июня 2017 г., Новосибирск)

Публикации. Основные результаты диссертации представлены в трудах вышеперечисленных конференций, а также в журналах. По теме диссертации опубликовано 14 печатных научных работ, в том числе 2 статьи в российских рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендуемых ВАК РФ, 4 – в изданиях, индексируемых в библиографической базе данных Scopus, 6 – в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций.

Личный вклад соискателя. Вклад автора состоит в совместной с научным руководителем постановке задач диссертационного исследования, проведения анализа результатов исследований, их обсуждении, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей, написании и отладке программ, осуществляющих численное решение поставленных задач.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка литературы из 83 наименований, содержит 67 рисунков, 13 таблиц. Общий объем диссертации 102 страницы. Работа выполнена в лаборатории компьютерного конструирования материалов Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук и на кафедре физики высоких технологий в машиностроении Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Список работ автора по тематике диссертационной работы приведен в Приложении 1.

1. СЛАНЦЫ И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

1.1. Химические свойства и механизмы деструкции сланцев

Определение термина «горючие сланцы» эволюционировало на протяжении длительного времени в соответствии со степенью интереса к вопросу. История уточнения этого понятия изложена, например в [8].

А. Я. Аарна и К. Э. Уров [8] предложили следующее определение: «Горючие сланцы – это осадочная порода, содержащая органическое вещество, выход смолы полукоксования из которого составляет не менее 25%, а растворимость в бензоле при температуре кипения последнего не превышает 10%».

Зеленин дает следующее определение [7] «Горючий сланец – комплексное органоминеральное энергохимическое полезное ископаемое керогенового типа каустобиолитов, осадочного образования в морских озерных, дельтовых или речных условиях, твердое, горючее, содержащее кероген сапропелевого, сапропелево–гумусового или гумусово–сапропелевого состава (10–60%), равномерно распределенный в минеральной массе силикатного, алюмосиликатного или карбонатного состава, при термической переработке образует смолу, газ и зольный остаток (полукокс)».

ОВ сланцев имеет сапропелевое происхождение. Основным исходным веществом, были, по–видимому, остатки водорослей, претерпевавших на протяжении длительного времени ряд превращений, как в аэробных, так и анаэробных условиях.

Долгое время ОВ сланцев по предложению химика А. Крум Брауна называли керогеном (греч. «керос» – воск, «геннао» – рождающий). Позднее [9] так стали называть только ту долю органического вещества, которая нерастворима в большинстве органических растворителей (растворимую часть в таких случаях называют битумоидом). Отметим, что содержание керогена в сланцах существенно больше содержания битумоида (содержание последнего обычно не превышает единиц процентов).

Минеральная часть горючего сланца преимущественно представлена минералами группы кремнезема, карбонатов, глинистых образований (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики минеральной части горючих сланцев некоторых месторождений (по [7, 9])

Месторождение	Зольность A ^d , %	Содержание компонентов в золе, %							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Эстонское	50.5	30.5	9.5	7.0	45.7	4.0	5.5	0.5	2.5
Ленинградское	54.2	28.9	8.6	5.2	50.4	2.5	4.2	0.5	3.4
Кашпирское	68.5	44.0	11.0	9.5	28.5	1.8	17.5	2.2	2.5

Кероген образован сложными высокомолекулярными органическими соединениями самой различной молярной массы. Основными элементами, составляющими кероген, являются углерод, водород, кислород, азот и сера, иногда железо, суммарно составляющие более 90% от его массы [8], таблица 2.

Таблица 2 – Элементарный состав сланцевого керогена месторождений Грин Ривер и Нью Олбани (по [9])

Компоненты, массовая доля, %	Месторождение		
	Грин Ривер	Нью Олбани	Эстонские сланцы
Углерод	80.5	82.0	77.45
Водород	10.3	7.4	9.7
Азот	2.4	2.3	0.33
Сера	1.0	2.0	1.76
Кислород	5.8	6.3	10.01
Хлор	–	–	0.75
Атомное отношение, Н/С	1.54	1.08	–

Кероген не имеет упорядоченной структуры, кроме того, состав его сильно меняется в зависимости от месторождения, поэтому описание его химического формулы затруднительно. Несмотря на сложность построения

химической модели керогена, предпринимались многочисленные попытки такого моделирования [10].

Элементарный состав сланцев имеет свои особенности, так, содержание водорода в них заметно выше, чем в углях (рисунок 1.1). Химический состав ОВ горючих сланцев достаточно сильно зависит от месторождения (таблица 3).

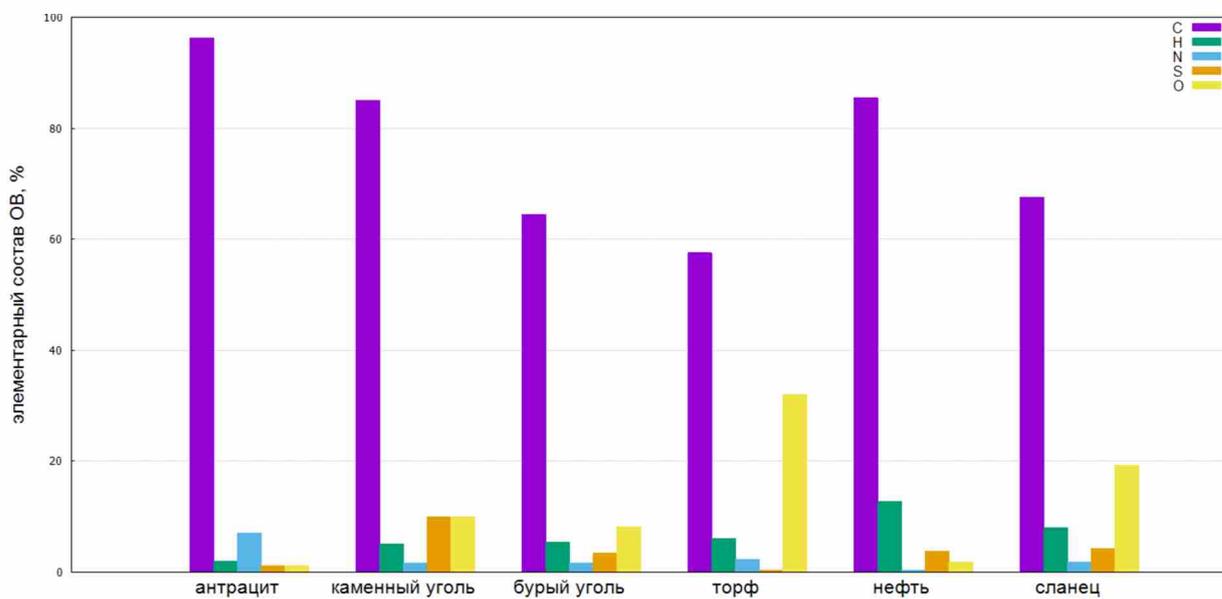


Рисунок 1.1 – Усредненный элементарный состав ОВ некоторых горючих ископаемых (по [7])

В [11] методами хроматографии были получены следующие данные по составу сланцев (в массовых долях): N_2 – 0.9%, C – 73.6%, S – 1.7%, H_2 – 10.4%, O_2 – 13.4%.

Теплота сгорания сланцев (как и горючих ископаемых вообще), в основном, определяется содержанием углерода, которого в сланцах от 55 до 85%. Массовая доля водорода на порядок меньше, однако, из-за высокой удельной теплоты сгорания (120.5 МДж/кг для водорода и 34.1 МДж/кг для углерода), ее значение все равно заметно сказывается на энергетических свойствах сланцев. Кислорода в ОВ сланцев от 5 до 30%, азота 0.5-5%. И кислород, и азот снижают удельную теплоту сгорания сланца, и относятся к так называемым балластным компонентам. Отметим, что азот при высоких температурах может образовывать с кислородом токсичные оксиды NO_x [1].

Таблица 3 – Элементарный состав ОВ горючих сланцев некоторых месторождений, % (по [9])

Месторождение	С	Н	N	S	О	Атомное с-ие Н:С
Прибалтийское	76-77	9.4-9.9	0.2-0.5	1.2-2.0	9.5-12.0	1.5
Волжское	62-65	7.5-7.7	0.7-1.0	8.7-9.8	17-21	1.4-1.5
Болтышское	62-72	9-10	1.2-2.3	1-2	15-21	1.6-1.8
Кендерлыкское	74-78	7.4-9.9	1.9-2.1	10.4-16.8		1.2-1.5
Грин-Ривер, США	80.5	10.3	2.4	1.0	5.8	1.5
Лотианы, Великобритания	78.7	8.3	2.9	0.8	9.3	1.3
Нерке, Швеция	69.5	7.7	0.4	6.0	16.4	1.3

Сера имеет относительно низкую удельную теплоту сгорания (9.3 МДж/кг), ее массовая доля в ОВ сланцев невелика (0.6-11%), поэтому ее влияние на тепловыделение при сгорании сланцев незначительно. Сера так же может образовывать различные токсичные соединения.

Некоторые данные по теплотам сгорания сланцев приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Теплоты сгорания некоторых сланцев (по [7])

Содержание в сланце, %		Теплота сгорания ОВ, ΔH_c кДж/кг
углерода	водорода	
<60	<7.3	24300–26400
60-65	7.3-7.8	26400-28500
65-70	7.8-8.3	28500-31400
70-75	8.3-8.9	31400-35600
75-80	8.9-9.3	35600-37500

Термическое разложение сланцев изучалось рядом исследователей с использованием методов термогравиметрии, дифференциального термического анализа, бомбовой калориметрии и т.д.

Это сложный многостадийный процесс, сопровождающийся выделением разнообразных газов, таких как сероводород, метан, окись углерода, образованием смолы и зольного остатка.

Эксперименты показывают [12], что образующийся газ большей частью образован насыщенными и ненасыщенными углеводородами, C_2H_4 , CO_2 , CO , H_2S и может быть рассмотрен как топливо с теплотой сгорания около 33 МДж/м^3 . Ссылки на некоторые экспериментальные исследования разложения сланцев собраны в таблице 5.

Чтобы изучить процесс трансформации структуры органического вещества сланца в результате термического воздействия, в Институте физико-органической химии и углехимии АН УССР была проведена термическая обработка концентрата горючего сланца (т.н. кероген-70) Ленинградского месторождения [14]. При нагревании до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, согласно данным рентгеноструктурного анализа молекулярная структура керогена существенно не изменялась. Начиная с $200 \text{ }^\circ\text{C}$ упорядоченность структуры органического вещества стала снижается.

Таблица 5 – Экспериментальные методы исследования разложения сланцев

Авторы исследований	Тип реактора	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$	Температурный режим
Ших, Сон [4]	С псевдооживленным слоем	360-500	неизотермический
Стаут [15]	Цилиндрический реактор		
Кэмпбелл [16]	цилиндрический реактор и TGA	300-475	изотермический и неизотермический
Кэмпбелл [17]	цилиндрический реактор	300-600	неизотермический
Бернхем [18]	полуоткрытый цилиндрический реактор	300-500	неизотермический

Продолжение таблицы 5

Воллман [19]	реактор с псевдооживленным слоем	425-540	изотермический
Бернхем [20]	реактор с псевдооживленным слоем	480-540	изотермический
Фреунд [21]	проточный кварцевый реактор	210-390	изотермический
Бернхем [22]	установка Pyromat II	300-550	неизотермический
Бернхем [23]	проточный кварцевый реактор, установка Pyromat	350-510	неизотермический и изотермический
Тегелар [24]	установка Pyromat II	300-550	неизотермический
Бернхем [25]	цилиндрический реактор	300-480	неизотермический
Леван [26]	водный пиролиз и Rock-Eval	250-500	неизотермический и изотермический
Хиллер [27]	TGA	300-500	неизотермический
Петерс [28]	установка Pyromat II и SR Analyzer	300-500	неизотермический
Бунгер [29]	цилиндрический реактор	230-390	неизотермический
Бернхем [30]	полуоткрытый автоклав	300-430	неизотермический
Луйк [31]	автоклав	300-400	изотермический

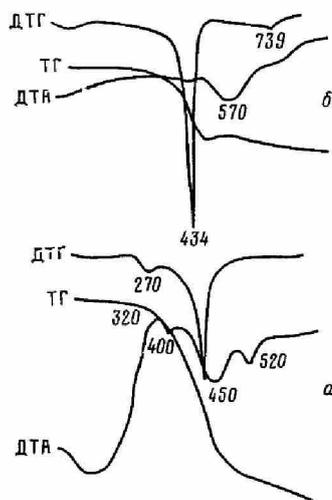


Рисунок 1.2 - Дериватограмма керогена-70 на воздухе (а) и в среде аргона (б)

Характер термического разложения ОВ горючих сланцев существенно зависит от среды, в которой протекает процесс. Это иллюстрирует рисунок 1.2, на котором показаны дериватограммы керогена-70 на воздухе (а) и в инертной среде – аргоне (б).

Тепловая деструкция керогена-70 на воздухе имела два максимума: при 270 °С и 450 °С. Первый максимум связан с низкотемпературным окислением. Вторым

максимум – с выгоранием керогена. Исследования термического разложения горючих сланцев и концентратов ОВ горючих сланцев различных месторождений, проведенные в дериватографе в инертной среде, показали зависимость процессов разложения ОВ от его структуры.

При деструкции сланца в атмосфере аргона удавалось выделить три стадии разложения: предварительный нагрев (до 250 °С); интенсивная деструкция органического вещества (250–520 °С); дококсовывание и разложение минеральных составляющих (520–1000 °С) (см. рисунок 1.3).

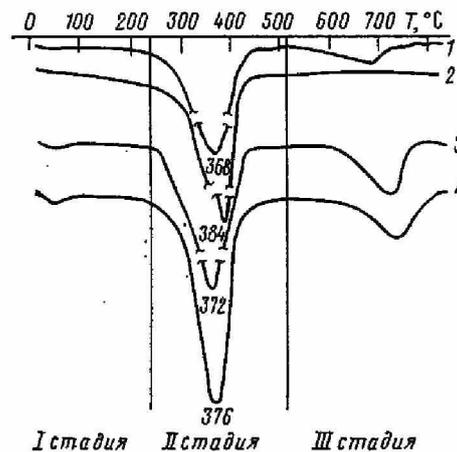


Рисунок 1.3 – Кривые ДТГ горючих сланцев, имеющих преимущественно алифатическую структуру: кривая 1 – кероген-70; кривая 2 – концентрат тульского горючего сланца; кривая 3 – эстонский горючий сланец; кривая 4 – ленинградский горючий сланец

На стадии предварительного нагрева происходило испарение воды, которое заканчивалось при 120 °С, а так же протекали реакции внутримолекулярных перегруппировок. У прибалтийских и тульского сланцев большая часть керогена в интервале температур 120–250 °С ещё не разлагалась. Термостойкость поволжских сланцев (капгаирского и перелюб-благодатовского) и концентратов уртабулакского и карпатского менилитового горючих сланцев, в структуру ОВ которых входят конденсированные системы ароматического характера, ниже: выход летучих веществ в интервале температур 120–250 °С возрастал. Самой низкой из исследованных оказалась термостойкость структуры органического вещества

карпатского менилитового сланца. На стадии интенсивной деструкции органического вещества в интервале 250–520 °С происходило наиболее значительное изменение структуры органического вещества сланцев. Температура наиболее интенсивного разложения изменялась в пределах 344–384 °С и зависела от структуры органического вещества.

Так, для поволжских сланцев оказалась характерна более низкая температура максимума разложения, чем для прибалтийских. Концентраты уртабулакского и карпатского менилитового сланцев обнаружили меньшую температуру максимума разложения, чем концентрат тульского сланца и керогена-70.

Энергия активации процесса разложения органического вещества также определяется типом его структуры. Так, прибалтийские сланцы, характеризующиеся однородной и низкодефектной структурой, имели значение энергии активации $E = 104\text{--}108$ кДж/моль. Поволжские сланцы, структура которых неоднородна и дефектна, характеризуются более низкими значениями энергии активации 47–48 кДж/моль. На дериватограммах некоторых сланцев виден ещё один максимум разложения при температуре 456 °С (кашпирский) и 464 °С (концентрат карпатского менилитового) с энергией активации соответственно 81.9 и 82.9 кДж/моль, которые, вероятно, соответствуют разложению органо-минеральных комплексов органического вещества этих сланцев. Выше 520 °С в сланцах происходили процессы дококсовывания твердого остатка и разложения минеральных компонентов.

Несмотря на существенные различия в составе и свойствах сланцев, можно выделить несколько характерных этапов термического разложения сланцев. В [32] авторы выделяют три основные стадии: до 250 °С – начало выделения окклюдированных газов, 250-520 °С – интенсивная деструкция ОВ, 520-1000 °С – завершение процесса коксования, разложение минеральных веществ. В [33] описаны четыре характерных этапа: 170-180 °С – начало выделения окклюдированных газов, 270-290 °С – выделение пирогенной влаги, 325–350 °С – обильное выделение газа и смолы, 450–

500 °С – завершение процесса полукоксования. И.В. Гринберг [14] приводит следующие данные относительно термического разложения менилитовых сланцев: 100–139 °С – глубокое обезвоживание, выделение основной массы окклюдированных газов; 120–150 °С – начало частичного разложения керогена, появление окрашенной воды; 150–250 °С – начало обильного выделения газов и возрастание объема перегонной (подсмоленной) воды; 250–400 °С – обильное выделение смолы; 400–450 °С – резкое уменьшение выделения газов и жидких продуктов; 450–530 °С – прекращение выделения газов и жидких продуктов; 530–900 °С – зона электротермических реакций и образование пиролизных газов.

Авторы [34] отмечают наличие двух максимумов скорости убыли массы сланца при его нагреве. Первый пик соответствует температуре около 500 °С и общей потере массы около 25%, второй имеет место при температуре около 600–730 °С, соответствующая убыль массы около 10%.

В работе [35] авторы предполагают, что до достижения температуры 200 °С основные потери массы связаны с испарением содержащейся в порах сланца воды. В интервале температур 300–550 °С наблюдается существенная потеря массы, связанная с разложением керогена. В воздухе процесс происходит быстрее, чем в атмосфере азота. Выше 600 °С имеет место окончательная деструкция сланцев.

Подробные экспериментальные исследования термического разложения сланцев (США, Колорадо) проводились Хаббардом и Робинсоном [36]. В их опытах образцы сланцев нагревались до 798 К в бескислородной атмосфере. Первыми продуктами были газ и битумоид, при дальнейшем нагреве битумоид разлагался на конечные продукты: газ, сланцевую нефть (смесь жидких углеводородов) и углеродистый остаток (нерастворимый в бензоле).

Как для низкотемпературного (до 300 °С), так и высокотемпературного (до 500 °С) пиролиза, можно отметить следующие три особенности: 1) разложение керогена имеет место как в вакууме, так и в атмосфере; 2) если

сразу же после образования первичные продукты реакций не будут удалены из зоны нагрева, они подвергнутся вторичному крекингу, полимеризации и окислению или восстановлению; 3) существенны скорость и способ нагревания, возможен так же каталитический эффект минеральных примесей. В [37, 38] авторы выделяют следующие типы реакций при термическом разложении сланца: 1) испарение воды; 2) превращение керогена в битумоид; 3) превращения в битумоиде; 4) разложение битумоида на жидкие, газообразные и другие продукты; 5) испарение жидких продуктов; 6) выгорание связанного углерода; 7) разложение органического и минерального остатка.

Известны разные модели кинетики химических реакций при термическом разложении сланцев. Из-за упоминавшихся сложностей с описанием химической структуры сланцев, в этой ситуации часто используют эффективные схемы реакций.

Простейший подход в данном случае состоит в описании кинетики одной реакцией вида «реагент – продукты». Подобные модели описаны, например в [6, 39]. Несколько более сложный подход состоит в использовании двух параллельных реакций вида «реагент – промежуточный продукт – конечный продукт». Подобные схемы достаточно популярны и неоднократно встречаются в литературе [40, 41]. Так, Такур и Нуталл [38] рассматривали две кинетические модели разложения керогена: простую одностадийную модель вида «реагент–продукты» и схему из двух последовательных реакций первого порядка, с битумоидом в качестве промежуточного продукта. Авторы исследовали кинетику пиролиза горючих сланцев методом термогравиметрического анализа в изотермических и неизотермических условиях в атмосфере азота. Они заключили, что содержание влаги в сланцах составляет около 0.5–0.75% по весу. Разложение керогена завершалось при температурах около 600°C.

В работе [5] описана многостадийная модель разложения сланцев, включающую в себя семь последовательных и параллельных реакций. В [42]

авторы описывают сложную модель разложения органических топлив, которую они применяют, в том числе, для моделирования разложения сланцев. Модель включает в себя до 100 последовательно–параллельных химических реакций. При этом считается, что для части реакций энергия активации имеет гауссовское распределение. Некоторые кинетические схемы, описанные в литературе, представлены в таблице 6. Примерный диапазон энергий активаций в них составляет от 20 до 250 кДж/моль, значения предэкспонента от 1 до 10^{21} с⁻¹.

Таблица 6 – Некоторые схемы реакций термического разложения горючих сланцев, встречающиеся в литературе

Месторождение сланца	Схема реакции	Авторы
Грин Ривер	$Kerogen \xrightarrow{k_1} Bitumen \xrightarrow{k_2} Oil, Gas, Carbone$	[36]
Грин Ривер	$Kerogen \xrightarrow{k_1} Bitumen, Gas, Carbone$ $\xrightarrow{k_2} (Oil, Gas)_{liq}$ $\xrightarrow{k_2} (Oil, Gas)_{vap}$	[37]
Грин Ривер	$Kerogen \xrightarrow{k_1} Ruberoid \xrightarrow{k_2} Bitumen \xrightarrow{k_3} Semioke$ $\downarrow k_4$ Gas $\downarrow k_5$ Oil1 $\downarrow k_6$ Oil2	[43, 38, 43]
Грин Ривер	$Kerogen \xrightarrow{k_1} Ruberoid \xrightarrow{k_2} Bitumen \xrightarrow{k_5} Semioke \xrightarrow{k_7} Coke$ $\downarrow k_4$ Gas $\downarrow k_3$ Oil $\downarrow k_6$ Oil $\downarrow k_8$ Heavy Oil $\downarrow k_9$ Oil $\downarrow k_{10}$ Gas	[44]

При всем разнообразии, фактический во всех моделях принимается, что сланец при нагреве образует твердые продукты и газ. Большинство авторов считают, что разложение сланцев происходит в несколько этапов и сводится к реакциям первого порядка. Отличия в подходах сводятся к количеству и виду промежуточных продуктов, стадий, параллельных и последовательных реакций. Существует относительно небольшое число работ, в которых утверждается что удовлетворительное объяснение экспериментальных данных требует использования более высоких порядков реакций [45].

1.2. Теплофизические свойства сланцев

Скрынникова с соавторами [46], проведя серию измерений теплоемкостей сланцев с массовой долей ОВ от 6.6 до 63.4% в температурном диапазоне от 0 до 200 °С предложили следующую аппроксимацию

$$C = 0.745 + 0.00578O_m + 0.00167T \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

где O_m – массовая доля ОВ, %; T – температура, °С. Опыты Агроскина и Гончарова [48] интересны тем, что теплоемкость сланца с массовой долей органического вещества 36% ими измерялась в широком температурном диапазоне: от 20 до 900 °С. Результаты показаны на рисунке 1.4.

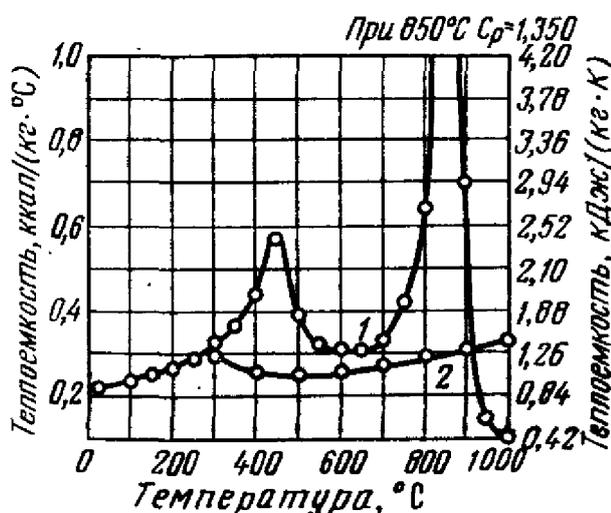


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость теплоемкости сланца (по [47]). 1 – эффективная теплоемкость, 2 – истинная теплоемкость (т.е. теплоемкость после длительной изотермической выдержки при данной температуре)

По данным Агроскина и Гончарова изменение теплоемкости носит немонотонный характер. Наблюдается два максимума: при температуре около 450 °С и 850 °С. Авторы предполагают, что первый связан с наиболее интенсивным разложением керогена, а второй с началом разложения минеральной части сланца. Отметим, что на теплоемкость сланца заметно влияет как доля минеральной части, теплоемкость которой ниже теплоемкости органической части в 1.5–2 раза, так и его влажность [48]. В

работе [48] собраны литературные данные по теплоемкости сланцев. Часть результатов представлена на рисунке 1.5.

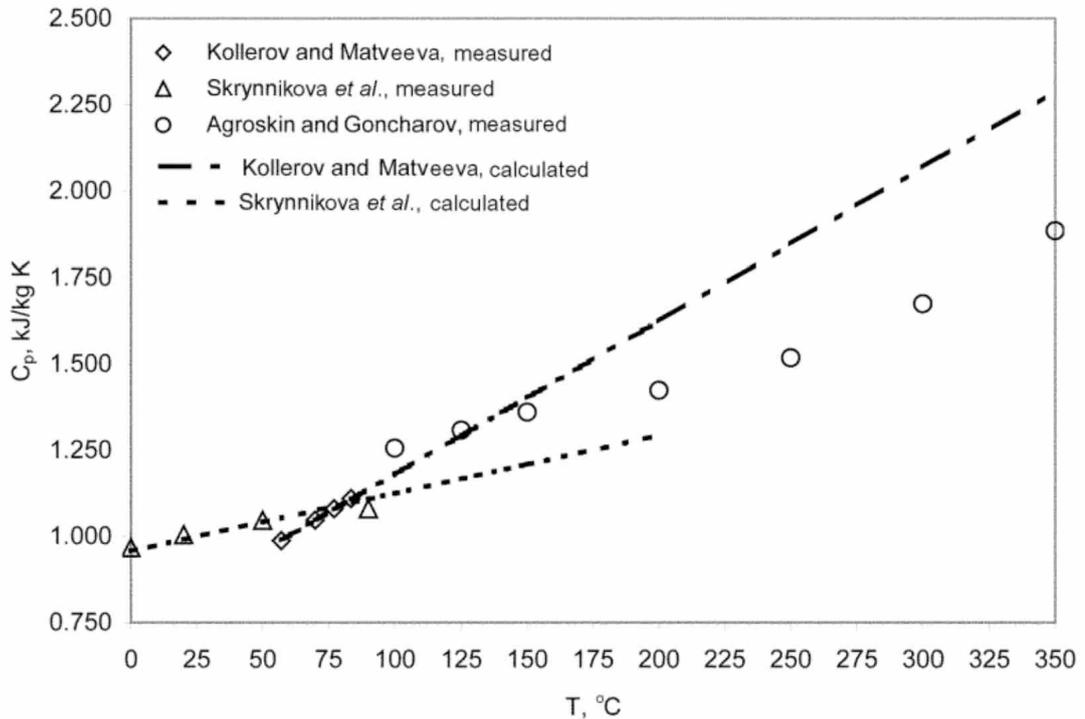


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость теплоемкости прибалтийских сланцев. Символы – измеренные значения, линии – полученные экстраполяцией (по [48])

Относительно тепловых эффектов имеющих место при термическом разложении сланцев информации сравнительно мало. Вообще говоря, должны иметь место тепловые эффекты реакции превращения органического вещества сланцев в газ, жидкие продукты и зольный остаток, и теплота разложения минеральной части. Согласно [4] тепловой эффект разложения керогена эндотермический, и составляет $3.75 \cdot 10^5$ Дж/кг. О наличии экзотермических эффектов есть разные данные. Некоторые авторы считают процесс полностью эндотермическим. В работе [49] авторы наблюдали два эндотермических пика: при 145 °C и 500 °C. После достижения температуры 500 °C процесс становился экзотермическим, максимум выделения тепла приходился на температуру около 800 °C. Известны различные данные о тепло- и температуропроводности сланцев (таблицы 7–9) и аппроксимации для коэффициента теплопроводности сланцев.

Таблица 7 – Теплопроводность сланцев Грин Ривер (по [50])

Диапазон температур	Ориентация (А – параллельно слоям, В – перпендикулярно)	Значения коэффициента теплопроводности
38–593	–	0.69–1.56 (сырой сланец)
		0.26–1.38 (переработанный),
		0.16–1.21 (сожженный)
25–420	А	0.92–1.92
	–	1.00–1.82 (сожженный)
38–205	А	0.30–0.47
	В	0.22–0.28
20–380	А	1.00–1.42 (сырой сланец)
	В	0.25–1.75 (сырой сланец)

Таблица 8 – Значения коэффициента температуропроводности сланцев Грин Ривер (по [50])

Диапазон температур	Тип сланца	Значения коэффициента температуропроводности, $a = \lambda / \rho c$, см ² /с
38–260	Сырой сланец	0.26–0.98
38–482	Переработанный	0.13–0.88
38–593	Сожженный	0.10–0.72
25–350	Сырой	0.10–0.90

Таблица 9 – Теплофизические свойства эстонских сланцев (по [51])

Сланцы	Плотность, кг/м ³	Значения коэффициента теплопроводности, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	Значения коэффициента температуропроводности, 10 ⁻⁸ м ² /с
Углистые	1.76	0.835	46.2
Глинистые	2.43	0.931	38.2
Хлористые	2.69	1.65	49.4

Плотность сланцев согласно [7, 52] от 900 до 2720 кг/м³. Как и иные свойства, плотность сланцев разных месторождений заметно отличается. Например, плотность сланцев из месторождения в Вермонте от 2730 до 3030 кг/м³ [53]. Данные по пористости сланцев и влиянию на нее нагрева приведены, например, в [54]. Проницаемость сланцев меняется в широком диапазоне, 0.0035–3 мД, причем проницаемость вдоль слоев существенно превалирует [55].

1.3. Электрофизические свойства

По сравнению с исследованиями химического состава и теплофизических свойств, электрофизическим свойствам сланцев посвящено сравнительно немного работ. Сделаем несколько вводных замечаний относительно понятий, часто встречающихся в этих работах.

Для описания свойств веществ в переменном электромагнитном поле часто используют понятие комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\omega} = \varepsilon + i\varepsilon'$, где ε_{ω} – комплексная диэлектрическая проницаемость, ε – диэлектрическая проницаемость, i – мнимая единица, $\varepsilon' = \frac{\sigma}{\omega}$ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, σ – удельная электрическая проводимость, ω – угловая частота. Другим часто встречающимся параметром является тангенс угла диэлектрических потерь: $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon / \varepsilon'$ [56].

Очевидно, что удельная электрическая проводимость и мнимая часть диэлектрической проницаемости связаны соотношением $\sigma = \omega\varepsilon'$. Относительной диэлектрической проницаемостью обычно называют безразмерную величину $\varepsilon / \varepsilon_0$, где $\varepsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, – электрическая постоянная.

Существующие исследования показывают, что электрическая проводимость сланцев зависит от температуры, и вероятно, от происходящих в них химических реакций. Некоторые результаты измерений проводимости сланцев для различных температур и частот показаны на рисунке 1.6.

