

УДК 532.533.98

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ – ОСНОВНОЙ МЕХАНИЗМ РЕАЛИЗАЦИИ НЕФТЕГАЗОГЕНЕРАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТЛОЖЕНИЙ

RADICAL REACTIONS – THE BASIC MECHANISM REALIZATION OF OIL AND GAS GENERATION POTENTIAL OF ROCKS

Александров Вадим Михайлович

кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Тюменский индустриальный университет alexandrov v@aotandem.ru

Аннотация. Рассмотрены результаты лабораторных исследований по нефтегазогенерации за счет молекулярной энергии природных органических соединений.

Ключевые слова: органическое вещество, нефтегазообразование, радикальные реакции, электромагнитное поле, потоки электронов, спиновая энергия, неспаренные электроны.

Aleksandrov Vadim Mikhaylovich Ph. D., Assistant professor, Industrial University of Tyumen alexandrov_v@aotandem.ru

Annotation. The results of laboratory studies on oil and gas generation due to the molecular energy of natural organic compounds are considered.

Keywords: organic matter, oil and gas formation, radical reactions, electromagnetic field, electron fluxes, spin energy, unpaired electrons.

Любая фундаментальная проблема без сопровождения прикладных работ может стать самоцелью на грани лженаучного мышления»

И.И. Нестеров, 2018 г.

Р адикальные реакции очень широко развиты в природных системах. В отличие от других реакций (например, ионных) они протекают очень быстро и являются основным механизмом реализации нефтегазогенерационного потенциала осадочных отложений [2, 3]. По нашему мнению, это очень важные аспекты, возникающие при изучении процессов нефтегазообразования. Рассмотрим их более детально.

Нефтегазоматеринские отложения формируются очень быстро, а в остальное геологическое время либо седиментация не происходит, либо накопившиеся осадки постоянно денудируются. Время формирования осадочных пород на 3–4 порядка меньше периода погружения бассейна седиментации [1]. За короткий промежуток времени должны быть преобразованы сами вмещающие породы, сгенерированы углеводороды и сформированы их залежи.

Согласно результатам исследований И.И. Нестерова [2, 3, 4, 5, 6], основой процесса преобразования органического вещества (OB) в углеводороды (УВ) является дробление молекул с длинными цепями атомов углерода и кольцевыми молекулами в более мелкие (рис. 1).

Очевидно, что в таких молекулах прежде всего должна быть разорвана связь «углерод–углерод» (– С – С –). Для разрыва связи такого типа требуется энергия 50–60 ккал/моль (209–251 кДж/моль). С учетом молекулярного веса ОВ это соответствует температурам не ниже 300–320 °C. Таких температур в седиментационных бассейнах на глубинах до 5–6 км при геологическом развитии никогда не было.

Таким образом, общепринятый температурный фактор является недостаточным для разрыва связей «углерод–углерод» в органических молекулах и кроме температуры существует другой энергетический источник для разрыва связей в OB.

И.И. Нестеровым был установлен главный источник этого процесса. Им является спиновая энергия OB – внутримолекулярная энергия, связанная с нарушением электронного обмена вокруг смежных ядер углерода, которую можно оценить, используя приборы электронного-парамагнитного резонанса.

Внутренняя энергия органического вещества недр в виде наличия неспаренных электронов вокруг ядер углерода в природных процессах реализуется:

1) при седиментационном погружении бассейнов седиментации за счет уплотнения осадочных горных пород (при уплотнении пород и горизонтальном скольжении микрочастиц пород и органического вещества (трении друг с другом)) – **демиссионный механизм** (от лат. «demissio» – опускание);

2) при тектонических процессах в результате субгоризонтальных микросдвиговых перемещений (при изменении напряженного состояния пород) – **стрессовый механизм** (от англ. «stress» – нагрузка, напряжение; состояние повышенного напряжения).