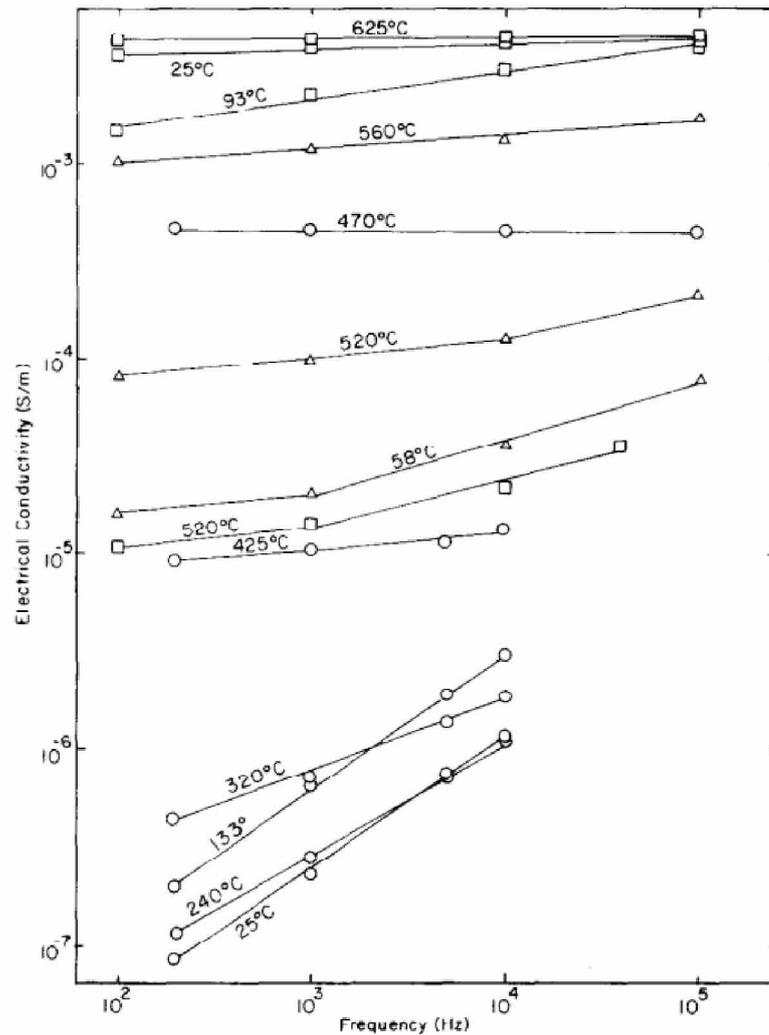


Рисунок 1.6 – Зависимость электрического сопротивления сланца от частоты при различных температурах (по [57])

Диэлектрическая проницаемость горючих сланцев, вообще говоря, так же зависит от температуры и частоты. Существенную роль играет влажность сланцев, что типично для пористых материалов [58]. В ряде работ [57–59] авторы заключают, что чем больше доля ОВ в сланце, тем ниже его диэлектрическая проницаемость. Согласно работам [60,61] при нагреве сланца в диапазоне температур 400–500 °С имеет место быстрое изменение диэлектрических свойств сланца, сопровождающееся активной химической реакцией. Данные для высоких частот собраны в работе [60] (см. таблицу 11).

Таблица 11 – Диэлектрические свойства сланцев при различных частотах (по [60])

Частота	Относительная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon/\varepsilon_0$	Мнимая относительная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon''/\varepsilon_0$	Тангенс диэлектрических потерь, $tg\delta$	Проводимость, См
50-100 Гц	16-150	5	–	–
1 МГц	10	1	–	–
10 МГц	10	1	–	–
45 МГц	4-8	–	–	3.3-14
200 МГц	4-6	0.2-0.6	0-0.1	–

Согласно [62] до при нагреве сланца токами ВЧ на ранних стадиях нагрев происходит преимущественно за счет диэлектрических потерь, а при достижении температур около 100–150 °С преобладает нагрев за счет джоулевого тепла.

1.4. Промышленные способы извлечения сланцевого газа

Месторождения сланцев разрабатываются различными методами. Для добычи залегающих у поверхности пластов пользуются открытым способом. Его основные преимущества – экономичность и более высокая безопасность по сравнению с шахтной добычей. В то же время, он имеет существенные недостатки: сильное разрушение плодородного почвенного слоя, загрязнение воздушной среды, поверхностных и подземных вод.

При подземном способе добычи основные нарушения природной среды сводятся к деформации земной поверхности над зоной выработки и нарушение гидрогеологического режима. Сами сланцы могут

перерабатываться как на поверхности (наружный ретортинг) так и под землёй (внутрипластовый ретортинг) [63] (рисунок 1.7).

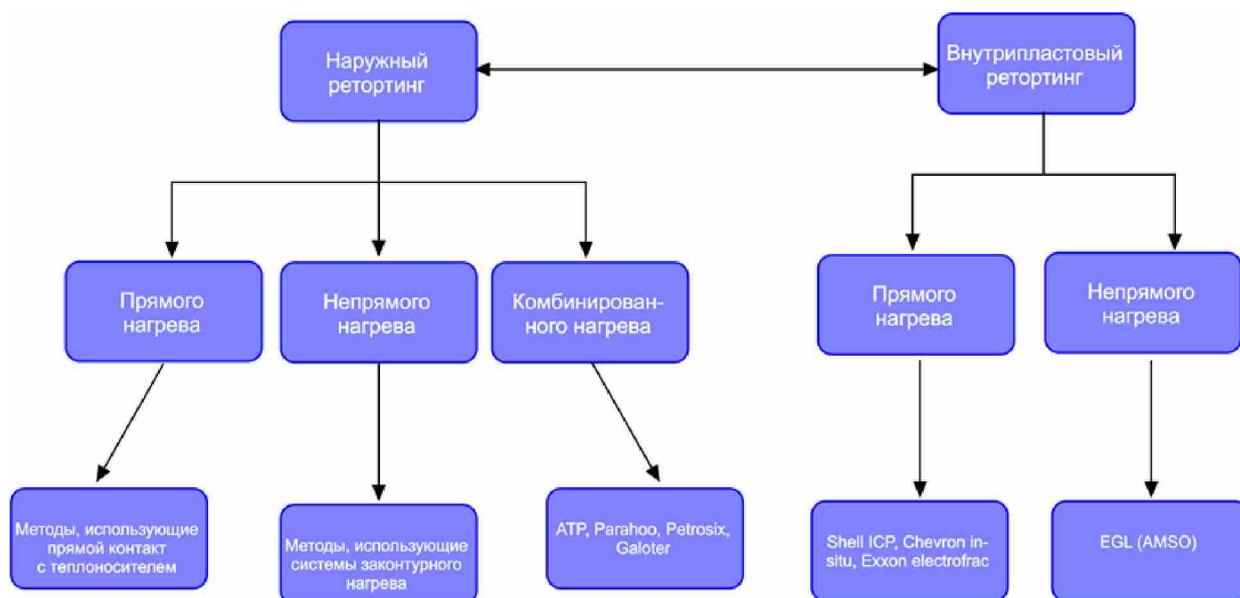


Рисунок 1.7 – Дерево методов переработки сланцев (по [64])

При наружном ретортинге (ex-situ) извлеченный и раздробленный сланец нагревается в специальном реакторе до температур порядка 500 °С. Одна из первых крупных опытных установок для термической переработки сланцев была запущена в 1922 г. в Осташкове [65]. С 1944 по 1956 годы Горным бюро США была проведена серия экспериментов с использованием экспериментальной шахты и опытного завода в Колорадо [66]. В реактор для перегонки в форме вертикальной колоны, загружали измельченный сланец. Порода постепенно опускалась под своей тяжестью и попадала в область горения. Там она нагревалась, и далее удалялась через нижнюю часть реактора. Образующиеся газы частично отводились и охлаждались, частично смешивались с воздухом и подавались обратно. Было испытано несколько модификаций реактора, высота самой большой из которых составляла 3 метра.

Процесс TOSCO II был разработан The Oil Shale Corp. В нем сланец измельчают и нагревают примерно до 480 °С путем перемешивания с раскаленными керамическими шариками диаметром около 1.2 см в вращающемся реакторе. Образующиеся газы отводятся, очищаются в циклонной установке от твердых частиц и конденсируются в холодильнике.

Отработанные сланцы и шарики разделяются в барабанном сепараторе, шарики разогреваются и повторно загружаются обратно в реактор. Отработанный сланец охлаждается водой, спрессовывается и удаляется [67, 68]. Типичный состав основных продуктов, полученных в этом процессе представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Характерный состав газообразных продуктов, полученных в установке TOSCO.

Компонент	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Массовая доля, %	1.50	3.51	33.08	5.16	11.93	8.67	8.43	11.08	5.45

Позднее исследователи стали проявлять интерес к возможности переработки сланцев непосредственно в области их залегания (in-situ). Одна из причин этого состоит в том, что в надземных способах переработки на дробление и подъём сланцев приходится более половины стоимости получаемых продуктов. Кроме того, применение технологий in-situ, видимо, может уменьшить влияние добычи на окружающую среду, в частности, сохранить профиль местности и исключает проблему утилизации твердых отходов. Основные трудности в реализации таких технологий состоят в сложности контролирования процессов в глубине пласта и необходимость бурения большого количества скважин. Кроме того, существует опасность загрязнения подземных вод.

По-видимому, первые эксперименты такого рода были проведены компанией Sinclair Oil and Gas в 1953 году [67]. Хотя испытания оказались успешными лишь частично, исследователи пришли к выводу о возможности такого процесса. В методе, испытанном Equity Oil в сланцевый пласт нагнетали через специальную скважину разогретый до 480 °С природный газ под высоким (около 85 атм.) давлением. Продукты извлекали через четыре добывающие скважины. Dow Chemical Company провели эксперименты по подземной переработке сланцев в Мичигане [67]. В ходе экспериментов две

скважины были расширены взрывом, далее сланцы прогревались с помощью электрического нагревателя мощностью 52 кВт.

В технологии AMS предполагается нагревать сланцевый пласт перегретым паром, пропускаемых через множество погруженных труб. Продукты извлекают через специальные скважины. Exxon Mobil Electofrac – другая технология, в которой в сланцевом пласте создают гидроразрывом трещины которые заполняет электропроводящим флюидом. Нагрев осуществляется электрическим током. Технология испытывается в Колорадо, США [69]. В Chevron in-situ process используется разрыв пласта нагретым природным газом. Проблема загрязнения грунтовых вод решается их откачкой из ряда скважин, пробуриваемых вокруг области добычи. Технологию испытывают в Грин Ривер, США. В технологии Occidental Petroleum Process верхний слой сланца измельчают взрывом и извлекают, формируя своего рода подземную емкость. Затем, в полость воздух и сланец возле стенок полости зажигается (рисунок 1.8).

Лаборатория LETC проводила ряд исследований по переработке сланцев, в том числе, в толще пласта. По их утверждениям, результаты показали что можно создать зону самоподдерживающегося горения в сланце, и использовать ее тепло для получения нужных продуктов.

Компания Shell Oil разработала и запатентовала процесс подземной конверсии горючих сланцев (in-situ conversion process, Shell ICP) [65, 66]. При его использовании область добычи по периметру разбуривается рядом нагнетательных скважин, в которые закачивается хладагент, замораживающий породу по краям до температуры минус 42 °С, образуя «замораживающие стены». Далее бурятся добывающие, нагнетательные и нагревательные скважины. Последние делаются в количестве от 35 до 70 на гектар. В них помещаются электрические нагреватели, прогревающие пласт до 200 °С, а в нагнетательные скважины закачивают лёгкие углеводороды. Начало добычи происходит примерно через 2–4 года. Сам процесс подземной конверсии в целом успешно прошёл испытания в 1997 году. Классификация по способу нагрева некоторых методов переработки представлена в таблице 13

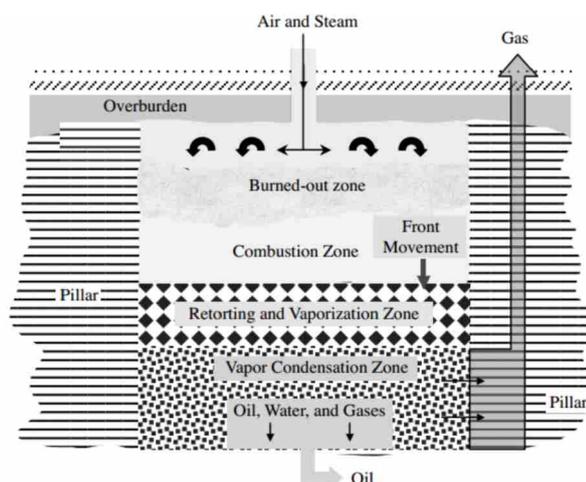


Рисунок 1.8 – Схема метода Occidental Petroleum Process

Таблица 13 – Классификация некоторых методов переработки сланцев по способу нагрева (по [70])

Способ нагрева	Технологии поверхностной переработки	Технологии подземной переработки
Контакт с нагревательным элементом	Pumpherson, Fischer assay, Oil-Tech	Shell ICP (primary method), E.G.L.
Подаваемый извне горячий газ	Union B, Paraho Indirect, Superior Indirect, Petrosix	Chevron
Теплом, выделяемым при горении самого сланца	Union A, Paraho Direct, Superior Direct, Kiviter	Oxy MIS, LLNL RISE, Geokinetics Horizontal, Rio Blanco
Горячие отработанные твердые вещества (сланцевый кокс и т.п.)	Galoter, Lurgi, Chevron STB, LLNL HRS, Shell Spher, ATP, TOSCO II	–
Нагрев жидким реагентом	IGT Hytort, Donor solvent processes	Shell ICP (некоторые варианты метода)
Нагрев микроволновым излучением	–	ITTRI, LLNL

2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НАГРЕВА СЛАНЦЕВ

2.1. Постановка двумерной задачи (задача 1)

В простейшей постановке задача о нагреве сланца сводится к решению уравнения теплопроводности без учета химических реакций.

Учитывая слоистую структуру сланца, можно предположить, что для нахождения температуры в нем достаточно рассмотреть один слой, считая что в остальных слоях поля температур идентичны, а тепловые потоки между ними взаимно компенсируются. Тогда задача будет двумерной (рисунок 2.1).

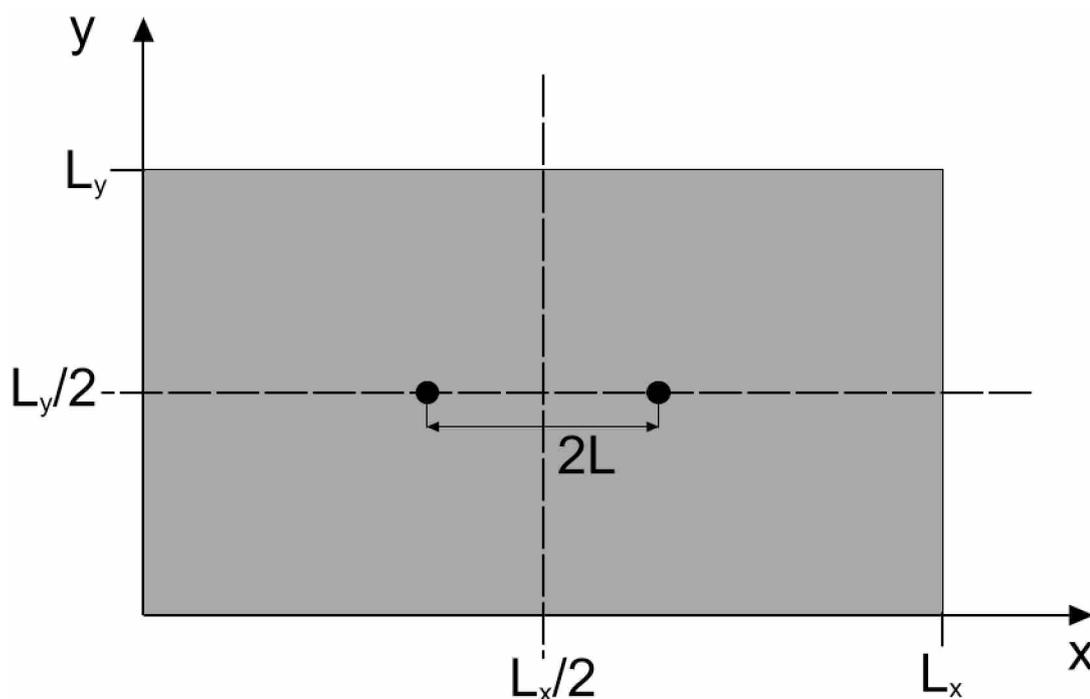


Рисунок 2.1 – Иллюстрации к постановке задачи

Пусть областью решения будет прямоугольник размером $2L_x \times 2L_y$, а нагрев осуществляется при помощи двух электродов, координаты которых заданы, и расстояние между которыми $2L$ много больше их радиусов R (рисунок 2.1). Потери тепла в окружающие слои учтем введением эффективного коэффициента теплоотдачи. В этом случае уравнение теплопроводности имеет вид:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + W \quad (2.1)$$

где c, ρ – теплоемкость и плотность сланца, T – его температура, t – время, λ – коэффициент теплопроводности сланца, $W = W_{el} + q_H$ – суммарный источник тепла.

В случае нагрева диэлектрика переменным электрическим полем источник тепла включает два слагаемых:

$$W_{el} = \sigma E^2 + \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \operatorname{tg} \delta \cdot \Gamma \cdot E^2 \quad (2.2)$$

где $E^2 = E_x^2 + E_y^2$ – квадрат напряженности электрического поля, σ – проводимость, Γ – частота, $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла (коэффициент) диэлектрических потерь, ε – диэлектрическая проницаемость вещества, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Потери тепла в окружающие слои вещества опишем законом

$$q_H = -2\alpha_{in}(T - T_e), \quad (2.3)$$

где α_{in} – коэффициент внутренней теплоотдачи, T_e – температура внешних слоёв вещества.

Чтобы найти электрическое поле, в общем случае требуется решить еще одну задачу. Из уравнения Лапласа

$$\Delta \varphi = 0, \quad (2.4)$$

требуется найти распределение электрического потенциала φ . Условие $R_0/L \ll 1$ позволяет считать заряды точечными и сформулировать граничные условия для уравнения (2.4) следующим образом

$$\varphi = \pm \varphi_0, \quad x = L_x/2 \pm L, \quad y = L_y/2; \quad (2.5a)$$

$\varphi = 0$ – на внешних поверхностях расчетной области:

$$\varphi = 0, \quad x = L_x, \quad y = L_y; \quad \varphi = 0, \quad x = 0; \quad \varphi = 0, \quad y = 0. \quad (2.5b)$$

Тогда

$$E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad E_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}. \quad (2.6)$$

Решение задачи (2.4) – (2.6) с точечными зарядами, очевидно, показывает, что в точках $(L_x/2 \pm L; L_y/2)$, где потенциал задан, $E_x \rightarrow \infty$, $E_y \rightarrow \infty$, что не корректно с физической точки зрения, а является результатом сделанных приближений. В этом случае источник тепла в окрестности электродов целесообразно аппроксимировать подходящей зависимостью так, чтобы энергия, выделившаяся при этом в окрестности электродов, оставалась неизменной. Аналогичный подход используется в задачах теории теплопроводности с фазовыми переходами первого рода, когда рост теплоемкости в точке перехода, описываемый дельта-функцией Дирака, при численных расчетах описывают дельта-образной функцией при условии выполнения интегрального баланса тепла.

Воспользуемся решением задачи о распределении поля в окрестности длинной заряженной оси [71]:

$$E(r) = \frac{\tau}{2\pi\epsilon\epsilon_0 r},$$

где τ – удельный заряд на единицу длины.

Потенциал в этом случае:

$$\varphi = -\frac{\tau}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \ln r + const$$

Постоянную интегрирования можно найти, приняв, что на некотором достаточно большом расстоянии от проводника $\varphi = 0$.

Так как по условию $R_0 \ll L$, то в качестве такого расстояния примем L . Тогда

$$\varphi = -\frac{\tau}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \ln(r/L).$$

Полагая, что потенциал задан, найдем

$$\tau = -\frac{2\pi\epsilon\epsilon_0\varphi}{\ln(r/L)}.$$

Следовательно

$$E(r) = -\frac{\varphi}{r \ln(r/L)}.$$

Очевидно, что $\lim_{r \rightarrow 0} E(r) = \infty$.

На расстоянии R_0 от линейного проводника имеем

$$E(r) = -\frac{\varphi}{R_0 \ln(R_0/L)}.$$

Так как поле быстро убывает при удалении от проводника, то также быстро уменьшается связанный с ним источник тепла, и фактически в окрестности каждой оси будем иметь

$$q = q_0 \delta(r),$$

где $q_0 = \frac{\varphi^2}{R_0^2 \ln^2\left(\frac{L}{R_0}\right)}$.

Но интегральное тепловыделение все же конечно, так как:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(r) dr = 1$$

Такой источник можем аппроксимировать дельта-образной функцией

$$q \sim \frac{1}{s} q_0 \exp\left[-\frac{r^2}{s^2 R_0^2}\right],$$

для которой выполняется такое же интегральное условие (s – параметр сглаживания).

В случае двух электродов имеем

$$q = \frac{1}{s} \frac{\varphi^2}{R_0^2 \ln^2\left(\frac{L}{R_0}\right)} \times \left\{ \exp\left[-\frac{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2}{s^2 R_0^2}\right] + \exp\left[-\frac{(x-x_2)^2 + (y-y_2)^2}{s^2 R_0^2}\right] \right\}, \quad (2.7)$$

где x_1, y_1 и x_2, y_2 – координаты осей электродов в декартовой системе координат. На свободных границах расчетной области (рисунок 2.1) имеем условия теплообмена

$$\begin{aligned} x = L_x : \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial x} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_e^4) + \alpha_T (T - T_e); \\ x = 0 : \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial x} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_e^4) + \alpha_T (T - T_e); \\ y = L_y : \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_e^4) + \alpha_T (T - T_e) \\ y = 0 : \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_e^4) + \alpha_T (T - T_e) \end{aligned} \quad (2.8)$$

где T_e – температура окружающей среды, α_T – коэффициент теплообмена в законе Ньютона–Рихмана, σ_0 – постоянная Стефана–Больцмана, ε_{Π} – степень черноты в законе Стефана–Больцмана.

В начальный момент времени имеем

$$t = 0 : T = T_0. \quad (2.9)$$

В дальнейшем примем $T_0 = T_e$.

Задача теплопроводности будет симметричной. Поэтому для ее решения можно ограничиться четвертью области, изображенной на рисунке 2.1: $x \in [0, L_x / 2], y \in [0, L_y / 2]$. Тогда на осях симметрии будут справедливы условия

$$\begin{aligned} x = L_x / 2 : \frac{\partial T}{\partial x} &= 0; \\ y = L_y / 2 : \frac{\partial T}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.2. Алгоритм численного решения

Задача теплопроводности (2.1), (2.8)–(2.10) была решена методом конечных разностей, с использованием четырехточечной неявной схемы. Такая схема абсолютно устойчива и имеет второй порядок аппроксимации по

пространственным переменным и первый по времени. Для приведения системы разностных уравнений к диагональному виду использовалась схема расщепления [72] в которой значение температуры находится в два шага: на первом учитывается распространение температуры только вдоль оси ox , на втором – вдоль оси oy :

$$c\rho \frac{T_{i,j}^{k+1/2} - T_{i,j}^k}{\Delta t} = \frac{\lambda_{i+1/2,j} T_{i+1,j}^{k+1/2} - 2(\lambda_{i+1/2,j} + \lambda_{i-1/2,j}) T_{i,j}^{k+1/2} + \lambda_{i-1/2,j} T_{i-1,j}^{k+1/2}}{\Delta x^2} + \frac{1}{2} W_{i,j}^k$$

$$c\rho \frac{T_{i,j}^{k+1} - T_{i,j}^{k+1/2}}{\Delta t} = \frac{\lambda_{i,j+1/2} T_{i,j+1}^{k+1} - 2(\lambda_{i,j+1/2} + \lambda_{i,j-1/2}) T_{i,j}^{k+1} + \lambda_{i,j-1/2} T_{i,j-1}^{k+1}}{\Delta y^2} + \frac{1}{2} W_{i,j}^k.$$

Здесь k – номер временного слоя. Для решения полученной системы уравнений использован метод прогонки. При аппроксимации граничных условий, слагаемые, отвечающие за теплообмен по закону Стефана-Больцмана были линеаризированы [73]:

$$\sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_e^4) = \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T - T_e) \left(\overset{\vee}{T} + \overset{\vee}{T}_e \right) \left(\overset{\vee}{T}^2 + \overset{\vee}{T}_e^2 \right),$$

где $\overset{\vee}{T}, \overset{\vee}{T}_e$ - значения температуры с нижнего временного слоя.

Что бы исследовать применимость аппроксимации (2.7) в данной задаче, было осуществлено сравнение распределений квадрата напряженности электрического поля, полученных из уравнения Лапласа (2.4) с граничными условиями (2.5) и из аппроксимации.

Уравнение Лапласа (2.4) решалось с использованием четырехточечной разностной схемы:

$$\frac{\varphi_{i+1,j} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i-1,j}}{\Delta x^2} + \frac{\varphi_{i,j+1} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i,j-1}}{\Delta y^2} = 0 \quad (2.11)$$

Решение разностного уравнения (2.11) с аппроксимацией граничных условий (2.5а), (2.5б) было осуществлено методом простых итераций [74].

Итерационный процесс продолжался до выполнения условия

$$\left| 1 - \varphi_{i,j}^{k+1} / \varphi_{i,j}^k \right| < 10^{-3}, \text{ где } k \text{ – номер итерации.}$$

Значения напряженности электрического поля находились из условия (2.6) путем численного дифференцирования.

Поля потенциала и напряженности электрического поля полученные из численного решения уравнения Лапласа показаны на рисунке 2.2.

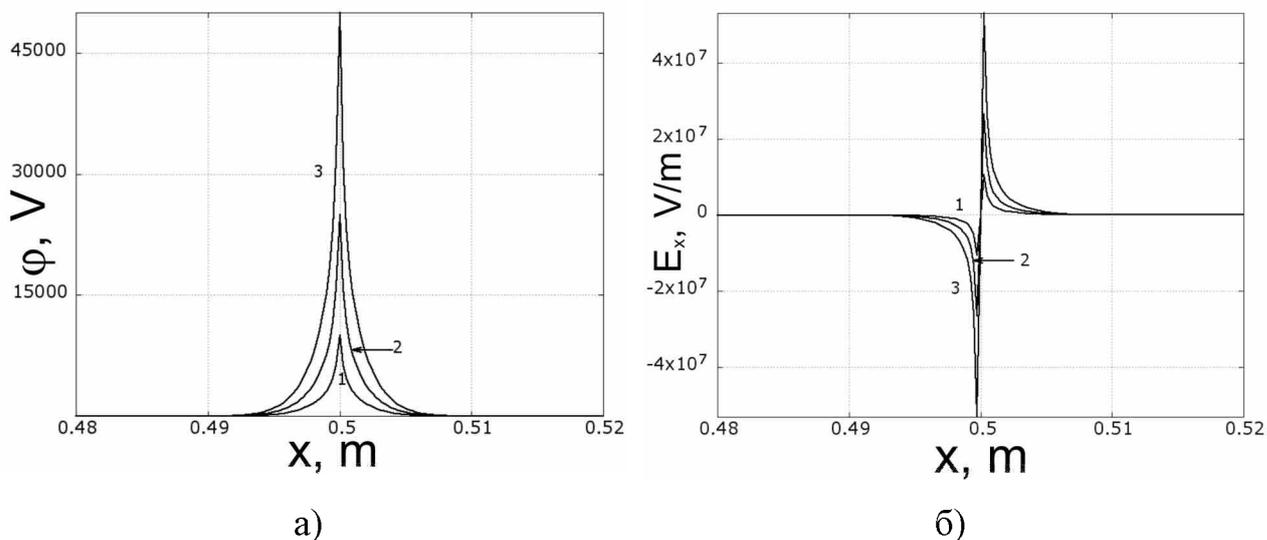


Рисунок 2.2 – Распределение потенциала а) и напряженности электрического поля б) в сечении $y = L_y / 2$ в окрестности электрода.

$$1 - \varphi = 10^4 \text{ В}, 2 - \varphi = 2.5 \cdot 10^4 \text{ В}, 3 - \varphi = 5 \cdot 10^4 \text{ В}$$

Сравнение распределений квадрата напряженности электрического поля E^2 полученного из численного решения и аппроксимации (2.7) показано на рисунке 2.3. Площади прямоугольников в верхних углах пропорциональны площади под графиком распределений.

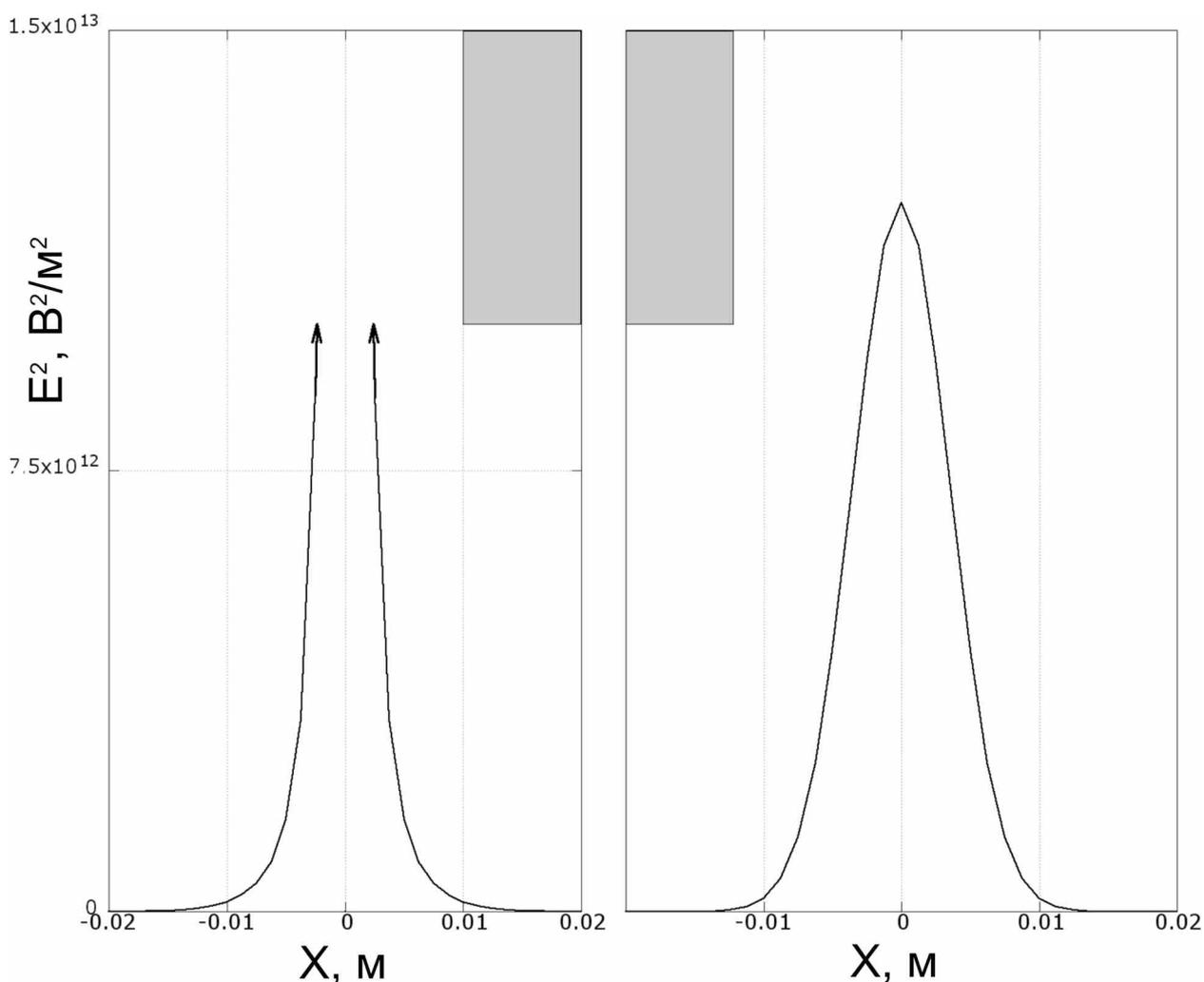


Рисунок 2.3 – Распределение квадрата напряженности электрического поля в сечении электрода. Слева численное решение, справа – аппроксимация (значение параметра сглаживания $s = 0.05$)

Для проведения численных расчетов использовались следующие данные: $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$, $\sigma = 10^{-7} \text{ См}$, $\varepsilon = 1 \text{ Ф/м}$, $\text{tg}\delta = 0.01$, $\alpha_T = 20 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$, $\varepsilon_{II} = 0.9$, $L = 0.1-0.5 \text{ м}$, $\alpha_{in} = 0-50 \text{ Вт}\cdot\text{м}^2\cdot\text{К}^{-1}$ [51, 47, 75]. Были учтены зависимости теплоемкости и коэффициента теплопроводности от температуры.

2.3. Результаты численного моделирования

В процессе численного счета были получены значения температуры области при различных значениях физических параметров. Эволюцию поля температуры показывает рисунок 2.4. Распределения температуры типичны для нагрева инертного вещества: с течением времени температура монотонно

растет, достигая максимального значения вблизи источников тепла. Вдали от электродов вещество остается практически холодным.

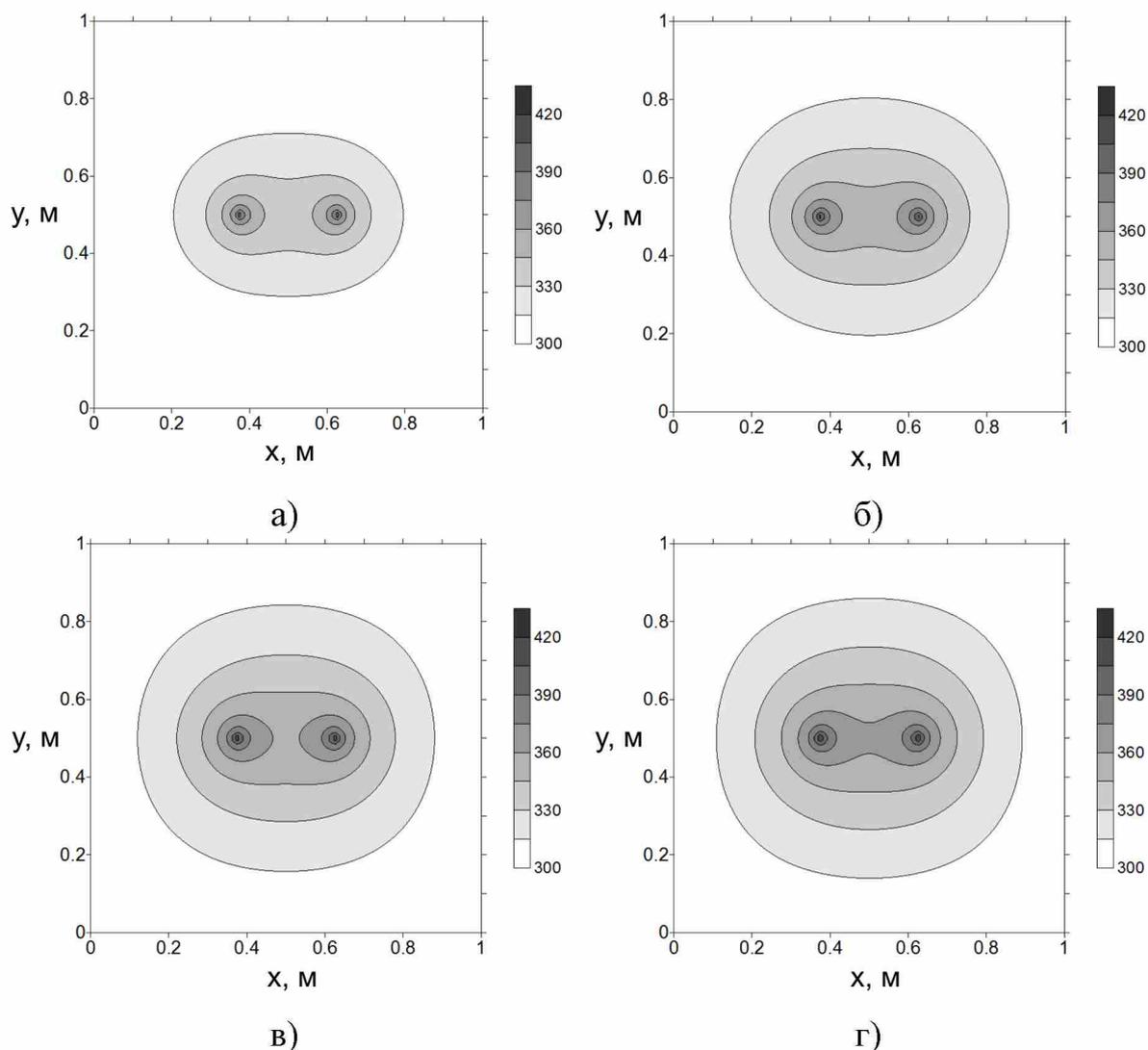


Рисунок 2.4 – Поле температуры. $L = 0.25$ м, $\Gamma = 120$ кГц,
а) – $t = 25 \cdot 10^4$ с, б) – $t = 50 \cdot 10^4$ с, в) – $t = 75 \cdot 10^4$ с, г) – $t = 100 \cdot 10^4$ с

На рисунках 2.5–2.7 показаны распределения температуры и ее значения в окрестности электрода при различных значениях расстояния между электродами и частоты поля. С увеличением частоты поля повышается мощность источника тепла, и, соответственно, быстрее происходит нагрев во всей области. Варьирование расстояния между электродами влияет, главным образом, на скорость нагрева вещества между ними и слабо влияет на температуру вещества, находящегося вне этой области.

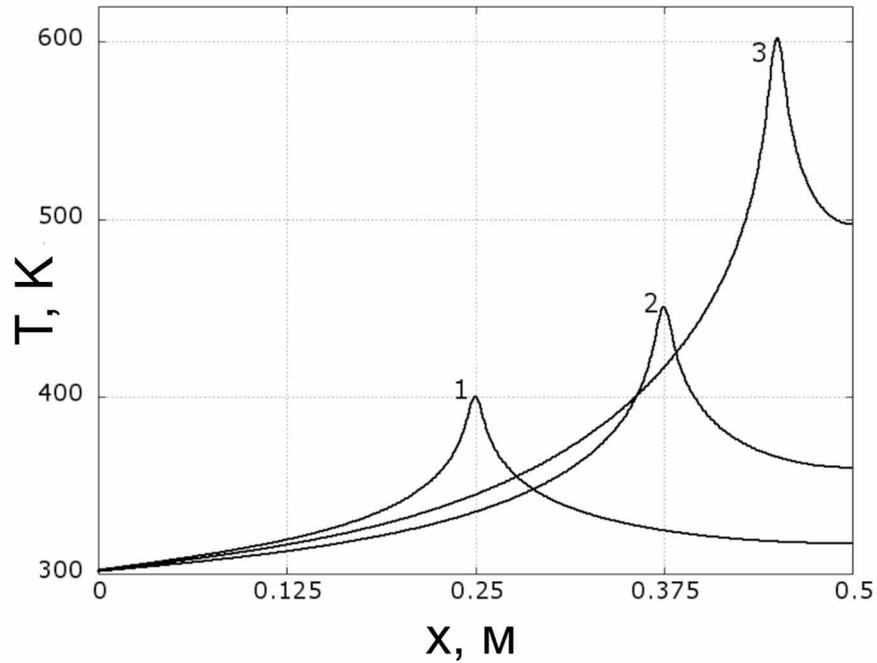
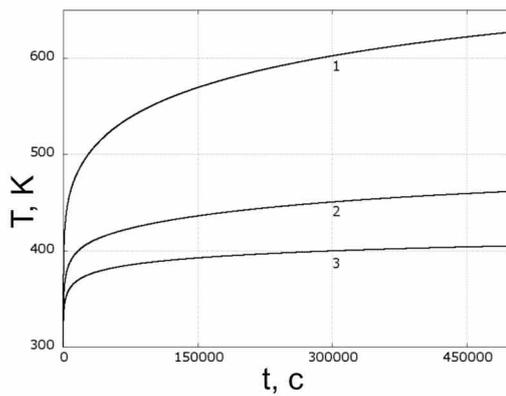
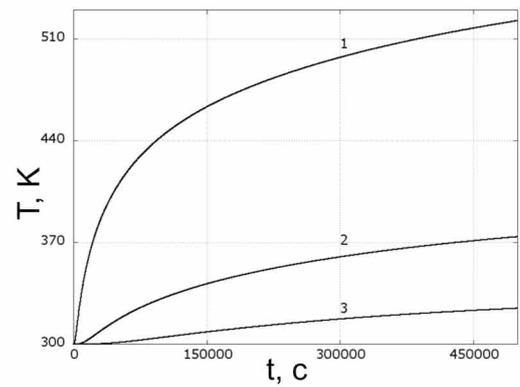


Рисунок 2.5 – Распределения температуры при различных расстояниях между электродами L в сечении $y = L_y / 2$ в момент времени $t = 5 \cdot 10^5$ с,
 1 – $L = 0.5$ м, 2 – $L = 0.25$ м, 3 – $L = 0.1$ м



а)



б)

Рисунок 2.6 – Эволюция поля температуры при различных расстояниях между электродами L . 1 – $L = 0.5$ м, 2 – $L = 0.25$ м, 3 – $L = 0.1$ м,
 а) – значения вблизи электрода, б) – в точке между электродами

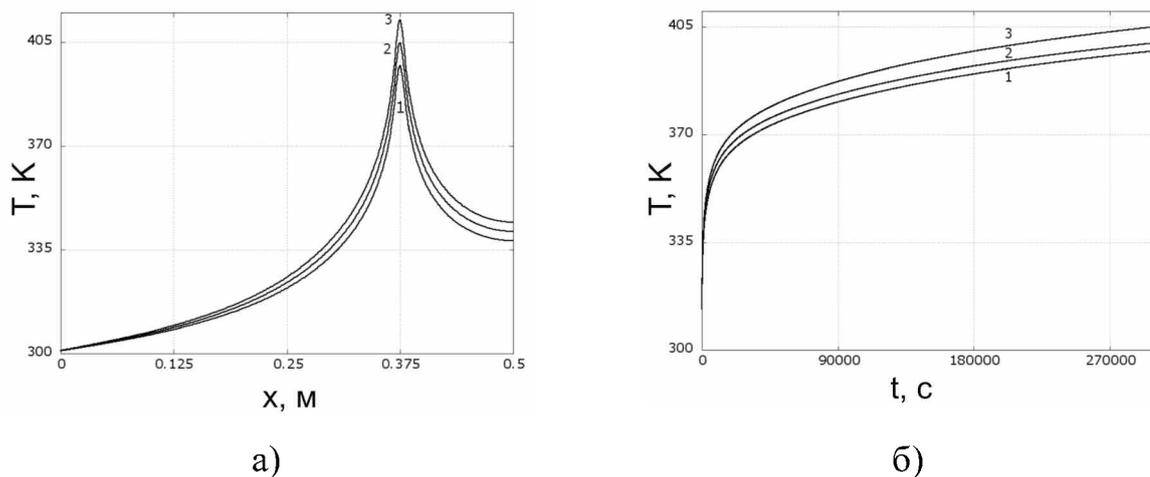


Рисунок 2.7 – Распределение температуры при различной частоте. 1 – $\Gamma = 0$, 2 – $\Gamma = 60 \cdot 10^3$ Гц, 3 – $\Gamma = 200 \cdot 10^3$ Гц, а) – распределения температуры в сечении $y = L_y / 2$ в момент времени $t = 5 \cdot 10^5$ с, б) – динамика температуры в окрестности электрода.

2.4. Трехмерная модель (задача 2)

Рассмотрим область в виде куба размером $1 \times 1 \times 1$ м. Аналогично двумерной постановке ее нагрев осуществляется при помощи двух электродов в виде стержней, причём расстояние L между электродами принимается много большим их радиусов R_0 .

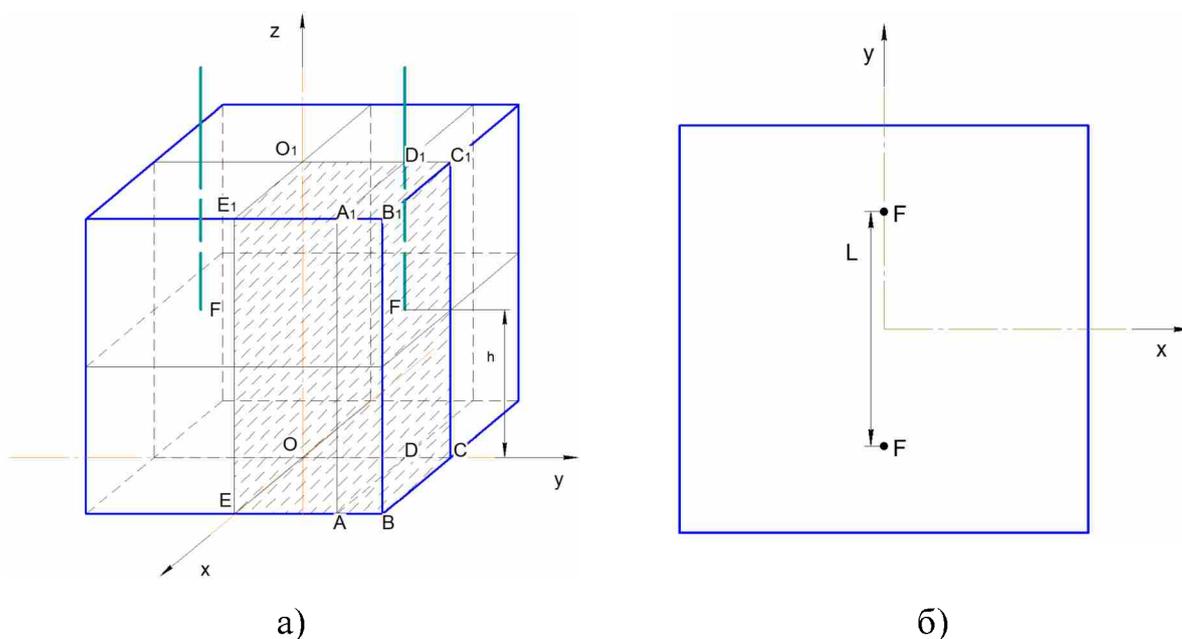


Рисунок 2.8 – Иллюстрации к постановке задачи

Математическая постановка задачи включает уравнение (2.1), начальные условия (2.9). Задача решается в области $OCBEO_1C_1B_1E_1$.

Граничные условия, учитывающие возможные потери тепла и симметрию задачи, представим в виде:

$$\begin{aligned}
 x = 0.5: \lambda \frac{\partial T}{\partial x} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_0^4) + \alpha_e (T - T_0); \\
 y = 0.5: \lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_0^4) + \alpha_e (T - T_0); \\
 x = 0: \frac{\partial T}{\partial x} &= 0; \quad y = 0: \frac{\partial T}{\partial y} = 0; \\
 z = 1: \lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_0^4) + \alpha_e (T - T_0); \\
 z = 0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_0^4) + \alpha_e (T - T_0).
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

2.5. Результаты численного моделирования

Поле температуры качественно не отличается от температурного поля при нагреве пластины (рисунок 2.9).

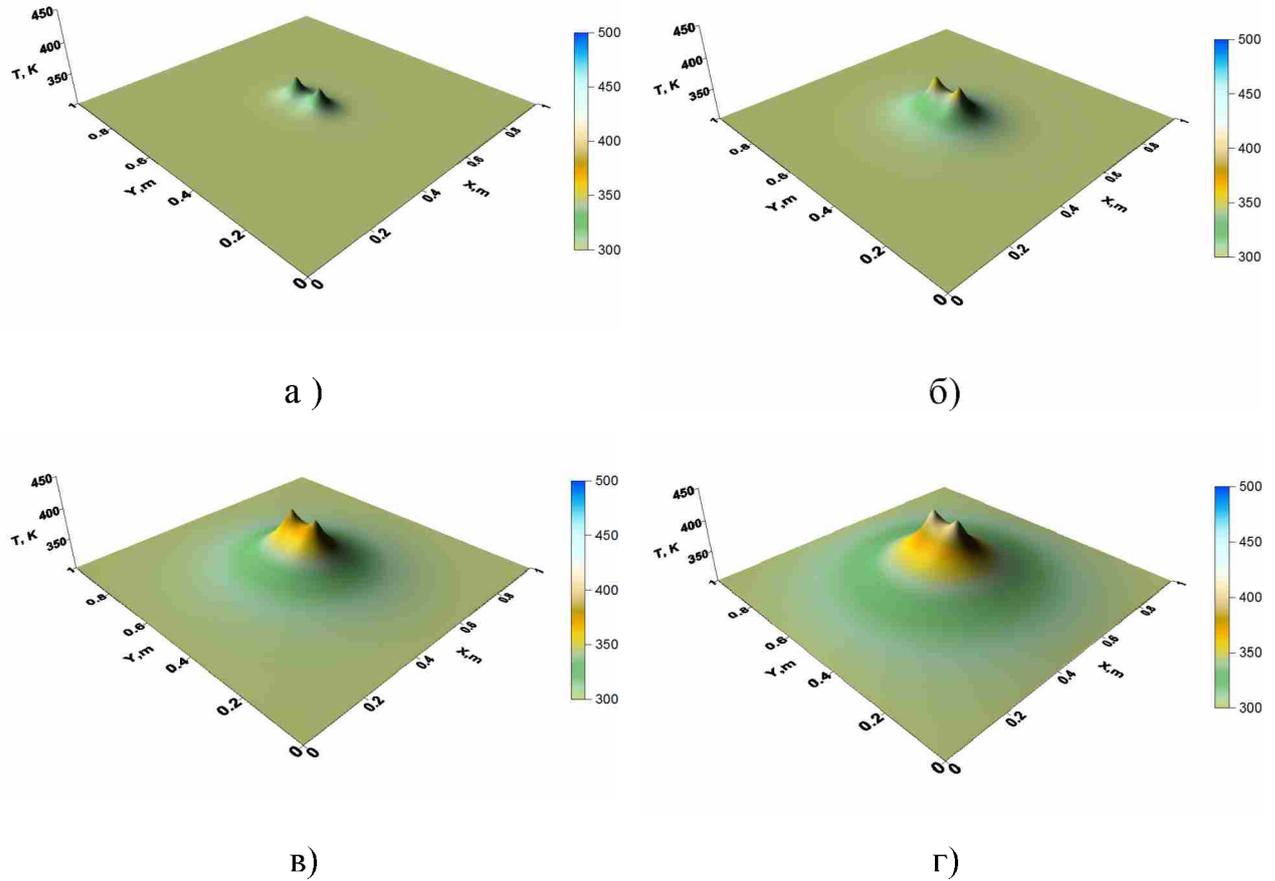


Рисунок 2.9 – Распределение температуры в сечении $z = 0.5$ м, а) $t = 1 \cdot 10^4$ с, б) $t = 5 \cdot 10^4$ с, в) $t = 2 \cdot 10^5$ с, г) $t = 7 \cdot 10^5$ с; $\varphi = 25000$ В, $\Gamma = 120$ кГц; $L = 0.1$ м

Отдельно можно выделить случай горизонтального расположения электродов (рисунок 2.10).

При этом значения температуры на разной высоте будут различными, достигая максимальных значений на середине электродов (рисунок 2.11).

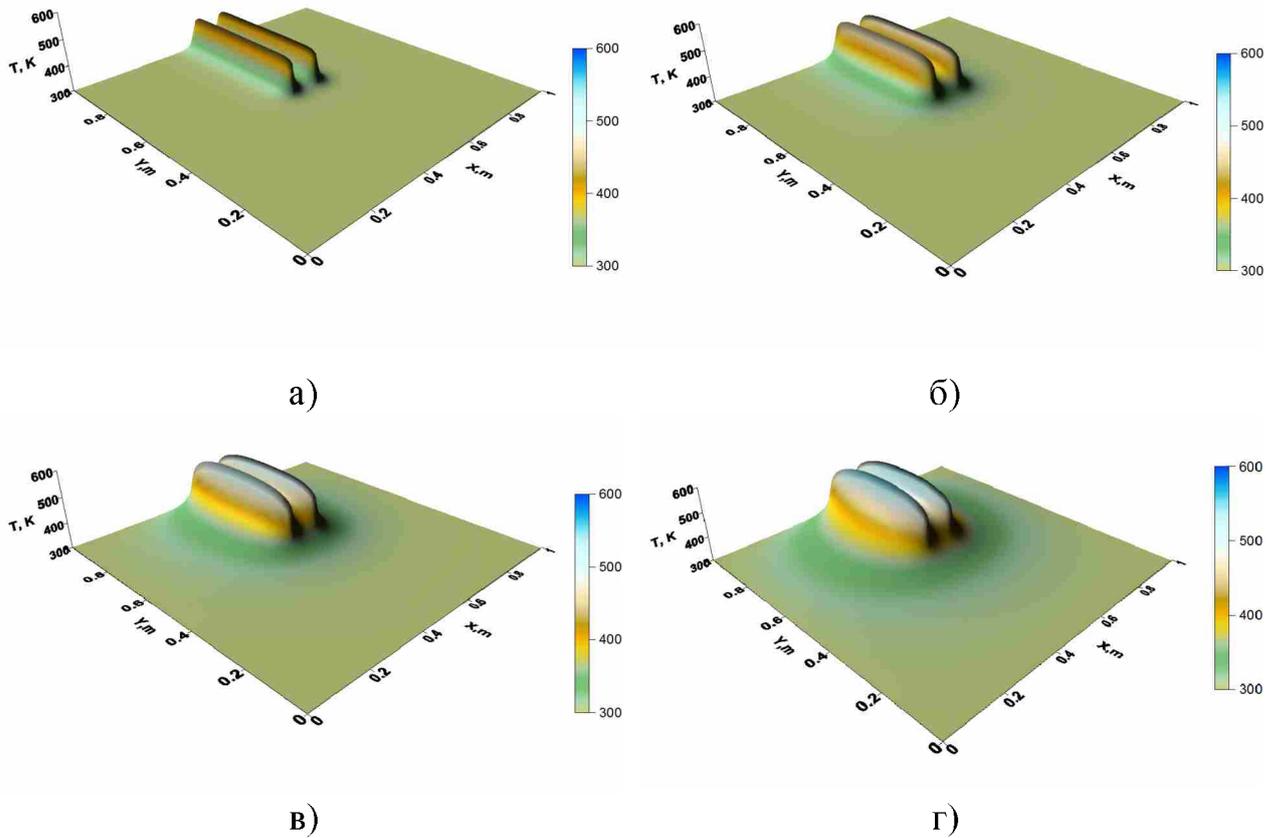


Рисунок 2.10 – Распределение температуры в сечении $z = 0.5$ м, а) $t = 1 \cdot 10^4$ с, б) $t = 5 \cdot 10^4$ с, в) $t = 2 \cdot 10^5$ с., г) $t = 7 \cdot 10^5$ с.; $\varphi = 25000$ В, $\Gamma = 120$ кГц, $L = 0.1$ м

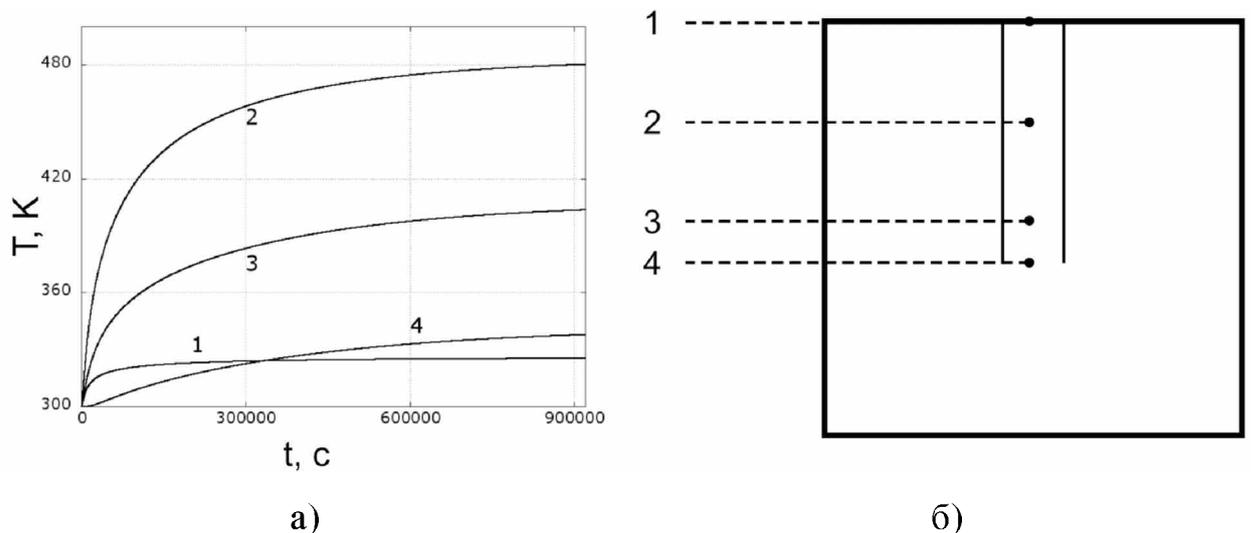


Рисунок 2.11 – Значения температуры в точке между электродами при разных значениях z а), условное изображение расположения точек б). 1 – $z = 1$ м, 2 – $z = 0.75$ м, 3 – $z = 0.50$ м, 4 – $z = 0.40$ м

Интерес представляет сравнение значений температуры, полученных из двухмерной и трехмерной моделей (рисунок 2.12).

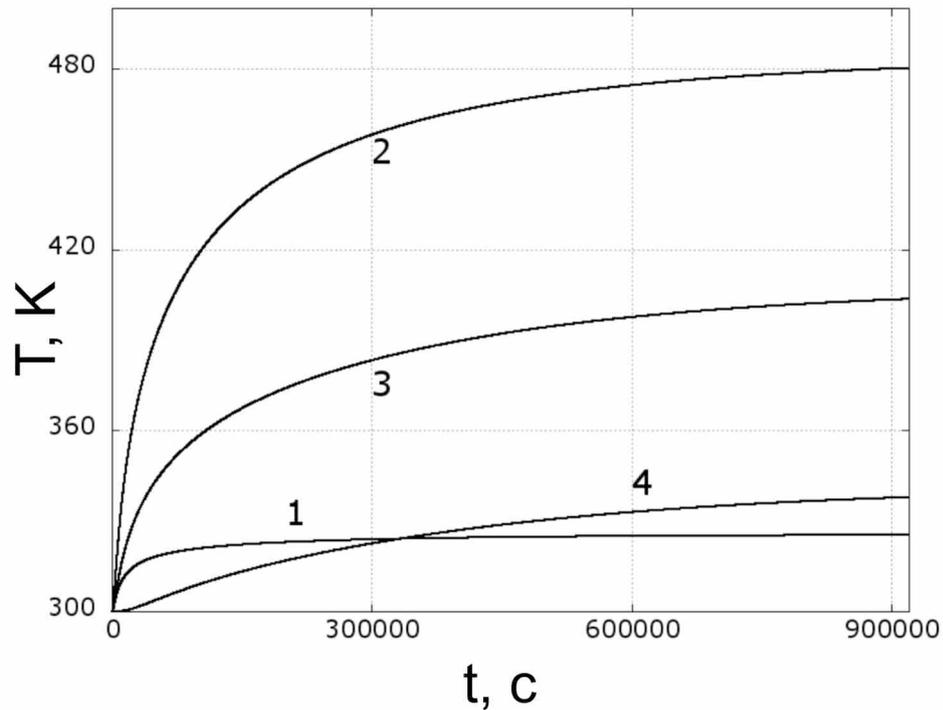


Рисунок 2.12 – Значения температуры в точке между электродами, полученные в трехмерной и двухмерной моделях. 1 – трехмерная модель, $z = 0.75$ м (точка 2 на рисунке 2.11); 2 – двухмерная модель, $\alpha_{in} = 0$, 3 – $\alpha_{in} = 20$ Вт·м²·К⁻¹, 4 – $\alpha_{in} = 50$ Вт·м²·К⁻¹

Таким образом, расчет в рамках двухмерной модели можно осуществить таким образом, что полученные значения температуры будут незначительно отличаться от значений, найденных в трехмерной модели.

2.6. Выводы

Осуществлено сравнение трехмерной и двухмерной моделей. Ввиду слоистой структуры сланца, предполагалось что в рамках поставленных приближений можно ограничиться двумерной постановкой задачи. Полученные численно результаты позволяют предположить, что нагрев образцов сланцев до температур интенсивного разложения керогена в переменном электромагнитном поле напряженностью порядка десятков кВ/м возможен за время порядка 10^5 – 10^6 секунд. Так как результаты, полученные в рамках двухмерной и трехмерной моделей различаются слабо, в дальнейшем,

учитывая сильную ортотропность сланцев, использовалась двухмерная модель.

3. НАГРЕВ ПЛАСТИНЫ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА

3.1. Постановка задачи (задача 3)

Рассмотрим прямоугольную пластину химический реагирующего вещества, нагреваемую электродами. Геометрия задачи аналогична показанной на рисунке 2.1.

Предположим, что всю совокупность реакций, имеющих место при термическом разложении сланца, можно описать суммарной реакционной схемой «реагент – продукт реакции». Подобная модель, описывающая химические реакции при пиролизе сланцев одной реакцией первого порядка использована, например, в [6].

Требуется определить эволюцию полей температуры и степени превращения. Распределение температуры описывается уравнением теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + W \quad (3.1)$$

где c, ρ – теплоемкость и плотность сланца, T – температура, t – время, λ – коэффициент теплопроводности сланца, W – суммарный источник тепла.

Степень превращения η удовлетворяет уравнению химической кинетики:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Phi(\eta) \quad (3.2)$$

где k_0 – предэкспонент, E_a – энергия активации, R – газовая постоянная, $\Phi(\eta) = 1 - \eta$ – кинетический закон реакции.

Тепловой эффект химической реакции учтем введением дополнительного источника тепла:

$$W = W_{el} + W_{ch} \quad (3.3)$$

где

$$W_{ch} = Qk_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\Phi(\eta) \quad (3.4)$$

Q – тепловой эффект химической реакции.

В начальный момент времени:

$$t = 0: T = T_0, \eta = 0. \quad (3.5)$$

Граничные условия аналогичны использованным в разделе 2.1: на свободных границах расчетной области (рисунок 2.1) заданы условия теплообмена:

$$x = \pm L_x: \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_0^4) + \alpha_T (T - T_0);$$

$$y = \pm L_y: \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial y} = \sigma_0 \varepsilon_{\Pi} (T^4 - T_0^4) + \alpha_T (T - T_0),$$

а на осях $x \in [0, L_x], y \in [0, L_y]$ условия симметрии:

$$x = 0: \frac{\partial T}{\partial x} = 0;$$

$$y = 0: \frac{\partial T}{\partial y} = 0.$$

Все обозначения в выражениях (3.6) и (3.7) аналогичны использованным в пункте 2.2.

3.2. Алгоритм численного решения

Уравнение (3.1) было решено методами, описанными в пункте 2.2. Для решения уравнения химической кинетики (3.2) была использована неявная схема Эйлера [76]:

$$\frac{\eta_{i,j}^{k+1} - \eta_{i,j}^k}{\Delta t} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{i,j}^{k+1}}\right)\Phi(\eta_{i,j}^{k+1}) \quad (3.6).$$

Здесь k – номер временного слоя.

Эта схема абсолютно устойчива и имеет первый порядок точности по времени. Была исследована сеточная сходимость. Для этого вычислялось значение температуры и степени превращения в точке при варьировании шагов по пространству и времени (рисунок 3.1). Установлено, что при достижении шагов по времени величины порядка 10 с, а по пространству – порядка 0.01 м, дальнейшее их уменьшение практически не оказывает влияния на решение.