- 2. $\dot{CH}_3 + \dot{H} = CH_4$
- 3. $\dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 = C_2 H_6$
- 4. $\dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 = C_3H_8 + \dot{H}$
- 5. $\dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 = C_4 H_{10} + 2\dot{H}_3$
- 6. $\dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 + \dot{CH}_3 = C_5H_{12} + 3\dot{H}_{12}$
- 7. $CH_3 (CH_2)_{10} + (CH_2)_5 + (CH_3)_{15} CH_3 = \frac{2H}{P, t} + 11C_{11}H_{24} + 16C_{16}H_{34}$ 8. $CH_3 (CH_2)_{10} + (CH_3)_{15} CH_3 = \frac{2H}{P, t} = 11C_{11}H_{24} + 16C_{16}H_{34}$

Рисунок 1 – Принципиальная схема образования газообразных и жидких углеводородов из твердого органического вещества с парамагнитными центрами, расположенными на концах алифатических цепей молекул (по И.И. Нестерову [3])

В обоих случаях, возникают условия для появления электромагнитных полей и потоков электронов, которые взаимодействуют с неспаренными электронами углерода органического вещества в радикалах типа CH, CH₂ и CH₃ и перемещают их на нейтральную орбиту в приложенном внешнем электромагнитном поле с выделением энергии, достаточной для разрыва связей углерод-углерод (- С - С -) в алифатических цепях и формирования УВ.

С целью изучения этих процессов в научно-производственной лаборатории «Импульснопучковых, электроразрядных и плазменных технологий» (кафедра высоковольтной электрофизики и сильноточной электроники «ТПУ», исполнители – Мартемьянов С.М., Бухаркин А.А., Коряшов И.А. и др.) были проведены исследования по облучению керогенов углистых сланцев потоками электронов при низких значениях напряженности электромагнитного поля (50 В/см), что, в целом, соответствует природным условиям.

Главной задачей при этом воздействии является следующее – используя электромагнитное поле, «возбудить» электроны и заставить их перейти на новый уровень. Чтобы такой переход произошел, напряженность приложенного электромагнитного поля должна иметь определенное значение - такое, чтобы разность энергий между двумя уровнями электрона точно соответствовала энергии электромагнитного кванта. Вполне естественно, что чем выше напряженность электромагнитного поля, тем больше плотность возникающих потоков электронов и больше вероятность совершения переходов такого рода.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке в условиях, приближенных к пластовым (рис. 2).



Рисунок 2 – Экспериментальная камера:

1 – цилиндрический корпус камеры; 2 – фланцы; 3 – торцевые крышки; 4, 5 – электрические вводы напряжения; 6, 7, 8, 9 – патрубки (рабочий объем 0,06 м³; давление до 0,49 МПа; изоляция вводов камеры выдерживает напряжение до 20 кВ)



В качестве исследуемых нефтегазоматеринских пород были выбраны углистые сланцы Хуаданьского месторождения (Huadian deposit, провинция Цзилинь (Гирин), КНР). По своим геологическим и физико-химическим свойствам эти породы очень близки к битуминозным глинам баженовской свиты и сланцам (D-C возраста?), развитым в параплатформенных впадинах Западно-Сибирского седиментационного бассейна. Среднее содержание ОВ в таких породах составляет 86 г/кг. Молекулярная масса достигает 2000–3000.

Электромагнитное поле вводилось в исследуемую породу посредством стержневых электродов. В исследуемом образце сверлились отверстия под электроды и термопары. В качестве электродов использовались два стальных стержня диаметром 6 мм с межэлектродным расстоянием 50 см, углубленных в образец на ≈ 30 мм.

Забетонированный образец с установленными электродами размещался внутри герметичной камеры лабораторной установки на диэлектрической подставке. Сплошной бетонный каркас с полимерной арматурой моделирует пластовые условия (давление более 700 атм). Поскольку армирующие элементы-прутья выполнены из диэлектрического материала (стеклополимера), то исключалось сильное искажение прилагаемого электромагнитного поля.