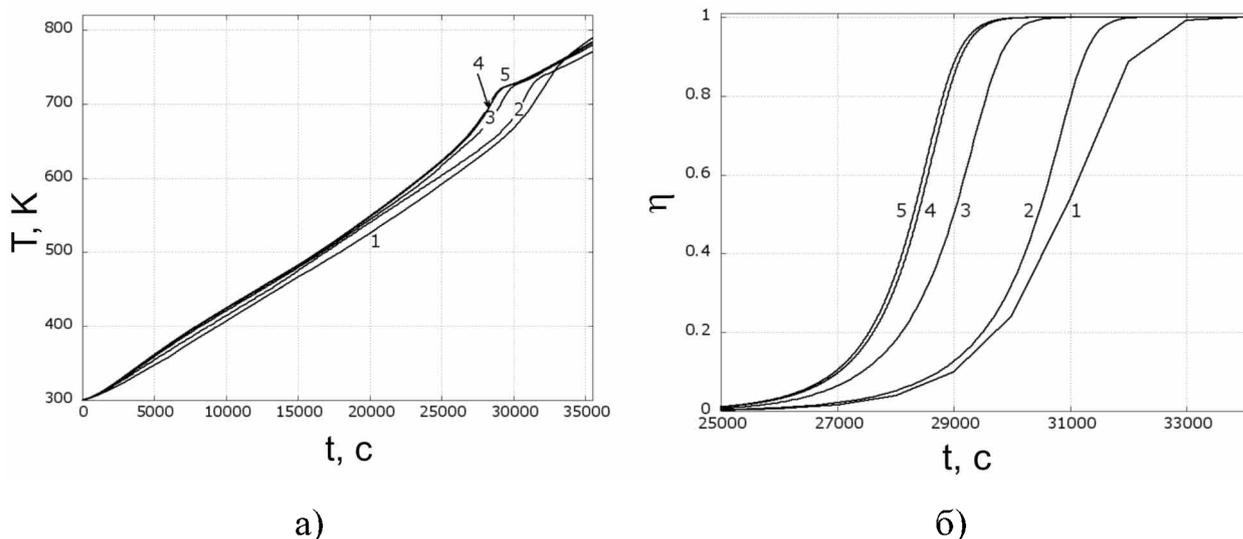


Рисунок 3.1 – Динамика температуры а) и степени превращения б) между электродами при различных значениях шагов по пространству и времени 1 – $\Delta x = \Delta y = 0.1$ м, $\Delta t = 1000$ с, 2 – $\Delta x = \Delta y = 0.05$ м, $\Delta t = 100$ с, 3 – $\Delta x = \Delta y = 0.025$ м, $\Delta t = 50$ с, 4 – $\Delta x = \Delta y = 0.01$ м, $\Delta t = 10$ с, 5 – $\Delta x = \Delta y = 0.005$ м, $\Delta t = 10$ с $\varphi = 50000$ В, $L = 0.2$ м, $\Gamma = 120$ кГц

При численном исследовании использовались значения шагов $\Delta x = \Delta y = 0.005$, $\Delta t = 10$. Размеры пластины выбраны 1×1 м. При численном исследовании использовались следующие значения параметров: $\rho = 1200$ кг/м³, $\sigma = 10^{-7}$ См., $\varepsilon = 1$ Ф/м, $\text{tg}\delta = 0.01$, $Q = 375 \cdot 10^3$ Дж/кг, $k_0 = 2.26 \cdot 10^{13}$ с⁻¹, $E_a = 218 \cdot 10^3$ Дж [51, 47, 75].

3.3. Результаты численного моделирования

Были получены распределения температуры и степени превращения при различных значениях параметров задачи. Типичные полученные поля температур показаны на рисунке 3.2, а значения степени превращения на рисунке 3.3. Максимальные значения температуры достигаются в области наиболее интенсивного нагрева – вблизи электродов. Нагревается главным образом, вещество в окрестности электродов. Соответственно, химическое превращение, по сути, происходит в этой же области, и почти не затрагивает внешнюю область.

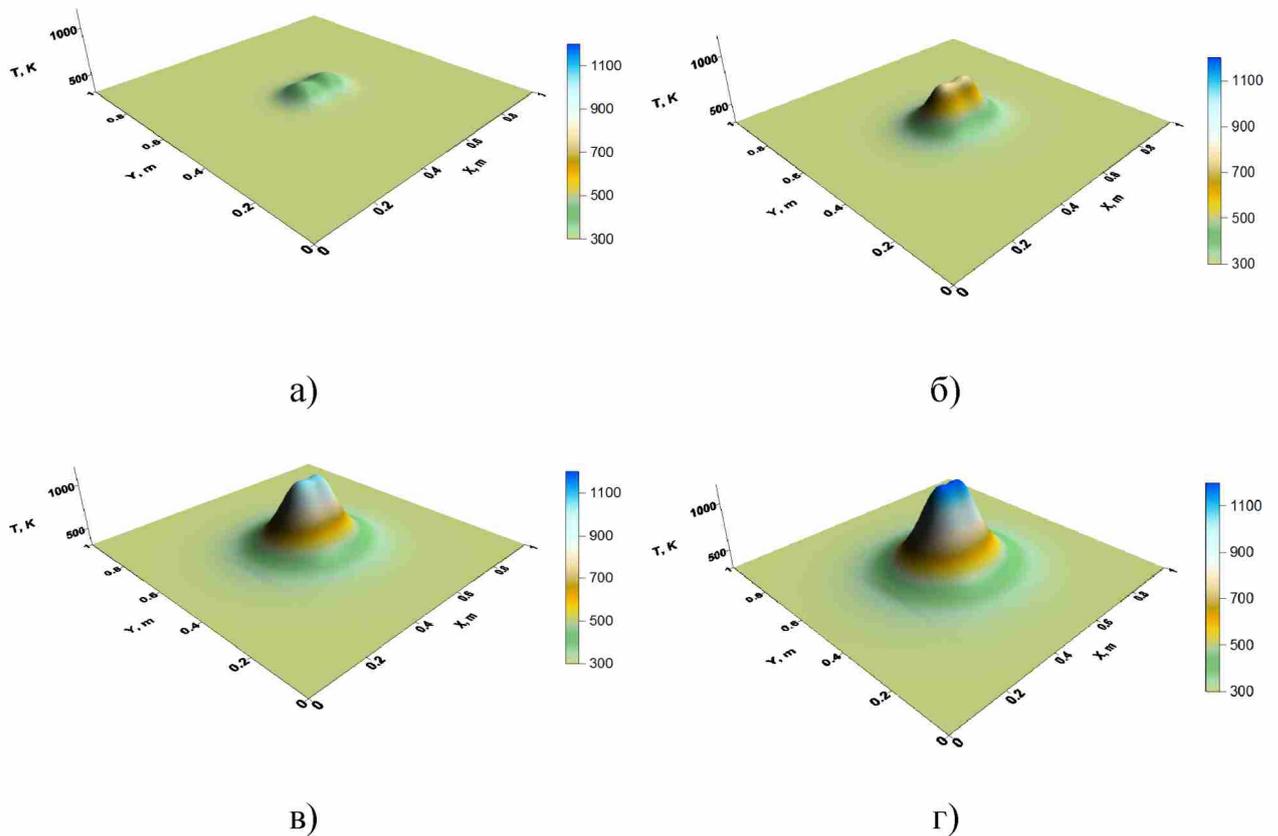


Рисунок 3.2 – Распределения температуры. $\varphi = 25000$ В, $\Gamma = 120$ кГц; $L = 0.1$ м. А – $t = 3900$ с, б – $t = 23900$ с, в – $t = 68900$ с, г – $t = 98900$ с $\varphi = 50000$ В, $\Gamma = 120$ кГц

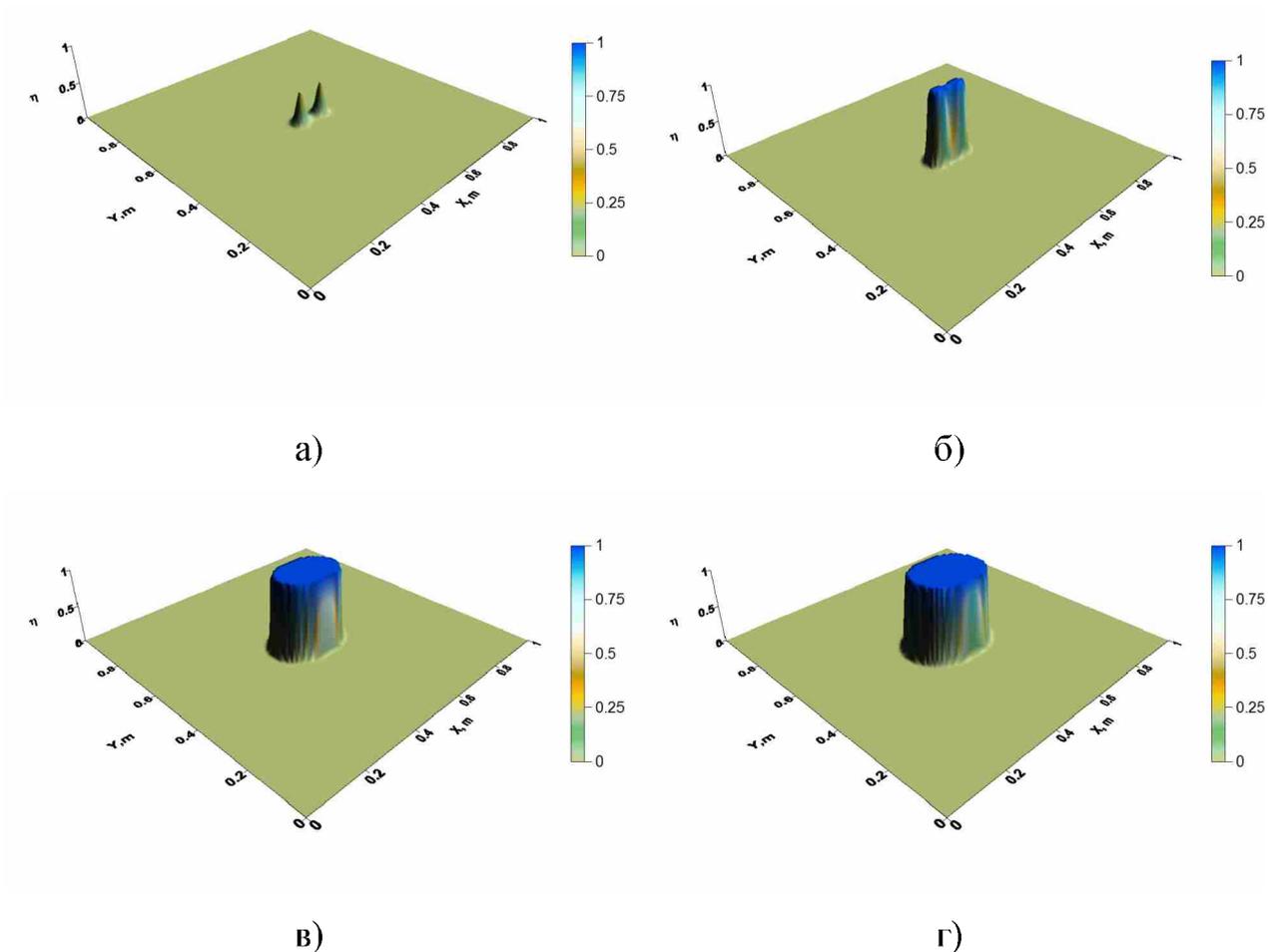


Рисунок 3.3 – Распределения степени превращения. $\varphi = 25000$ В,
 $\Gamma = 120$ кГц; $L = 0.1$ м, а) – $t = 18900$ с, б) – $t = 23900$ с, в) – $t = 68900$ с, г) –
 $t = 98900$ с $\varphi = 50000$ В, $\Gamma = 120$ кГц

На начальных стадиях нагрева значения температуры без учета тепловых эффектов химических реакций и при их учете, практически не отличаются. Однако, при температурах превышающих 650–700 К, заметную роль начинает играть тепловыделение в ходе химической реакции, что иллюстрирует рисунок 3.4.

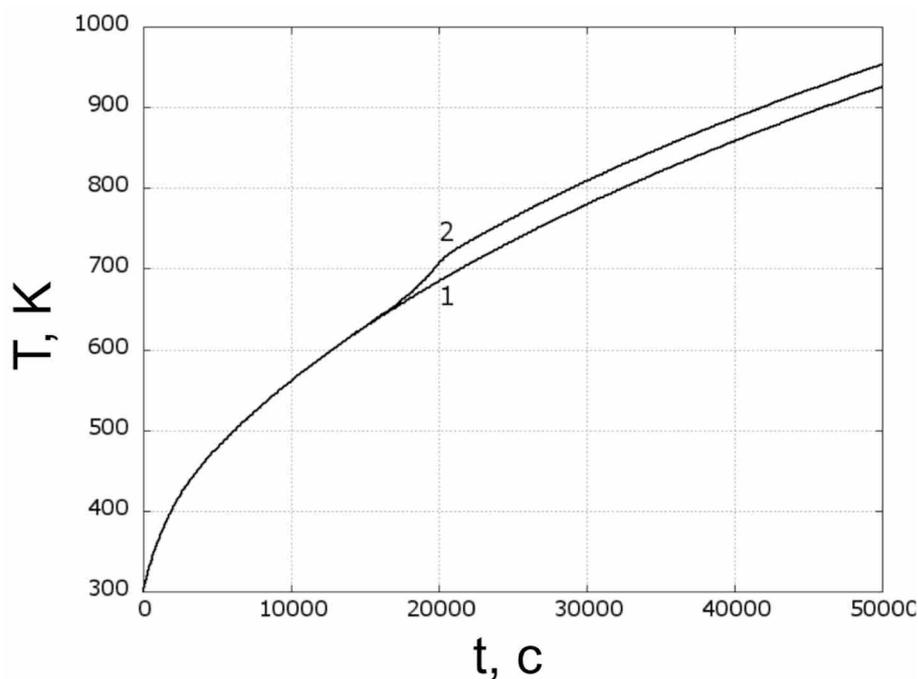


Рисунок 3.4 – Динамика температуры вблизи электродов без учета тепловых эффектов химических реакций (1) и с их учетом (2). $\varphi = 50000$ В, $\Gamma = 120$ кГц

Перегиб температурной кривой (кривая 2 на рисунке 3.4) соответствует началу активного химического превращения (рисунок 3.5).

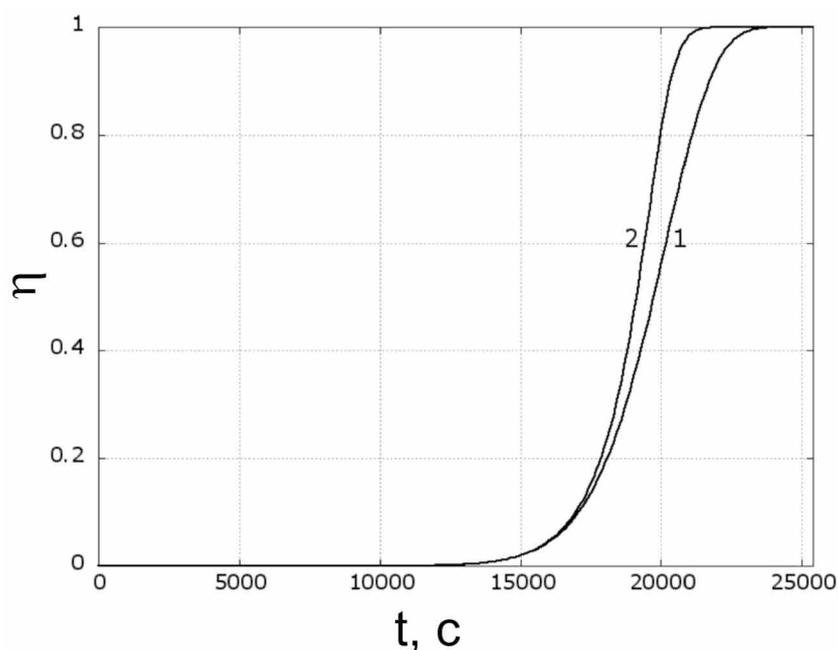


Рисунок 3.5 – Динамика степени превращения вблизи электродов без учета тепловых эффектов химических реакций (1) и с их учетом (2). $\varphi = 50000$ В, $\Gamma = 120$ кГц

Влияние межэлектродного расстояния L на температуру и степень превращения иллюстрирует рисунок 3.6. Что ожидаемо, чем ближе друг к другу находятся электроды, тем быстрее происходит нагрев вблизи их.

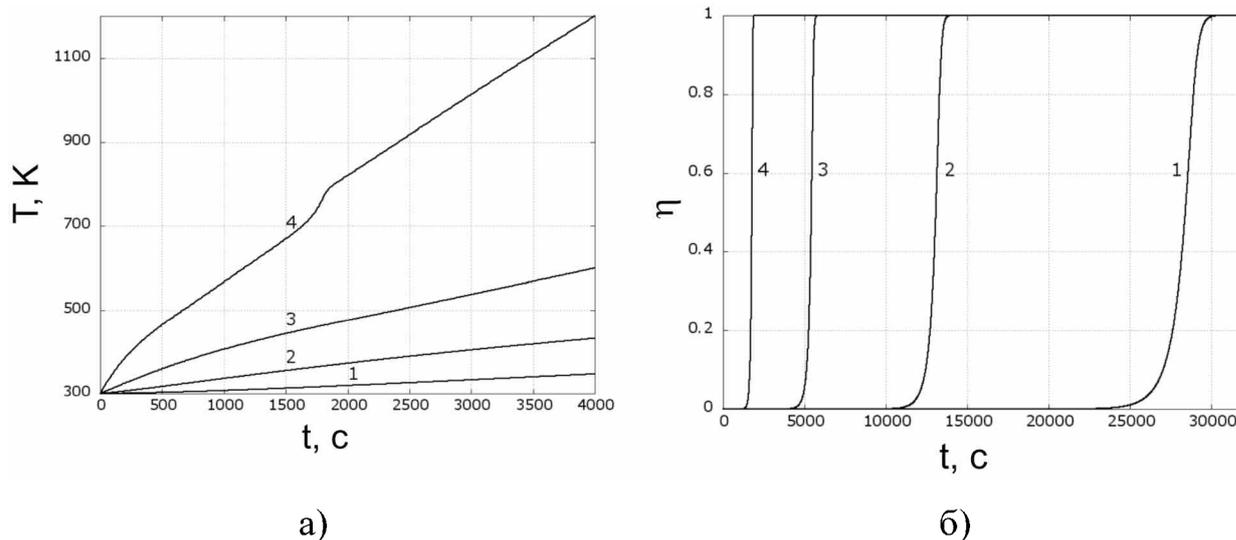


Рисунок 3.6 – Динамика максимальных значений температуры а) и степени превращения б) вблизи электродов при различном межэлектродном расстоянии. 1 – $L = 0.2$ м, 2 – $L = 0.15$ м, 3 – $L = 0.1$ м, 4 – $L = 0.05$ м.
 $\varphi = 50000$ В, $\Gamma = 120$ кГц

Аналогичное влияние имеет и варьирование значения потенциала (рисунок 3.7).

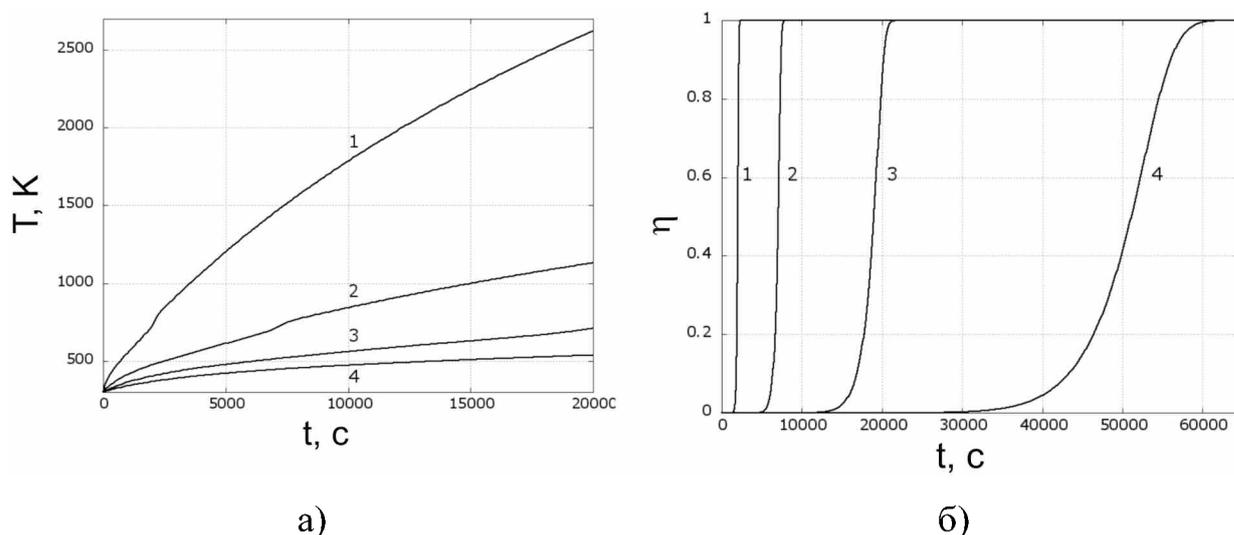


Рисунок 3.7 – Динамика максимальных значений температуры а) и степени превращения б) при различном значении потенциала. 1 – $\varphi = 25000$ В, 2 – $L = 0.05$ м, 3 – $L = 0.1$ м, 4 – $L = 0.2$ м. $L = 0.1$ м, $\Gamma = 120$ кГц

Представляет определенный интерес так же оценка влияния на процесс лучистого теплообмена по закону Стефана–Больцмана (рисунок 3.8). Оказывается, что хотя из-за лучистого теплообмена заметно снижается температура на границах, вблизи электродов он практический не играет роли. Так как вблизи электродов в основном и происходит химическая реакция (рисунок 3.3), учет лучистого теплообмена в данной задаче не существенен.

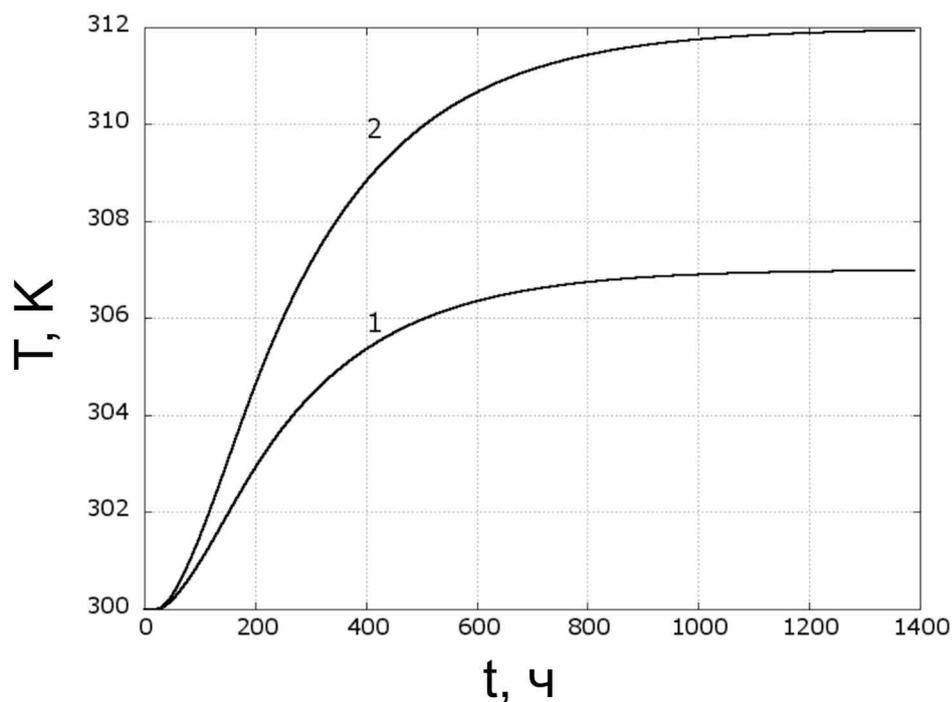


Рисунок 3.8 – Эволюция температуры в точке $x = 0, y = 0$;
 1 – $\epsilon_{\Pi} = 0$, 2 – $\epsilon_{\Pi} = 0.9$; $\varphi = 50000$ В, $\Gamma = 120$ кГц; $L = 0.2$

3.4. Выводы

Предложена модель термического разложения сланца при его нагреве электромагнитным полем, учитывающая в первом приближении химические реакции в сланце и их тепловой эффект. Однако ясно, что для моделирования процесса глубокого разложения модель требует существенного развития: учета различий в свойствах образующихся продуктов, процессов их переноса, более полной кинетической схемы реакций.

4. ДВУХТЕМПЕРАТУРНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАНЦЕВОГО ПЛАСТА

По-видимому, простейшей одностадийной кинетической схемы химических реакций недостаточно для описания процессов термического разложения сланца в широком диапазоне температур. Как было описано выше, в ряде работ предлагается механизм из двух или нескольких реакций первого порядка, кроме того, существуют модели, в которых используется значительно большее количество реакций. Однако такие модели включают множество кинетических параметров, корректное задание которых затруднительно, особенно с учетом сильного варьирования состава сланцев.

4.1. Постановка задачи (задача 4)

Практический во всех исследованиях посвященных кинетике термического разложения сланца указывается, что одной из основных реакций является разложение сланца на твердый остаток с высоким содержанием углерода и газообразный продукт. Пусть твердый скелет A_S сланца при нагреве разлагается на твердый продукт B_S и газообразный продукт B_G , по мере образования заполняющий поры сланца. Будем считать что в начальный момент времени в порах сланца уже содержится незначительное количество газа G_R , идентичного по составу с B_G , и постепенно смешивающегося с последним. Газ G_R будем рассматривать как полезный продукт. В свою очередь, при нагреве газ G_R превращается в газ G_P , что является нежелательным процессом.

Таким образом, химические реакции при разложении сланца можно представить следующей условной схемой:



где K_1, K_2 – скорости реакций.

Похожие схемы реакций предложены, например в [4]. При нахождении

температуры в твердой фазе (T_s) и температуре в газе (T_g) учтем явления межфазного теплообмена и тепловые эффекты химических реакций. Исходя из данных экспериментов [49], можно предположить, что суммарный тепловой эффект реакции разложения твердой фазы отрицателен, а газообразный продукт реагирует с выделением тепла, причем экзотермический тепловой эффект превалирует.

Пусть нагрев сланца осуществляется электродами, расположенными на одинаковом расстоянии L друг от друга, которое принимаем много большим их радиусов R_0 . Геометрия расчетной области показана на рисунке 4.1.

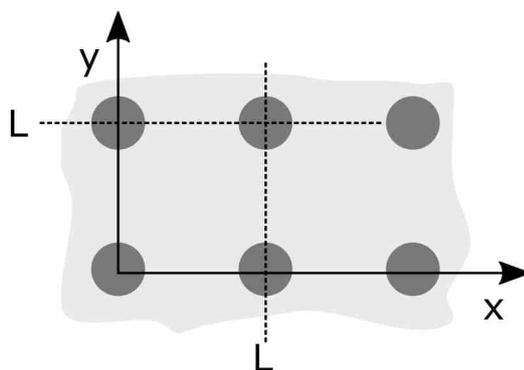


Рисунок 4.1 – Иллюстрация к постановке задачи

4.1.1. Уравнения для твердой фазы

Уравнение теплопроводности для твёрдой фазы имеет вид

$$c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) + W_s + \frac{\alpha_T}{1 - \zeta} (T_g - T_s), \quad (4.2)$$

где T_s, c_s, ρ_s – температура, теплоёмкость и плотность твёрдой фазы, t – время, λ_s – коэффициент теплопроводности твёрдой фазы, $W_s = W_s^{ch} + \Phi_s^{out}$ – суммарный источник или сток тепла в твердой фазе (первое слагаемое отвечает за вклад химических реакций, второе – за внешнее воздействие), α_T – коэффициент теплообмена между газом и твёрдой фазой, ζ – пористость, T_g – температура газа.

Доли продуктов реакции в твердой фазе описываются уравнениями

$$\begin{aligned}\frac{d\eta_{BS}}{dt} &= k_1(1 - \eta_{BG} - \eta_{BS}) \exp\left(-\frac{E_1}{RT_s}\right) \nu_S; \\ \frac{d\eta_{BG}}{dt} &= k_1(1 - \eta_{BG} - \eta_{BS}) \exp\left(-\frac{E_1}{RT_s}\right) \nu_g - \frac{\alpha_m}{1 - \zeta} (\eta_{BG} - \eta_G)\end{aligned}\quad (4.3)$$

где k_1 – предэкспонент, E_1 – энергия активации реакции в твердой фазе, R – универсальная газовая постоянная, ν_S , ν_g – стехиометрические коэффициенты для реакции в твердой фазе, η_{BS} , η_{BG} – доли продуктов, образующихся при разложении твердой фазы.

Реакция в твердой фазе эндотермическая. Обозначим ее тепловой эффект как Q_s . Тогда

$$W_s^{ch} = -Q_s k_1 (1 - \eta_{BG} - \eta_{BS}) \exp\left(-\frac{E_1}{RT_s}\right) \nu_S. \quad (4.4)$$

4.1.2. Уравнения для газовой фазы

Считаем, что теплопроводностью и диффузией в газе можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом. Тогда уравнение переноса тепла в газовой фазе имеет вид

$$c_g \rho_g \frac{dT_g}{dt} = W_g - \frac{\alpha_T}{\zeta} (T_g - T_s), \quad (4.5)$$

где c_g, ρ_g – теплоёмкость и плотность газа, $W_g = W_g^{ch} + \Phi_g^{out}$ – суммарный источник или сток тепла в газе, первое слагаемое отвечает за вклад химических реакций, второе – за внешнее воздействие (нагрев),

$$\frac{d\dots}{dt} = \frac{\partial\dots}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \dots, \quad \mathbf{v} \text{ – скорость газа.}$$

Доля газообразного реагента меняется по закону

$$\frac{d\eta_G}{dt} = -k_2 \eta_G \exp\left(-\frac{E_2}{RT_g}\right) \nu_G + \frac{\alpha_m}{\zeta} (\eta_{BG} - \eta_G) \quad (4.6)$$

где k_2 – предэкспонент, E_2 – энергия активации реакции в газовой фазе, ν_G – стехиометрический коэффициент, аналогично (4.5) в производную по

времени включено конвективное слагаемое, η_G – доля газообразного промежуточного продукта.

Химический источник в уравнении теплопроводности для газовой фазы есть

$$W_g^{ch} = Q_g k_2 \eta_G \exp\left(-\frac{E_2}{RT_g}\right) v_G \quad (4.7)$$

где Q_g – тепловой эффект реакции в газовой фазе.

В общем случае при наложении переменного электрического поля в пласте появляется ток смещения, вызванный поляризацией, и ток проводимости. Поэтому, внешний источник тепла, связанный с воздействием электромагнитного поля, состоит из двух слагаемых, связанных соответственно с резистивными и диэлектрическими потерями. Кроме того, будем считать, что по мере образования продуктов электрофизические свойства сланца будут меняться:

$$\begin{aligned} \Phi_s^{out} &= \eta_{BS} \sigma_s E^2 + (1 - \eta_{BS}) \epsilon_s \epsilon_0 \Gamma E^2 \operatorname{tg} \delta_s, \\ \Phi_g^{out} &= \eta_G \sigma_g E^2 + (1 - \eta_G) \epsilon_g \epsilon_0 \Gamma E^2 \operatorname{tg} \delta_g, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где $E^2 = E_x^2 + E_y^2$ – квадрат напряжённости электрического поля, $E = E(x, y)$, σ_s, σ_g – проводимость твердого продукта и газа соответственно, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ_s, ϵ_g – диэлектрическая проницаемость твердой фазы и газа, Γ – частота, $\operatorname{tg} \delta_s, \operatorname{tg} \delta_g$ – коэффициенты диэлектрических потерь в твердой фазе и газе.

Уравнение состояния для газа в первом приближении запишем в виде [77]:

$$dp_g = K_T (\alpha_p dT_g + \alpha_G d\eta_g) \quad (4.9)$$

где p_g – давление газа, K_T – объемный изотермический упругий модуль, α_p – коэффициент теплового расширения газа, α_G – коэффициент концентрационного расширения.

Скорость газа рассчитывалась из закона Дарси:

$$\mathbf{v} = -K_f \nabla p_g \quad (4.10)$$

В первом приближении газ считаем несжимаемым, поэтому уравнение неразрывности нам не требуется. Подобное приближение часто используется в теории фильтрационного горения газов [78].

В начальный момент времени имеем:

$$t = 0 : \eta_{BS} = \eta_{BG} = 0, \quad \eta_G \ll 1, \quad T_S = T_g = T_0, \quad \mathbf{v}_g = 0. \quad (4.11)$$

Из соображений симметрии ясно, что достаточно рассмотреть область, включающую один источник. Задача решалась в области $0 \leq x \leq L/2; 0 \leq y \leq L/2$ (см. рисунок 4.1).

Граничные условия, с учетом симметрии задачи:

$$\begin{aligned} x = 0 : \frac{\partial T_s}{\partial x} = \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0; \quad y = 0 : \frac{\partial T_s}{\partial y} = \frac{\partial T_g}{\partial y} = 0; \\ x = 0 : \frac{\partial \eta_G}{\partial x} = 0; \quad y = 0 : \frac{\partial \eta_G}{\partial y} = 0; \\ x = L : \frac{\partial T_s}{\partial x} = \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0; \quad y = L : \frac{\partial T_s}{\partial y} = \frac{\partial T_g}{\partial y} = 0; \\ x = L : \frac{\partial \eta_G}{\partial x} = 0; \quad y = L : \frac{\partial \eta_G}{\partial y} = 0. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Выписанная система уравнений типична для механики гетерогенных сред и теории фильтрации [79, 80]. В отличие от известных моделей разложения и перегонки сланцев, здесь используем «неравновесное» уравнение состояния (4.9), которое далее может быть модифицировано за счет учета иных физических эффектов.

4.2. Алгоритм численного решения

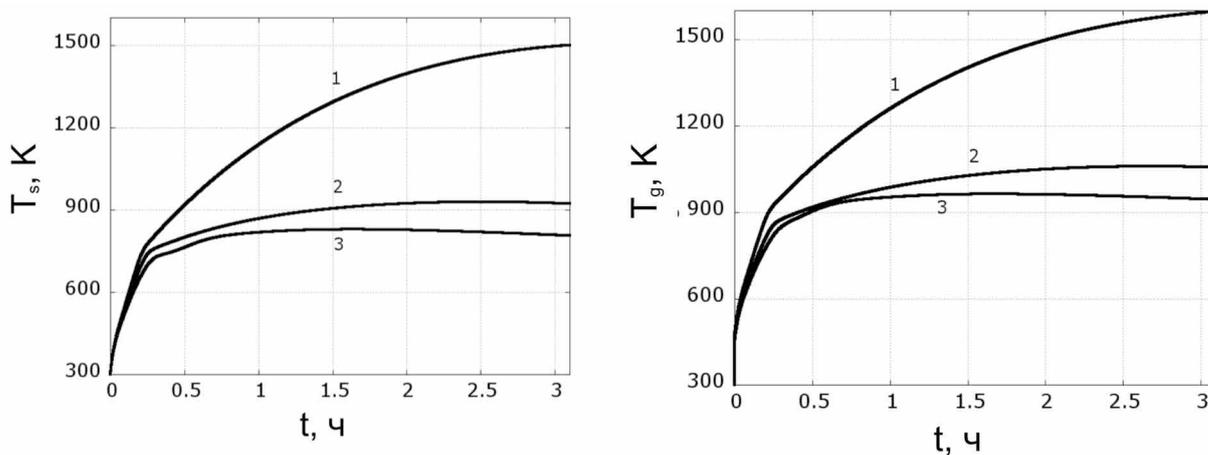
Задача теплопроводности была решена с использованием схемы расщепления (см. 2.2).

Решение уравнения теплопереноса в газе осуществлено с использованием неявной четырехточечной конечно–разностной схемы, с аппроксимацией конвективных слагаемых разностями против потока.

$$\begin{aligned}
 & c\rho \left(\frac{T_{g_{i,j}}^{k+1/2} - T_{g_{i,j}}^k}{\Delta t} + \frac{V_{x_{i,j}}^k + |V_{x_{i,j}}^k|}{2} \frac{T_{g_{i,j}}^{k+1/2} - T_{g_{i-1,j}}^{k+1/2}}{\Delta x} + \right. \\
 & \left. + \frac{V_{x_{i,j}}^k - |V_{x_{i,j}}^k|}{2} \frac{T_{g_{i+1,j}}^{k+1/2} - T_{g_{i,j}}^{k+1/2}}{\Delta x} \right) = \frac{1}{2} W_{i,j}^k - \frac{\alpha_T}{2\zeta} (T_{g_{i,j}}^k - T_{s_{i,j}}^k); \\
 & c\rho \left(\frac{T_{g_{i,j}}^{k+1} - T_{g_{i,j}}^{k+1/2}}{\Delta t} + \frac{V_{y_{i,j}}^k + |V_{y_{i,j}}^k|}{2} \frac{T_{g_{i,j}}^{k+1} - T_{g_{i,j-1}}^{k+1}}{\Delta y} + \right. \\
 & \left. + \frac{V_{y_{i,j}}^k - |V_{y_{i,j}}^k|}{2} \frac{T_{g_{i,j+1}}^{k+1} - T_{g_{i,j}}^{k+1}}{\Delta y} \right) = \frac{1}{2} W_{i,j}^k - \frac{\alpha_T}{2\zeta} (T_{g_{i,j}}^k - T_{s_{i,j}}^k).
 \end{aligned}$$

Кинетические уравнения (4.3) были решены при помощи неявной схемы Эйлера. Кроме того, для тестирования программы часть расчетов было выполнено с использованием шеститочечной схемы Кранка–Николсон [73] для уравнений (4.2), (4.6) и явной схемой Эйлера для уравнения (4.3). Сравнение результатов показало практический полное их совпадение, заметное различие имело место только при достижении теплового взрыва и больших значениях шага по времени.

Была исследована сеточная сходимость. Для этого вычислялось значение температуры и степени превращения в точке вблизи электродов при варьировании шагов по пространству и времени (рисунок 4.2). Установлено, что при достижении шагов по времени величины порядка 1 с, а по пространству – порядка 0.005 м., дальнейшее их уменьшение существенно на решение не влияет.



а)

б)

Рисунок 4.2 – Динамика температуры твердой фазы (а) и газа (б) вблизи электродов при различных значениях шагов по пространству и времени:

1 – $\Delta x = \Delta y = 0.05$ м, $\Delta t = 0.1$ с, 2 – $\Delta x = \Delta y = 0.025$ м, $\Delta t = 0.1$ с,

3 – $\Delta x = \Delta y = 0.0125$ м, $\Delta t = 0.1$ с $\varphi = 15000$ В, $L = 1$ м, $\Gamma = 75$ кГц

Использовались значения пространственных шагов, равные 0.005 м., значения шага по времени варьировались в диапазоне 1–0.001 с. При учете тепловых эффектов химических реакций целесообразно использовать переменный по времени шаг, уменьшающийся в период интенсивного химического превращения (и, соответственно, интенсивного тепло– и массообмена).

Были приняты следующие значения предэкспонентов, энергий активации стехиометрических коэффициентов: $k_1 = 8.22 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, $E_1 = 127.21 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, $k_2 = 4.98 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $E_2 = 192.89 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, $\nu_S = 0.4$, $\nu_g = 0.6$, $\nu_G = 1$ [6]. Коэффициент концентрационного расширения оценивался как

$$\alpha_G = \frac{1}{3} \frac{M(G_R)}{M(G_R) + M(G_P)}$$

где $M(G_R), M(G_P)$ – мольные объемы продуктов G_R и G_P соответственно, исходя из чего было принято $\alpha_G = 0.75$.

Для сравнения принятых предположений о схеме реакций было сделано сравнение с экспериментальными данными по образованию продуктов разложения сланца при постоянной температуре [81, 82].

Для этого была рассмотрена постановка, когда значение температуры задано ($T_s = T_g = T$) и отсутствуют явления массопереноса. В таком случае кинетика процесса полностью определяется системой уравнений (4.3), (4.6) без учета конвективных слагаемых и начальными условиями (4.11).

Сравнение скоростей реакций $\varphi_1 = k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$ и $\varphi_2 = k_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$ показывает (рисунок 4.1), что в интервале температур 300–700 К, скорость реакции в твердой фазе значительно превышает скорость разложения газа. следовательно концентрация газообразного промежуточного продукта для данного диапазона температур в начальный период определяется его начальной концентрацией и массообменом с газообразным продуктом разложения скелета сланца.

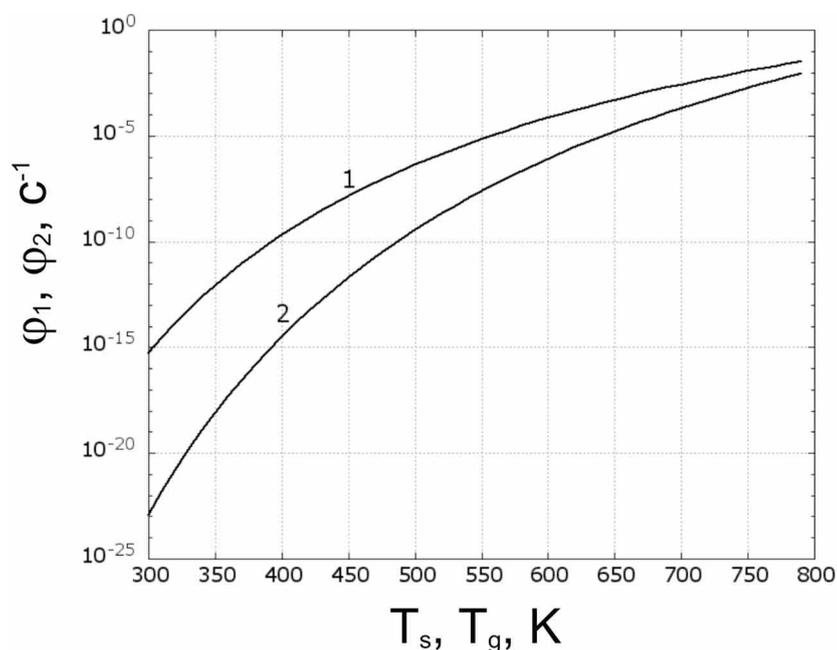


Рисунок 4.3 – Сравнение скоростей реакций при различных температурах.
1 – в твердой фазе, 2 – в газе

Для системы (4.3), (4.6) с начальными условиями (4.11) естественно выделить два частных случая. При отсутствии массообмена ($\alpha_m = 0$) существует простое аналитическое решение. На рисунке 4.4. показана доля образующегося продукта при заданной скорости нагрева (результаты измерений показаны черными кружками).

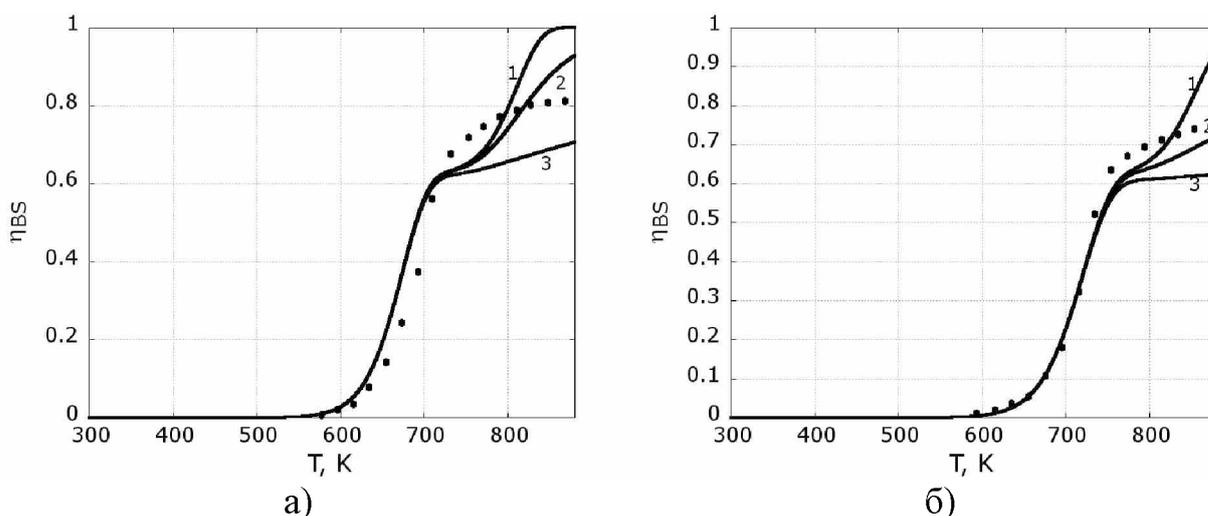


Рисунок 4.4 – Динамика образования твердого продукта при нагреве.

Скорость нагрева а – 2 К/мин, б – 10 К/мин.

$$1 - \alpha_m = 10^{-1} \text{ с}^{-1}, 2 - \alpha_m = 10^{-3} \text{ с}^{-1}, 3 - \alpha_m = 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Количественная проверка точности соответствия результатов моделирования экспериментальным данным была осуществлена постановкой и решением задачи оптимизации [83].

Для остальных физических параметров были использованы следующие значения (кроме оговоренных случаев): $\alpha_T = 100 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, $\alpha_m = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $\zeta = 0.01 - 0.2$, $Q_s = 375 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$, $Q_g = 750 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$, $K_T = 10^{-2} \text{ Па}$, $\alpha_p = 0.1 \text{ К}^{-1}$, $c_g = 3600 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\rho_g = 0.7 \text{ кг/м}^3$, $\rho_s = 1200 \text{ кг/м}^3$, $K_f = 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\sigma_s = 10^{-6} \text{ См/м}$, $\varepsilon_s = 10 \text{ Ф/м}$, $\text{tg}\delta_s = 10$, $\sigma_g = 10^{-10} \text{ См/м}$, $\varepsilon_g = 10 \text{ Ф/м}$, $\text{tg}\delta_g = 0.5$ [51, 47, 75]. Было проведено сравнение значений температуры газа найденных, как в предположении, что тепло переносится только конвекцией, так и при учете теплопроводности. При учете явления теплопроводности распределение температуры в газе определяется уравнением теплопереноса

$$c_g \rho_g \frac{dT_g}{dt} = \lambda_g \Delta T_g + W_g - \frac{\alpha_T}{\zeta} (T_g - T_s)$$

где λ_g – коэффициент теплопроводности газа. В этом случае не происходит качественных изменений в эволюции температуры, относительное

расхождение найденных значений достигает порядка десяти процентов (рисунок 4.5).

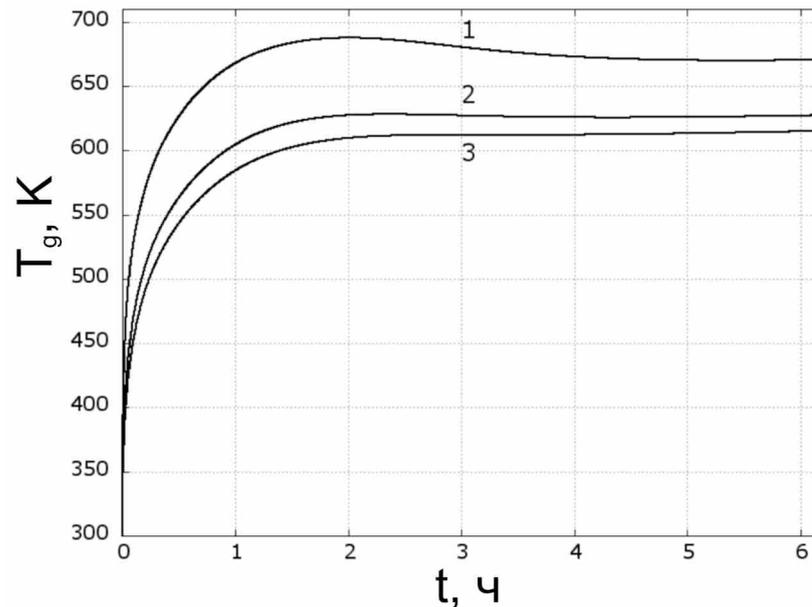


Рисунок 4.5 – Температура газа без учета теплопередачи (1) и при учете теплопередачи (2–3). Показаны значения в точке $x = 0; y = 0$.

1 – $\lambda_g = 0$, 2 – $\lambda_g = 0.03 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, 3 – $\lambda_g = 0.05 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

$\zeta = 0.025$, $\varphi = 9900 \text{ В}$, $\Gamma = 75 \text{ кГц}$; $L = 1 \text{ м}$

4.3 Результаты численного исследования

4.3.1 Нагрев без учета концентрационного расширения и тепловыделения от химических реакций

Пренебрежем тепловыми эффектами химических реакций ($Q_s = Q_g = 0$). Так же положим равным нулю коэффициент концентрационного расширения α_p .

В этом случае, поля температур в твердой фазе и газе (рисунки 4.6–4.7) качественно не отличаются от полей температур при нагреве инертного вещества.

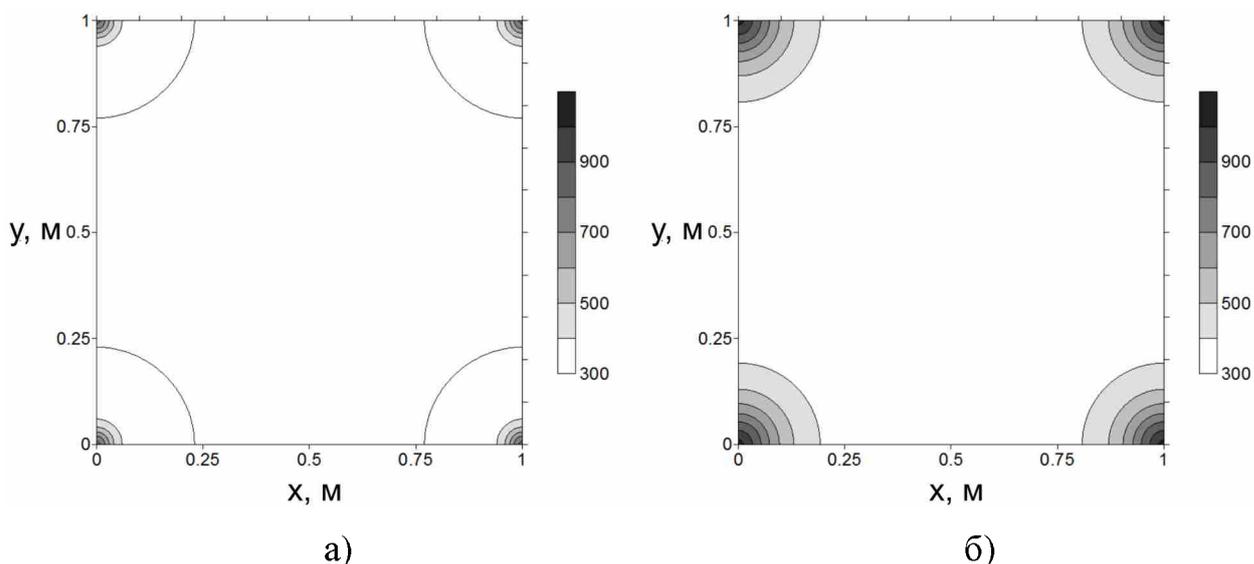


Рисунок 4.6 – Поле температуры газа. Показана область, включающая четыре электрода, а) – $t = 2.8$ ч., б) – $t = 38.9$ ч.
 $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Изменение температуры в окрестности электрода показано на рисунках 4.7–4.8. Так как тепловые эффекты реакций в данном случае отсутствуют, наличие участков перегиба связано исключительно с изменением характера нагрева: по мере накопления твердофазного углеродосодержащего продукта B_S и газообразного продукта G_R будет увеличиваться тепловыделение за счет резистивных потерь, а вклад диэлектрического нагрева уменьшатся.

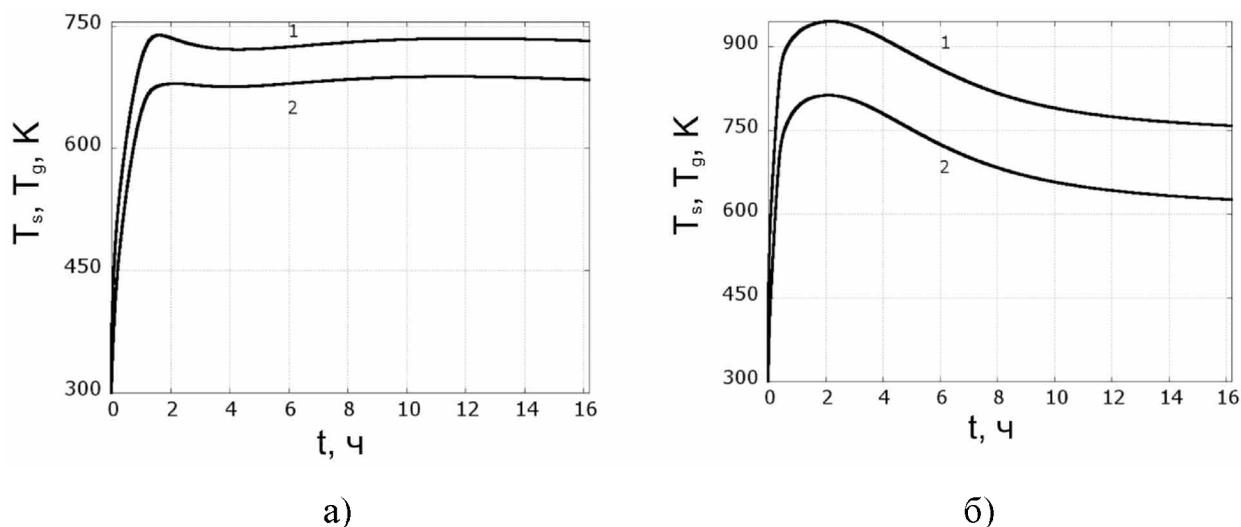
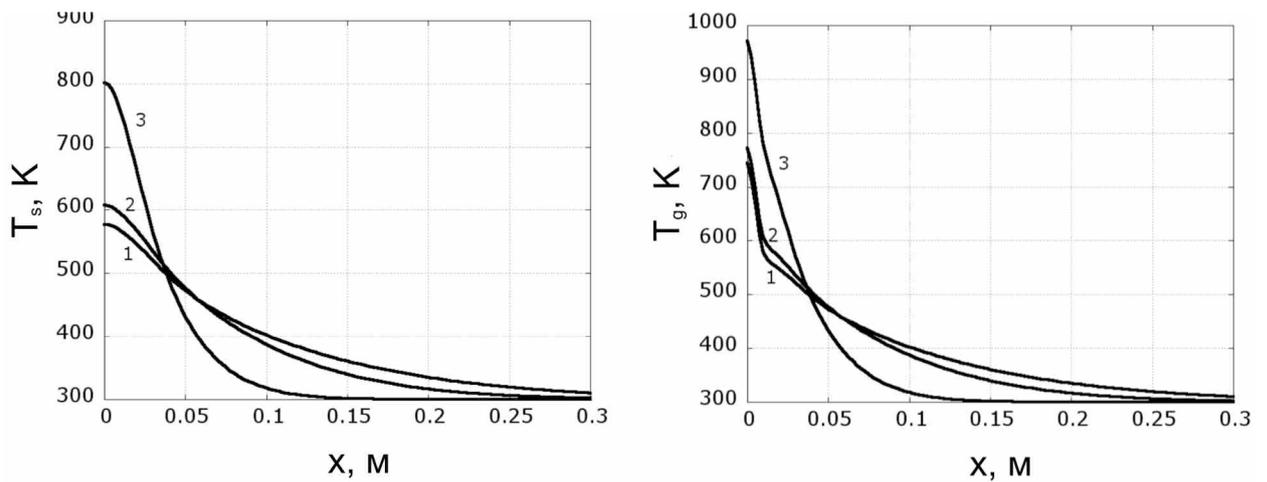


Рисунок 4.7 – Динамика температуры газа (1) и твердой фазы (2) в точке вблизи электродов, а) – $\varphi = 10000$ В, б) – $\varphi = 15000$ В
 $\zeta = 0.05$, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м



а)

б)

Рисунок 4.8 – Профили температуры газа а) и твердой фазы б) в сечении $y = 0$. 1 – $t = 2.8$ ч., 2 – $t = 13.9$ ч., 3 – $t = 12$ ч.

$$\zeta = 0.05, \varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$$

В процессе образования продуктов можно условно выделить несколько стадий (рисунок 4.9). Пока значения температуры не превышают 400–500 К, продукты B_S и B_G еще практически не образуются, а небольшое количество газа G_R , изначально находившегося в порах, успевает разложиться. Затем, при увеличении температуры скорость реакции в твердой фазе сильно увеличивается и начинается интенсивное образование продуктов B_S и B_G . Накопление газа G_R из-за межфазного массообмена превалирует над расходом. На заключительном этапе реакции в твердой фазе завершаются, поступление газа уже не компенсирует его убыль.

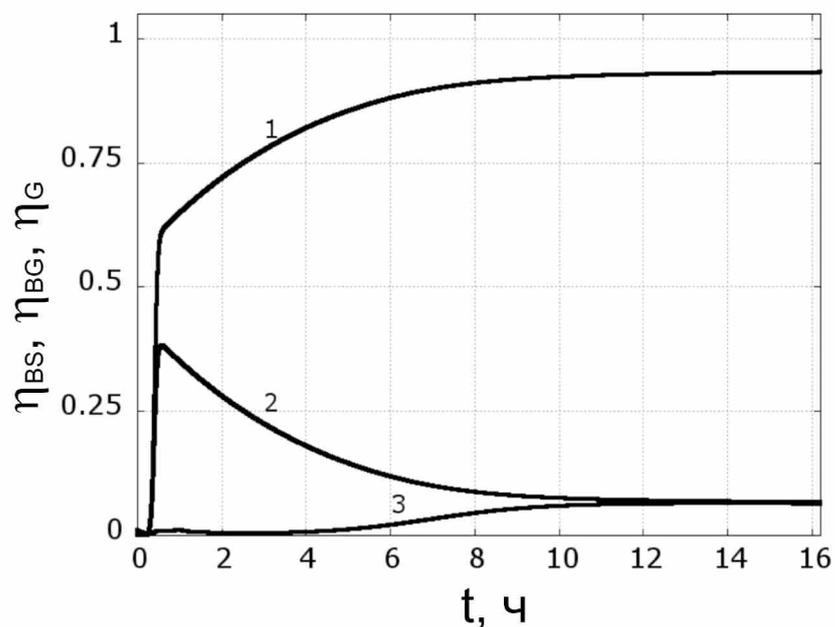


Рисунок 4.9 – Динамика продуктов реакции.
 $\zeta = 0.05, \varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$. 1 – η_{BS} , 2 – η_{BG} , 3 – η_G .

По мере нагрева давление возрастает (рисунки 4.10–4.11).

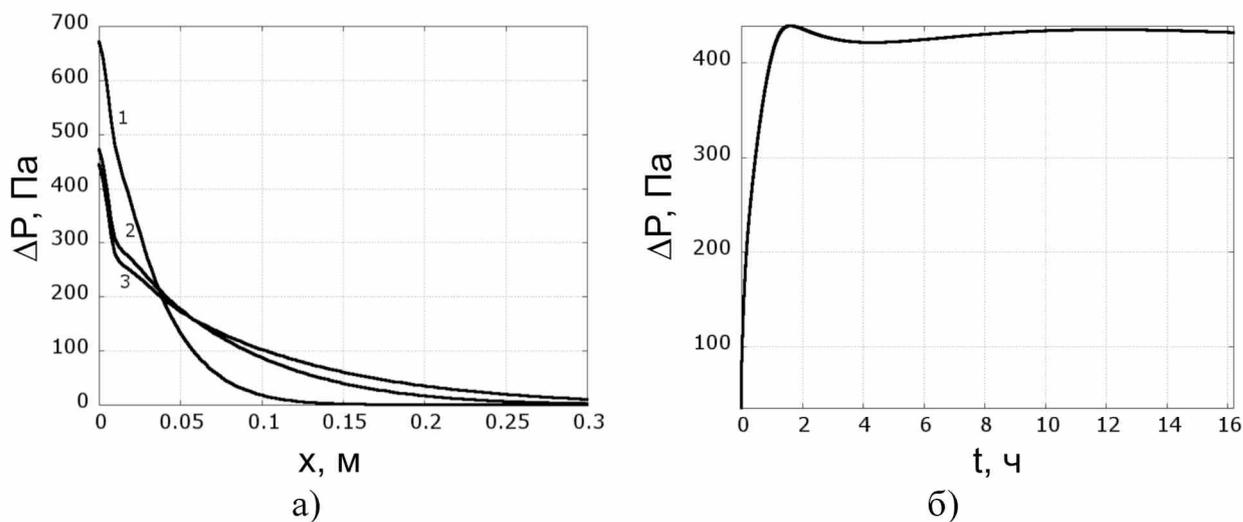


Рисунок 4.10 – Профили избыточного давления в сечении $y = 0$ а) и динамика избыточного давления в точке вблизи электрода б).
 1 – $t = 2.8 \text{ ч}$, 2 – $t = 13.9 \text{ ч}$, 3 – $t = 27.8 \text{ ч}$.
 $\zeta = 0.05, \varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$

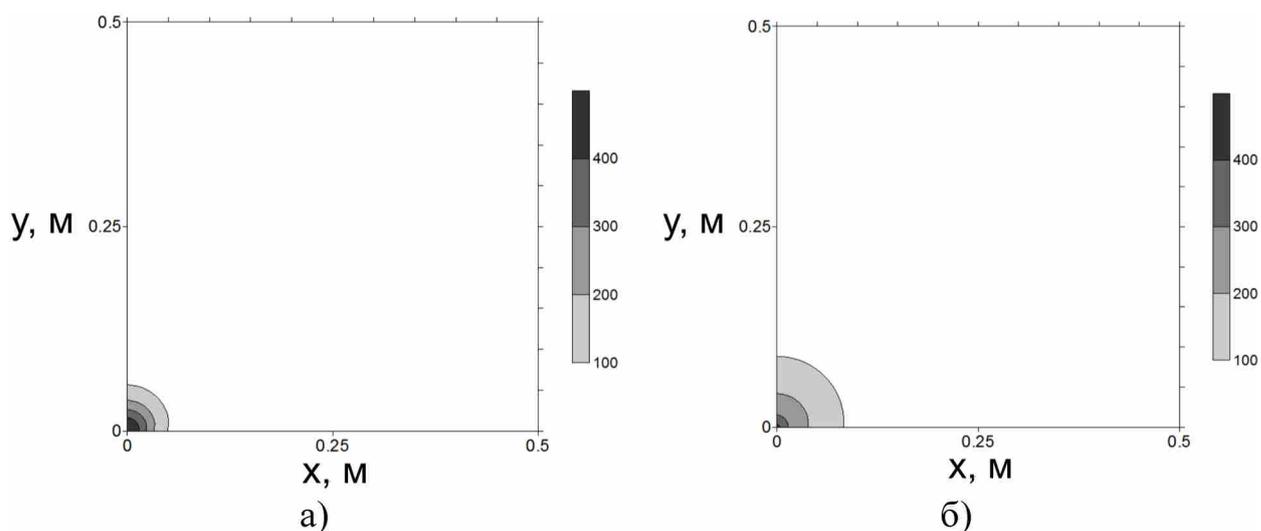


Рисунок 4.11 – Поле избыточного давления в газовой фазе, Па,
 а) – $t = 2.8$ ч., б) – $t = 13.6$ ч. $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Скорость течения газа существенна лишь на незначительном расстоянии от электродов, в отдалении от них газ почти неподвижен (рисунки 4.12–4.13). Следовательно, конвективный теплообмен для исследованных времен нагрева в этих областях незначителен, и нагрев там происходит главным образом за счет межфазного теплообмена.