Перед исследованием из камеры с помощью вакуумного насоса «НВР-5Д» был откачен воздух (для удаления из зоны реакции окислительной среды и создания вакуума), а затем компрессором нагнетался азот до давления 0,49 МПа. Такое избыточное давление инертного газа соответствует незначительной глубине залегания (погружения) горной породы – примерно 1000 м.

К электродам подводилась электрическая энергия от внешнего источника. Динамика распределения теплового поля регистрировалась с помощью термопар, расположенных внутри образца на одной линии перпендикулярно к оси «предполагаемого?» потока электронов в межэлектродном пространстве (рис. 3), а так же устройства, преобразующего сигнал с термопары в цифровое значение температуры.



Рисунок 3 – Принципиальная схема исследований

Подаваемое на образец напряжение поднималось от 0 до пробоя, который фиксировался по резкому возрастанию тока, со скоростью ~ 0,5 кВ/мин. Затраты электроэнергии подсчитывались с помощью электросчетчика. Объем получаемого газа измерялся с помощью газового расходомера, а состав газа определялся газовым хроматографом.

Характеристика электрофизического воздействия на исследуемую породу приведена в таблице 1.

Таблица 1	 – Xapa 	ктеристика	электрос	ризического	воздействия
-----------	----------------------------	------------	----------	-------------	-------------

Продолжительность исследования	110 часов
Напряжение	переменное (синусоидальное) с частотой 50 Гц
Диапазон изменения напряжения	ступенчато (0,5 кВ через 60 сек) от нуля до пробоя (≈ 3, 2 кВ)
Сопротивление образца	560 Ом · см

Энергия, передаваемая породе электромагнитным полем и потоком электронов, идет, главным образом, на развитие химических превращений (радикальных реакций), нагрев образца и теплоотвод. Вполне естественно, что в идеальном варианте модель данного процесса должна учитывать явления теплопроводности, межфазного тепло- и массообмена, тепловой эффект химических реакций и движение продуктов реакций в трещинах.

По нашему мнению, в течение опыта под действием переменного электрического поля в сланце выделяется тепло за счет диэлектрических и резистивных потерь. В связи высоким электрическим сопротивлением исследуемого образца «эффективное» протекание тока через породу маловероятно. Поэтому тепло непосредственно в объеме образца выделялось в небольшом количестве и кумулятивный нагрев образца не превысил 180 °C (рис. 4), что соответствует природным условиям и ниже

температуры термодеструкции органического вещества. Кроме того, тепловая энергия распространяется медленно вследствие низкой теплопроводности углистых сланцев. Следовательно, потери тепла на рассеивание в окружающее пространство также невелики.



Рисунок 4 – Временная характеристика нагрева образца* * – температура измерялась термопарой в центре межэлектродного расстояния; ось абсцисс – время исследований; ось ординат – температура

Таким образом, можно сделать вывод о том, что основная часть приложенной энергии электромагнитного поля и потока электронов ушла на развитие радикальных реакций и образование УВ.

На основании экспериментальных данных и результатов термогравиметрического анализа было установлено, что из 1 кг сланца, можно получить ~140 г «сланцевой смолы» и столько же газа.

Анализ состава газа проводился с помощью хроматографа «Кристалл-5000.2» с тремя колонками: насадочная МЗм×Змм, адсорбент NaX 60/80, детектор по теплопроводности; насадочная МЗм×2мм, адсорбент Hayesep-R 80/100, детектор по теплопроводности; насадочная МЗм×2мм, адсорбент Hayesep-R 80/100, пламенно-ионизационный детектор (газ-носитель – гелий; методика хроматографии соответствует ГОСТ 23781-87).

Образцы полученной «сланцевой смолы» были проанализированы на качественный состав с помощью трех видов анализа – хроматомасспектрометрии (хроматограф «Agilent» 7890A с массселективным детектором «Agilent» 5975С), ИК-спектрометрии (спектрометр «Spectrum» BXII PerkinElmer), ЯМР-спектрометрии («Bruker» AC-300).