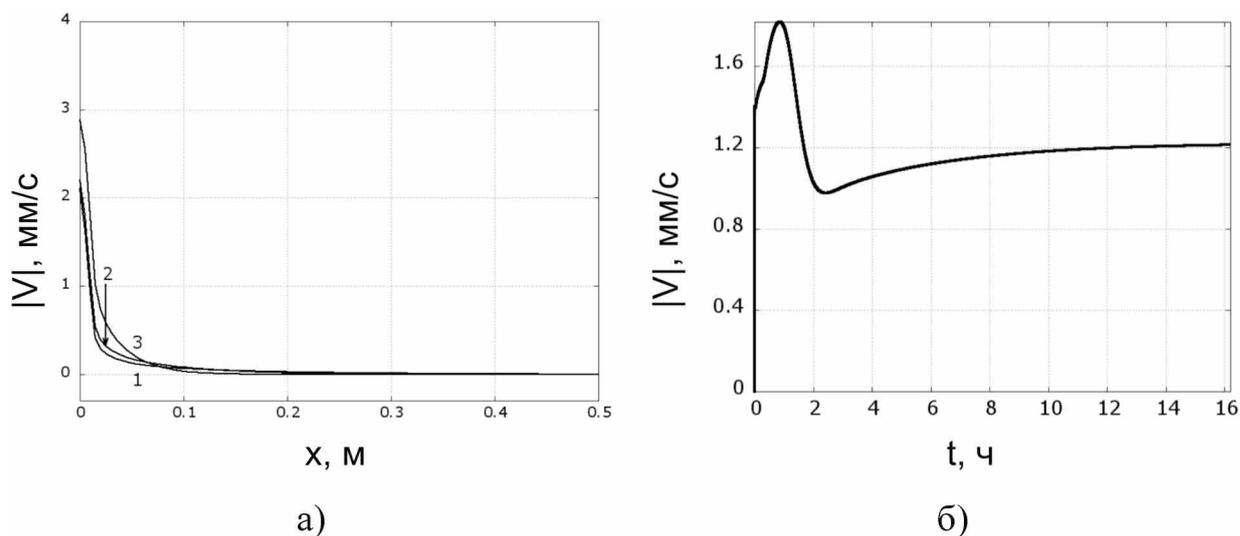


Рисунок 4.12 – Профили скорости а) и динамика модуля скорости вблизи электрода б). 1 – $t = 2.8$ ч, 2 – $t = 13.9$ ч, 3 – $t = 50$ ч.
 $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

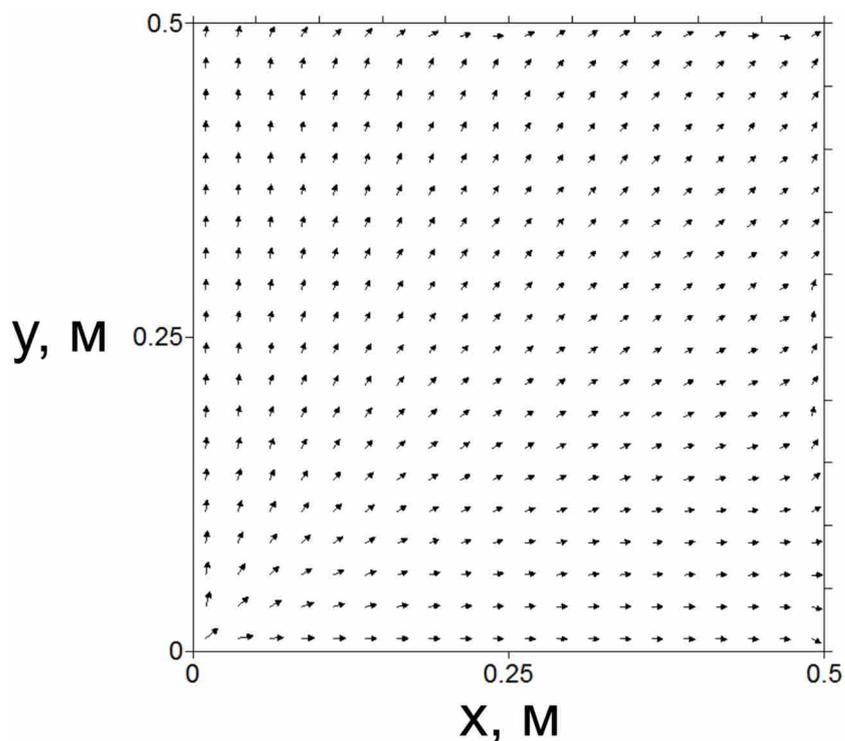


Рисунок 4.13 – Типичное поле скоростей в газе.

Показана область, включающая один электрод (в левом нижнем углу).

$$t = 13.6 \text{ ч}, \zeta = 0.05, \varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$$

В свою очередь, такое распределение температур влияет на эволюцию концентрации промежуточного продукта G_R : (рисунки 4.14–4.15): на начальных стадиях нагрева происходит образование продукта в окрестности электродов. Позднее, по мере расхода продукта, и прогрева отдаленных областей, реакция переходит в межэлектродную область.

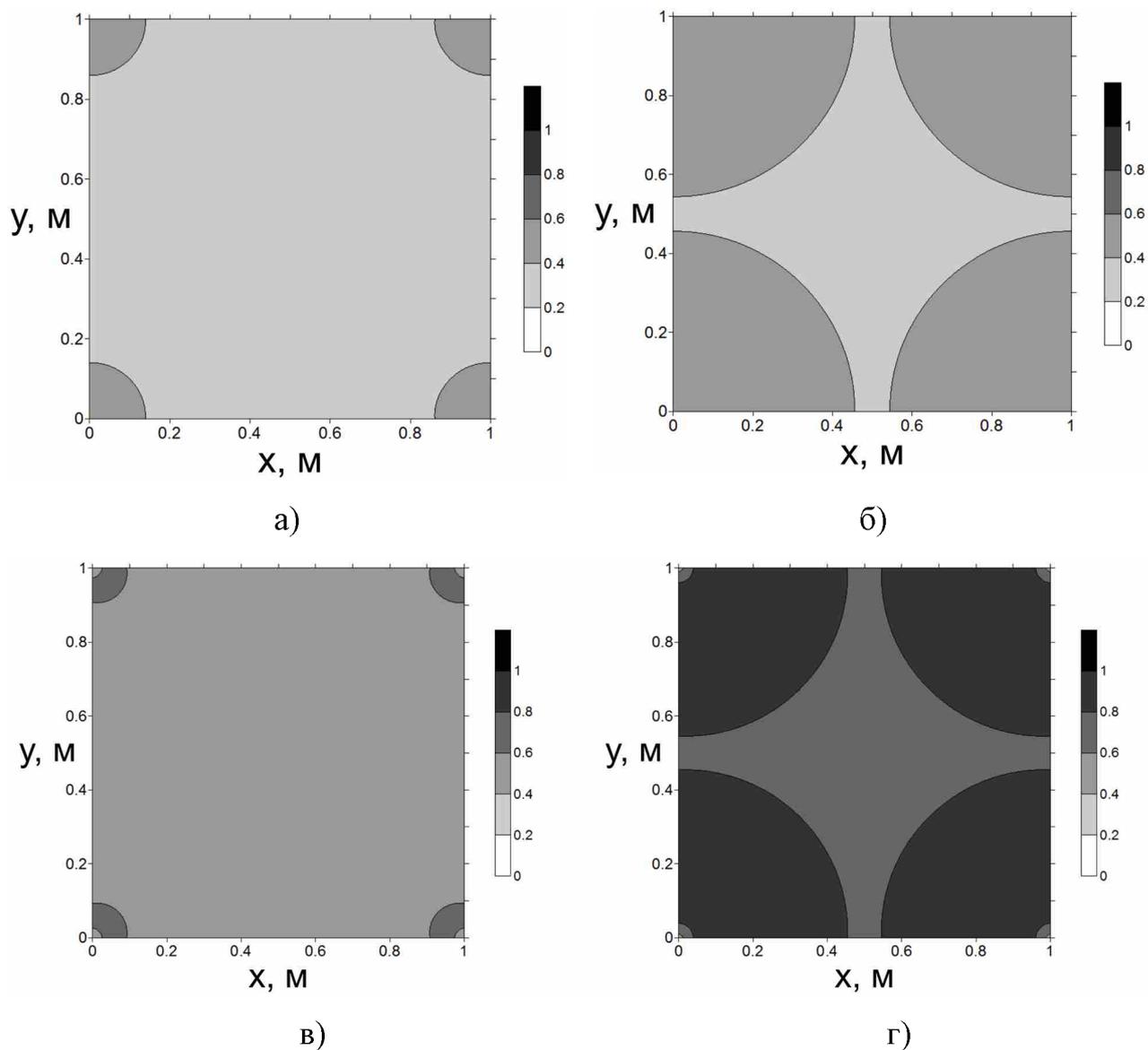


Рисунок 4.14 – Концентрация газообразного продукта η_G ,

а) – $t = 4.5$ ч, б) – $t = 6.1$ ч, в) – $t = 11.1$ ч, г) – $t = 28.9$ ч.

$\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

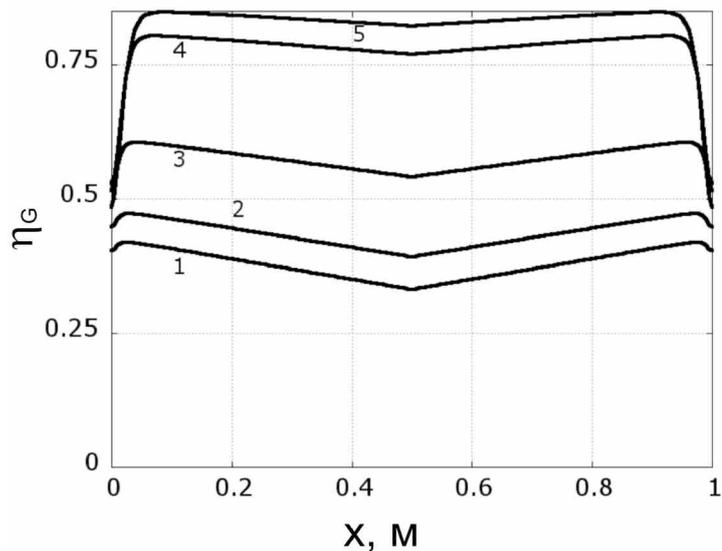


Рисунок 4.15 – Профили концентраций газообразного продукта η_G .
 1 – $t = 4.4$ ч, 2 – $t = 6.1$ ч, 3 – $t = 11.1$ ч, 4 – $t = 25.6$ ч, 5 – $t = 32.8$ ч.
 $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Повышение потенциала существенно интенсифицирует процессы нагрева и разложения (рисунок 4.16). Скорость образования продуктов в этом случае возрастает (рисунок 4.17), для газообразных продуктов увеличивается как скорость образования, так и расхода, меняются моменты достижения и значения экстремальных значений концентраций.

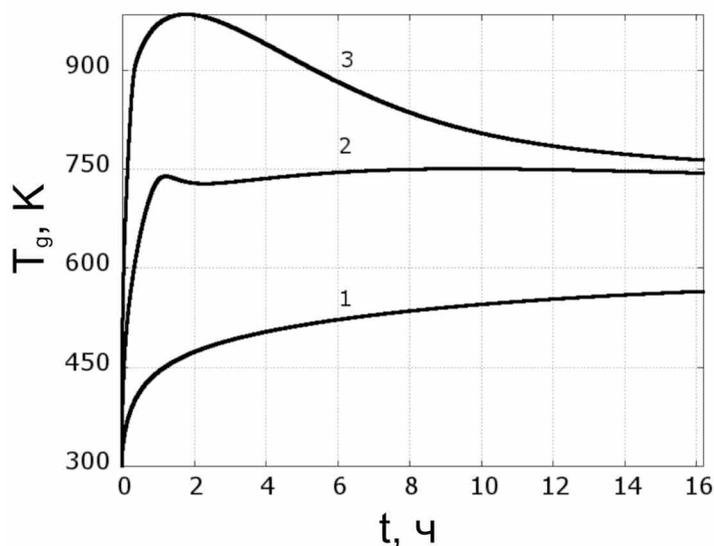


Рисунок 4.16 – Изменения температуры газа в точке вблизи электрода при варьировании потенциала. 1 – $\varphi = 5000$ В, 2 – $\varphi = 10000$ В, 3 – $\varphi = 15000$ В
 $\zeta = 0.025$, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

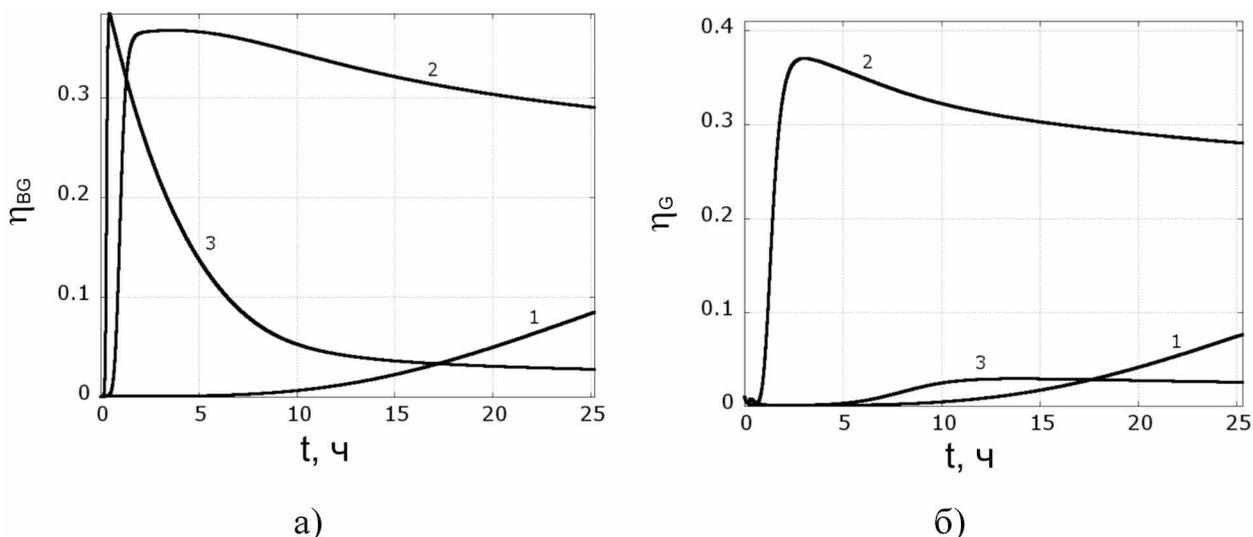


Рисунок 4.17 – Значения концентраций газообразных продуктов η_{BG} а), и η_G б) в точке вблизи электрода. 1 – $\varphi = 5000$ В, 2 – $\varphi = 10000$ В, 3 – $\varphi = 15000$ В
 $\zeta = 0.05$, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Динамика температуры в газе вблизи электрода при различных значениях пористости показаны на рисунке 4.18. Видно, что с увеличением пористости на поздних стадиях разложения температура растет быстрее.

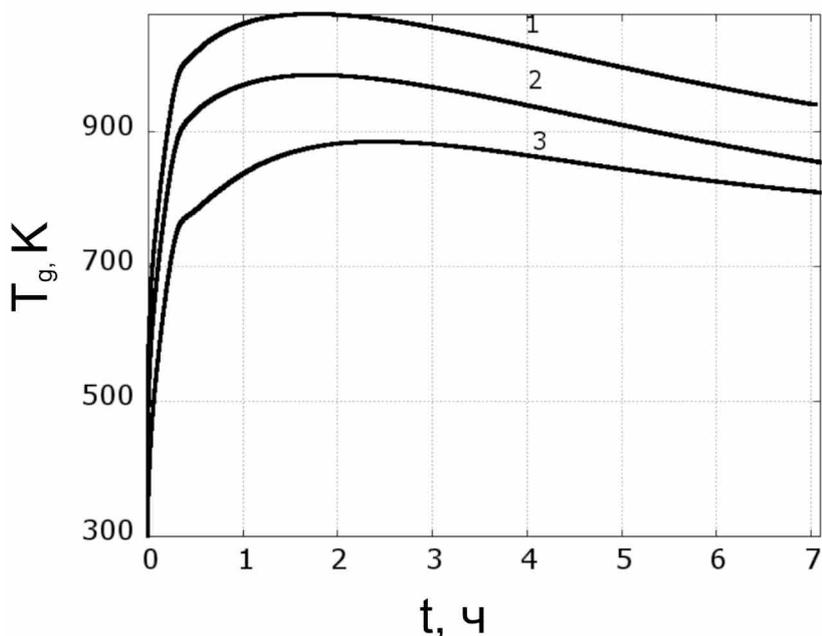


Рисунок 4.18 – Значения температуры газа в точке вблизи электрода. 1 – $\zeta = 0.1$, 2 – $\zeta = 0.05$, 3 – $\zeta = 0.01$. $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Быстрый рост температуры вызывает ускорение химического превращения (рисунок 4.19). Из-за наличия конкурирующих процессов как образования так и разложения газообразных продуктов это влияет на их концентрацию нелинейным образом (рисунок 4.19,б). Так как

охарактеризовать эту зависимость затруднительно, а для нас важно суммарное количество продукта η_G , целесообразно рассмотреть изменение средней концентрации газообразного продукта

$$\langle \eta_G \rangle = \frac{1}{s} \int \eta_G ds \quad (4.13)$$

где s – площадь.

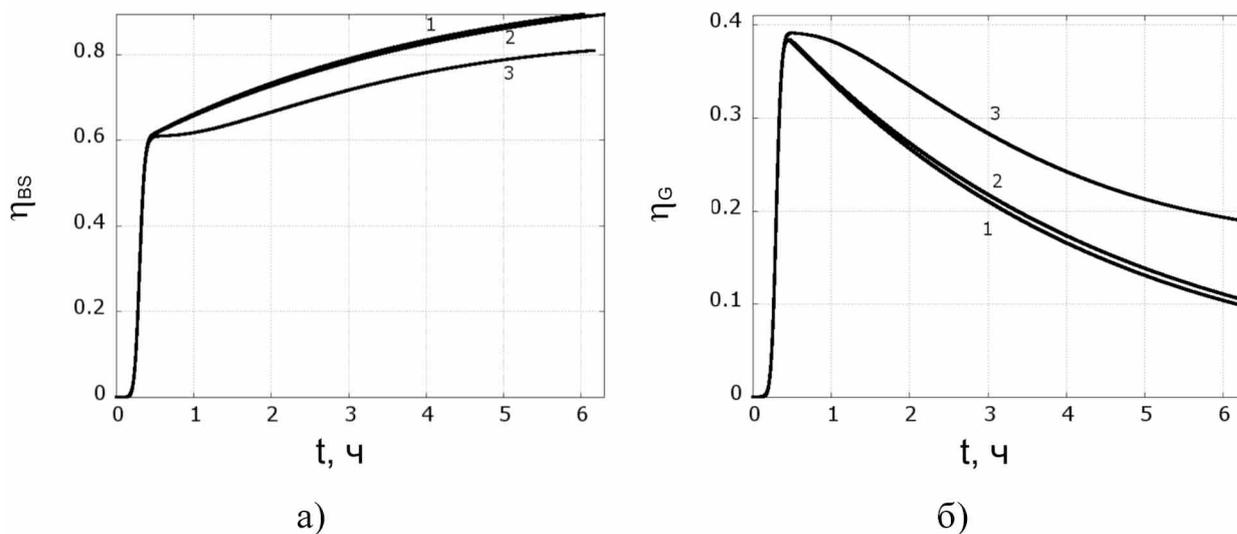


Рисунок 4.19 – Значения концентраций твердофазного продукта η_{BS} а), и промежуточного газообразного продукта η_G б) в точке вблизи электрода.

1 – $\zeta = 0.1$, 2 – $\zeta = 0.05$, 3 – $\zeta = 0.01$. $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Для нахождения значения интеграла (4.13) был использован метод прямоугольников. Эволюция концентрации газообразного продукта показана на рисунке 4.20. С ростом пористости достигаются более высокие значения средней концентрации. Так как при большей пористости температура возрастет быстрее, разложение продукта η_G в этом случае происходит интенсивнее.

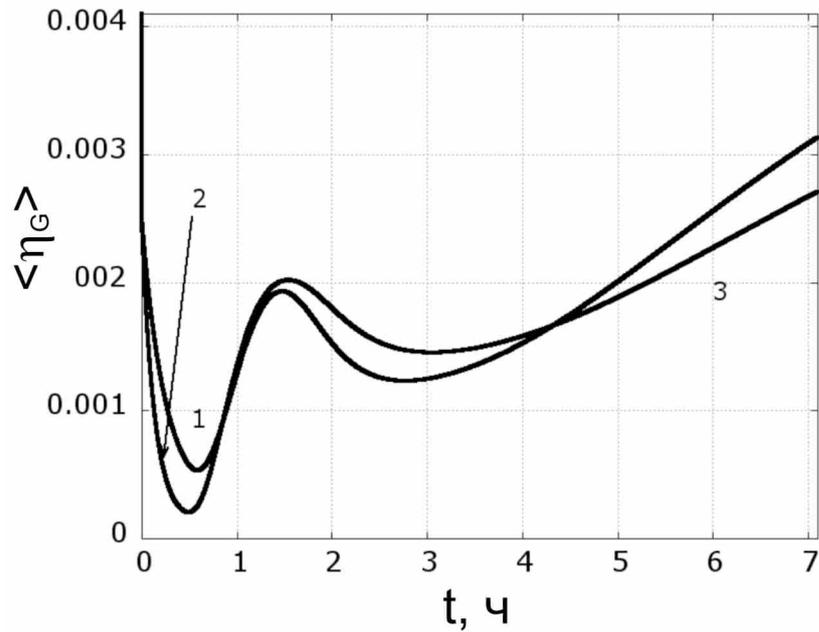


Рисунок 4.20 – Значения средней концентрации промежуточного газообразного продукта, $\langle \eta_G \rangle$. 1 – $\zeta = 0.1$, 2 – $\zeta = 0.05$, 3 – $\zeta = 0.01$.

$$\varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$$

4.3.2 Роль концентрационного расширения

Учет концентрационного расширения существенно влияет на скорость движения газа. Вначале, концентрация заполняющего поры газа убывает, что влечет уменьшение давления (рисунок 4.21). По мере образования продуктов реакции происходит рост давления в газовой фазе. При этом могут достигаться существенно большие значения давления, чем без учета концентрационного расширения. При таких больших значениях давления должно происходить сильное изменение пористости сланца, вплоть до разрушения породы. Это явление требует отдельного изучения.

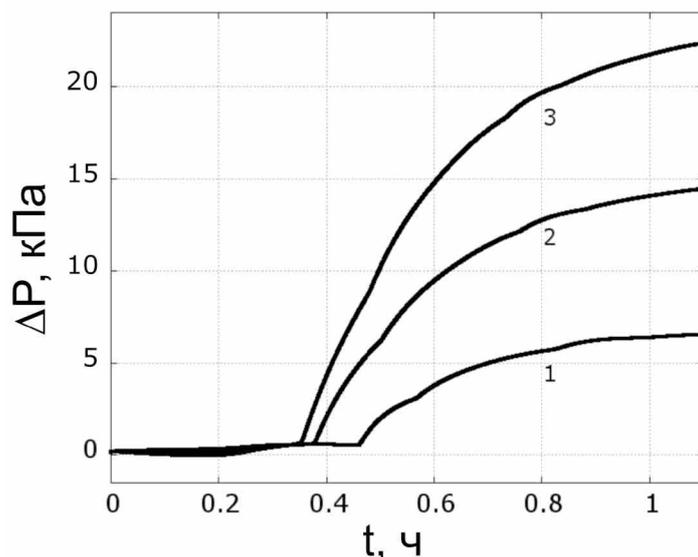


Рисунок 4.21 – Динамика избыточного давления в точке вблизи электрода.

$$1 - \alpha_G = 0.25, 2 - \alpha_G = 0.5, 3 - \alpha_G = 0.75.$$

$$\zeta = 0.05, \varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$$

Большие величины градиентов давления (рисунок 4.22) влекут высокие значения скоростей течения газообразных продуктов (рисунок 4.23). Из-за этого выравнивание концентраций газа происходит намного более интенсивно (рисунок 4.24), чем без учета концентрационного расширения (рисунок 4.14).

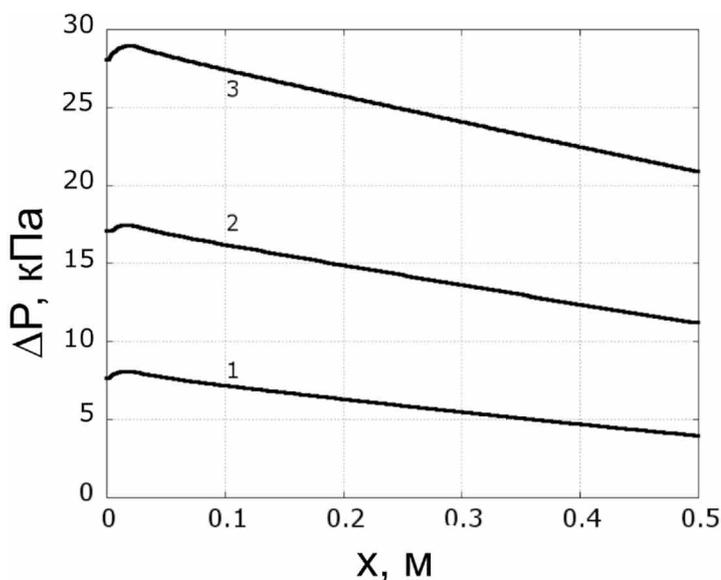


Рисунок 4.22 – Профили избыточного давления в сечении $y = 0$.

$$1 - \alpha_G = 0.25, 2 - \alpha_G = 0.5, 3 - \alpha_G = 0.75. t = 2.8 \text{ с},$$

$$\zeta = 0.05, \varphi = 15000 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$$

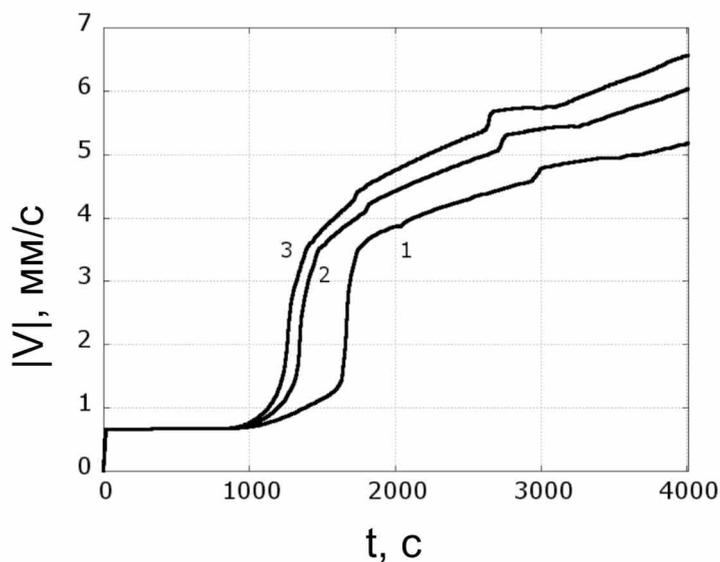


Рисунок 4.23 – Динамика модуля скорости вблизи электрода. 1 – $\alpha_G = 0.25$, 2 – $\alpha_G = 0.5$, 3 – $\alpha_G = 0.75$. $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

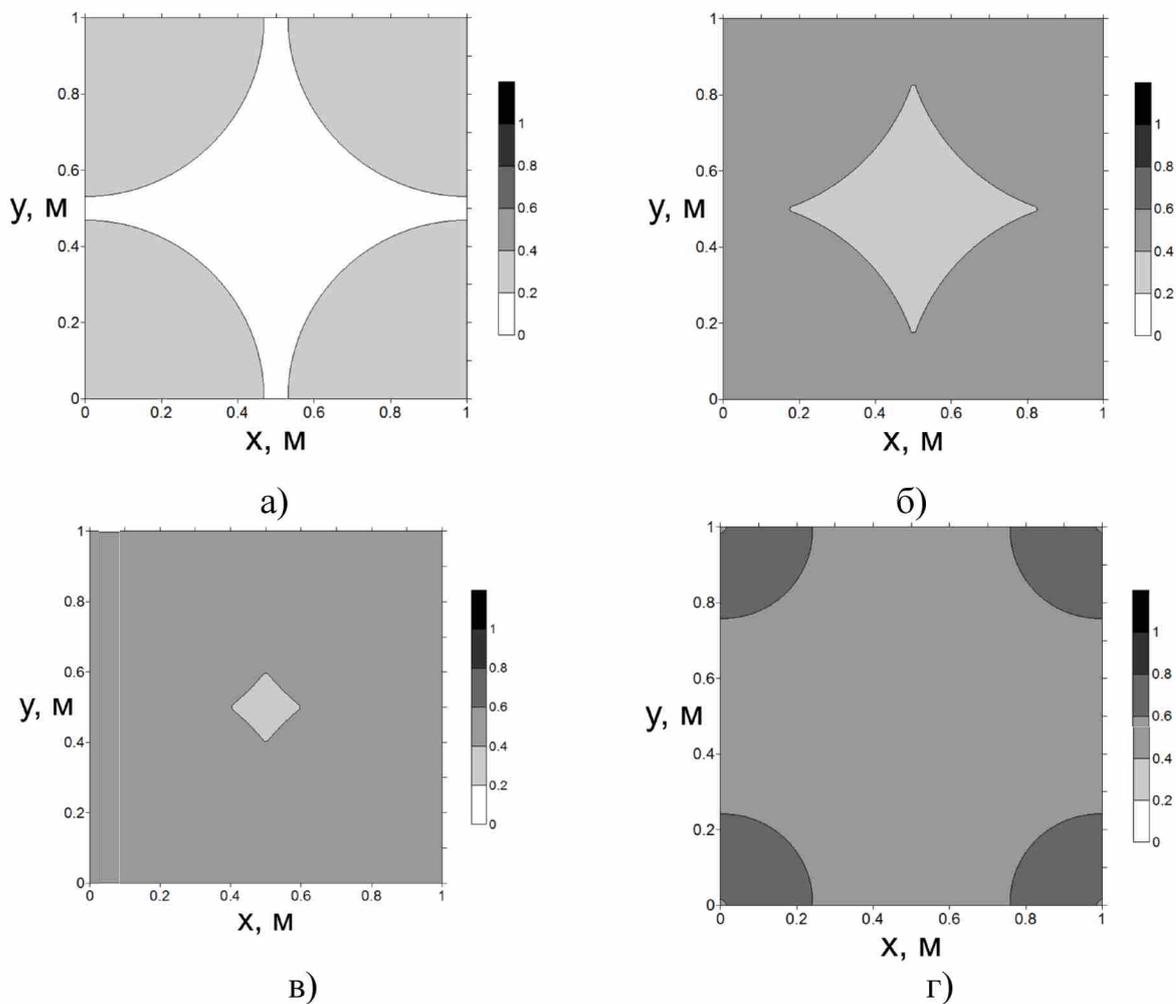


Рисунок 4.24 – Концентрация газообразного продукта η_G ,
а) – $t = 1.1$ ч, б) – $t = 5.5$ ч, в) – $t = 6.1$ ч, г) – $t = 5.6$ ч.
 $\zeta = 0.05$, $\alpha_G = 0.75$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Поскольку продукты сносятся к межэлектродной области (точка $x = 0.5, y = 0.5$ на рисунке 4.24), целесообразно разместить в этой области добывающую скважину. Для учета ее влияния можно добавить сток массы в уравнение кинетики (4.6):

$$\frac{d\eta_G}{dt} = -k_2\eta_G \exp\left(-\frac{E_2}{RT_g}\right)v_G + \frac{\alpha_m}{\zeta}(\eta_{BG} - \eta_G) - \frac{\alpha_m^{out}}{\zeta}\eta_G$$

где α_m^{out} – коэффициент массообмена с внешней средой.

Примеры расчета концентраций образующихся продуктов демонстрирует рисунок 4.25.

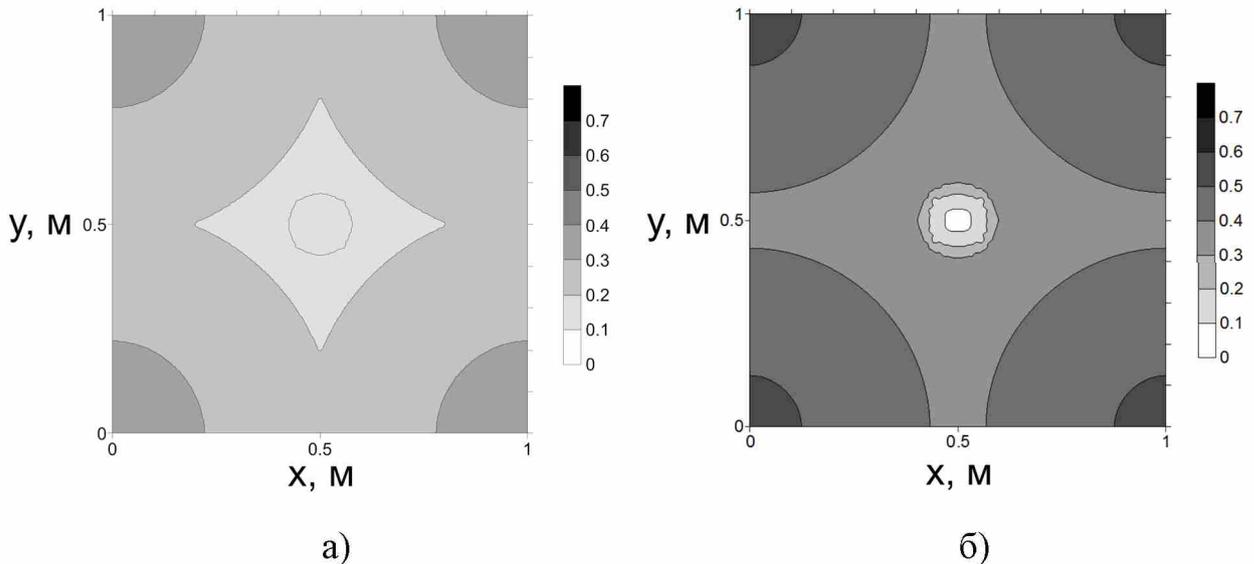


Рисунок 4.25 – Концентрация газообразного продукта η_G ,
 а) – $t = 2.2$ ч., б) – $t = 3.3$ ч., 3 – $t = 4.2$ ч., 4 – $t = 5.6$ ч. $\zeta = 0.025$,
 $\varphi = 9900$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

4.3.3 Роль тепловых эффектов химических реакций

Учтем теперь вклад химических источников тепла. При невысокой интенсивности нагрева химические реакции протекают относительно медленно, и значения температур и концентраций почти не отличаются от значений, полученных без учета тепловых эффектов химических реакций (рисунки 4.26–4.28). При усилении внешнего нагрева реакции интенсифицируются и картина усложняется. На температуру начинают влиять два конкурирующих процесса, которые в свою очередь, сами зависят

от температуры: выделение тепла из-за реакции в твердой фазе, и его поглощение в ходе реакции в газовой фазе.

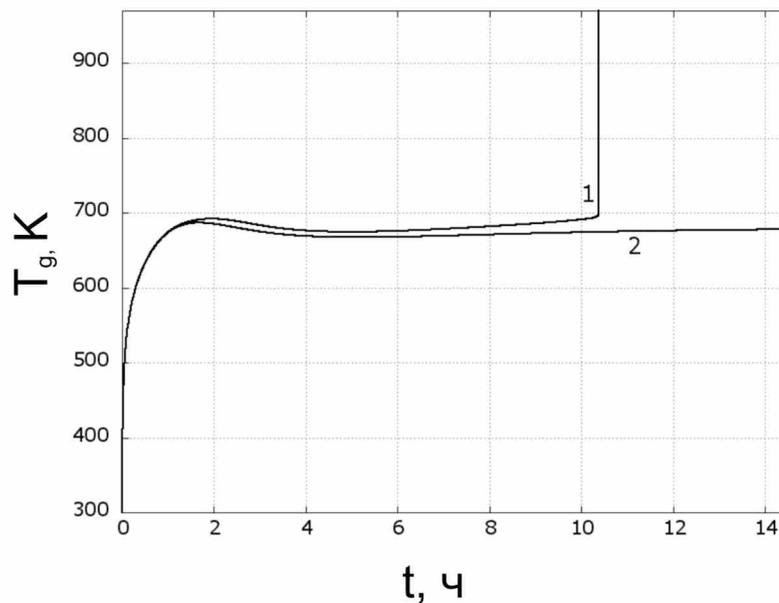


Рисунок 4.26 – Динамика температуры газа в точке вблизи электродов с учетом тепловых эффектов химических реакций (1) и без их учета (2).

$$\varphi = 15000 \text{ В}, \zeta = 0.05, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$$

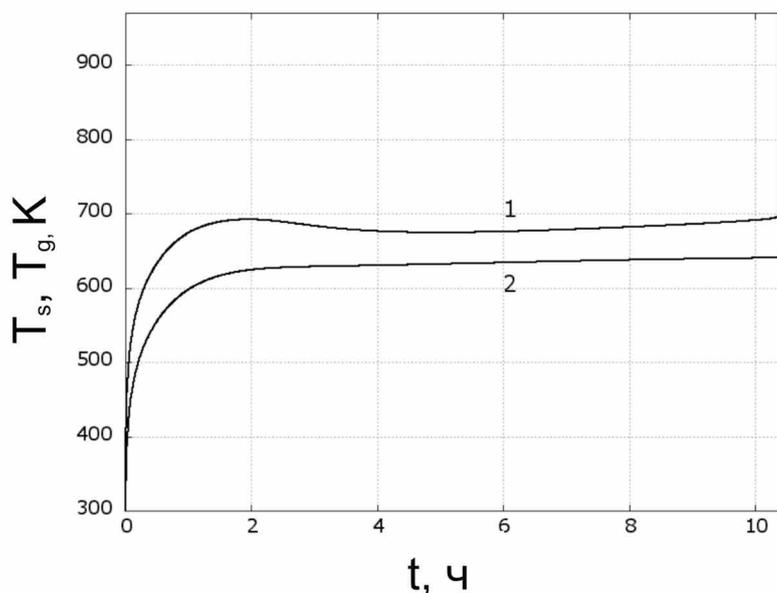


Рисунок 4.27 – Эволюция температур газа (1) и твердой фазы (2) в точке вблизи электродов. $\varphi = 15000 \text{ В}, \zeta = 0.05, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}$

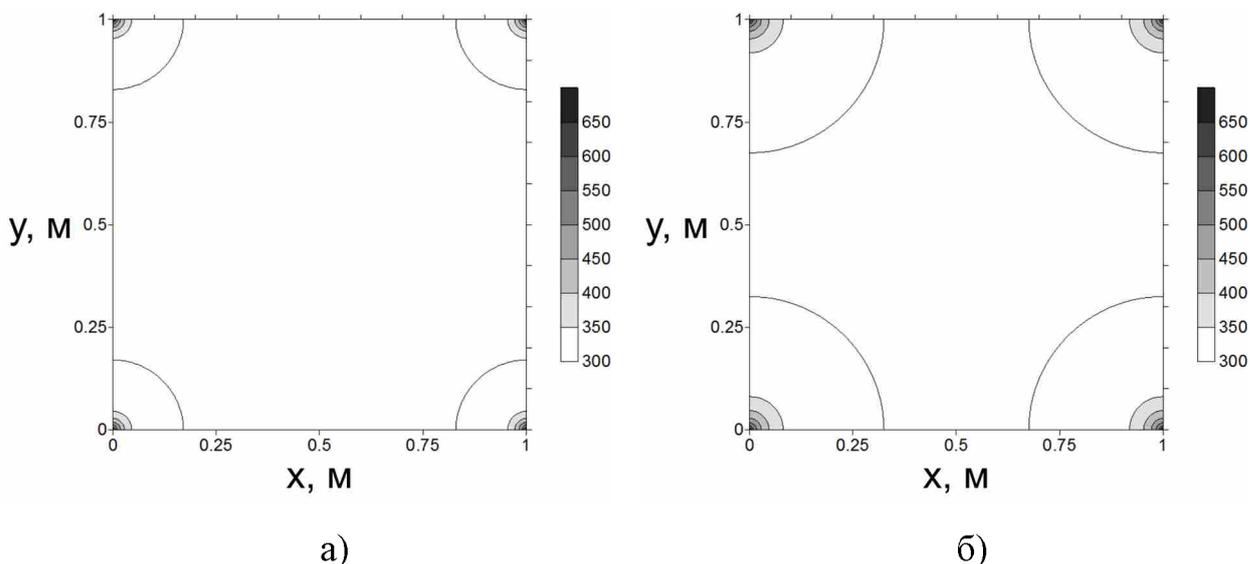


Рисунок 4.28 – Поверхности температуры в газе.

Показана область, включающая четыре электрода,

а) – $t = 5.5$ ч., б) – $t = 10.6$ ч. $\zeta = 0.05$, $\varphi = 10000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Становится возможным переход процесса разложения в режим теплового взрыва, при котором имеет место интенсивное протекание химической реакции, сопровождающееся выделением большого количества тепла за короткое время (рисунок 4.29) и быстрым ростом давления в газовой фазе.

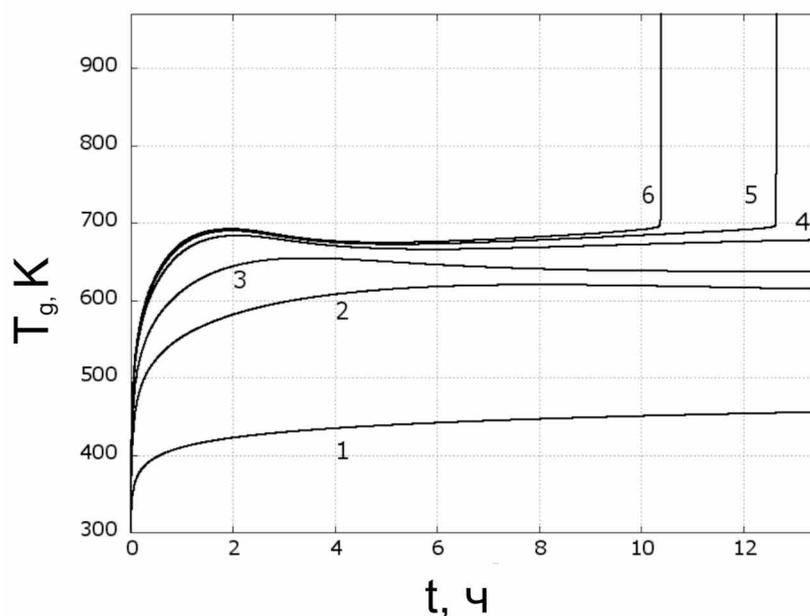


Рисунок 4.29 – Динамика температуры газа в точке вблизи электродов.

1 – $\varphi = 5000$ В, 2 – $\varphi = 8000$ В, 3 – $\varphi = 9000$ В,

4 – $\varphi = 9800$ В, 5 – $\varphi = 9950$ В, 6 – $\varphi = 10000$ В

$\zeta = 0.025$, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

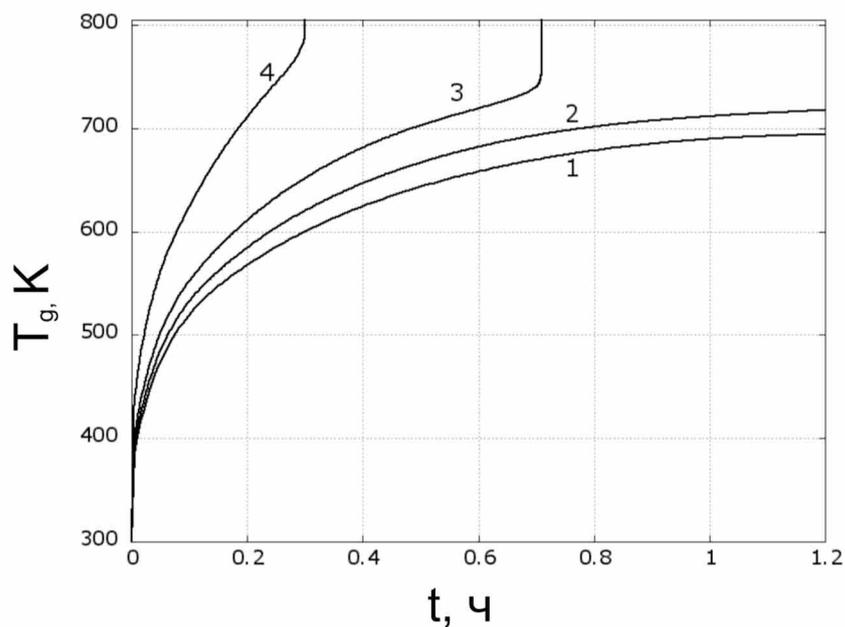


Рисунок 4.30 – Динамика максимальной температуры газа.

1 – $\varphi = 5000$ В, 2 – $\varphi = 8000$ В, 3 – $\varphi = 9000$ В,
 4 – $\varphi = 9800$ В, 5 – $\varphi = 99500$ В, 6 – $\varphi = 10000$ В
 $\zeta = 0.05$, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

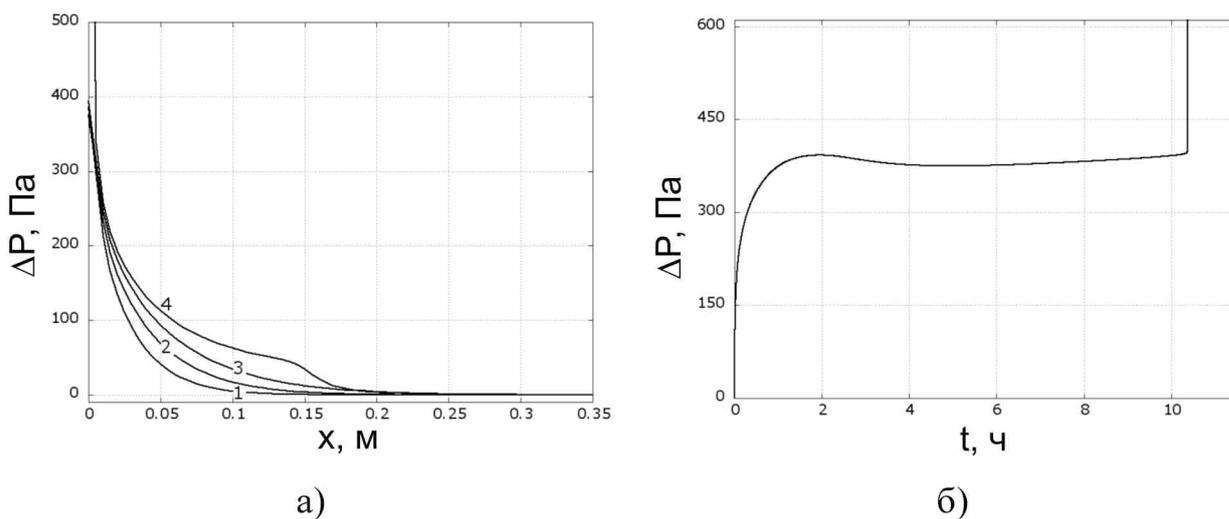


Рисунок 4.31 – Профили избыточного давления в сечении $y = 0$ (а) и изменение избыточного давления в точке вблизи электрода (б),

а) – $t = 2.8$ ч, б) – $t = 5.6$ ч, 3 – $t = 10.3$ ч, 4 – $t = 10.6$ ч.
 $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м

Повышение потенциала интенсифицирует процесс разложения. Скорость образования твердофазного продукта в этом случае возрастает (рисунок 4.32, а), для газообразного промежуточного продукта увеличивается как скорость образования, так и расхода (рисунок 4.32, б). При тепловом взрыве газообразный продукт разлагается практически мгновенно (кривая 4 на рисунке 4.32, б).

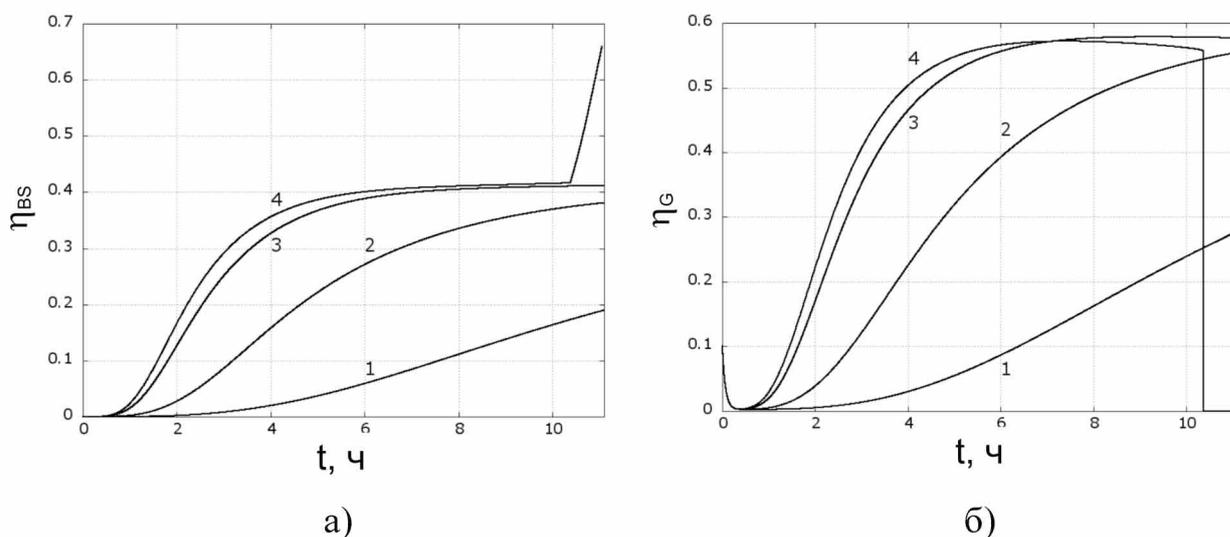


Рисунок 4.32 – Динамика концентрации твердого продукта η_{BS} а) и газообразного продукта η_G б) в точке вблизи электродов. 1 – $\varphi = 8000$ В, 2 – $\varphi = 9000$ В, 3 – $\varphi = 9800$ В, 4 – $\varphi = 10000$ В $\zeta = 0.05$, $\Gamma = 120$ кГц, $L = 1$ м.

По мере нагрева возрастает давление (рисунки 4.31–4.33).

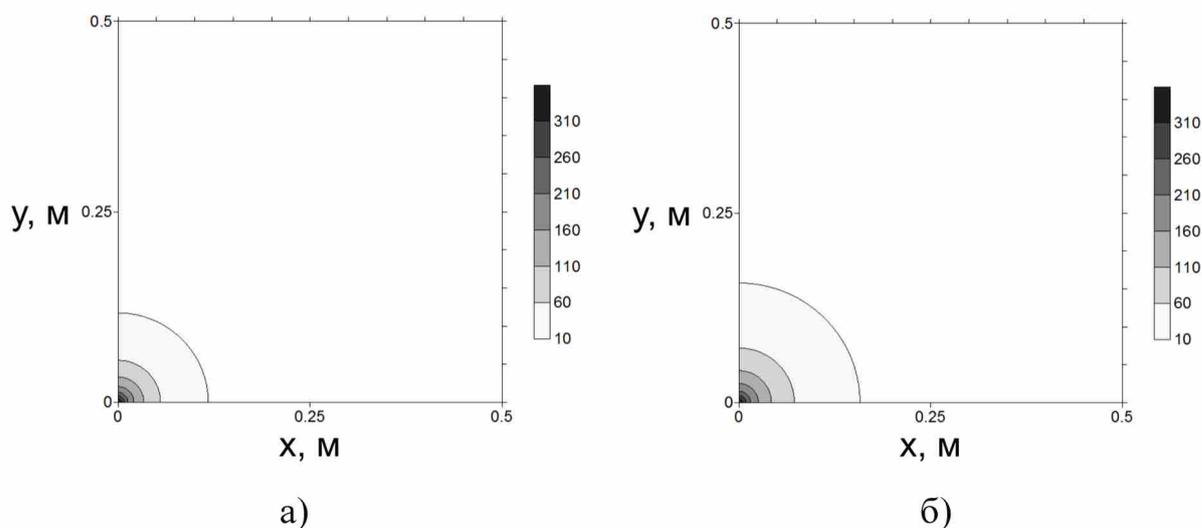


Рисунок 4.33. Поле давления в газовой фазе, Па, а) – $t = 5.6$ ч., б) – $t = 144.4$ ч. $\zeta = 0.05$, $\varphi = 15000$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

Скорость течения газа существенна лишь на незначительном расстоянии от электродов, на существенном отдалении от них газ почти неподвижен (рисунок 4.34). Следовательно, конвективный теплообмен для исследованных времен нагрева в этих областях незначителен, и нагрев там происходит главным образом за счет межфазного теплообмена.

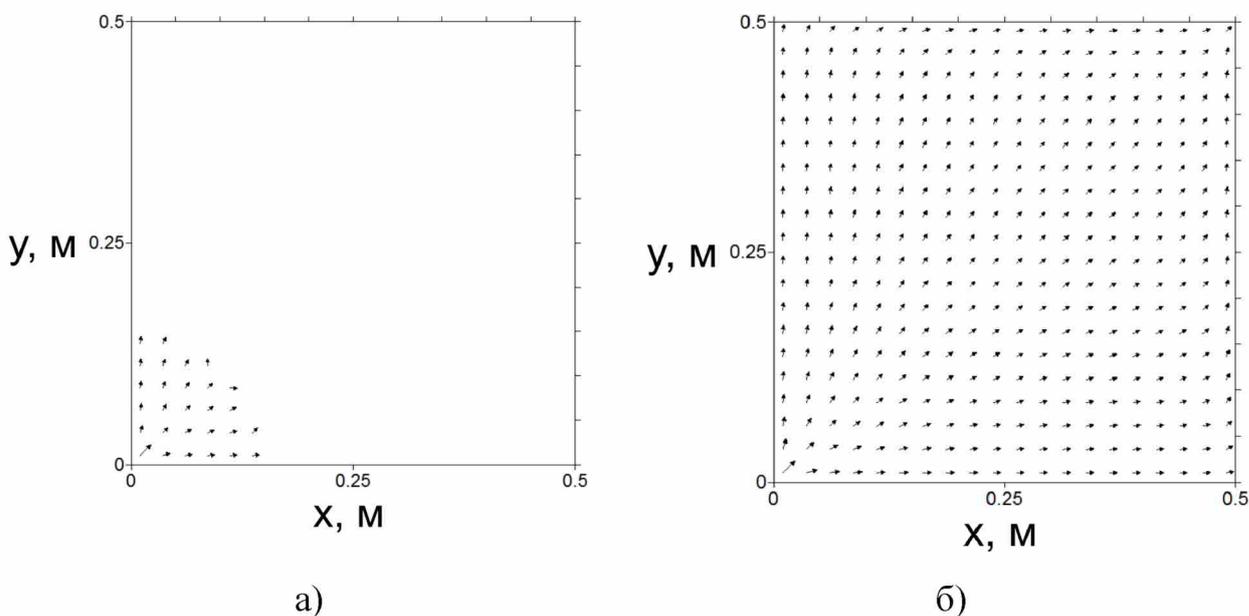


Рисунок 4.34. Скорости течения газа, а) – $t = 16.7$ мин., б) – $t = 42.5$ ч.
 $\zeta = 0.05$, $\varphi = 9900$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

В свою очередь, такое распределение температур влияет на эволюцию концентрации промежуточного продукта G_R : (рисунок 4.32): на начальных стадиях нагрева происходит образование продукта в окрестности электродов. Позднее, по мере расхода продукта, и прогрева отдаленных областей, реакция переходит в межэлектродную область.

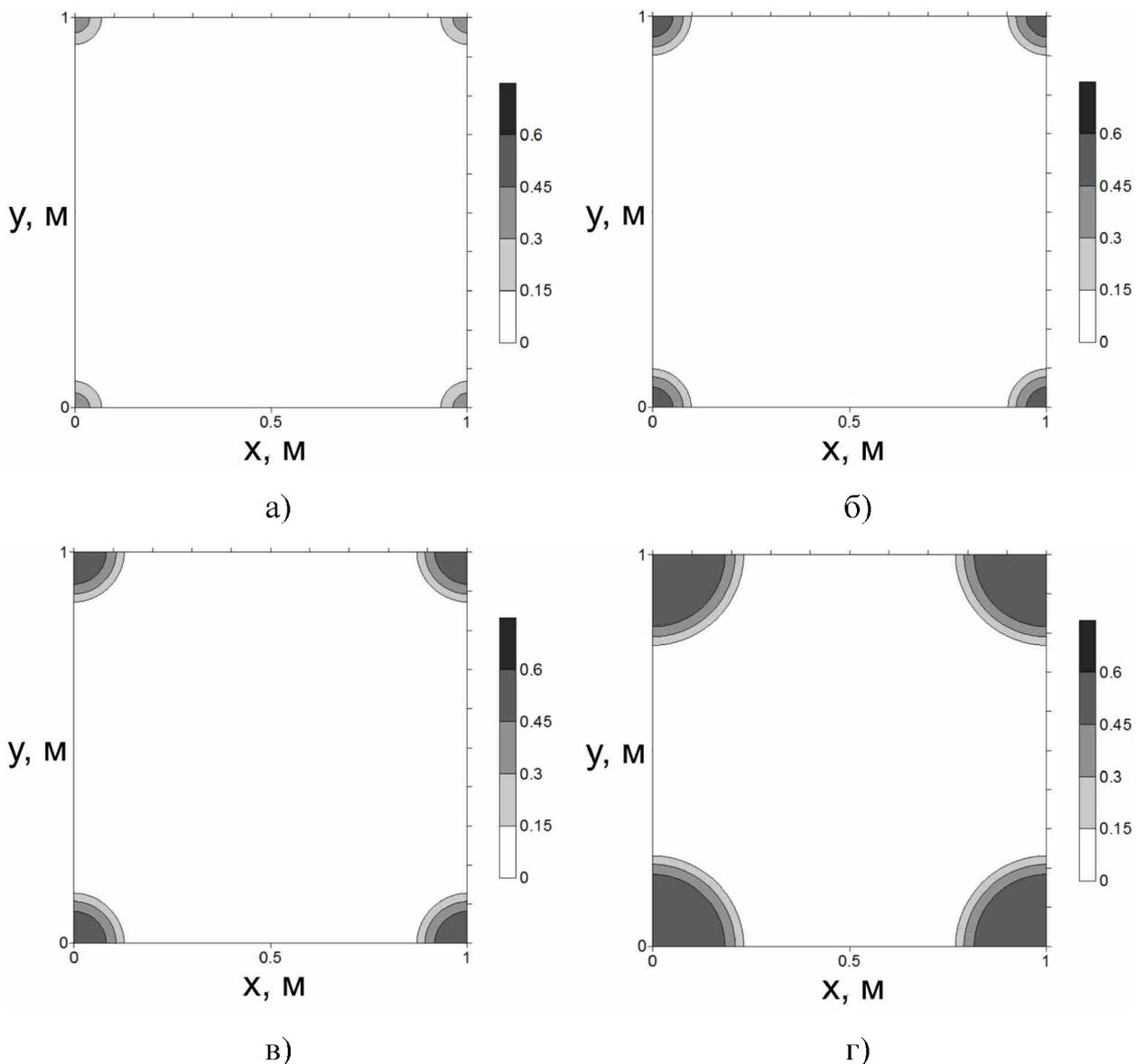


Рисунок 4.35. Концентрация газообразного продукта η_G . а) – $t = 2.8$ ч., б) – $t = 5.5$ ч., в) – $t = 10.3$ ч., г) – $t = 42.5$ ч. $\zeta = 0.05$, $\varphi = 9900$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

Динамика температуры в газе вблизи электрода при различных значениях пористости показаны на рисунок 4.36. Видно, что с увеличением пористости на поздних стадиях разложения температура растет быстрее.

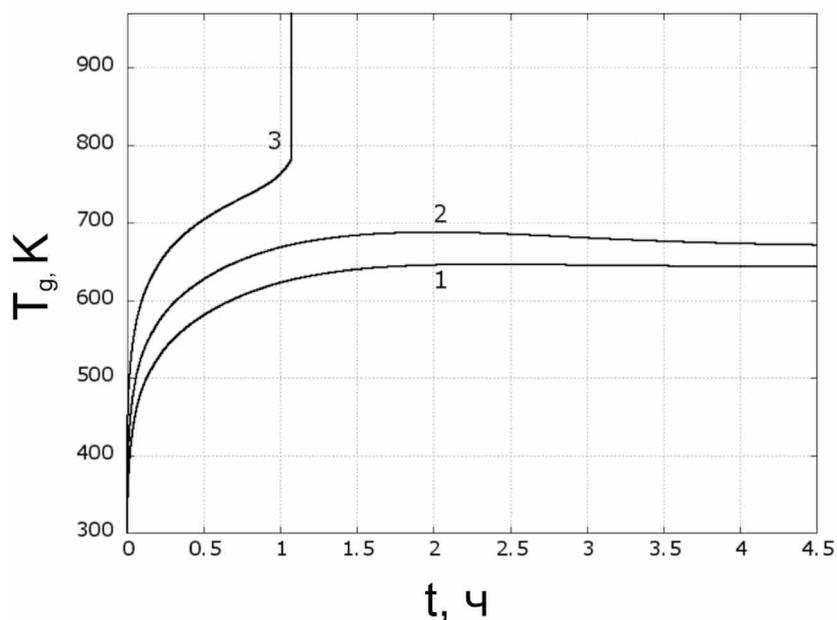


Рисунок 4.36. Значения температуры газа в точке вблизи электрода. 1 – $\zeta = 0.01$, 2 – $\zeta = 0.025$, 3 – $\zeta = 0.05$. $\varphi = 9900$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

Сравнение динамики температуры с концентрациями продуктов (рисунок 4.37), показывает соответствие перегибов на графике температуры, вызванных изменением механизма нагрева, участкам быстрого изменения концентраций.

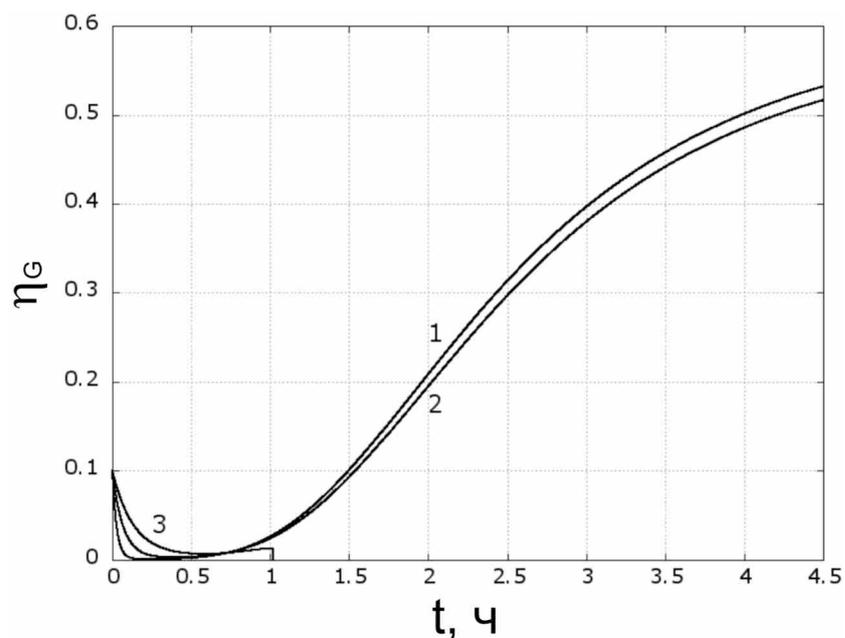


Рисунок 4.37. Значения концентраций промежуточного газообразного продукта η_G в точке вблизи электрода. 1 – $\zeta = 0.01$, 2 – $\zeta = 0.025$, 3 – $\zeta = 0.05$. $\varphi = 9900$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

Отслеживалось изменение средней концентрации газообразного продукта:

$$\langle \eta_G \rangle = \frac{1}{s} \int \eta_G ds .$$

Эволюция этой величины показана на рисунок 4.38. Так как при большей пористости на поздних стадиях разложения температура возрастет быстрее, разложение продукта η_G в этом случае происходит интенсивнее.