Молярная масса газа получаемого газа составляет ~15 г/моль (табл. 2), отсюда получаем плотность при нормальном давлении 700 г/м³, т.е. объем 140 г газа равен 0,2 м³. Средняя удельная теплота сгорания такого газа составляет ~13600 кДж/м³. Таким образом, полученный объем газа будет иметь теплотворную способность 2720 кДж.

Жидкая фаза представляла собой нефтеподобную смесь высших алифатических и ароматических углеводородных соединений (тяжелые углеводороды – преимущественно С₁₃ – С₂₃). Интегральное соотношение H_{Ar} к H_{Alk} составляет 1 : 10. В небольшом количестве присутствуют спирты, фенолы, производные карбоновых кислот (окисленные формы углеводородов).

Компонент	Содержание, %	Теплотворная способность, МДж/м ³
H ₂	55,0	10,79
CO	19,0*	12,64
CO ₂	10,0*	0
CH ₄	11,0	35,88
C ₂ H ₆	4,0	64,36
C ₃ H ₈	1,0	93,18
Σ	100	13,6

Іаблица 2 — Компонентный состав полученной газовой (
--

Примечание: * – образование CO и CO₂ возможно связано с частичным развитием окислительных процессов.

Удельная теплота сгорания «сланцевой смолы» составляет ~ 30 000 кДж/кг. Для полученных 140 г «смолы» теплотворная способность составит 4200 кДж. Получаем суммарную теплотворную способность полученных в ходе протекания радикальных реакций соединений 6 800 кДж, что превышает энергозатраты в 9,7 раза.

Выводы:

1. Из углистых сланцев со смешанным типом органического вещества при развитии радикальных реакций можно получить новое топливо с высокой теплотворной способностью (для полученных «продуктов»: смол – 4,2 МДж/м³; газа – 13,6 МДж/м³). Это почти на порядок выше, чем в углях и нефти.

2. Крекинг РОВ, парафинов, асфальтенов и смол в электромагнитном поле – будущее мирового энергопотребления.

3. Условия иницирования радикальных реакций зависят от напряженности электромагнитного поля и интенсивности (плотности) потока электронов.

Литература:

- 1. Кукал З. Скорость геологических процессов: Пер. с чешск. М. : Мир, 1987. 246 с.
- 2. Нестеров И.И., Шпильман В.И. Теория нефтегазонакопления. М. : Недра, 1987. 232 с.

3. Нестеров И.И. Искусственное формирование залежей нефти и газа // Вестник РАН. – 1994. – Т. 64. – № 2. – С. 115–122.

4. Нестеров И.И. Нефть черных сланцев // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1997. – № 5. – С. 46–52.

5. Нестеров И.И. Фундаментальные основы формирования залежей нефти и природных газов, их поисков, разведки и разработки // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 4. – С. 425–433.

6. Нефтегазоносность глинистых пород Западной Сибири / И.И. Нестеров [и др.] – М. : Недра, 1987. – 256 с.

References:

- 1. Kukal Z. The speed of geological processes: Per. with Czech. M. : Mir, 1987. 246 p.
- 2. Nesterov I.I., Shpilman V.I. Theory of oil and gas accumulation. M. : Nedra, 1987. 232 p.

3. Nesterov I.I. Artificial formation of oil and gas deposits // Bulletin of the Russian Academy of Sciences, 1994. – V. 64. – № 2. – P. 115–122.

4. Nesterov I.I. Oil of black shales // News of universities. Oil and gas. – 1997. – № 5. – P. 46–52.

5. Nesterov I.I. Fundamentals of the formation of oil and natural gas deposits, their search, exploration and development // Geology and Geophysics. – 2009. – V. 50. – № 4. – P. 425–433.

6. Oil and gas potential of clay rocks of Western Siberia / I.I. Nesterov [etc.]. - M. : Nedra, 1987. - 256 p.