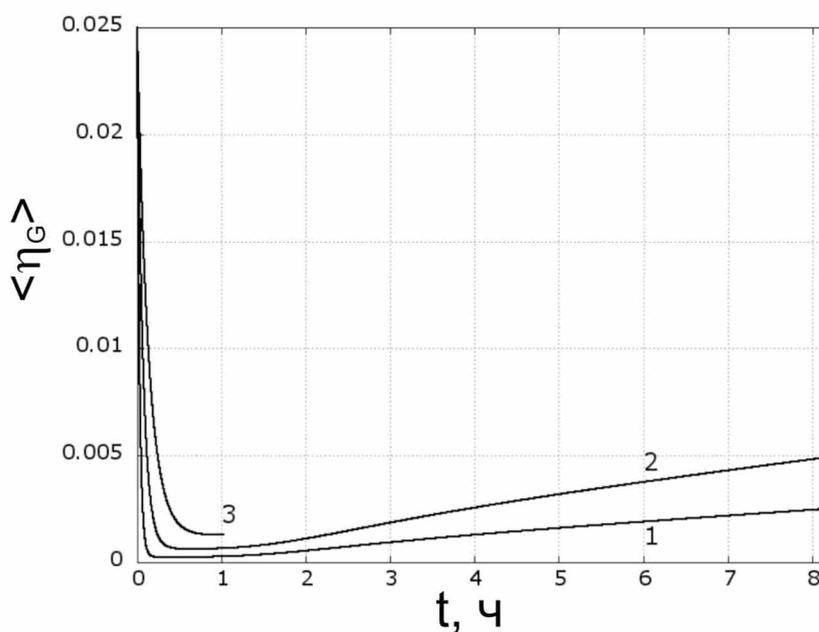


Рисунок 4.38. Значения средней концентрации промежуточного газообразного продукта, $\langle \eta_G \rangle$. 1 — $\zeta = 0.05$, 2 — $\zeta = 0.025$, 3 — $\zeta = 0.01$. $\varphi = 9900$ В, $\Gamma = 75$ кГц, $L = 1$ м.

Поставим вопрос о влиянии коэффициента межфазного теплообмена (рисунок 4.39). Варьирование этого параметра даже в сравнительно узких пределах способно качественно повлиять на процесс (рисунок 4.39, кривые 1–2).

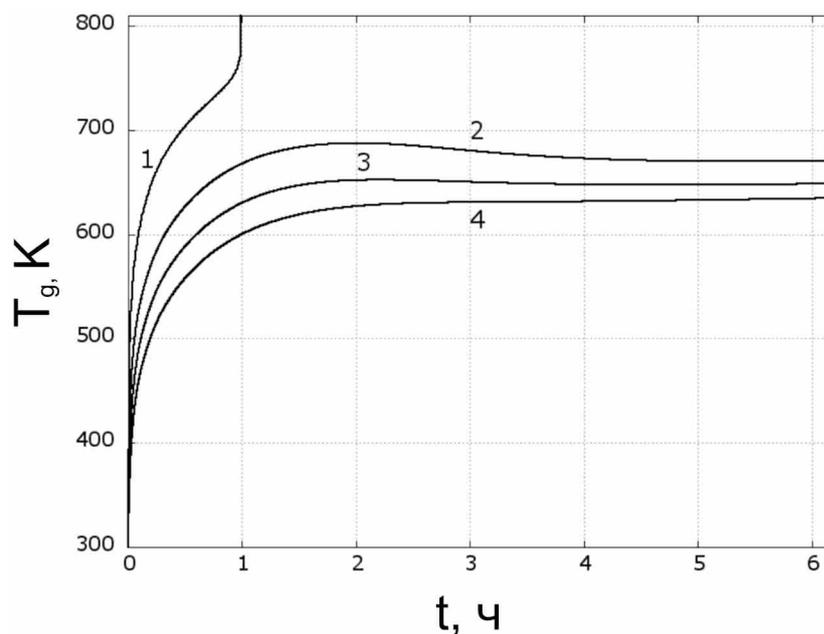


Рисунок 4.39 – Значения температуры газа в точке вблизи электрода при различных значениях коэффициента межфазного теплообмена.

$$1 - \alpha_T = 50 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}, 2 - \alpha_T = 100 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$3 - \alpha_T = 200 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}, 4 - \alpha_T = 1000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\varphi = 9900 \text{ В}, \Gamma = 75 \text{ кГц}, L = 1 \text{ м}.$$

4.4 Выводы

Разработана двумерная математическая модель термического разложения сланцев. Модель позволяет определить поля температуры, скорости течения продуктов реакции и поля концентраций. Показано влияние параметров, характеризующих химическую реакцию. Обнаружено, что учет связанности оказывает влияние на распространение химического превращения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Изложенный материал позволяет сформулировать следующие результаты.

1. Существует возможность нагрева сланцевого пласта до температур интенсивного разложения керогена при помощи переменного электромагнитного поля.

2. Стадии процесса разложения сланцев разделены во времени вследствие гетерогенной структуры пород и различий в кинетических параметрах: начальная стадия разложения сланцев происходит с поглощением тепла, на поздних стадиях появляются экзотермические эффекты.

3. Динамика разложения сланцев имеет сложный нелинейный характер, обусловленный взаимодействием между конкурирующими процессами: образованием и разложением газообразных продуктов, ростом давления по мере накопления продуктов и его снижением при их разложении, поглощением тепла при разложении твердой фазы и его выделением при разложении газа.

4. Важную роль в процессе термического разложения играют процессы межфазного тепло- и массообмена, которые определяют характер роста температуры и интенсивность накопления и разложения продуктов реакций. В зависимости от скорости нагрева определяющая роль тех или иных конкурирующих процессов может изменяться.

5. Теоретически показана возможность перехода процесса подземного разложения сланцев во взрывной режим. Выявлено, что критические условия разделены разностью потенциалов, частотой колебаний, характеристиками породы, различными для разных месторождений.

6. Показано, что существенное влияние на процесс оказывает явление концентрационного расширения, учтенное в уравнении состояния, способное изменить характер течения в порах и качественно повлиять на ход процесса. Таким образом, вид уравнения состояния оказывает существенное влияние на поля скоростей продуктов разложения.

Список сокращений и условных обозначений

ОВ – органическое вещество;

c – теплоемкость сланца, Дж·кг⁻¹;

ρ – плотность сланца, кг·м⁻³;

T – температура, К;

t – время, с;

λ – коэффициент теплопроводности, Вт·м⁻¹·К⁻¹;

$W = W_{el} + q_H$ – суммарный источник тепла, Вт·м⁻³;

$E^2 = E_x^2 + E_y^2$ – квадрат напряжённости электрического поля, В²·м⁻²

σ – проводимость, см·м⁻¹;

Γ – частота, Гц;

$tg\delta$ – тангенс угла (коэффициент) диэлектрических потерь,

ε – диэлектрическая проницаемость вещества, Ф·м⁻¹;

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹, диэлектрическая постоянная;

α_{in} – коэффициент внутренней теплоотдачи, Вт·м²·К⁻¹;

T_e – температура внешних слоёв вещества либо температура окружающей среды, К;

α_T – коэффициент теплообмена в законе Ньютона–Рихмана, Вт·м⁻³·К⁻¹;

σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана, Вт·м⁻²·К⁻⁴;

ε_{Π} – степень черноты в законе Стефана-Больцмана;

η – степень превращения;

k_0 – предэкспонент, с⁻¹;

E_a – энергия активации химической реакции, Дж;

R – газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

$\Phi(\eta) = 1 - \eta$ – кинетический закон реакции.

Q – тепловой эффект химической реакции, Дж·м⁻³;

A_S, B_S, B_G, G_R, G_P – условные обозначения продуктов и реагентов;

K_1, K_2 – скорости реакций, с^{-1} ;

T_s – температура твердой фазы, К;

T_g – температура газа, К;

L – расстояние между электродами, м;

R_0 – радиус электродов, м;

φ – электрический потенциал, В;

c_s – теплоемкость твердой фазы, $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$;

ρ_s – плотность твердой фазы, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

c_g – теплоемкость газа, $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$;

ρ_g – плотность газа, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$;

λ_s – коэффициент теплопроводности твердой фазы $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

λ_g – коэффициент теплопроводности газа, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

$W_s = W_s^{ch} + \Phi_s^{out}$ – суммарный источник или сток тепла в твердой фазе, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-3}$;

$W_g = W_g^{ch} + \Phi_g^{out}$ – суммарный источник или сток тепла в газе, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-3}$;

α_T – коэффициент теплообмена между газом и твердой фазой, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{К}^{-1}$;

α_m – коэффициент массообмена между газом и твердой фазой, с^{-1} ;

ζ – пористость;

T_g – температура газа, К;

k_1 – предэкспонент для выражения скорости реакции в твердой фазе, с^{-1} ;

E_1 – энергия активации реакции в твердой фазе, Дж;

ν_s, ν_g – стехиометрические коэффициенты для реакции в твердой фазе;

η_{BS}, η_{BG} – доли продуктов, образующихся при разложении твердой фазы;

Q_s – тепловой эффект реакции в твердой фазе, $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}$;

\mathbf{v} – скорость течения газа, $\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$;

k_2 – предэкспонент для выражения скорости реакции в газе, с^{-1} ;

E_2 – энергия активации реакции в газовой фазе, Дж;

ν_G – стехиометрический коэффициент;

η_G – доля газообразного промежуточного продукта;

$\langle \eta_G \rangle$ – средняя доля газообразного промежуточного продукта;

Q_g – тепловой эффект реакции в газовой фазе, Дж · м⁻³;

σ_S – проводимость твердого продукта, см · м⁻¹;

σ_G – проводимость газа, см · м⁻¹;

p_g – давление газа, Па;

K_T – объемный изотермический упругий модуль, Па;

α_p – коэффициент теплового расширения газа, К⁻¹;

α_G – коэффициент концентрационного расширения.

Список литературы

1. Прелатов В. Г. Термические процессы переработки горючих сланцев для получения энергоносителей и ценных сераорганических соединений: Дис. ... кандидата технических наук: 05.14.04 / Прелатов Владимир Германович. Саратов: Саратовский государственный технический университет. – 2002. – 189 с.
2. Голицын, М.В. Альтернативные энергоносители / М. В. Голицын, А. М. Голицын, Н. М. Пронина. – М: Наука. – 2004. – 159 с.
3. Braun, R. L. Oil-shale pyrolysis: Kinetics and mechanism of oil production / Robert L. Braun, Albert J. Rothman // Fuel. – 1975. V.54. – № 2. – P.129–132.
4. Shih, S.M. Nonisothermal determination of the intrinsic kinetics of oil generation from oil shale / S. M. Shih, H. Y. Sohn // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development – 1980.– V. 19. – № 3. – P. 420–426.
5. Braun, R. Kinetics of Colorado oil shale pyrolysis in a fluidized-bed reactor / Robert L. Braun, Alan K. Burnham // Fuel. – 1986. – V. 65. – № 2. – P. 218–222.
6. Skala, D. Kinetics and modelling of oil shale pyrolysis / D. Skala, H. Kopsch, M. Sokić, H. J. Neumann, J. A. Jovanović // Fuel. – 1990. – V.69. – № 4. – P. 490–496.
7. Зеленин, Н.И. Справочник по горючим сланцам / Н. И. Зеленин, И. М. Озеров. – Л. Недра. – 1983. – 248 с.
8. Аарна, А. Я. О некоторых терминах в области горючих сланцев / А. Я. Аарна, К. Э. Уров // Химия твердого топлива. – 1978. – № 6. – С. 149–151.
9. Стрижакова, Ю. А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы / Ю. А. Стрижакова – М.: Недра. – 2008. – 192 с.
10. Tong, J. Evaluation of the macromolecular structure of Huadian oil shale kerogen using molecular modeling / J. Tong, X. Jiang, X. Han, X. Wang // Fuel. – 2016. – V. 181. – № 1. – P. 330–339.

11. Lille, Ü. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra / Ü. Lille, I. Heinmaa, T. Pehk // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – №7. – P. 799–804.
12. Volkov, E. Investigation of flash pyrolysis of Kukersite oil shale / E. Volkov, G. Gerasimov, G. Ter-Oganesian, E. Samuilov. // *Oil Shale*. – 2010. – V. 27. – №4. – P. 281–296.
13. Месторождения горючих сланцев мира. / Под ред. В.Ф. Череповского – М.: Наука. 1988. – 263 с.
14. Крыпина С. М. Исследование термического разложения горючих сланцев / С. М. Крыпина, К. Е. Ковалев, В. И. Саранчук, Л. Н. Исаева // *Химия твердого топлива*. – 1989. – №4. – С.16–21.
15. Stout, N. D. Pyrolysis of oil shale: The effects of thermal history on oil yield / N. D. Stout, G. J. Koskinas, R. H. Raley, S. D. Santor, R. J. Opila, A. J. Rothman. // *Colorado School of Mines Q.* – 1976. – № 71. – P. 153–172.
16. Campbell, J. Kinetics of oil generation from Colorado oil shale / J. Campbell, J. Koskinas, D. Stout. // *Fuel*. – 1978. – V. 57. – P. 372–376.
17. Campbell, J. Oil shale retorting: Effects of particle size and heating rate on oil evolution and intraparticle oil degradation / J. Campbell, G. Koskinas, D. Stout, T. Coburn // *In Situ*. – 1978. – V. 2. – №1. – P. 1–47.
18. Burnham, A. K. High pressure pyrolysis of Green River oil shale / A. K. Burnham, M. F. Singleton // *Geochemistry and Chemistry of Oil Shales*, ACS Symposium Series. – 1983. – V.230. – P. 335–352.
19. Wallman P. H. Oil shale retorting kinetics / Wallman P. H., Tamm, P. W., Spars B. G. // *Oil Shale, Tar Sands, and Related Materials*, ACS Symposium Series. – 1981. – V.163. – P. 93–114.
20. Braun, R. L. Kinetics of Colorado oil shale pyrolysis in a fluidized-bed reactor / R. L. Braun, A. K. Burnham // *Fuel*. – 1986. – V.65. – №2. – P.218–222.
21. Freund, H. Low-temperature pyrolysis of Green River kerogen / H. Freund, S. R. Keleman // *AAPG Bull.* – 1989. V.73. – № 8. – P. 1011–1017.

22. Braun, R. L. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. / R. L. Braun, A. K. Burnham, J. G. Reynolds, J. E. Clarkson. // *Energy Fuels*. – 1991. – V. 5. – № 1. – P. 192–204.
23. Burnham, A. K. An appropriate kinetic model for well-preserved algal kerogens / A. K. Burnham, R. L. Braun, T. T. Coburn, E. I. Sandvik, D. J. Curry, B. J. Schmidt, R. A. Noble // *Energy Fuels*. – 1996. – V.10. – №1. – P.49–59.
24. Tegelaar, E. W. Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography / E. W. Tegelaar, R. A. Noble // *Organic Geochemistry*. – 1994. – V. 22. – № 3–5. – P. 543–574.
25. Burnham, A. K. Oil Evolution from a self-purging reactor: kinetics and composition at 2°C/min and 2°C/h / A. K. Burnham // *Energy Fuels*. – 1991. – V. 5. – № 1. – P. 205–214.
26. Lewan, M. D. Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal opensystem pyrolysis / M. D. Lewan, T. E. Ruble // *Organic Geochemistry*. – 2002. – V. 33. – № 12. – P. 1457–1475.
27. Hillier, J. L., Fletcher T. H. Pyrolysis kinetics of a Green River oil shale using pressurized TGA / J. L. Hillier, T. H. Fletcher // *Energy Fuels*. – 2011. – V. 25. – № 1. P. 232–239.
28. Peters, K. E. Evaluation of kinetic uncertainty in numerical models of petroleum generation / K. E. Peters, C. C. Walters, P. J. Mankiewicz // *AAPG Bull.* – 2006. – V. 90. – № 3. – P. 387–403.
29. Bungler, J. W. Kinetics of Shale Oil Production / J. W. Bungler, T. Plikas // *Proceedings of the 34th Oil Shale Symposium*. – Colorado School of Mines: Golden, CO. – 2014.
30. Burnham, A. K. Semi-open pyrolysis of oil shale from the Garden Gulch Member of the Green River Formation / A. K. Burnham, J. M. McConaghy // *Energy Fuels*. – 2014. – V.28. – № 12. – P.7426–7439.

31. Луйк Х. Э. Термическая и термохимическая деструкция горючих сланцев / Х. Э. Луйк, И. Ф. Бляхина, Э. Х. Линдару, Ю. Т. Тедер // Химия твердого топлива. – 1991. – №3. – С. 82–87.

32. Крыпина, С. М. Исследование термического разложения горючих сланцев / С. М. Крыпина, К. Е. Ковалев, В. И. Саранчук, Л. Н. Исаева // Химия твердого топлива. 1989. - №4. - С. 16-21.

33. Зеленин, Н. И. Химия и технология сланцевой смолы. / Н. И. Зеленин, В. С. Файнберг, К. Б. Чернышева. – Л., Химия. – 1968. – 308 с.

34. Jiang, X. M. Mechanism and mathematical model of Huadian oil shale pyrolysis / X. M. Jiang, X. X. Han, Z. G. Cui // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – V. 86. – № 2. – P. 457–462.

35. Sun, Y. Characterization of the oil shale products derived via topochemical reaction method / Y. Sun, F. Bai, B. Liu, Y. Liu, M. Guo, W. Guo, Q. Wang, X. Lü, F. Yang, Y. Yang // Fuel. – 2014. – V. 115. – P. 338–346.

36. Hubbard, A. B. Thermal Decomposition Study of Colorado Oil Shale / A. B. Hubbard, W. E. Robinson. – Bureau of Mines. – 1950. – 24 p.

37. Allred, V. D. Oil shale processing technology / V. D. Allred – Center for Professional Advancement – 1982. – 230 p.

38. Thakur, D. S. Kinetics of Pyrolysis of Moroccan Oil Shale by Thermogravimetry / D. S. Thakur, H. E. Nutall // Industrial & Engineering Chemistry. – 1987. – Vol. 26. – № 7. – P. 1351–1356.

39. Torrente, M. C. Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain) / M. C. Torrente, M. A. Galán // Fuel. – 2001. – V. 80. – № 3. – P. 327–334.

40. Li, S. Study of pyrolysis kinetics of oil shale / S. Li, C. Yue // Fuel. – 2003. – V. 82. – № 3. – P. 337–342.

41. Aboulkas, A. Study of the kinetics and mechanisms of the thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen / A. Aboulkas, K. El Harfi. // Oil Shale. – 2008. – V. 25. – № 4. – P. 426–443.

42. W. F. Johnson, D. K. Walton, H. H. Keller, E. J. Couch, *Quart. Colorado School of Mines* 70 (1975) 237.
43. Braun, R. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion / R. Braun, A. Burnham // *Energy Fuels*. – 1990. – V. 4. – №2. – P. 132-146.
44. Schnackenberg, W. D. Effect of Solvent Properties in Thermal Decomposition of Oil Shale Kerogen / W. D. Schnackenberg, C. Prien // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1953. – V. 45. – № 2. – P. 313–322.
45. Sütçü, H. Pyrolysis kinetics of oil shale from Ulukisla, Turkey / H. Sütçü, S. Pişkin // *Oil Shale*. – 2009. – V. 26. – № 4. – P. 491–499.
46. Skrynnikova, G. N. The study of thermophysical properties of the Baltic oil shale, layers, oil shale coke and ash / G. N. Skrynnikova, E. S. Avdonina, M. M. Goljand, L. J. Ahmedova // *VNIIPS*. – 1959. – № 7. – P. 80–94 (in Russian).
47. Агроскин, А. А. Определение теплоемкости эстонского сланца-кукерсита в процессе нагрева до 900°C / А. А. Агроскин, Е. И. Гончаров // *Изв. отд. матем. и техн. наук. АН ЭССР*. – 1966. – № 1. – С. 94–97.
48. Savest, N. Heat capacity of kukersite oil shale: Literature overview / N. Savest, V. Oja. // *Oil Shale*. – 2013. – V. 30. – № 2 – P. 184–192.
49. Stuart, W. I. Thermal properties of carbonaceous oil shales from the Nagoorin and Condor deposits / W. I. Stuart, J. H. Levy // *Fuel*. – 1987. – V.66. – № 4. – P. 493–498.
50. Rajeshwar, K. Measurement of thermal conductivity of Green River oil shales by a thermal comparator technique / R. Nottenburg, K. Rajeshwar, R. Rosenvold, J. DuBow // *Fuel*. – 1978. – V. 57. – № 12.– P. 789-795.
51. Агроскин, А.А. Теплофизика твердого топлива / А. А. Агроскин, В. Б. Глейбман. – М., Недра. – 1980. – 256 с.
52. Дортман, Н.Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика / Н. Б. Дортман – Москва: Недра. – 1984. – 455 с.
53. Труды I симпозиума Организации Объединенных Наций по разработке и использованию запасов горючих сланцев. Таллин, Валгус. – 1970. – 623 с.

54. Gao, Y. Approaches to improving the porosity and permeability of maoming oil shale, south China / Y. Gao, Q. Long, J. Su, J. He, P. Guo // *Oil Shale*. – 2016. – V. 33 – № 3. – P. 216–227.
55. Blinderman, M. *Underground Coal Gasification and Combustion*. / M. Blinderman, A. Klimenko. – Elsevier Ltd. – 2018. – 622 p.
56. Семенов Н. А. *Техническая электродинамика. Учебное пособие для вузов* / Н. А. Семенов. – М., «Связь». – 1973. – 480 с.
57. Duba, Al. Electrical conductivity of Colorado oil shale to 900 °C / Al Duba // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – № 8. – P. 966–972.
58. Nottenburg, R. Effect of pore water and adsorbed moisture on the dielectric properties of green river oil shale / R. Nottenburg, K. Rajeshwar, M. Freeman, J. Dubow // *Thermochimica Acta*. – 1979. – V. 31. – № 1. – P. 39–46.
59. Sweeney, J. J. Study of Dielectric Properties of Dry and Saturated Green River Oil Shale / J. J. Sweeney, J. J. Roberts, P. E. Harben // *Energy Fuels*. – 2007. – V. 21 №5. – P. 2769–2777.
60. Rajeshwar, K. Radio-frequency electrical properties of Green River oil shales / K. Rajeshwar, J. Dubow, R. Thapar // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 1980. – V. 17. – №9. – P.1315–1321.
61. Rajeshwar, K. Electrical conduction mechanisms in green river oil shale / K. Rajeshwar, R. Nottenburg, J. Dubow, R. Rosenvold // *Thermochimica Acta*. – 1978. – V. 17. – № 9. – P. 1315–1321.
62. Lopatin V.V. Investigation of the dielectric properties of oil shale / V.V. Lopatin, S.M. Martemyanov // *Russian Physics Journal*. – 2012. – V. 55. – № 5. – P. 511–515.
63. James G. S. *Synthetic fuels handbook*. / G. S. James. – McGraw-Hill. – 2008. – 433 p.
64. Грушевенко, Д. Нефть сланцевых плеев – новый вызов энергетическому рынку? / Д. Грушевенко, Е. Грушевенко; под. ред. А. Макарова, Т. Митрова, В. Кулагина. – ИНЭИ РАН. Москва – 2012. Режим доступа: https://www.eriras.ru/files/spravka_slanc_njeft.pdf.

65. Yen T.F. Shale Oil, Tar Sands, and Related Fuel Sources / T.F. Yen. – ACS. – 1976. – 189 p.
66. Lee, S. Handbook of Alternative Fuel Technologies / S. Lee, Speight, S. Loyalka. – Nature. – 2014. – 712 p.
67. Andrews, A. Oil Shale: History, Incentives, and Policy / A. Andrews. – Diane Publishing. – 2006. – 29 p.
68. Стрижакова, Ю.А. Технология переработки горючих сланцев: этапы становления и перспективы развития / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова, А. С. Малиновский // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – № 6. – С. 9-14.
69. Symington, W.A. ExxonMobil's electrofrac process for in-situ oil shale conversion. / W.A. Symington, D. L. Olgaard. – 26th Oil Shale Symposium, Golden, CO. – 2006.
70. Burnham, A. K. Comparison of the Acceptability of Various Oil Shale Processes / A. K. Burnham, J. R. McConaghy – 26th Oil Shale Symposium, Golden, CO. – 2006.
71. Матвеев, А. Н. Электричество и магнетизм / А. Н. Матвеев. – М. Высшая школа. – 1983. – 463 с.
72. Пасконов, В.М. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена / В. М. Пасконов, В. И. Полежаев, Л. А. Чудов. – М. Наука. – 1984. – 288 с.
73. Самарский, А.А. Вычислительная теплопередача / А. А. Самарский, П. Н. Вабищевич. – Едиториал УРСС. – 2003. – 784 с.
74. Волков, Е.А. Численные методы / Е. А. Волков. – М. Наука. – 1987. – 248 с.
75. Fan, Y. Numerical Simulation of the In-situ Upgrading of Oil Shale / Y. Fan, L.J. Durlofsky, H. Tchelepi // SPE Journal. – 2010. – V. 15. – № 2. – P. 368-381.
76. Самарский, А. А. Введение в численные методы / А. А. Самарский. – СПб.: Издательство «Лань». – 2005. – 288.

77. Князева, А. Г. Введение в термодинамику необратимых процессов. Лекции о моделях / А. Г. Князева. – Издательство «Иван Федоров». – 2014. – 172 с.
78. Доброго, К.В. Физика фильтрационного горения газов / К. В. Доброго, С. А. Жданок – Минск. – 2002. – 203 с.
79. Баренблат, Г.И. Движение жидкостей и газов в природных пластах / Г.И. Баренблат, В.М. Ентов, В.М. Рыжик. – М. Недра. – 1984. – 208 с.
80. Kambiz, V. Handbook of porous media / V. Kambiz. – Taylor & Francis. – 2005. – 747 p.
81. Skala, D. Modelling and simulation of oil shale pyrolysis / D. Skala, H. Kopsch, M. Sokić, H.-J. Neumann, J. Jovanovića // Fuel. – 1989. – V. 68. – №2. – P. 168–173.
82. Skala, D. Thermogravimetrically and differential scanning calorimetrically derived kinetics of oil shale pyrolysis / D. Skala, M. Sokić, H.-J. Neumann, J. Jovanovića // Fuel. – 1987. – V. 66. – № 9. – P. 1185-1191.
83. Князева, А.Г. Численное исследование влияния пористости на термическое разложение горючих сланцев при их подземном нагреве электромагнитным полем / А. Г. Князева, А. Л. Маслов // Химическая физика и мезоскопия. – 2017 – Т. 19, № 3. С. – 371-378.

Приложение 1

Список публикаций автора по тематике диссертации

1. **Маслов А.Л.** Численное исследование влияния пористости на термическое разложение горючих сланцев при их подземном нагреве электромагнитным полем / А.Л. Маслов, А.Г. Князева // Химическая физика и мезоскопия. – 2016. – Т. 18, № 2. – С. 206–214.

2. **Маслов А.Л.** Идентификация параметров модели термического разложения горючих сланцев / А.Л. Маслов, А.Г. Князева // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19, № 3. – С. 371–378.

в изданиях, индексируемых в библиографической базе данных Scopus:

3. **Maslov A.L.** Two-Temperature Two-Dimensional Model of Underground Shale Heating by Electromagnetic Field / A.L. Maslov, S.M. Martemyanov // Advanced Materials Research. – 2014. – V.1040. – P. 620–624. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.620.

4. **Maslov A. L.** Numerical study of accumulation dynamics of oil shale thermal decomposition products in the heating element vicinity / A. L. Maslov, A. G. Knyazeva // AIP Conference Proceedings (доклады конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» 21–25 сентября 2015 года). AIP Conference Proceedings. – 2015. – 020085. DOI: [10.1063/1.4932775](https://doi.org/10.1063/1.4932775).

5. **Maslov A.L.** Two-phase model of thermal decomposition of shale stratum / A.L. Maslov, A.G. Knyazeva, S.M. Martemyanov // Thermophysical basis of energy technologies – 2014 Tomsk, 15 –17 October 2014, EPJ Web of Conferences. – 2015. – V. 82. – 01063. DOI: 10.1051/epjconf/20158201063.

6. **Maslov A. L.** Flow of products of thermal decomposition of oil shale through porous skeleton / A. L. Maslov, A. G. Knyazeva // AIP Conference

Proceedings (доклады конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» 19–23 сентября 2016 года). AIP Conference Proceedings. – 2016. – 125047. DOI: [10.1063/1.4966386](https://doi.org/10.1063/1.4966386).

в других изданиях:

7. **Маслов А.Л.** Моделирование подземного нагрева сланцев в электромагнитном поле / А.Л. Маслов, А.Г. Князева, В.В. Лопатин, С.М. Мартемьянов, Хан Вэй // Известия высших учебных заведений. Физика, 2011. – Т. 54, №11/3. – С. 5–11.

8. **Маслов А.Л.** Математическое моделирование начальной стадии термического разложения сланца в рамках трехмерной модели / А.Л. Маслов, А.Г. Князева, В.В. Лопатин, С.М. Мартемьянов // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 – №. 6/3. – С. 143–145.

9. **Маслов А.Л.** Оценка возможности подземной газификации горючих сланцев / А.Л. Маслов, С.М. Мартемьянов, С.В. Аверьянов // Труды XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 3. – С. 43–44.

10. **Маслов А.Л.** Математическая модель разложения сланцев под действием переменного электрического тока / А.Л. Маслов, А.Г. Князева, С.М. Мартемьянов // Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов: Тезисы докладов, Томск, 5–9 Сентября 2011. – Томск: ИФПМ СО РАН. – 2011. – С. 113.

11. **Маслов А.Л.** Численное исследование динамики образования продуктов термического разложения горючих сланцев / А.Л. Маслов, А.Г. Князева // Горение твердого топлива: Доклады IX Всероссийской конференции с международным участием, Новосибирск, 16 – 18 ноября 2015

г. Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН. – 2015. Режим доступа: http://www.itp.nsc.ru/conferences/gt-2015/Files/D2_P8.pdf

12. **Маслов А.Л.** Образование и фильтрация продуктов термического разложения сланцев в толще пласта / А.Л. Маслов, А.Г. Князева // Труды конференции XIV Всероссийский семинар «Динамика многофазных сред», приуроченный к 75-летию академика РАН Фомина В.М. Новосибирск, 2 – 5 ноября 2015 г. – Новосибирск: Изд-во Института теоретической и прикладной механики СО РАН. – 2015. – С. 189–191.

13. **Маслов А.Л.** Исследование математической модели термического разложения сланцев при их нагреве электромагнитным полем / А.Л. Маслов, А.Г. Князева, В.В. Лопатин, С.М. Мартемьянов // Тезисы докладов XXI Всероссийской школы-конференции молодых ученых и студентов «Математическое моделирование в естественных науках», г. Пермь. – Пермь: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2012. – С. 95–96.

14. **Маслов А.Л.** Двухфазная модель термического разложения сланцев / А.Л. Маслов, А.Г. Князева, С.М. Мартемьянов // Сборник тезисов научных докладов Всероссийской конференции XXXI «Сибирский теплофизический семинар», посвященный 100-летию со дня рождения академика С.С. Кутателадзе 17 – 19 ноября 2014, Новосибирск. – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН. – 2014. – С. 74.